

Vliv urychleného stárnutí na mechanické a magnetoreologické vlastnosti pryžových materiálů plněných železnými částicemi

Bc. Václav Srb

Diplomová práce
2023



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Bc. Václav Srb
Osobní číslo:	T21433
Studijní program:	N0722A130001 Inženýrství polymerů
Forma studia:	Prezenční
Téma práce:	Vliv urychleného stárnutí na mechanické a magnetoreologické vlastnosti pryžových materiálů plněných železnými částicemi

Zásady pro vypracování

Diplomová práce se bude zabývat studiem vlivu urychleného stárnutí na pryžový materiál, který je plněný železnými částicemi. Tyto částice mění tuhost systému v závislosti na přítomnosti vnějšího magnetického pole a vyvolávají tzv. magnetoreologickou odezvu. Cílem bude tedy připravit kaučukové směsi obsahující železné částice, připravit vulkanizát a sledovat vliv degradace na mechanické a magnetoreologické vlastnosti.

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

Seznam doporučené literatury:

1. Liu, T., and Xu, Y. (2019). Magnetorheological Elastomers: Materials and Applications. In (Ed.), Smart and Functional Soft Materials. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.85083>
2. Park, B. J. and Fang, F. F. and Choi, H. J.,(2010). Magnetorheology: materials and application, Soft Matter, Volume 6, Issue 21, <https://doi.org/10.1039/C0SM00014K>
3. Databáze UTB

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Petr Zádrapa, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce: **2. ledna 2023**
Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2023**

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

Ing. Jana Navrátilová, Ph.D. v.r.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 10. února 2023

PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

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

Prohlašuji,

- že jsem diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Diplomová práce se soustředí na vliv urychleného stárnutí na mechanické a magnetoreologické vlastnosti pryží plněných železnými částicemi.

V teoretické části je popsán ideový princip funkce inteligentních a chytrých materiálů. Vybrané typy materiálů jsou popsány podrobněji, stejně jako jejich vybrané aplikace. Dále je teoretická část zaměřena na reologické vlastnosti magnetoreologických materiálů. Poslední část teoretické části je soustředěna na vybrané vlivy působící stárnutí a degradaci pryžových výrobků.

V praktické části jsou připraveny čtyři dvojice pryžových vzorků na bázi přírodního kaučuku, které se liší obsahem plniv a plastifikátorů. Každá dvojice obsahuje vzorek s železnými částicemi a kontrolní vzorek stejného složení bez železných částic. Tyto vzorky jsou vystaveny urychlenému stárnutí v ozonové komoře a následně jsou testovány jejich mechanické a reologické vlastnosti.

U všech vzorků jsou provedeny tahové zkoušky, zkoušky tvrdosti dle Shore, je zkoumána velikost trhlin optickým mikroskopem a jsou provedeny reologické zkoušky na rotačním viskosimetru.

Klíčová slova: kaučuk, magnetoreologie, magnetoreologické elastomery, přírodní kaučuk, plnivo, plastifikátor, železné částice, mechanické vlastnosti, reologické vlastnosti

ABSTRACT

The thesis is focused on the influence of accelerated aging on the mechanical and magnetorheological properties of rubber filled with iron particles.

The theoretical part describes the basic principle of intelligent and smart materials. Selected types of materials are described in more detail, as well as their selected applications. Furthermore, the theoretical part is focused on rheological properties of magnetorheological materials. The last part of the theoretical section is focused on selected factors affecting the aging and degradation of rubber products.

In the practical part, four pairs of rubber samples based on natural rubber are prepared, which differ in the content of fillers and plasticizers. Each pair contains a sample with iron particles and a control sample of the same composition without iron particles. These samples are subjected to accelerated aging in an ozone chamber, and then their mechanical and rheological properties are tested.

Tensile tests, Shore hardness tests, crack size analysis with an optical microscope, and rheological tests on a rotational viscometer are performed on all samples.

Keywords: rubber, magnetorheology, magnetorheological elastomers, natural rubber, filler, plasticizer, iron particles, mechanical properties, rheological properties

Počátek moudrosti je bázeň před Jahvem; jsou prozíraví, kdo se jí drží.
Jeho chvála trvá navěky.

(Jeruzalémská Bible, Žalm 111:10)

Chtěl bych moc poděkovat mému vedoucímu Ing. Petru Zádrapovi Ph.D., za jeho vedení, obrovskou ochotu a trpělivost, se kterou se mi věnoval. Chtěl bych také poděkovat doc. Ing. Michalu Sedlačikovi Ph.D. a jeho doktorandům – manželům Munteanu, za podnětné rady, konzultace a pomoc při měření.

V neposlední řadě bych rád poděkoval mým kamarádům a kamarádkám a blízkým z mého domovského skautského oddílu Pathfinder č. 130 B.Z.Z.Z.

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 CHYTRÉ A INTELIGENTNÍ MATERIÁLY	12
1.1 ELEKTROREOLOGICKÉ MATERIÁLY	13
1.1.1 Elektroreologické kapaliny	13
1.1.2 Elektroreologické elastomety.....	14
1.2 MAGNETOREOLOGICKÉ MATERIÁLY.....	15
1.2.1 Magnetoreologické kapaliny (MRF).....	16
1.2.2 Magnetoreologické elastomery (MRE).....	17
1.2.3 Magnetoreologické gely (MRG).....	19
1.3 VYBRANÉ APLIKACE MAGNETOREOLOGICKÝCH KAPALIN	22
1.3.1 Tlumiče s magnetoreologickými kapalinami	22
1.3.2 Magnetoreologické ventily.....	23
1.3.3 Magnetoreologické brzdy.....	23
1.3.4 Magnetoreologické baterie.....	24
1.4 VYBRANÉ APLIKACE ELEKTROREOLOGICKÝCH KAPALIN.....	25
1.4.1 Elektroreologický tlumič.....	25
2 REOLOGICKÉ VLASTNOSTI MAGNETOREOLOGICKÝCH ELASTOMERŮ	27
2.1 VISKOELASTICKÉ MATERIÁLY	28
2.2 ELEMENTÁRNÍ MECHANICKÉ MODELY.....	29
2.2.1 Hookův element ideální pružnosti	29
2.2.2 Newtonův element ideálního viskosního toku	30
2.2.3 Matematický popis viskoelastických materiálů	32
2.2.4 Hysteresní křivka viskoelastických materiálů.....	32
2.2.5 Komplexní modul pružnosti.....	33
3 STÁRNUTÍ KAUČUKŮ	34
3.1 VLIV MATERIÁLU NA DEGRADACI	34
3.1.1 Vliv chemického složení a struktury na odolnost degradaci.....	34
3.1.2 Vliv krystalinity na rychlost degradace.....	34
3.2 VLIV VNĚJŠÍCH PODMÍNEK NA DEGRADACI.....	35
3.2.1 Mechanické namáhání.....	35
3.2.2 Záření	36
3.2.3 Ozon	36
3.2.4 Kyslík	37
3.2.5 Teplota.....	37
II PRAKTICKÁ ČÁST	38
4 CÍLE PRÁCE	39

5	POUŽITÉ MATERIÁLY	40
5.1	ZÁKLADNÍ SUROVINY	40
5.1.1	Kaučuk	40
5.1.2	Kyselina stearová	41
5.1.3	Oxid zinečnatý	41
5.2	PLNIVA.....	41
5.2.1	Olej MES.....	41
5.2.2	Saze	42
5.2.3	Magnetoreologické částice.....	42
5.3	VULKANIZAČNÍ SYSTÉM.....	43
5.3.1	Síra	43
5.3.2	Urychlovač MBTS	43
5.3.3	Urychlovač DPG	43
6	PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	44
7	VYSTAVENÍ VZORKŮ OZONU	48
8	POUŽITÉ ZKUŠEBNÍ METODY	50
8.1	TAHOVÁ ZKOUŠKA	50
8.1.1	Vzorek NR a NR+Fe	52
8.1.2	Vzorek NR+Olej a NR+Olej+Fe.....	54
8.1.3	Vzorek NR+Saze NR+Saze+Fe	56
8.1.4	Vzorek NR+Olej+Saze a NR+Olej+Saze+Fe	58
8.1.5	Tabulka všech hodnot	61
8.2	TVRDOST.....	62
8.3	OPTICKÁ MIKROSKOPIE	66
8.4	REOLOGICKÉ VLASTNOSTI.....	73
8.4.1	Magnetoreologický efekt	74
8.4.2	Vzorek NR a NR+Fe	75
8.4.3	Vzorek NR+Olej a NR+Olej+Fe.....	77
8.4.4	Vzorek NR+Saze a NR+Saze+Fe	78
8.4.5	Vzorek NR+Olej+Saze a NR+Olej+Saze+Fe	81
8.4.6	Porovnání vzorků bez ohledu na jejich složení.....	83
	ZÁVĚR	85
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	98
	SEZNAM OBRÁZKŮ	102
	SEZNAM TABULEK.....	104

ÚVOD

V současné době se zvyšují nároky kladené na materiály při velkém množství aplikací napříč většinou průmyslových odvětví. Jednou z odpovědí na tento tlak je vývoj nových chytrých a inteligentních materiálů, které poskytují ke svým materiálovým vlastnostem přidanou hodnotu v podobě reakcí na vybrané vnější změny prostředí. Magnetoreologické elastomery jsou jedním z typů těchto materiálů. Reakce magnetoreologických materiálů na změnu vnějšího magnetického pole se projevuje změnou jejich konzistence, která je spojena se změnou mechanických vlastností. Tyto změny jsou souhrnně nazývány magnetoreologickým efektem. Ačkoli je intenzita magnetoreologického efektu u elastomerů v porovnání s magnetoreologickými kapalinami omezena z důvodu fixace magnetoreologického plniva v kaučukové matrici, jsou magnetoreologické elastomery využívány, protože částice v elastomeru nemají možnost sedimentace, která způsobuje pokles magnetoreologického efektu v čase u kapalných magnetoreologických materiálů.

Spolu se zaváděním nových materiálů je nutné řešit i jejich životní cyklus, jeho délku a případnou recyklaci. V obecném zájmu je mít výrobky s co nejdelší životností, ale snadnou rozložitelností, nebo recyklací v případě selhání, nebo ukončení jejich používání.

Diplomová práce se zaměřuje na zkoumání vlivu urychleného stárnutí na vzorky obsahující magnetoreologické částice, případně další plnivo a (nebo) plastifikátor. V experimentu bylo využito ozonové komory k urychlení procesu stárnutí vzorků a byly testovány jejich mechanické a magnetoreologické vlastnosti v závislosti na času vystavení ozonu.

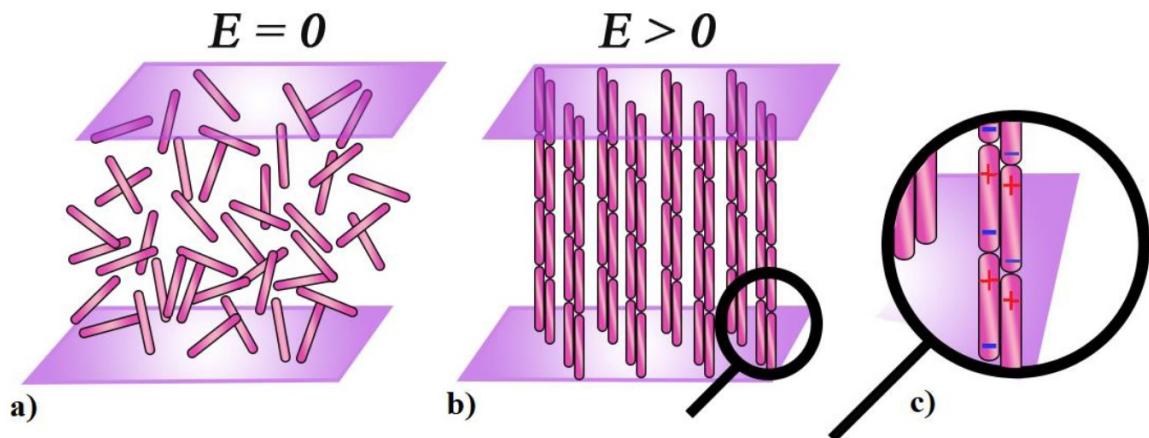
I. TEORETICKÁ ČÁST

1 CHYTRÉ A INTELIGENTNÍ MATERIÁLY

Jako inteligentní materiály (angl. intelligent materials) a chytré materiály (angl. smart materials) obecně označujeme materiály, které jsou schopny nějak reagovat na změnu prostředí. Ideální inteligentní materiál je definován jako materiál, který rozumí prožitkům, je si vědom sám sebe a účelně reaguje. Ideální inteligentní materiál by měl mít schopnost uvědomovat si vnější podněty a učit se z nich, aby optimalizoval reakční chování pro dosažení svých cílů v nejvyšší míře a co nejefektivněji. Ideální chytrý materiál by měl být schopen vnímat okolní prostředí a reagovat na něj. Nejsou ale požadovány schopnosti učení, vyhodnocování a přizpůsobování odezvy k co největšímu a nejefektivnějšímu dosažení cíle. Inteligentní i chytré materiály bývají někdy označovány jako bio-inspirované, protože takové vlastnosti mají například tkáň lidského těla. Chytré a inteligentní materiály nalézají široké spektrum aplikací od biologických po průmyslové. [1; 2]

Chytré materiály jsou reaktivní materiály, jejichž vlastnosti lze změnit vystavením podnětům, jako jsou magnetické a elektrické pole, teplota, hodnota pH a vlhkost [3; 4]. Typickými chytrými materiály jsou slitiny a polymery s tvarovou pamětí [5], piezoelektrické materiály [6], elektoreologické materiály, magnetostrikční materiály [7] a magnetoreologické tekutiny a elastomery [8].

U magnetoreologických a elektoreologických materiálů jsou v nepřítomnosti vnějšího magnetického, nebo vnějšího elektrického pole částice v kapalném médiu distribuovány náhodně (obr. 1a) a systém vykazuje téměř newtonovské chování. S aplikací vnějšího pole se částice v materiálu začnou orientovat v závislosti na mobilitě, kterou jim umožní kontinuální fáze [9] (obr. 1b). Jedinečná schopnost chytrých materiálů tedy spočívá v reverzibilním přechodu z kapalného (případně elastického) do pevného skupenství během několika milisekund. Tento mechanismus vede k podstatné změně reologických vlastností včetně zvýšené viskozity, smykového napětí a viskoelastických modulů.



Obrázek 1: Chytrý elektoreologický materiál a) bez vnějšího elektrického pole; b) v přítomnosti vnějšího elektrického pole; c) detail dipolové interakce dispergovaných částic elektoreologického materiálu [10; 11]

1.1 Elektoreologické materiály

1.1.1 Elektoreologické kapaliny

Elektoreologické kapaliny (electo-rheological fluids ERF) jsou zpravidla tvořeny suspenzí částic. Kontinuální fáze (kapalina) je typicky nevodivá – má vysoký měrný odpor a nízkou viskozitu. Příkladem mohou být silikonové oleje, nebo olivový olej. [12] Elektoreologické vlastnosti připravených ERF mohou být ovlivněny různými koncovými skupinami kontinuální fáze, jako například hydroxylová, vodík [13]. Částice rozptýlené v kapalině mohou být polymery, hlinitokřemičitany, oxidy kovů a další. Potenciálním problémem ERF je agregace (shlukování) a sedimentace (usazování) částic v kontinuální fázi [9]. Disperzní fáze (rozptýlené částice) musí také splňovat kritéria pro použití v ERF pro reálné aplikace. Obvykle musí být pevné částice polovodivé nebo elektricky polarizovatelné, aby vytvořily vnitřní řetězcové struktury v připraveném ERF v důsledku interakcí mezi částicemi při aplikaci vnějšího elektrického pole. Částice lze rozdělit do dvou hlavních skupin, a to na anorganické a organické. [14] Částice mají zpravidla malou velikost (0,1–100 μm), což zajišťuje zachování nízké viskozity výsledné suspenze v nepřítomnosti vnějšího elektrického pole. Je-li na ERF aplikováno vnější elektrické pole, mění se viskozita kapaliny až na pevnou látku [12]. V důsledku tohoto jevu jsou chytré materiály velmi žádané v mnoha průmyslových aplikacích včetně elektromechanických zařízení, jako jsou stimulátory lidských svalů, lékařská haptická zařízení, hydraulické ventily a spojky [15], motory držáky, měniče točivého momentu a různé hydraulické tlumiče [16; 17; 18]. Míra změny

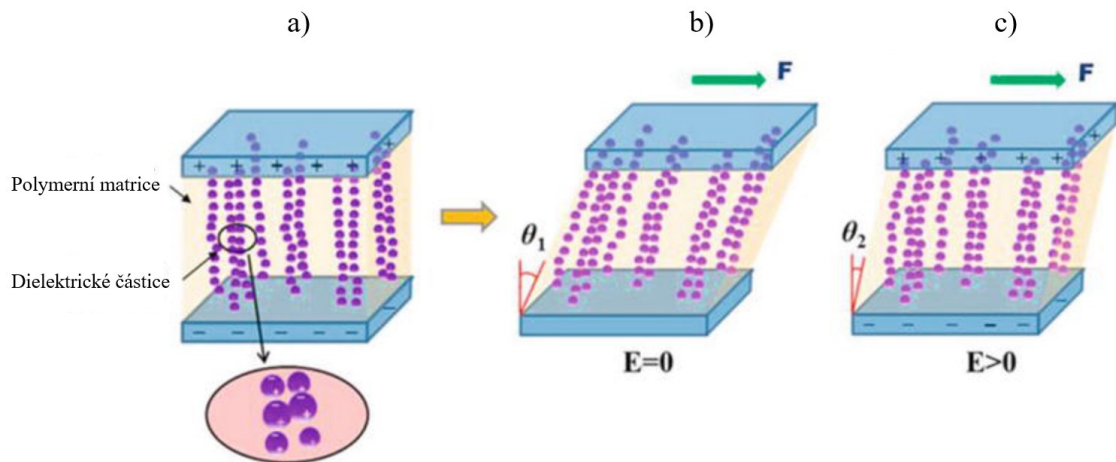
mechanických vlastností je dána mnoha podmínkami například: mírou vnějšího elektrického pole, objemovým podílem dispergovaných částic v kontinuální fázi, jejich morfologií, velikostí a elektrickou vodivostí [8, 10]. Obecně platí, že značnou roli v míře elektoreologické reakce hraje geometrie dispergovaných částic. Jednorozměrné (1D) a dvourozměrné (2D) částice, jako například tyčovité částice, vykazují robustnější vnitřní struktury a zvýšenou mez kluzu ve srovnání s kulovými částicemi [11].

1.1.2 Elektoreologické elastomety

Elektoreologické elastomery (ERE) jsou skupinou chytrých materiálů s variabilními vlastnostmi závislými na aplikaci vnějšího elektrického pole.

Jsou složeny z polarizovatelných částic dispergovaných v matici elastomerů. Ve srovnání s elektoreologickými kapalinami částice v ERE nepodléhají agregaci a sedimentaci. Díky reakci na přítomnost vnějšího elektrického pole, je aplikace snazší než aplikační použití magnetoreologických materiálů, kdy je kromě zdroje elektrického proudu nutné ještě instalovat cívku, aby bylo vygenerováno vnější pole magnetické.

Typické elektoreologické (ER) elastomery se skládají z polarizovatelných částic a elastomerní matrice [19; 20]. Podle distribuce polarizovatelných částic v elastomerní matici lze rozlišit dva druhy ER elastomerů jako izotropní elektoreologické elastomery a anizotropní ERE. Částice v izotropních ERE jsou distribuovány náhodně bez pořadí, zatímco v anizotropních tvoří uspořádané struktury jako řetězce nebo sloupce. Při přípravě anizotropního ERE musí být během procesu síťování (vytvrzování, vulkanizace) aplikováno elektrické pole [21]. Tak docílíme fixace uspořádaných struktur v matici izotropního ERE. Viskoelastické vlastnosti, jako je elastický modul a ztrátový modul, reagují na elektrické pole, jak je znázorněno na obrázku 2. Nejvýraznější výhodou ERE ve srovnání s ERF je eliminace sedimentace dispergovaných částic díky jejich fixaci v matici. ERE mají také zjevné přednosti ve srovnání s magnetoreologickými elastomery (MRE). ERE jsou poháněny elektrickým polem, což je mnohem jednodušší, neboť k vytvoření elektrického pole není nutné používat cívky [22; 23; 24]. Proto lze ERE použít k navrhování chytrých zařízení s jednoduchou konstrukcí a nízkou hmotností. Díky těmto výhodám byly ER elastomery v posledních letech rozsáhle studovány a představují slibnou budoucnost v aplikacích.



Obrázek 2: Elektoreologický anizotropní elastomer a) příprava v elektrickém poli; b) namáhání smykem bez vnějšího elektrického pole; c) namáhání smykem ve vnějším elektrickém poli [25]

1.2 Magnetoreologické materiály

Magnetoreologické (MR) materiály (magnetorheological materials) jsou další podskupinou tzv. chytrých materiálů, jejichž vlastnosti se mění v závislosti na okolních podmínkách. U magnetoreologických materiálů závisí změna vlastností na vnějším magnetickém poli.

Obecně lze magnetoreologické materiály rozdělit dle typu matrice a fyzikálního chování v nepřítomnosti vnějšího magnetického pole na magnetoreologické tekutiny, magnetoreologické elastomery a magnetoreologické gely. [26]

Hlavní výhodou magnetoreologických kapalin (MRF) oproti elektoreologickým kapalinám je vyšší mez kluzu a širší možnost použití při nízkých teplotách. Z hlediska aplikací je výhodou MR reakce na magnetické pole místo elektrického, které je obecně považováno za nebezpečnější. U magnetického pole je navíc pracováno s řádově nižšími napětími (a většími proudy) než u pole elektrického, se kterým je pracováno u ER [27]. Srovnání vybraných vlastností MRF a ERF je možno nahlédnout v tabulce 1.

Tabulka 1: Vybrané vlastnosti MR a ER kapalin [27]

Vlastnost	MR kapaliny	ER kapaliny
Dispergovaný materiál	Železo (karbonyly/elektrolyty), ferrity apod.	Zeolity, polymery, SiO ₂
Velikost částic	0,1 – 10 μm	0,1 – 10 μm
Kontinuální fáze	Nepolární a polární kapaliny	oleje
Požadované pole	~ 3kOe = 2,3 MA/m	3 kV/mm
Viskozita (Pa·s)	0,1 – 1	0,1 – 1
Hustota (g/cm ³)	3–5	1–2
Reakční čas	15–25 milisekund	milisekundy
Pracovní teplota	-50–150 °C	-25–125 °C
Mez kluzu	50–100 kPa	2–5 kPa
Stabilita	Dobrá	Špatná
Napájení	2–25 V, 1 – 2 A	2–5 kV, 1–10 mA
Deexcitace	Elektromagnet/permanentní magnet	Vysoké napětí

1.2.1 Magnetoreologické kapaliny (MRF)

Vývoj magnetoreologických kapalin (MRF, magnetorheological fluids) započal zhruba v polovině 20. století publikováním magnetokapalinové spojky [28]. Magnetoreologická kapalina je suspenzí magnetického plniva v kapalně složce (často oleji). Kapalná složka může být plněna jedním, nebo více magnetickými, nebo nemagnetickými plnivy. Viskozita jako hlavní charakteristika těchto látek se mění s přítomností a intenzitou magnetického pole, do kterého je materiál vložen [29]. V magnetickém poli se magnetické částice orientují a tím zvyšují viskozitu. Tento jev je silnější v prostředí silnějšího magnetického pole. Z newtonské kapaliny v prostředí bez magnetického pole se v prostředí vnějšího magnetického pole stává až polotuhý materiál, protože se magneticky aktivní částice spojují do dlouhých řetězců, podél linií magnetického toku [30; 29]. Bylo zjištěno, že jednotlivá plniva (i magnetická a nemagnetická) se mohou vzájemně pozitivně ovlivňovat [31; 32]. Změna vlastností v závislosti na magnetickém poli je u MRF velmi rychlá (méně, než 10

milisekund [30]), proto nalézají MRF aplikace například při tlumení vibrací a mechanických rázů, nebo ve vibračních absorbérech budov [33; 34; 30].

1.2.2 Magnetoreologické elastomery (MRE)

Hlavní složky kompozitu MRE jsou kaučuk (typicky silikonový, polyuretanový, nebo přírodní), magnetické částice, plniva a aditiva. Kaučuk slouží jako matrice – kontinuální fáze. Magnetické částice dodávají materiálu požadované magnetoreologické vlastnosti a plniva a aditiva dále ovlivňují zpracování a mechanické vlastnosti. Mezi plniva patří například saze a oleje, mezi aditiva pak vulkanizační systém, stabilizátory, antioxidanty, případně barviva a další přísady.

Výběr materiálu matrice velmi ovlivňuje mechanické vlastnosti MRE, jako například elastický a ztrátový modul bez přítomnosti a v přítomnosti vnějšího magnetického pole a magnetoreologický efekt. Bylo zkoumáno použití několika druhů kaučuků jako matric pro přípravu MRE. Například silikonové kaučuky (Q), vinylové kaučuky (VR), polyuretany (PU), přírodní kaučuk (NR) a termosetické/termoplastické elastomery [35; 23; 36; 37; 38; 39; 40; 41]

1.2.2.1 *Kaučuky v magnetoreologických elastomerech*

Nejčastěji užívané kaučuky pro tyto aplikace jsou silikonové kaučuky. Mají některé speciální vlastnosti, díky kterým jsou vhodné a snadno použitelné při vybraných aplikacích. Mezi tyto vlastnosti patří jejich snadná dostupnost v kapalném skupenství, což usnadňuje přípravu MRE, protože je snadnější dosáhnout dobrého rozmíchání částic v kaučuku a je zaručena větší stejnorodost materiálu. Při přípravě anizotropních MRE je žádána nízká viskozita kaučuku, aby se částice při vulkanizaci mohly snadno pohybovat a vytvářet řetězce rovnoběžně se směrem magnetického toku. Silikonové kaučuky jsou dále odolné zvýšené teplotě a deformacím, rychleji vulkanizovatelné v porovnání s přírodním kaučukem a nehořlavé a netoxické. [42; 43; 44]

Vulkanizáty z přírodního kaučuku (natural rubber, NR) mají velmi dobré mechanické vlastnosti. Zejména mají vysokou mechanickou pevnost, vysokou elasticitu a velmi dobrou odolnost oděru. Vulkanizáty z NR mají velmi dobré dynamické mechanické vlastnosti, zejména mají nízké hřetí, takže jsou vhodné pro aplikace v pneumatikách a pro tlumení vibrací. Přírodní kaučuk vykazuje za určitých podmínek krystalizaci za napětí, což dále vylepšuje jeho pevnost i bez přítomnosti plniv v kaučukové směsi. Dlouhodobě snáší NR

pouze omezené rozpětí provozních teplot – přibližně od $-57\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Přírodní kaučuk je nepolární, proto odolává pouze polárním rozpouštědlům, jako je například voda. Odolává také zředěným kyselinám a zásadám. Nepolárním rozpouštědlům (např. benzínu a naftě) neodolává. [45]

1.2.2.2 Magnetoreologické částice

Magnetické částice jsou na pole citlivé složky MRE a jsou zodpovědné hlavně za vlastnosti závislé na magnetickém poli (tj. MR nebo magnetostrikční, magnetoreologický efekt). Prášky karbonylového železa (CIP) jsou nejrozšířenějšími magnetizovatelnými částicemi. Karbonylové železo je považováno za jeden z nejvhodnějších materiálů pro syntézu MRE. Částice karbonylového železa mají vysokou magnetickou saturaci (maximální magnetizaci) nízkou magnetickou remanenci (po vyjmutí z magnetického pole se nestávají permanentními magnety), a vysoké magnetické permeability (při vložení do magnetického pole zesilují jeho účinky) [36; 46].

Dalšími typy magnetických částic použitelných v MRE jsou částice kobaltu, niklu, sloučeniny Nd-Fe-B a Fe_3O_4 , nebo CoFe_2O_4 [47; 48].

Pro použití v magnetoreologických elastomerech jsou často uvažovány malé sférické částice karbonylového železa s průměrnou velikostí pod $10\text{ }\mu\text{m}$. Hlavním důvodem pro použití takto malých částic je velká efektivní plocha mezifázového tření mezi magnetickými částicemi a materiály matrice. V jiných publikacích byly ale uvažovány i větší částice dosahující až $100\text{ }\mu\text{m}$ nebo dokonce vyšší až $200\text{ }\mu\text{m}$ [49]. Bylo také uvažováno použití bimodálních částic železa a magnetitu [50].

Dalšími výzkumy bylo zjištěno, že průměrná velikost částic není dostatečnou charakterizací a že na intenzitu magnetoreologických vlastností má velký vliv i přítomnost a velikost, podílu největších částic, stejně jako velikost samotných částic tohoto podílu. Je možné říci, že s rostoucím podílem největších částic při dané průměrné velikosti se obecně magnetoreologický efekt zesiluje do určité míry (optimální poměr), kdy je nejintenzivnější. Pokud byl podíl největších částic při dané průměrné velikosti částic dále zvětšován nad optimální poměr podílů jednotlivých velikostí částic při dané molekulové hmotnosti, magnetoreologický efekt by nerostl, ale klesal. [51]

1.2.2.3 *Paynův efekt u magnetoreologických elastomerů*

Paynův efekt nastává při cyklickém namáhání plněných elastomerů. Projevuje se snižováním mechanických vlastností s přibývajícimi cykly namáhání. Typicky se týká kaučuků plněných sazemí, ale je pozorován i u dalších kaučukových směsí s plnivem. Se snižujícím se obsahem plniva Paynův efekt klesá a u neplněných kaučuků není pozorován. U plněných kaučuků se Paynův efekt projevuje zejména klesajícím elastickým modulem s opakovaným namáháním. Dynamická mechanická měření ukazují nižší plató elastického modulu s přibývajícimi cykly deformací. Je předpokládáno, že při prvních cyklech opakovaného namáhání vzorku se rozruší částicová síť vzniklá navázáním kaučukových řetězců na povrch plniva. Tato síť se následně nestíhá obnovit, a proto je pozorován pokles elastického modulu. Pokud se namáhání dále opakuje, dochází k hysterese – mechanické vlastnosti jsou závislé na předchozím namáhání vzorku. Pokud je vzorek ponechán dostatečnou dobu bez namáhání, dochází k relaxaci a obnovení vazeb a předpokládá se návrat mechanických vlastností limitně k hodnotám prvního měření. Bylo zjištěno, že šířka hysterese (velikost rozdílu mechanických vlastností mezi prvním a n-tým měřením) se maximalizuje při měření ve stavu, kdy dochází k rovnováze mezi interakcemi částic kaučukových řetězců a částic plniva. Tento stav může být u MRE ovlivněn přítomností a velikostí vnějšího magnetického pole.

Šířka hysterese se u MRE zmenšuje s rostoucím podílem velkých částic magnetického plniva při dané střední velikosti částic plniva. Ztrátový činitel výrazně roste, když je magnetická síť fyzicky porušena velkými deformacemi $\gamma > 1$ %. Předpokládá se, že jakákoliv fyzikální veličina závislá na vnitřní struktuře magnetické výplně by měla vykazovat hysterese buď s měnícím se magnetickým polem a konstantní amplitudou deformace nebo při proměnné deformaci v konstantním magnetickém poli. [52; 53; 54]

1.2.3 **Magnetoreologické gely (MRG)**

Magnetoreologické gely jsou další skupinou chytrých materiálů schopných reagovat na vnější magnetické pole. Tvoří je viskoelastická spojitá fáze, která má viskoelastické vlastnosti nezávisle na přítomnosti vnějšího magnetického pole. První magnetoreologický gel byl navržen Shigou a kol. poprvé v roce 1995 [55], kdy byla připravena řada magnetoreologických gelů se silikonovou maticí a různým podílem částic dispergovaných feromagnetických plniv. Byla zkoumána struktura, vlastnosti a viskoelastické chování závislé na přítomnosti vnějšího magnetického pole.

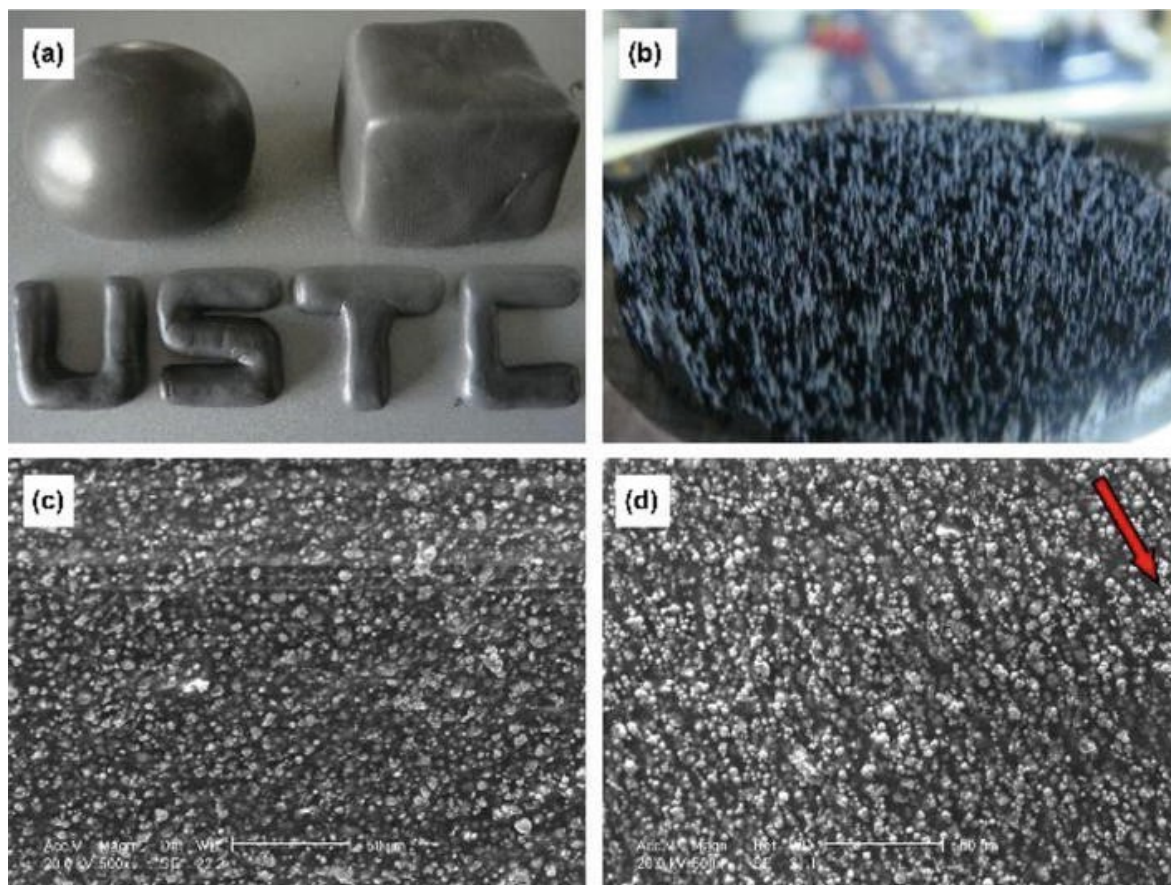
Magnetoreologické gely lze obecně rozdělit na tekuté a pevné MRG podle jejich fyzikálního stavu v nepřítomnosti vnějšího magnetického pole.

Kapalné MRG lze považovat za speciální druh magnetoreologických tekutin, které obsahují malé množství aditiva – roztoku polymeru. Polymerní aditivum může generovat síťovou strukturu v matrici a tím modifikovat mezifázové charakteristiky magnetoreologických plniv a jejich interakce. Tím dochází k výraznému zpomalení nežádoucí sedimentace magnetoreologických plniv v matrici [56; 57; 58]. Sedimentační stabilita, mez kluzu a viskozita ve stavu bez vnějšího magnetického pole může být ovlivněna množstvím a druhem přidaných polymerních přísad. Rostoucí hustota polymerní sítě ale zvyšuje odpor magnetoreologických částic, což snižuje odezvu materiálu na vnější magnetické pole. Nejvýraznější charakteristikou pevných MR gelů je, že stejně jako u MRE zde není problém se sedimentací částic, na rozdíl od MRF. Matrice ale není elastický materiál podobný gumě, proto pevný MR gel nelze klasifikovat do MR elastomerů. [59; 60; 61; 62; 63; 64; 65]

Nový druh pevných MR gelů vzniklý smícháním mikrometrových magnetických částic a plastického polyuretanu byl popsán Xu et al. [8]. Jak ukazuje obrázek 3a, tento materiál v nepřítomnosti magnetického pole má pastovitou konzistenci, lze jej měnit do libovolných tvarů a zůstává ve stavu plastické deformace, proto se nazývá MR plastomer.

MR plastomer se deformuje ve směru aplikovaného vnějšího magnetického pole (obrázek 3b). Další charakterizace mikrostruktury ukazuje, že náhodně rozptýlené magnetické částice se mohou přeskupit, aby vytvořily řetězově (nebo sloupcově) orientovanou mikrostrukturu poháněnou magnetickou silou (obrázek 3c a 3d). Navíc je anizotropní částicová mikrostruktura zachována, i když je odstraněno vnější magnetické pole [66].

Magnetoreologický plastomer vhodně kombinuje kladné vlastnosti magnetoreologické kapaliny a magnetoreologického elastomeru. Rozptýlené částice v magnetickém plastomeru mají dostatečnou pohyblivost, aby v přítomnosti intenzivního vnějšího magnetického pole vytvořili řetězovou strukturu, ale zároveň jsou dostatečně prostorově fixovány, aby bylo zamezeno sedimentaci. [26]



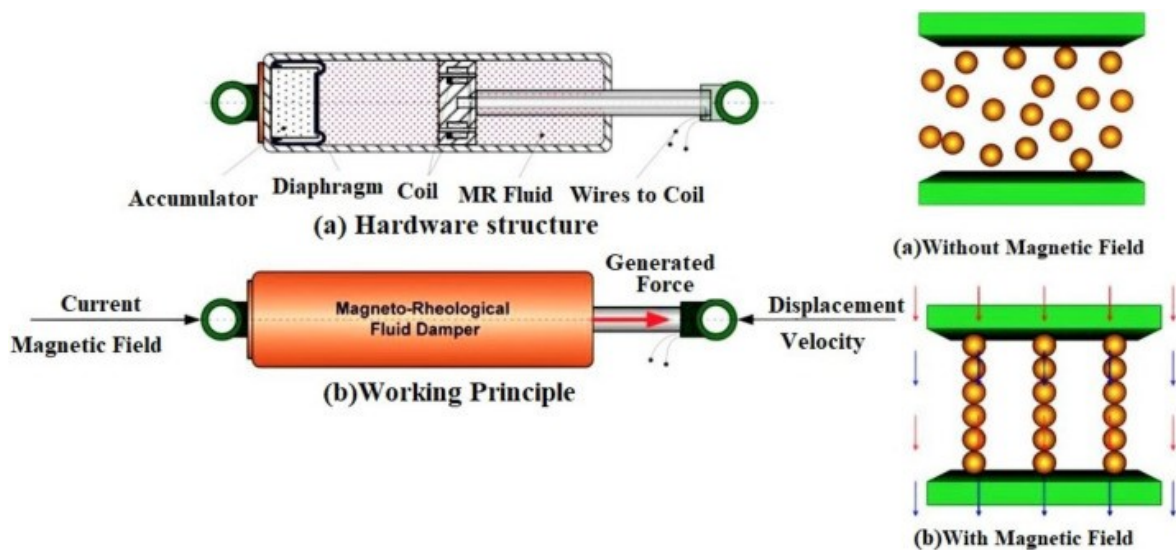
Obrázek 3: Magnetoreologický gel – plastomer, a) v nepřítomnosti vnějšího magnetického pole, b) v přítomnosti vnějšího magnetického pole, c) SEM snímek v nepřítomnosti vnějšího magnetického pole, d) SEM snímek v přítomnosti vnějšího magnetického pole ve směru červené šipky [66]

1.3 Vybrané aplikace magnetoreologických kapalin

1.3.1 Tlumiče s magnetoreologickými kapalinami

Magnetoreologické tlumiče, podobně jako elektoreologické tlumiče jsou užívány v systémech aktivní regulace vibrací. Zařízení obsahující magnetoreologický tlumič dokáže aktivně tlumit velké množství vibrací a na rozdíl od elektoreologického tlumiče udržet relativně nízkou spotřebou energie.

Jedním z používaných konstrukčních řešení pro některé magnetoreologické tlumiče je uspořádání píst-válec. Potrubí, které umožňuje tok kapaliny pístem z prostoru před pístem do prostoru za pístem obsahuje cívku a tím redukuje průtočné množství. Pokud cívkou neprochází elektrický proud, není generováno magnetické pole a kapalina volně protéká. Pokud ale cívkou začne procházet elektrický proud, zvýší se viskozita kapaliny v potrubí a to zabrání průtoku – tlumič tuhne [67; 68; 69; 70; 71].



Obrázek 4: Magnetoreologický tlumič [70]

1.3.2 Magnetoreologické ventily

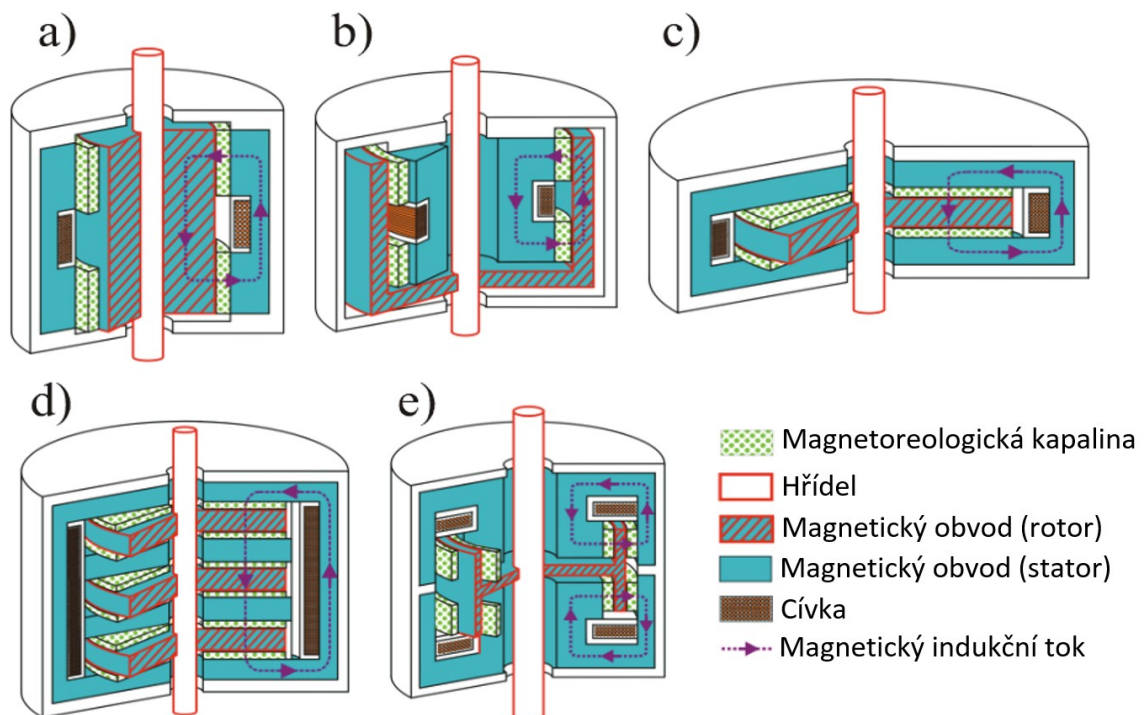
Jedním z typů regulačního ventilu je magnetoreologický regulační ventil [72], kterým protéká magnetoreologická kapalina [73; 74; 75]. Když magnetoreologická kapalina prochází ventilem, a ventil je otevřen, kapalina volně proudí. V okamžiku uzavření ventilu je na kapalinu aplikováno magnetické pole, čímž je zvýšena viskozita kapaliny. Tato změna viskozity způsobuje odpor vůči průtoku tekutiny ventilem. Dochází ke zvýšení vstupního tlaku a průtok tekutiny se sníží nebo se úplně zastaví. Existuje mnoho studií o struktuře magnetoreologické chlopně [76; 77; 78; 79]. Zásadní výhodou magnetoreologického ventilu je absence pohyblivých mechanických částí, což zjednodušuje údržbu a zvyšuje spolehlivost zařízení. Výkon magnetoreologického ventilu závisí na počtu cívek, jejich geometrii a vlastnostech, intenzitě elektrického proudu a geometrii celého magnetoreologického ventilu. [80]

1.3.3 Magnetoreologické brzdy

Magnetoreologická brzda je zařízení sloužící k přeměně točivého momentu. Rotující magnetoreologická brzda může v případě potřeby rychle změnit brzdný moment pomocí zapnutí cívek a vygenerování magnetického pole, které změní viskozitu magnetoreologické kapaliny. Výhodou magnetoreologických brzd je jednoduchost, menší počet pohybujících se částí ve srovnání s konvenční mechanickou brzdou a snadné ovládání. [81; 82].

Magnetoreologické brzdy se skládají z MR kapaliny mezi rotorovým diskem a pevnou komorou s elektromagnetickou cívkou zabudovanou v komoře. V okamžiku aktivace brzdy začne elektrický proud protékat brzdovými cívkami vytvářet kolem nich magnetické pole, které mění viskozitu MR kapaliny, což má za následek brzdění na povrchu rotoru.

V nedávné minulosti bylo provedeno mnoho výzkumů o MR brzdách, protože tyto brzdy mají potenciál překonat nedostatky třecích brzd. Mnoho výzkumníků navrhlo různé konfigurace MR brzd, jako jsou jednokotoučové brzdy, vícekotoučové brzdy, bubnové brzdy, zpětné bubnové brzdy a brzdy s rotorem tvaru T s různými konstrukcemi cívky. [83; 84; 85; 86; 87; 88; 89; 90].



Obrázek 5: Schématické nákresy různých typů MR brzd. a) bubnová, b) inverzní bubnová, c) kotoučová, d) násobná kotoučová, e) brzda s rotorem tvaru T [91]

1.3.4 Magnetoreologické baterie

Baterie je elektrochemický zdroj elektrické energie. Energie uchovaná v chemické struktuře baterií se mění na elektrickou energii, kterou je možné odebírat. Jednou z nejdůležitějších součástí baterie je elektrolyt – látka, která umožňuje přenášet ionty mezi reakcemi probíhajícími v elektrodách v baterii a blokuje tok elektronů mezi anodou a katodou. To usnadňuje tok elektronů ve vnějším obvodu. Obecně platí, že použití MR elektrolytu v některých typech baterií s řízením magnetickým polem může poskytnout větší odolnost baterií proti nárazu a prevenci úniku elektrolytu, přítomnost/nepřítomnost vnějšího magnetického pole má malý vliv na vodivost magnetoreologického elektrolytu a jeho elektrochemický výkon, takže nepřináší aplikační omezení. Kromě toho vnější magnetické pole umožňuje zlepšit chování lithium-iontových baterií při nabíjení/vybíjení [92; 93; 29].

1.4 Vybrané aplikace elektoreologických kapalin

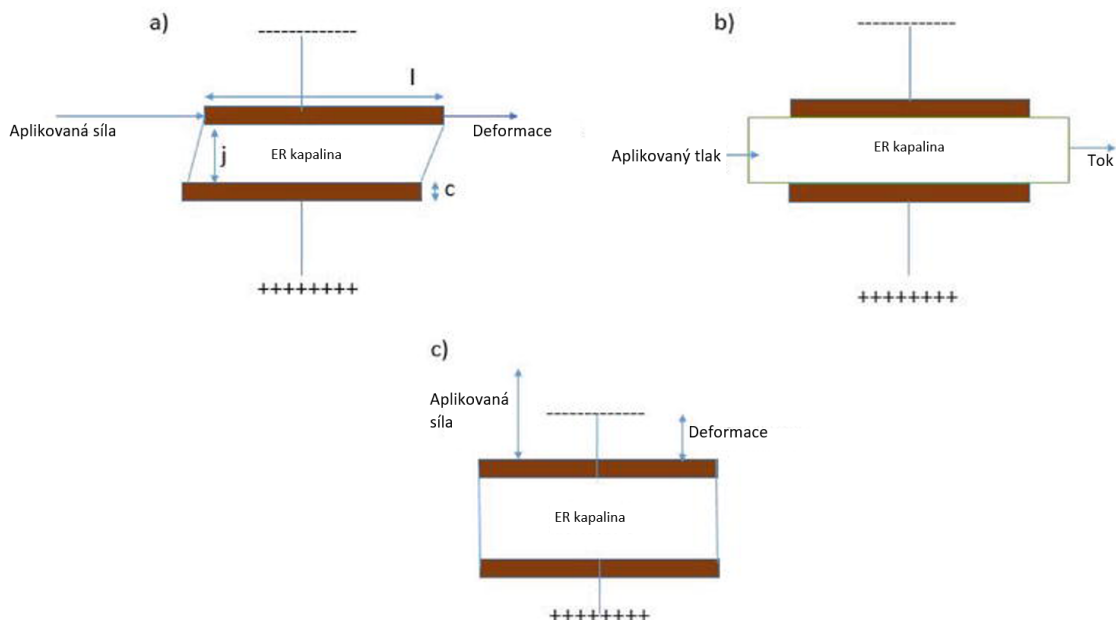
Elektoreologické kapaliny, jejichž chování je zcela závislé na aplikovaných elektrických polích, se používají při vytváření odporové síly a tlumení. Příklady aplikací jsou aktivní potlačení vibrací a řízení pohybu.

Wang a kol. [94] prezentovali použití ER tekutin v mikrofluidice (technika použití malých vzájemně se ovlivňujících toků a proudů tekutiny pro funkce obvykle vykonávané elektronickými zařízeními) [95].

Různá průmyslová odvětví, jako je automobilový průmysl, požadují modifikované ER kapaliny s vyšší účinností. Gurka et al. [96] představili ER kapalinu RheOil®3.0, který má omezené usazování částic, ale vylepšené jejich opětovné rozptýlení v kapalině. Brennanová a kol. [97] studovali a rozlišili dvě třídy ER tlumičů, první působí stříhem stacionární kapaliny a druhá čerpáním ER kapaliny [95].

1.4.1 Elektoreologický tlumič

Většina tlumičů z chytrých kapalin má tři společné součásti, tj. válec, těleso ventilu válce a píst. V procesu tlumení ER působí dva typy tření – viskózní a coulombovské tření. [98]



Obrázek 6: Magnetoreologický tlumič v různých provozních režimech; a) smykový, b) pístový, c) tlakový [12]

1.4.1.1 Smykový provozní režim ER tlumiče

Ve smykovém provozním režimu ER tlumiče jsou jedna nebo dvě paralelní elektrody, které se mohou pohybovat rovnoběžně a jsou vždy kolmé na použité elektrické pole, takže ER kapalina, která je umístěna mezi elektrodami je namáhána rovnoměrným smykem.

Na obrázku 6a je c šířka elektrody, l délka elektrody, j je prostor mezi elektrodami. Je-li ve směru šipky aplikována síla, výsledná deformace pak závisí na tuhosti ER kapaliny, která vyplňuje prostor mezi elektrodami. Tuhost ER kapaliny je možné měnit pomocí elektrického pole mezi elektrodami, a tak ji účinně přizpůsobit, aby bylo dosaženo co největšího tlumení. [12]

1.4.1.2 Pístový provozní režim ER tlumiče

V tomto typu režimu je kapalina ER tlačena mezi dvěma elektrodami, jak je znázorněno na obrázku 6b. Elektroreologická kapalina je vystavena tahu, tlaku a také smyku. V nepřítomnosti elektrického pole, se při tlaku chová ER kapalina newtonsky. V přítomnosti elektrického pole, je změněno tokové chování kapaliny a tím je možné řídit tokový profil a průtočné množství mezi deskami. [99; 12]

1.4.1.3 Tlakový provozní režim ER tlumiče

V tomto režimu se mění mezera mezi elektrodami a ERF je stlačována nebo odtlačována působící silou. Síla působící proti odtlačování závisí na tuhosti ERF, která závisí na elektrickém poli mezi elektrodami. Tento provozní režim znázorňuje obrázek 5c. [12]

2 REOLOGICKÉ VLASTNOSTI MAGNETOREOLOGICKÝCH ELASTOMERŮ

V minulosti se reologickými vlastnostmi magnetoreologických elastomerů zabývalo mnoho vědeckých týmů. Zainudin a kolektiv publikovali práci o isotropních a anisotropních magnetoreologických elastomerech se silikonovou maticí a s magnetoreologickými částicemi na bázi kobaltu, kde uvedli, že při DSS testu (zkouška s proměnlivou výchylkou) byl pozorován nárůst elastického i ztrátového modulu zhruba na dvojnásobek. [100] Khari a kolektiv publikovali výzkum s cílem zvýšit modul materiálu v přítomnosti vnějšího magnetického pole, ale zároveň nesnížit elastický modul materiálu bez vnějšího magnetického pole, k čemuž dochází obecně přidávkem plniv. Připravili vzorky s kombinací plniv karbonylového železa, kobaltového feritu (CoFe_2O_4) a změkčovadla silikonového oleje. Zvýšení elastického modulu v přítomnosti magnetického pole bylo dosaženo u všech vzorků v porovnání s elastickým modulem bez magnetického pole. Nejvyššího rozdílu mezi modulem v magnetickém poli a bez magnetického pole bylo dosaženo u vzorku s dvěma magnetickými plnivými a změkčovadlem. [101]. Hapipi a kolektiv porovnávali vlastnosti magnetoreologických elastomerů, kde měly magnetické částice karbonylového železa buď deskovité, nebo kulovité tvar. Bylo zjištěno, že vzorky s deskovitými částicemi měly vyšší elastický modul i bez magnetického pole, ale vykazovaly nižší magnetoreologický efekt. [102] Tyto výsledky se shodují s výsledky Yoona a kolektivu [103]. Aziz a kolektiv publikovali práci, která se zabývá magnetoreologickými elastomery plněnými navíc vícečetnými uhlíkovými nanotrubičkami. Bylo zjištěno, že uhlíkové nanotrubičky výrazně zvyšují elastický modul i bez magnetického pole, ale že zvyšují i magnetoreologický efekt. Také bylo zjištěno, že velkou roli hraje kompatibilita jednotlivých plniv se samotným magnetoreologickým elastomerem. [104] Jamari a kolektiv zkoumali magnetoreologický elastomer s maticí silikonového kaučuku a částicemi karbonylového železa, které byly potaženy vrstvou polystyrenového povlaku. Bylo zjištěno, že vzorky s potaženými částicemi vykazovaly nižší magnetoreologický efekt, ale vyšší tlumicí efekt než vzorky s částicemi bez povlaku. [105] Sobri a kolektiv zkoumali vhodné přísady a vhodná plniva pro magnetoreologické aplikace při tlumení rázů. Bylo zjištěno, že přidavek ferritu do směsi zlepšil rázovou odolnost magnetického elastomeru nejlépe v porovnání s přidávkou mědi, zinku a hliníku. [106]

2.1 Viskoelastické materiály

Vlastnosti viskoelastických (vazkopružných, pružnovláčných) materiálů leží mezi dvěma krajními stavy. Stavem ideálně pružným (elastickým), kdy je přetvoření (deformace) okamžité s napětím a veškerá energie uložená ve vzorku po deformaci se zpětně spotřebovává na navrácení vzorku do původního (nedeformovaného) tvaru. Deformace je tedy ideálně vratná a druhým krajním stavem – ideálně vazkým (viskosním), kdy je deformace opožděná za napětím veškerá energie deformace nevratně přeměněna (disipována) na teplo.

Ve své podstatě jsou všechny materiály viskoelastické. Pro pozorování některých vlastností (např. elastické vlastnosti vody) je nutné zohlednit Debořino číslo, které je definováno rovnicí 1.

$$De = \frac{\lambda}{\theta} \quad (1)$$

Kde:

λ ...relaxační čas [s^{-1}]

θ ...doba pozorování (doba procesu)

Bliží-li se De limitně k nule, materiál se jeví jako tekutina. Bliží-li se De ∞ , materiál se jeví jako pevná látka. Voda je sice obecně známa jako tekutina, ale při pádu tělesa velkou rychlostí na vodní hladinu (doba procesu je velmi krátká) se voda bude chovat jako pevná látka a těleso bude destruováno. Podobně sklo, které je obecně známé jako pevná látka se při velmi dlouhé procesní době bude chovat jako tekutina (okna v katedrálách stará stovky let mají větší tloušťku dole nežli nahoře). [107; 108; 109; 110; 111; 112]

2.2 Elementární mechanické modely

Pro matematický popis viskosních a elastických materiálů byly zavedeny zjednodušující modely těchto materiálů. [113; 112]

2.2.1 Hookův element ideální pružnosti



Obrázek 7: Hookův element ideální pružnosti [113]

Hookův element ideální pružnosti je model, který elastický materiál popisuje jako ocelovou pružinu s daným modulem pružnosti G . Model nevykazuje žádné tečení za studena (creep) ani relaxaci. Napětí a deformaci Hookova elementu při dynamickém namáhání popisují rovnice 2–5. [113; 114; 112]

Napětí:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (2)$$

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \cos(2\pi \cdot f \cdot t) \quad (3)$$

Kde:

σ ...napětí [Pa]

σ_0 ...maximální výchylka napětí [Pa]

ω ...kruhový kmitočet (frekvence) [s^{-1}]

f ...kmitočet (frekvence kmitání) [s^{-1}]

t ...čas [s]

Deformace:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (4)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \cos(2\pi \cdot f \cdot t) \quad (5)$$

Kde:

ε ...deformace [m]

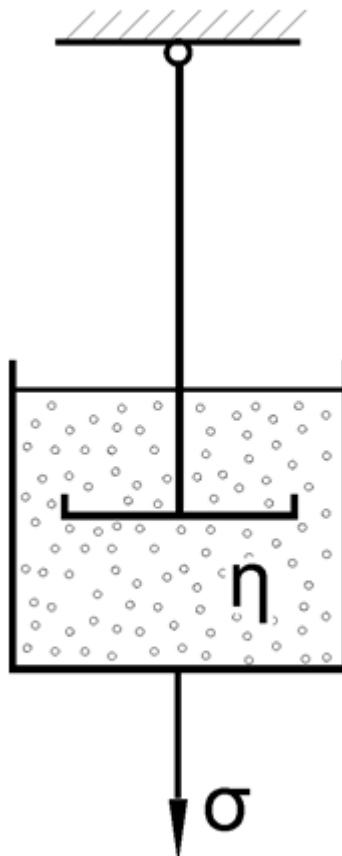
ε_0 ...maximální výchylka deformace [m]

ω ...kruhový kmitočet (frekvence) [s^{-1}]

f ...kmitočet (frekvence kmitání) [s^{-1}]

t ...čas [s]

2.2.2 Newtonův element ideálního viskosního toku



Obrázek 8: Newtonův element viskosního toku [113]

Newtonův element viskosního toku představuje válec s kapalinou viskosity η , v jehož nitru se pohybuje netěsný píst. Kapalina může přetékat z prostoru před pístem do prostoru za pístem. V případě ideálního viskosního elementu dochází ke zpoždění deformace za napětím o fázový posun $\pi/2$ radiánu za napětím. Napětí a deformaci Newtonova elementu při dynamickém namáhání popisují rovnice 6–9. [113; 114; 112]

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \cos(\omega \cdot t + \delta) \quad (6)$$

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \cos\left(\omega \cdot t + \frac{\pi}{2}\right) \quad (7)$$

$$\sigma = -\sigma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (8)$$

Kde:

σ ...napětí [Pa]

σ_0 ...maximální výchylka napětí [Pa]

ω ...kruhový kmitočet (frekvence) [s^{-1}]

f ...kmitočet (frekvence kmitání) [s^{-1}]

δ ...fázový posun [rad]

t ...čas [s]

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (9)$$

Kde:

ε ...deformace [m]

ε_0 ...maximální výchylka deformace [m]

ω ...kruhový kmitočet (frekvence) [s^{-1}]

t ...čas [s]

2.2.3 Matematický popis viskoelastických materiálů

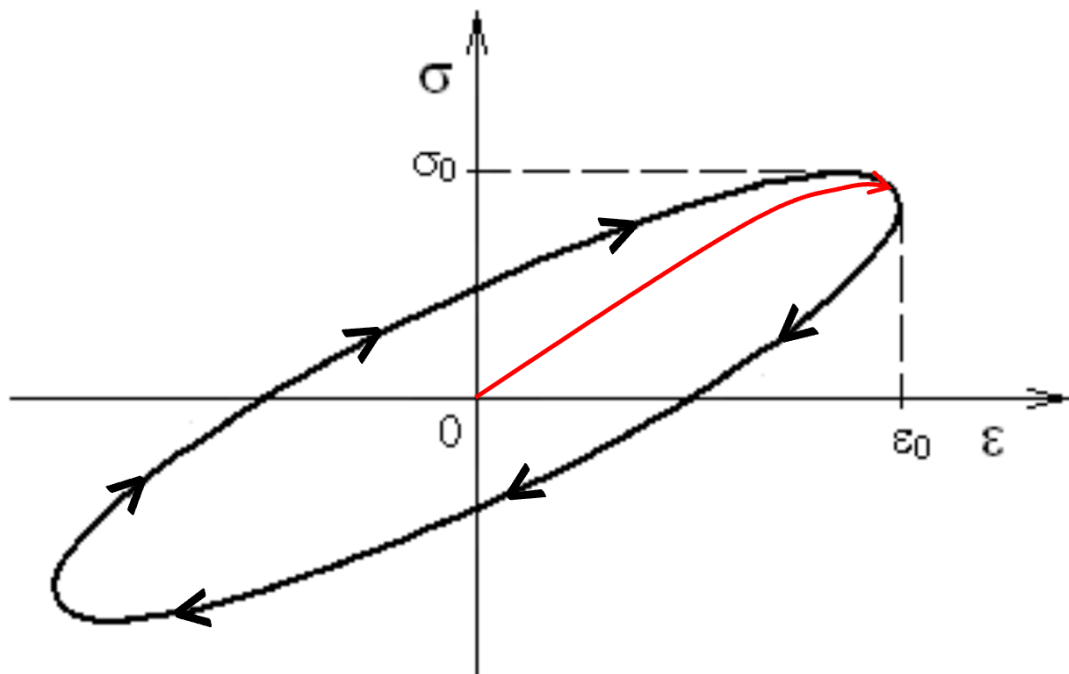
Obdobně jako u viskosních materiálů, je u viskoelastických materiálů mezi napětím a deformací pozorován fázový posun δ , $\delta \in (0; \pi/2)$, kdy napětí předbíhá deformaci.

Pro napětí platí rovnice 10, pro deformaci rovnice 11. [114]

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \cos(\omega \cdot t + \delta) \quad (10)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (11)$$

2.2.4 Hysteresní křivka viskoelastických materiálů



Obrázek 9: Hysteresní křivka (směčka) viskoelastických materiálů Červená křivka je křivka prvotního namáhání (panenská křivka). Eliptická černá křivka popisuje chování při dynamickém namáhání. [114]

Viskoelastické materiály při dynamickém namáhání vykazují hysteresní chování. Hysteresní křivka (směčka) vyjadřuje napětí závislé na deformaci. Červená křivka je takzvaná křivka panenské deformace. Napětí následuje tuto křivku pouze při prvotní deformaci. Při každé další deformaci se již materiál díky jeho viskosní složce nevrátí do počátečního nedeformovaného stavu $[0;0]$ aniž by na něj působilo napětí, tedy napětí místo křivku panenské deformace následuje křivku hysteresní směčky.

Hysteresní smyčka popisuje, že napětí v materiálu nezávisí jen na deformaci, ale i na předchozích stavech – historii materiálů. Plocha hysteresní křivky (smyčky) je úměrná množství disipované energie. [114]

2.2.5 Komplexní modul pružnosti

Upravíme-li rovnici 10 za užití vzorce 11, dostáváme tvar rovnice 12. Ten dále upravíme, výsledkem je rovnice 13. [115; 114]

$$\cos(x + y) = \cos(x) \cdot \cos(y) - \sin(x) \cdot \sin(y) \quad (11)$$

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \cos\delta \cdot \cos(\omega \cdot t) - \sigma_0 \cdot \sin\delta \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (12)$$

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \cos\delta \cdot \cos(\omega \cdot t) + \sigma_0 \cdot \sin\delta \cdot \sin\left(\omega \cdot t + \frac{\pi}{2}\right) \quad (13)$$

Do rovnice 13 dosadíme definiční vztahy 14 a 15 a dostáváme rovnici 16.

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \cos\delta \quad (14)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \sin\delta \quad (15)$$

$$\sigma = E' \cdot \varepsilon_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) + E'' \cdot \varepsilon_0 \cdot \sin\left(\omega \cdot t + \frac{\pi}{2}\right) \quad (16)$$

Rovnice 16 matematicky popisuje elastickou (reálnou) složku (definovanou rovnicí 14) a viskosní (ztrátovou) složku (definovanou rovnicí 15) napětí. Tyto složky dohromady vyjadřují komplexní modul pružnosti (rovnice 17)

$$E^* = E' + E'' \cdot i \quad (17)$$

Reálná složka komplexního modulu vypovídá o pevnosti materiálu. Imaginární složka vypovídá o tlumících vlastnostech. Z rovnic 14 a 15 vyplývá, že reálná i imaginární složka jsou závislé na kmitočtu při cyklickém namáhání (jsou funkcí frekvence kmitání). [114]

3 STÁRNUTÍ KAUČUKŮ

Každý materiál v čase podléhá změně jeho vlastností. Obecně může docházet ke změnám žádoucím i nežádoucím. Žádoucí změna vlastností je například rozpad biodegradovatelného materiálu v přírodním prostředí.

Pozvolné změny vlastností materiálu při používání nazýváme stárnutí (degradace). Stárnutí polymerů je způsobeno zkracováním délky makromolekulárních řetězců (snižování relativní molekulové hmotnosti), případně se vznikem nežádoucích dodatečných příčných vazeb mezi jednotlivými řetězci (síťováním).

Obecně odolnost vůči degradaci závisí zejména na stáří materiálu, vnějším prostředí a podmínkách, kterým je (nebo byl v minulosti) materiál vystaven, dále na druhu materiálu, jeho struktuře a chemickém složení. [116; 117; 118]

3.1 Vliv materiálu na degradaci

První ze skupin parametrů ovlivňujících způsob a rychlost degradace materiálu jsou samotné vlastnosti materiálu, jeho složení a struktura.

3.1.1 Vliv chemického složení a struktury na odolnost degradaci

Z hlediska chemických reakcí s vnějším prostředím je chování makromolekulárních látek podobné nízkomolekulárním sloučeninám. Makromolekulární látky ale na rozdíl od nízkomolekulárních obsahují větší množství reaktivních skupin.

Přítomnost vybraných chemických skupin – byť je sama o sobě jen malou změnou chemického složení, může významně ovlivnit odolnost vůči některým typům koroze. Přítomnost karbonylových skupin (aldehydických, nebo ketonických může způsobit výrazně sníženou odolnost vůči slunečnímu záření. U přírodního kaučuku bude navíc efekt intenzivnější z důvodu přírodních nečistot a defektů ve struktuře. [118; 119]

3.1.2 Vliv krystalinity na rychlost degradace

Rychlost degradace materiálů závisí také na schopnosti vnějších složek pronikat do struktury materiálů. U kovů jsou obecně známy dva typy koroze – pozitivní a negativní. V případě pozitivní koroze se na povrchu kovu vytváří tenká slupka oxidovaného materiálu, která brání prostupu agresivních látek do jádra materiálu. V případě kaučuků nedochází přímo k jevu ochrany materiálu pomocí oxidované slupky, ale o prostupu degradantů k jádru materiálu rozhoduje zejména hustota polymerních řetězců.

Z toho důvodu jsou méně náchylné k degradaci krystalické kaučuky. Podmínkou krystalizace je pravidelnost uspořádání makromolekulárních řetězců v prostoru. V případě nevulkanizovaných kaučuků se jedná o neuspořádanou spleť polymerních řetězců, kde je možný vznik organizovaných struktur na malých oblastech – doménách. Kaučuk nemůže nikdy být plně krystalickým materiálem. Je ale možné, aby za vhodných podmínek, z neuspořádaného amorfního stavu přešel na stav částečně krystalický – semikrystalický.

Při vulkanizaci dochází ke vzniku příčných vazeb mezi řetězci, které jsou z pohledu krystalizace sterickými vadami, které krystalizaci brání. Vulkanizáty proto obecně krystalizují mnohem pomaleji a se stupněm vulkanizace klesá podíl krystalické fáze až úplně vymizí.

V případě vulkanizátů je možné krystalizaci podpořit orientací makromolekulárních řetězců, ke které dochází za napětí. Vnější napětím natažené řetězce makromolekul jsou orientovány ve směru deformace a uspořádají se do krystalické mřížky mnohem snadněji, než řetězce neorientované. [120; 52]

3.2 Vliv vnějších podmínek na degradaci

Další skupinou parametrů ovlivňujících degradaci materiálu jsou vnější podmínky.

3.2.1 Mechanické namáhání

Při zpracování kaučuků na některých zpracovatelských strojích (zejména dvouválec, hnětič) dochází k napínání materiálu na velmi vysoká smyková napětí a tím k trhání dlouhých makromolekulárních řetězců. Tento proces je-li konán cíleně, se nazývá lámání kaučuku a využívá se zejména u přírodních kaučuků, jejichž molární hmotnost není kontrolována při syntéze. Při přetržení dlouhého makromolekulárního řetězce mohou dva vzniknuvší makroradikály rekombinovat a řetězec znovu spojit, nebo disproportionovat (makroradikál se naváže na jinou částici než další makroradikál – například na nečistotu, nebo na molekulu O₂) a tím dojde ke snížení molekulové hmotnosti. [52; 117]

3.2.2 Záření

Zdrojem aktivační energie fotolytických reakcí je světlo. V případě povětrnostního stárnutí je zdrojem zejména ultrafialové záření o vlnové délce 290-400 nm. O absorpci energetického kvanta daného záření rozhoduje složení polymeru a vlnová délka záření. Různé funkční skupiny absorbují záření různých vlnových délek. Karbonylová skupina absorbuje záření vlnové délky přibližně 187 nm, vazba uhlík-uhlík absorbuje záření vlnových délek od 280 nm do 320 nm. Oblast absorpce záření je charakteristická pro každý materiál. Pokud je energie záření dostatečně velká, vyvolá štěpení vazeb funkční skupiny, kterou je absorbována. Pokud energie záření není dostatečně velká, může reakce postupovat podél řetězce a destruovat jinou vazbu s nižší energií.

Pro zamezení fotochemické degradace je do kaučukové směsi možné přidávat látky, které absorbují energii daného záření a buď ji vyzáří na jiné (bezpečné) vlnové délce, nebo záření přemění na jiný druh energie – například teplo.

Typickým příkladem fotochemického antidegradantu jsou saze, případně barviva a další chemické látky. [119; 121]

3.2.3 Ozon

Jednou z molekul způsobujících stárnutí kaučuků je ozon. Degradace kaučuku ozonem se nazývá ozonolýza a probíhá mechanismem krácení polymerního řetězce, nebo dodatečného síťování. Degradace probíhá velmi rychle a nevykazuje indukční periodu.

Pokud vzorek během vystavení ozonu není mechanicky namáhán, vytváří se na jeho povrchu ozonizovaná vrstva, která zabraňuje pronikání ozonu směrem k jádru materiálu. Je-li materiál mechanicky namáhán, vznikají v ozonizované vrstvě prasklinky, které umožní ozonu pronikat hlouběji směrem k jádru materiálu a degradace prostupuje materiál v celém objemu.

Důležitým faktorem při působení ozonu na polymerní materiál je relativní vlhkost. Při relativní vlhkosti vyšší než 50 % může voda při reakci s ozonem vytvářet hydroxylové radikály, které jsou velmi agresivní a mohou napadat jednoduchou i dvojnou vazbu uhlík-uhlík v polymeru. [119; 122; 123]

3.2.4 Kyslík

Kyslík významně ovlivňuje zejména degradace vulkanisátů. Nesíťovaný kaučuk není vůči jeho působení tolik náchylný a zpravidla nedochází k jeho znehodnocení.

Kyslík intenzivně degradačně působí zejména v kombinaci se světlem (zářením), kdy dochází k takzvané fotooxidaci. Světlo působí jako iniciátor a katalysátor oxidačních reakcí a průběh oxidace za světla může být až dvacetkrát rychlejší než samotná oxidace ve tmě.

Oxidace probíhá typicky nejprve skrytě (takzvaná indukční doba, indukční perioda), kdy se neprojevuje okamžitými změnami materiálu. Po uplynutí indukční periody ale dojde k výraznému nárůstu produktů oxidace a relativní molekulová hmotnost se začne rychle snižovat.

Oxidační degradace působí kromě mechanismu snížení molekulové hmotnosti (typicky při vyšších teplotách) a mechanismu síťování (typicky při nižších teplotách) i mechanismem vzniku nových produktů – zejména aldehydů, ketonů, alkoholů či karboxylových kyselin.

Na povrchu pryže se v důsledku oxidace vytváří lepkavá vrstva nízkomolekulárních řetězců různé délky, ze které tékají další nízkomolekulární produkty degradace. [122; 124; 125; 126]

3.2.5 Teplota

Teplota zásadně ovlivňuje mechanické vlastnosti pryží, jejich strukturu (podíl krystalické fáze) a zejména ve spojení s dalšími vlivy i průběh degradačních reakcí.

Vlivem zvýšené teploty může docházet k tékání některých složek pryže (změkčovadla, stabilizátory), které mohou „vykvétat“ na povrchu pryže.

Pokles teploty může omezit propustnost pryže pro kyslík, což může zpomalit oxidaci, případně ozonolýzu.

Kolísání teploty může způsobit mechanické namáhání materiálu pnutím a tím mechanické poškození – vznik prasklin.

Zvýšená teplota urychluje tepelný pohyb všech molekul a tím urychluje všechny principiálně chemické degradace. [119; 122]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 CÍLE PRÁCE

Cílem diplomové práce je prozkoumat vliv urychleného stárnutí na mechanické vlastnosti pryží s magnetoreologickými částicemi. Bude připraveno několik kaučukových směsí obsahujících železné částice, z nich bude připraven vulkanizát a budou sledovány mechanické a magnetoreologické vlastnosti v závislosti na degradaci, která bude provedena urychleným stárnutím.

Cílem práce je sledovat tvrdost vulkanizátů, jež je možné měřit přímou metodou, pevnost a pružnost vulkanizátů, která bude měřena pomocí tahových zkoušek a vyhodnocena z údajů o napětí a prodloužení při přetržení, reologické vlastnosti vulkanizátů, které budou sledovány pomocí testů na rotačním viskosimetru. K posouzení míry degradace bude využita obrazová analýza optické mikroskopie.

V obecném zájmu je vliv stárnutí magnetoreologických elastomerů potlačit a vyrobit tak produkt, který bude mít dlouhou životnost a jehož vlastnosti se v čase budou co nejméně měnit.

Vzhledem k aplikacím magnetoreologických elastomerů není potřeba v první řadě uvažovat nad spotřebitelsky snadnou recyklací, neboť zařízení jako jsou brzdy, tlumiče a spojky jsou navrhovány většinou s dlouhou životností a jejich případná recyklace probíhá na specializovaných pracovištích.

5 POUŽITÉ MATERIÁLY

Materiály použité v diplomové práci byly dle účelu rozděleny do tři skupin. První skupinou jsou základní suroviny kaučukové směsi. Tato skupina obsahuje kaučuk, kyselinu stearovou, která působí jako multifunkční přísada (dispergační činidlo, aktivátor vulkanizace a urychlovač vulkanizace) a oxid zinečnatý (ZnO), jako aktivátor vulkanizace.

Druhou skupinou materiálů jsou plniva. Tato skupina obsahuje olej sloužící jako plastifikátor, středně ztužující saze, a v poslední řadě magnetoreologické částice karbonylového železa.

Třetí skupinu materiálů tvoří vulkanizační systém, tedy síra jako síťovací činidlo a chemické sloučeniny působící jako urychlovače vulkanizace.

Všechny materiály byly alespoň technické čistoty, případně vyšší než technické čistoty.

5.1 Základní suroviny

5.1.1 Kaučuk

Pro přípravu všech směsí byl použitý přírodní kaučuk (NR, natural rubber) typu Standard Vietnamese Rubber SVR 3L, který splňoval normu TCVN 3769:2016. Parametry normy pro kaučuk 3L je možné nalézt v tabulce 2.

Tabulka 2: Limity pro kaučuk SVR 3L dle normy TCVN 3769:2016 [127]

Parametr	Hodnota	Jednotka, podmínka
Nečistoty	max. 45	% hmot., na sítu 0,03 mikronu
Popeloviny	max. 0,50	% hmot.
Dusík	max. 0,60	% hmot.
Těkavé látky	max. 0,80	% hmot.
Počáteční plasticita (P_0)	min. 35	-
Index zachování plasticity (PRI)	min. 60	-
Barva dle Lovibondovy stupnice	max. 6,0	rozdíl mezi vzorky

5.1.2 Kyselina stearová

Pro všechny vzorky byl použit výrobek Stearin TEFACID RG výrobce AAK Czech Republic s. r.o. Jedná se o směs kyseliny stearové, palmitové a dalších mastných kyselin. Charakteristické vlastnosti je možné nahlédnout v tabulce 3.

Tabulka 3: Charakteristické vlastnosti výrobku Stearin TEFACID RG [128]

Parametr	Hodnota	Jednotka
Bod tuhnutí	53–61	°C
Číslo kyselosti	194–210	mg KOH/g
Číslo zmydelnění	195–211	mg KOH/g
Jodové číslo	<8	g/100 g

5.1.3 Oxid zinečnatý

Ve všech připravovaných vzorcích byl užit oxid zinečnatý firmy SlovZink, a.s., molární hmotnosti 81,38 g/mol.

5.2 Plniva

5.2.1 Olej MES

Ve vzorcích obsahujících olej byl použit procesní olej MES dodávaný firmou Paramo – ORLEN Unipetrol a.s. Jedná se o olej střední viskozity, který svým chemickým složením spadá do skupiny středně aromatických změkčovadel. Vybrané vlastnosti oleje je možné nahlédnout v tabulce 4.

Tabulka 4: Vybrané vlastnosti oleje MES [129]

Parametr	Hodnota	Jednotka	Podmínky
Hustota	922	kg/m ³	15 °C
Kinematická viskozita	15,4	mm ² /s	100 °C
Kinematická viskozita	201,2	mm ² /s	40 °C
Obsah síry	1,78	% objemu	-

5.2.2 Saze

Ve vzorcích obsahujících saze, byly užity saze STERLING® SO výrobce CS CABOT, spol. s.r.o., splňující normu ASTM N550. Charakteristické vlastnosti je možné nahlédnout v tabulce 5.

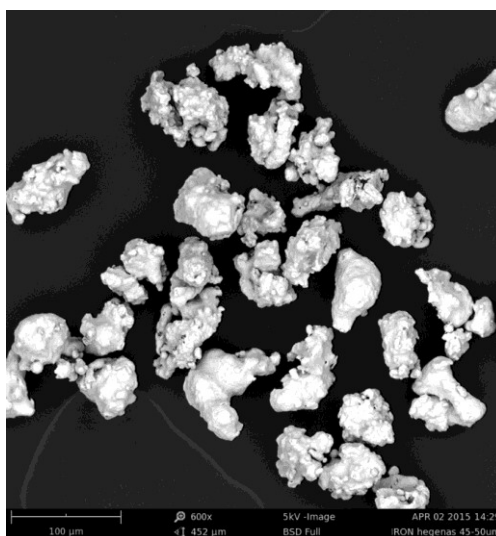
Tabulka 5: Charakteristické parametry sazí STERLING® SO [130]

Parametr	Hodnota	Jednotka	Užitá metoda (norma)
Jodové číslo	43	mg/g	ASTM D 1510
Absorpční číslo oleje	121	ml/100 g	ASTM D 2414
Absorpční číslo oleje po stlačení	84	ml/100 g	ASTM D 3493
Měrný povrch	40	m ² /g	ASTM D 6556

5.2.3 Magnetoreologické částice

Ve vzorcích obsahujících magnetoreologické částice byl užit kovový prášek Hogānas ASC 200. Jedná se o nepravidelné částice složené prakticky pouze ze železa (příměsi: C <0,01 %, O = 0,08 %). Velikost 70 % částic se nachází v rozmezí 45–150 μm. [131]

Na obrázku 10 je možno nahlédnout snímek částic ze skenovací elektronové mikroskopie.



Obrázek 10: Snímek SEM – Magnetoreologické částice Hogānas

5.3 Vulkanizační systém

5.3.1 Síra

Ve všech připravovaných vzorcích byla použita polymerní síra Crystex OT33, výrobce Eastman Chemical company. Jedná se o směs síry (67 %), siliky (8 %) a oleje (25 %) Hustota směsi byla přibližně $1,53 \text{ g/cm}^3$, velikost částic směsi maximálně $30 \mu\text{m}$. [132]

5.3.2 Urychlovač MBTS

Ve všech vzorcích, které byly připravovány byl použit urychlovač MBTS Perkacit dodávaný firmou RADKA spol. s r.o. Pardubice. Jedná se o středně rychlý primární urychlovač dodávaný ve formě granulí. Chemicky se jedná o sloučeninu 2,2'-Dithiobis(benzothiazol).

Vybrané vlastnosti urychlovače MBTS Perkacit je možné nahlédnout v tabulce 6. [133]

Tabulka 6: Vybrané vlastnosti urychlovače MBTS

Parametr	Hodnota	Jednotka	Metoda (norma)
Volné MBT	max 1	%	FJo88.4
Teplota tání	165–179	°C	FF83.9
Popeloviny	max 0,5	%	FGr90.9
Hustota	1540	kg/m^3	-

5.3.3 Urychlovač DPG

Ve všech připravovaných vzorcích byl použit urychlovač DENAX DPG dodávaný firmou Lučební závody Draslovka a.s. Kolín. Jedná se o sekundární urychlovač. Dodán byl ve formě granulí s obsahem oleje 1-2 % a čistotou minimálně 96,5 %. Chemicky se jedná o sloučeninu 1,3-difenylguanidin. [134]

6 PŘÍPRAVA VZORKŮ

Nejdříve byly na laboratorní váze s přesností na 0,01 g naváženy co nejpřesněji všechny suroviny pro danou směs dle vypočítaných navážek. Vypočítané navážky a předpisy jednotlivých směsí je možné nahlédnout v tabulce 7. Množství magnetoreologických částic bylo stanoveno na 60 hmot. %, ostatní suroviny byly navažovány v poměru k surovému kaučuku – v tabulce složení vyjádřeno díly na sto dílů kaučuku (DSK). Práškové a granulované materiály a oleje byly kvůli snadnější manipulaci zataveny do sáčků z ethylvinylacetátu (EVA).

Tabulka 7: Složení směsí

Směs:	NR	NR+Olej	NR+Saze	NR+Olej+Saze
Složka:	DSK	DSK	DSK	DSK
Kaučuk	100	100	100	100
ZnO	3	3	3	3
Stearin	1	1	1	1
Saze N550	0	0	25	25
Olej MES	0	20	0	20
MBTS	1	1	1	1
DPG	0.3	0.3	0.3	0.3
Síra	1	1	1	1
Směs:	NR+Fe	NR+Olej+Fe	NR+Saze+Fe	NR+Olej+Saze+Fe
Složka:	DSK	DSK	DSK	DSK
Kaučuk	100	100	100	100
ZnO	3	3	3	3
Stearin	1	1	1	1
Železo	159	189	197	227
Saze N550	0	0	25	25
Olej MES	0	20	0	20
MBTS	1	1	1	1
DPG	0.3	0.3	0.3	0.3
Síra	1	1	1	1

Do laboratorního hnětiče (Pomini Farrel, Banbury mixer Midget, objem komory 0,41 dm³) vyhřátého na 50 °C byl nejprve vhozen a stlačen klátem surový kaučuk, který byl 60 vteřin hněten rychlostí (99 ot/min) pro snížení molekulové hmotnosti a usnadnění zpracovatelnosti. Po uplynutí 60 vteřin byl bez zastavení hnětadel zvednut klát a byl vhozen EVA sáček se ZnO a Stearinem. Ihned po vhození byl spuštěn klát a suroviny byly hněteny dalších 120 vteřin. Následně byl zvednut klát a byla snížena rychlost hnětadel na 64 ot/min a byl vhozen sáček se sazemi, olejem, nebo magnetoreologickými částicemi, případně jejich kombinace. Po spuštění klátu byla směs hnětena dalších 120 vteřin. Poté byla směs vyhozena z hnětiče na laboratorní dvouválec (Farrel Mixing mill G 2603) temperovaný na 60 °C, kdy

přední válec se otáčel rychlostí 12 ot/min a zadní válec se otáčel rychlostí 15 ot/min. Byla vyválnována folie, která byla na plechu ponechána volně chladnout při laboratorní teplotě. Po ochlazení byla směs opět vhozena do hnětiče a ihned poté byl do hnětiče vhozen sáček se sírou a urychlovači vulkanizace. Po vhození posledního sáčku byl spuštěn klát a směs byla hnětena ještě 60 vteřin při otáčkách 59 ot/min a nastavené teplotě 50 °C. Po vyhození byla směs opět promíchána na dvouválci po dobu 2 minut a folie byla nechána vychladnout před dalším zpracováním.

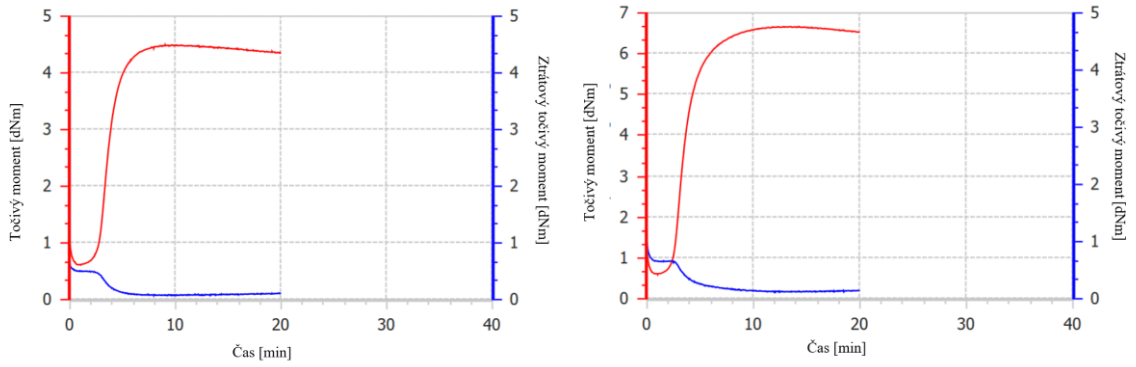
Pokud připravovaná směs neobsahovala plniva a (nebo) plastifikátor, byl dodržen stejný postup přípravy, pouze nebyl v okamžiku vhození plniv zvedán klát a nebyla vhažována příslušná složka směsi.

Po ochlazení byla provedena charakterizace směsi na reometru typu MDR (Alpha Technologies, Premier MDR 5SQ) při teplotě 150 °C. V tabulce 8 jsou vypsány vulkanizační časy t_{90} změřené reometrem MDR, které popisují čas, kdy dojde k 90% vulkanizaci. Dále jsou v tabulce 8 časy T_{S1} , které udávají, za jakou dobu od začátku měření vzrostl točivý moment rotoru reometru o 1 dNm při zachování stejné výchylky. Dále je v tabulce 8 vulkanizační čas, což je čas t_{90} zaokrouhlený na půl minuty nahoru, aby bylo možné jej přesně odměřit při lisování. Tento čas byl odměřován v dalším kroku při lisování vzorků. Obrázky 11–14 prezentují vulkanizační křivky směsi tak, jak byly naměřeny přístrojem MDR.

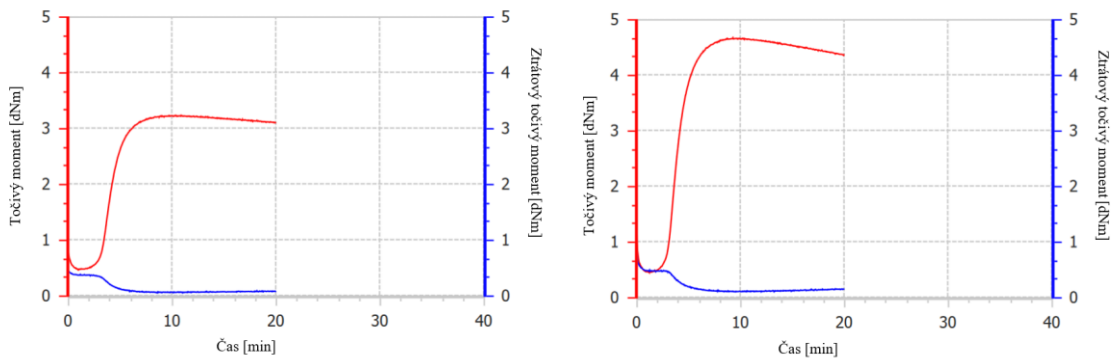
Po charakterizaci a vychladnutí folií byly z těchto v hydraulickém lisu (Blanické strojírný n.p., P11E) při teplotě 150 °C vylisovány destičky 150x150 mm, tloušťky 2 mm, které byly užity k experimentům.

Tabulka 8: Výsledky měření MDR

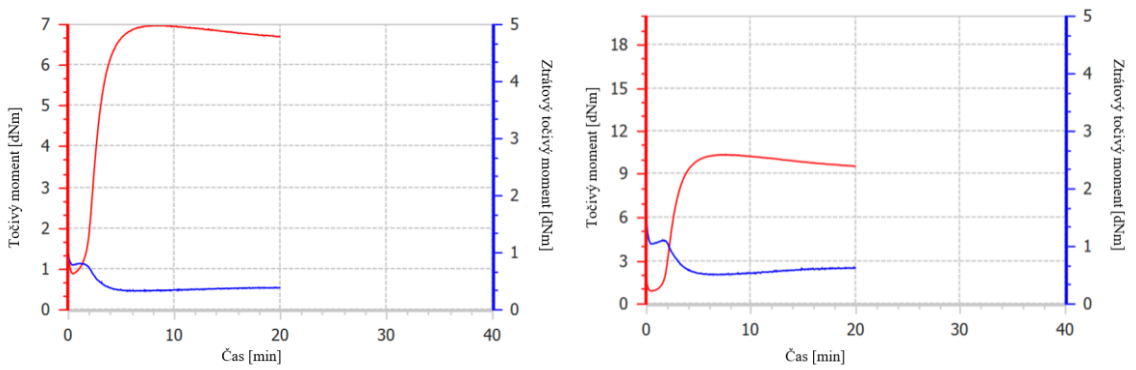
Název směsi:	T_{S1} [min]	t_{90} [min]	Vulkanizační čas [min]
NR	3,20	5,39	5,5
NR+Fe	2,82	6,17	6,5
NR+Olej	3,83	5,94	6,0
NR+Olej+Fe	3,37	5,79	6,0
NR+Saze	3,83	5,94	6,0
NR+Saze+Fe	1,8	4,13	4,5
NR+Olej+Saze	2,65	4,93	5,0
NR+Olej+Saze+Fe	2,45	4,94	5,0



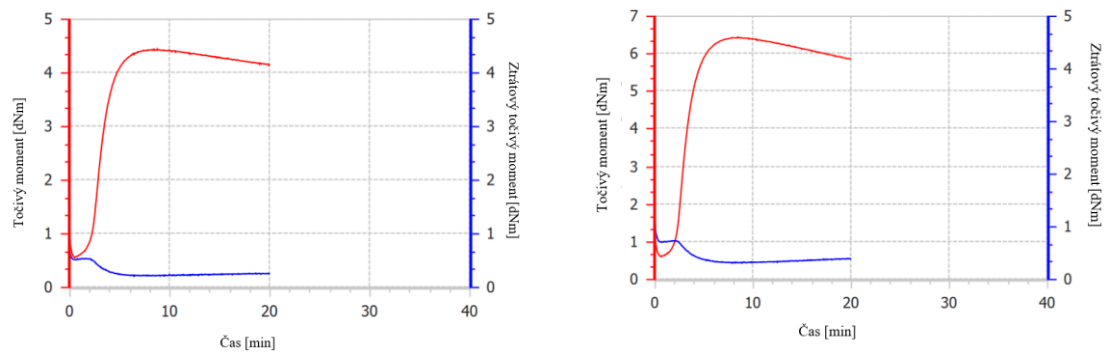
Obrázek 11: Vulkanizační křivka NR (vlevo) a NR+Fe (vpravo)



Obrázek 12: Vulkanizační křivka NR+Olej (vlevo) a NR+Olej+Fe (vpravo)



Obrázek 13: Vulkanizační křivka NR+Saze (vlevo) a NR+Saze+Fe (vpravo)



Obrázek 14: Vulkanizační křivka NR+Olej+Saze (vlevo) a NR+Olej+Saze+Fe (vpravo)

7 VYSTAVENÍ VZORKŮ OZONU

Byly vytvořeny dvě skupiny vzorků vystavených ozonu a dvě skupiny kontrolních vzorků. Z vulkanizátu každé směsi byly vystříhnuty 4 destičky rozměru 75x150x2 mm, takže dvě destičky byly vystaveny ozonu po různou dobu a dvě destičky byly ponechány jako kontrolní (bez úpravy a předepjatá) – vizte tabulku níže.

Vzorky vystavené ozonu byly umístěny do ozonové komory Gibitre. Při zkoušce bylo postupováno dle normy ISO 1431. Odlišně od normou stanoveného postupu byly vzorky před vystavením ozonu napjaty jen 24 hodin, nikoli 48 hodin, jak stanoví norma.

Přidělené časy vystavení ozonu nahlédneme v tabulce 9.

Tabulka 9: Názvy skupin vzorků a podmínky vystavení ozonu

Název skupiny vzorků	Čas předepnutí [h]	Čas vystavení ozonu [h]	Koncentrace ozonu [pphm]
Bez úpravy	0	0	0
Předepjaté	48	0	0
48 h ozon	24	48	50
144 h ozon	24	144	50

Všechny ozonované skupiny vzorků byly 24 hodin před ozonováním uchyceny do napívacích držáků a po celou dobu napjaty na prodloužení 20 % při laboratorních podmínkách bez přístupu světla. Při vysvavení ozonu byly vzorky ponechány v napívacích držácích a 20% deformace byla ponechána.

Vystavení ozonu probíhalo vždy při nastavené teplotě 25 °C a vlhkosti 50 %.

Byly vytvořeny dvě kontrolní skupiny vzorků. První kontrolní skupina (Bez úpravy) vzorků nebyla napjata ani vystavena ozonu. Druhá kontrolní skupina (Předepjaté) byla předepjata po dobu 48 hodin na prodloužení 20 %, ale nebyla vložena do ozonové komory a byla po celou dobu ponechána při laboratorních podmínkách bez přístupu světla.

Vzorky byly před vystavením ozonu i během něj a kdykoli to bylo možné uchovávány za laboratorních podmínek bez přístupu světla.

Na obrázku 10 je možné nahlédnout vzorek uchycený do držáku a napjatý na 20% prodloužení.



Obrázek 15: Vzorek v držáku napjatý na 20% prodloužení

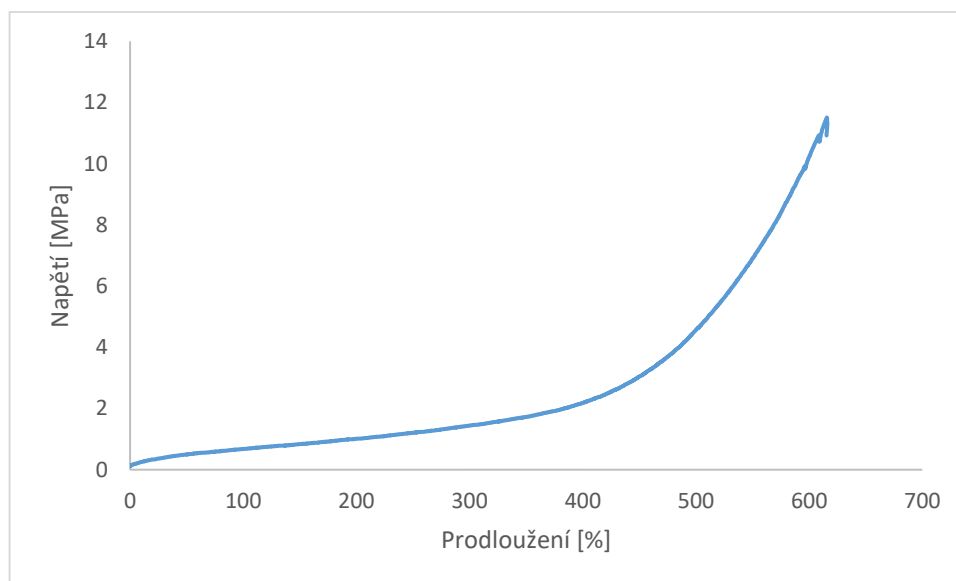
8 POUŽITÉ ZKUŠEBNÍ METODY

8.1 Tahová zkouška

Tahová zkouška byla provedena dle normy ISO 37 na tahovém zkušebním stroji Alpha technologies T10D. Vzhledem k omezenému množství ozonovaného materiálu byl zvolen tvar zkušební tělesa typ S2. Z vylišované desky byla pomocí vysekávacího nože tvaru zkušební tělesa na sekacím hydraulickém lisu (Svit n.p. Gottwaldov 06102P1) vyseknuta zkušební tělesa. Pro každou kombinaci složení vulkanizátu a času vystavení ozonu bylo vyseknuto 5 zkušebních těles.

Vyhodnocení výsledků bylo provedeno v programu MS Excel. Byla porovnáována napětí při přetržení a prodloužení při přetržení u jednotlivých vzorků a jednotlivých časů vystavení ozonu.

Příklad tahové křivky (závislost napětí na prodloužení) je možno nahlédnout na grafu 1.



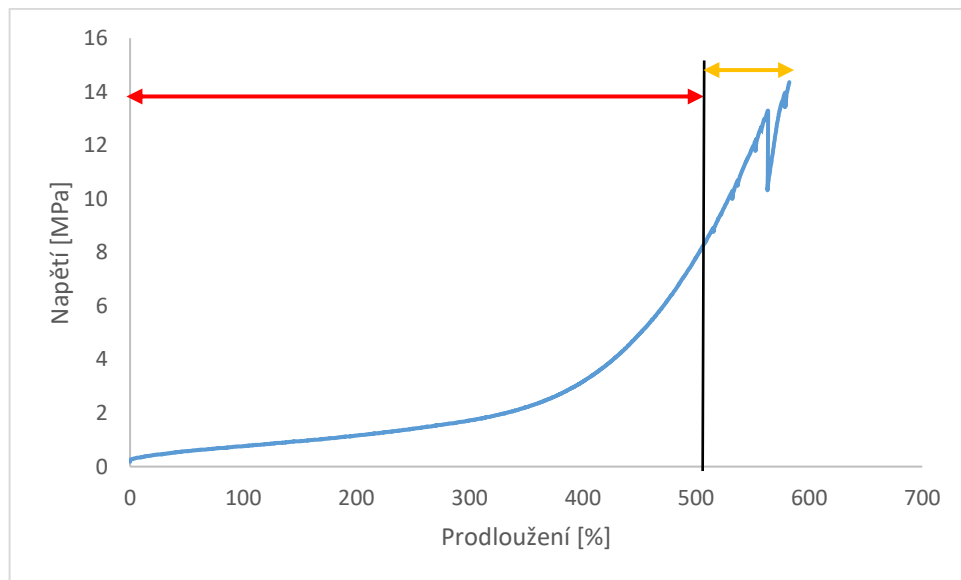
Graf 1: Příklad tahové křivky – závislost napětí na prodloužení (vzorek NR, bez úpravy)

Na grafu 1 je vidět charakteristická tahová křivka nestárnutého vzorku. S prodloužením roste napětí až do maxima, kdy vzorek selže a přetrhne se.

Na grafu 2 je možno nahlédnout tahovou křivku vzorku, který byl předeptat. Vlivem degradace, která ve vzorku proběhla je možno pozorovat tři oblasti tahové křivky.

Oblast první, jež je vyznačena červenou šipkou znázorňuje typické chování vzorku při namáhání v tahu. V druhé oblasti, kterou vyznačuje oranžová šipka dochází ke kolísání napětí v závislosti na prodloužení. Toto je způsobeno postupným trháním vzorku. V této oblasti vzorek již částečně selhává, ale jako celek stále drží pohromadě. Na konci křivky dochází k selhání vzorku.

Chování, které je znázorněno na grafu 2, bylo pozorováno u většiny vzorků, které byly vystaveny ozonu.



Graf 2: Příklad tahové křivky – závislost napětí na prodloužení (vzorek NR, předeptatý, bez vystavení ozonu)

Dále bylo porovnáno, jak se mění napětí a prodloužení při přetržení v závislosti na délce vystavení vzorku ozonu, případně předeptnutí.

8.1.1 Vzorek NR a NR+Fe

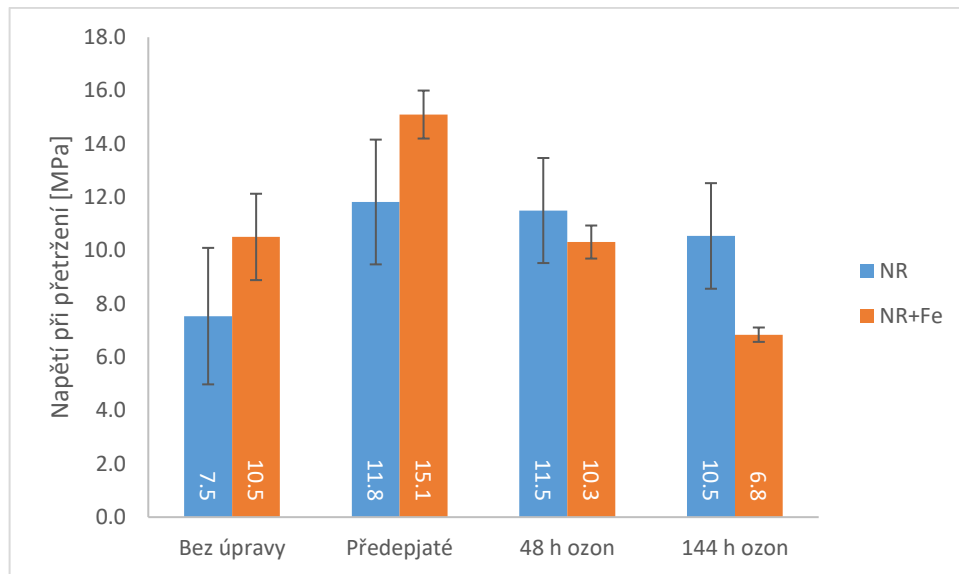
Napětí při přetržení (graf 3) bylo u směsi bez magnetických částic nejnižší u vzorku bez úpravy (7,5 MPa). Byl pozorován nárůst u vzorku, který byl předepjat na 48 h (11,8 MPa).

Tento nárůst by mohl být způsoben přeuspořádáním polymerních řetězců při napětí, což mohlo způsobit částečnou krystalizaci. Po vystavení vzorku ozonu na 48 hodin byl pozorován pokles na 11,5 MPa, který není hodnocen jako významný a pokles na 10,5 MPa v případě vystavení ozonu po dobu 144 hodin. Tento mohl být způsoben vznikem trhlin ve vzorku, které převážily vliv degradačního síťování.

Při srovnání vzorků, které nebyly vystaveny ozonu (bez úpravy a předepjatý) s magnetickými částicemi s jejich analogy bez magnetických částic bylo pozorováno, že vzorky s MR částicemi dosahují vyšších hodnot napětí při přetržení než vzorky bez magnetických částic (vzorek bez úpravy s MR částicemi 10,5 MPa, analog bez MR částic jen 7,5 MPa, vzorek předepjatý s magnetoreologickými částicemi 15,1 MPa, analog bez částic jen 11,8 MPa).

V případě vzorků s magnetoreologickými částicemi, které byly vystaveny ozonu (48 h ozon a 144 h ozon) bylo napětí při přetržení vždy nižší, než u obdobného vzorku bez magnetoreologických částic (10,3 MPa s MR částicemi a 11,5 MPa bez MR částic při vystavení na 48 hodin; 6,8 MPa s MR částicemi a 10,5 MPa bez MR částic při vystavení na 144 hodin). Toto by mohlo být způsobeno vznikem trhlin, které působí jako koncentrátoři napětí, takže je pak potřeba menší síla k přerušení vzorku.

Graf 4 srovnává hodnoty prodloužení při přetržení v závislosti na čase vystavení vzorku působení ozonu pro směsi NR bez magnetoreologických částic a s magnetoreologickými částicemi. Lze pozorovat, že s časem expozice ozonu se hodnota prodloužení při přetržení mírně snižuje.

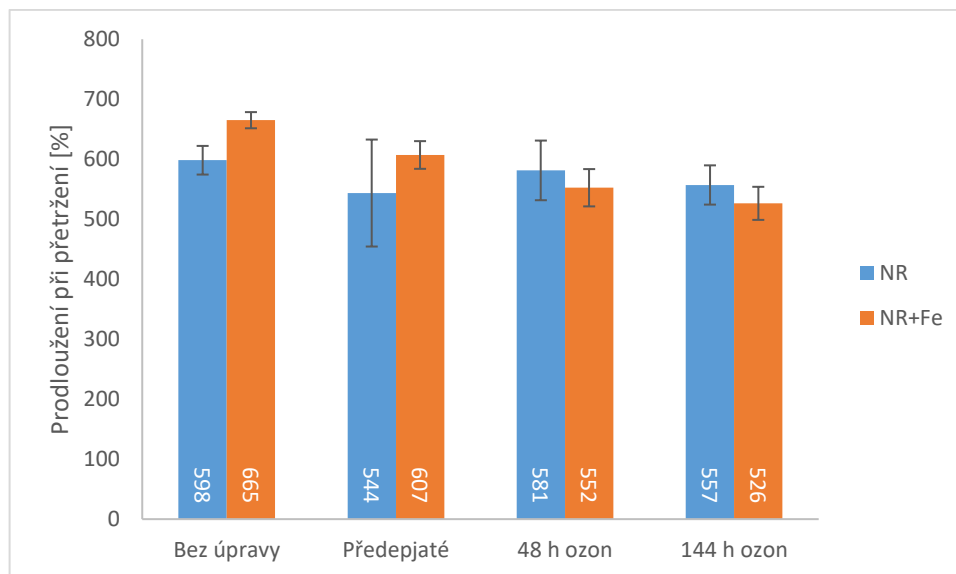


Graf 3: Napětí při přetržení v závislosti na čase vystavení vzorku ozonu. Modrá barva zobrazuje vzorek NR. Oranžová barva zobrazuje jeho analog s magnetoreologickými částicemi (vzorek NR+Fe)

Hodnota prodloužení při přetržení byla u vzorku bez úpravy bez MR částic 598 %. Po předepnutí vzorku na 48 hodin se hodnota snížila na 544 %, avšak s velkou odchylkou. Vzorek bez MR částic vystavený ozonu po dobu 48 hodin dosáhl hodnoty prodloužení při přetržení 581 % a vzorek bez MR částic exponovaný po dobu 144 hodin dosáhl prodloužení při přetržení 557 %. Je známo, že při degradaci NR dochází ke štěpení řetězců, což mohlo vést k částečnému nárůstu prodloužení při přetržení v kratším čase expozice ozonu, kdy praskliny na povrchu nebyly příliš výrazné. Při prodloužení času expozice ozonu na 144 hodin již prodloužení při přetržení kleslo.

V případě NR směsi se železnými magnetoreologickými částicemi (NR+Fe) bylo prodloužení při přetržení u vzorků, které nebyly v kontaktu s ozonem (bez úpravy a předepjaté) vyšší (665 % a 607 %) než u vzorků bez magnetoreologických částic (598 % a 544 %). To by mohlo být způsobeno malou fyzikální přilnavostí kaučuku k relativně velkým MR částicím, která by způsobila nárůst prodloužení při přetržení.

Při porovnání vzorků vystavených ozonu (48 h ozon a 144 h ozon) bylo prodloužení při přetržení vzorků s MR částicemi nižší, než u vzorku bez MR částic (552 % u vzorku s MR částicemi oproti 581 % bez MR částic při vystavení 48 hodin a 526 % u vzorku s MR částicemi oproti 557 % u vzorku bez MR částic při vystavení 144 hodin). To může být způsobeno snadnějším vznikem trhlin ve směsi s plnivem, který převáží nad vlivy fyzikální přilnavosti. Trhliny ve vzorku usnadňují jeho přetržení.

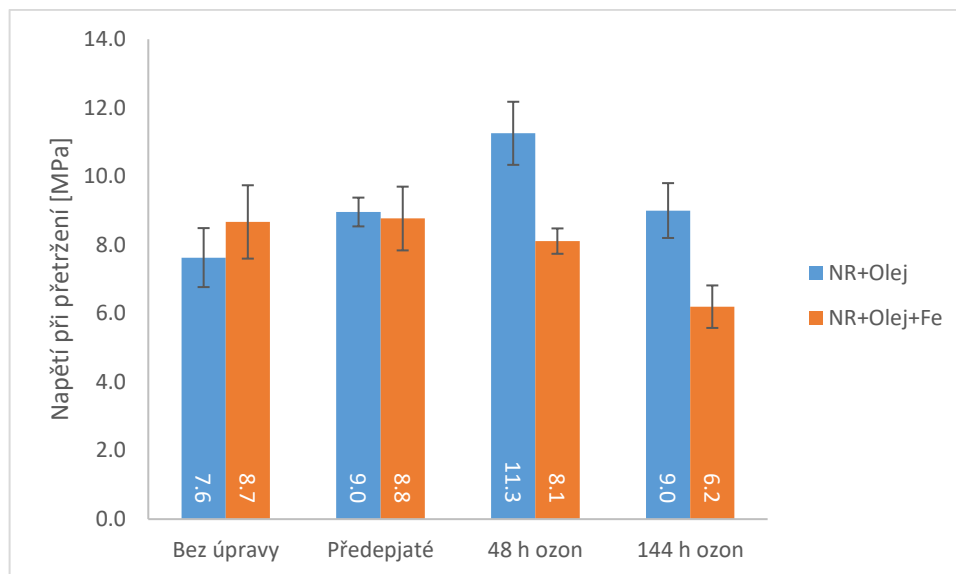


Graf 4: Prodloužení při přetržení v závislosti na čase vystavení vzorku ozonu. Modrá barva zobrazuje vzorek NR. Oranžová barva zobrazuje jeho analog s magnetoreologickými částicemi (vzorek NR+Fe)

8.1.2 Vzorek NR+Olej a NR+Olej+Fe

V případě napětí při přetržení (graf 5) u vzorku bez magnetických částic bylo nejnižší u vzorku bez úpravy (7,6 MPa), následně narůstalo (9,0 MPa u vzorku předepjatého) a nejvyšší hodnota byla naměřena u vzorku vystaveného ozonu po dobu 48 hodin (11,3 MPa). Toto by mohlo být způsobeno zvýšením krystalického podílu ve vzorku kvůli krystalizaci za napětí. U vzorku vystaveného působení ozonu 144 hodin bylo pozorováno opět nižší napětí při přetržení (9,0 MPa), což mohlo být způsobeno vznikem trhlin ve vzorku, které oslabily jeho pevnost a oslabily efekt krystalizace za napětí.

U vzorku s magnetickými částicemi byl pozorován malý nárůst napětí při přetržení u předepjatého vzorku oproti vzorku bez úpravy (8,7 MPa u vzorku bez úpravy a 8,8 MPa u předepjatého). Tento nárůst však není považován za významný vzhledem k směrodatné odchylce měření. S vystavením vzorku ozonu byl pozorován nejprve velmi malý pokles napětí při přetržení (8,1 MPa při vystavení ozonu 48 hodin) a následně významnější pokles (6,2 MPa při vystavení ozonu po dobu 144 hodin). Toto by mohlo být způsobeno vznikem trhlin, které působí jako koncentrátoři napětí, takže je pak potřeba menší síla k přerušení vzorku.



Graf 5: Napětí při přetržení v závislosti na čase vystavení vzorku ozonu. Modrá barva zobrazuje vzorek NR+Olej. Oranžová barva zobrazuje jeho analog s magnetoreologickými částicemi (vzorek NR+Olej+Fe)

V porovnání prodloužení při přetržení se vzorkem bez oleje, bylo u vzorku s olejem bez úpravy nižší v případě vzorku bez MR částic i s MR částicemi.

U vzorků předepjatých, nebo vystavených ozonu bylo prodloužení při přetržení u vzorků bez MR částic i s MR částicemi mírně vyšší, než u vzorků bez oleje (553 % bez úpravy, 599 % předepjatý, 603 % po 48 vystavení ozonu a 613 % po 144 hodinách vystavení ozonu).

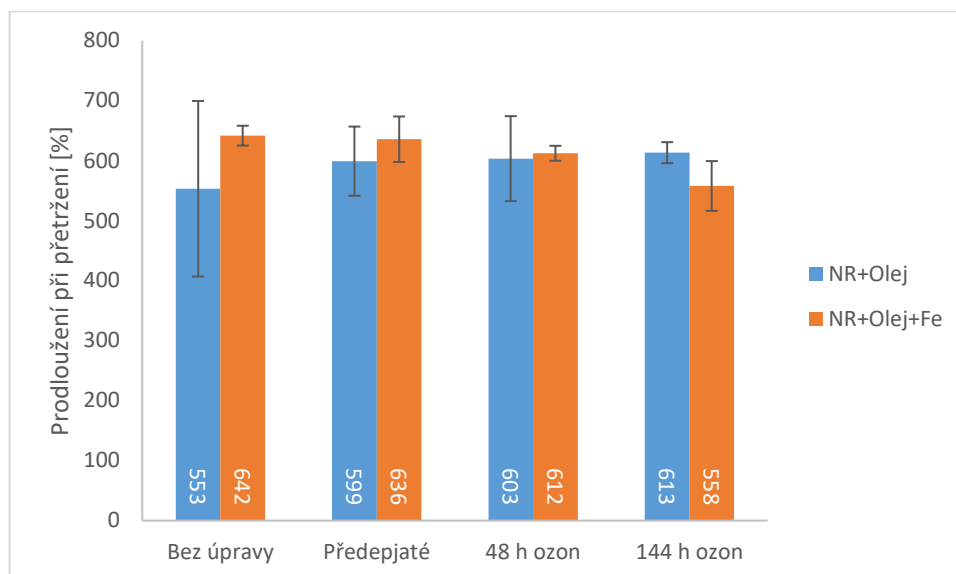
Prodloužení při přetržení u vzorku s olejem bez MR částic mělo s předepnutím výrazně a delším vystavením ozonu mírně stoupající trend v porovnání se vzorkem bez úpravy. To je možné zdůvodnit štěpením molekulových řetězců vlivem degradačních procesů při vystavení ozonu, případně předepnutí.

Vzorky s olejem a MR částicemi měly v prodloužení při přetržení opačný – klesající trend. Pokles ale byl prakticky zanedbatelný s předpětím vzorku v porovnání se vzorkem bez úpravy.

Daleko razantnější pokles prodloužení při přetržení byl u vzorků s magnetoreologickými částicemi zaznamenán s prodloužením doby vystavení ozonu (642 % bez úpravy, 636 % předepjatý, 612 % po vystavení ozonu 48 hodin, 558 % po vystavení ozonu 144 hodin).

Trend, který zaujímá prodloužení při přetržení u vzorku bez oleje a sazí a u vzorku s olejem je shodný – klesající. To může ukazovat, že vliv oleje není v případě vzorků

s magnetoreologickými částicemi dominantní, na rozdíl od obdobných vzorků bez magnetoreologických částic, kde je možné pozorovat v trendu rozdíly.



Graf 6: Prodloužení při přetržení v závislosti na čase vystavení vzorku ozonu. Modrá barva zobrazuje vzorek NR+Olej. Oranžová barva zobrazuje jeho analog s magnetoreologickými částicemi (vzorek NR+Olej+Fe)

8.1.3 Vzorek NR+Saze NR+Saze+Fe

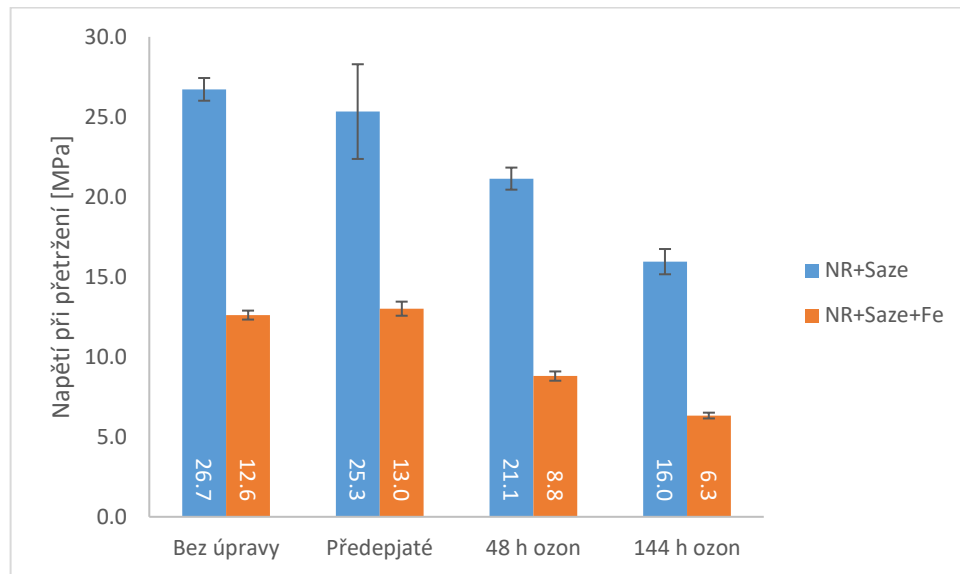
U napětí při přetržení (graf 7) vzorku se sazemi je možné pozorovat u varianty bez magnetoreologických částic nejdříve mírný pokles při vzájemném porovnání vzorků, které nebyly vystaveny ozonu (26,7 MPa vzorek bez úpravy a 25,3 MPa vzorek předepjatý) a následně výraznější pokles spojený s vystavením vzorků ozonu (21,1 MPa při vystavení 48 hodin a 16,0 MPa při vystavení ozonu po dobu 144 hodin).

U vzorku s magnetoreologickými částicemi je možné pozorovat nejprve velmi malý nárůst napětí při přetržení při srovnání vzorku bez úpravy (12,6 MPa) a předepjatého (13,0 MPa). Tento nárůst není považován za významný z hlediska směrodatných odchylek.

S vystavením ozonu je pozorován nejdříve výraznější pokles napětí při přetržení (dosažená hodnota 8,8 MPa při vystavení 48 hodin) a následně mírný pokles napětí při přetržení (dosažená hodnota 6,3 MPa při vystavení 144 hodin).

Je možné si povšimnout, že přidavek sazí měl ve srovnání s předchozími vzorky výrazný ztužující efekt (výrazný nárůst napětí při přetržení) a zároveň, že byl největší rozdíl mezi vzorky s MR částicemi a bez MR částic. Trend snižování napětí i prodloužení při přetržení

s delší dobou vystavení ozonu by mohl být spojen s vyšší citlivostí vzorku na degradaci ozonem, která by mohla být spojena s nižší mobilitou kaučukových řetězců vlivem přídavku sazí, která umožňuje snazší narušení dvojné vazby.



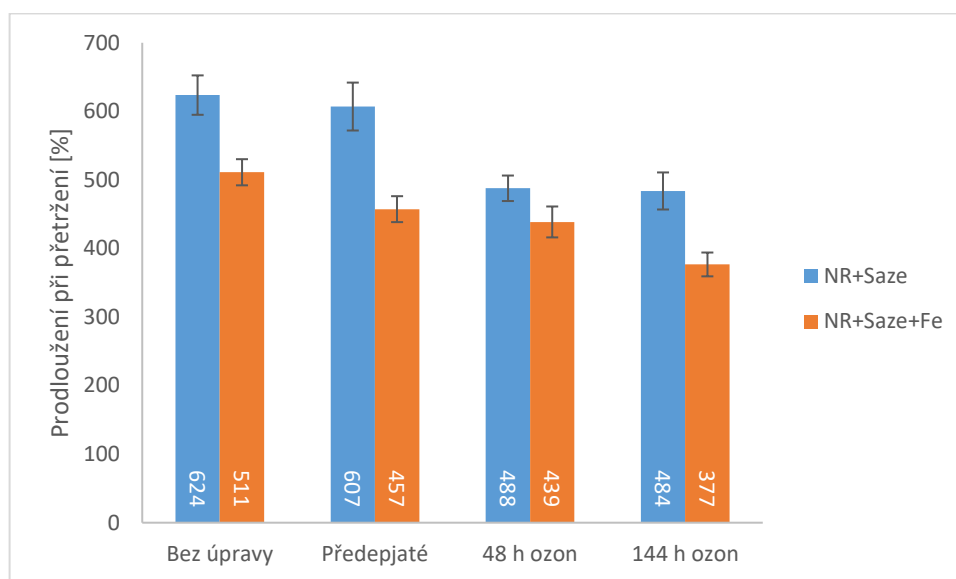
Graf 7: Napětí při přetržení v závislosti na čase vystavení vzorku ozonu. Modrá barva zobrazuje vzorek NR+Saze. Oranžová barva zobrazuje jeho analog s magnetoreologickými částicemi (vzorek NR+Saze+Fe)

V obou variantách vzorku (bez MR částic i s MR částicemi) byl pozorován pokles prodloužení při přetržení s prodloužující se dobou vystavení ozonu (graf 8).

Vzorek bez MR částic dosáhl bez úpravy hodnoty prodloužení při přetržení 624 %, po předepnutí 24 hodin 607 %, po vystavení ozonu 48 hodin bylo naměřeno prodloužení při přetržení 488 % a po vystavení ozonu 144 hodin bylo prodloužení při přetržení 484 %. Rozdíl hodnoty prodloužení při přetržení byl výrazný zejména u porovnání vzorku, který byl pouze předepjat a vzorku, který byl vystaven ozonu 48 hodin. Je možné usuzovat, že největší podíl změn ve struktuře vzorku se odehrál na začátku vystavení ozonu ozonem, protože po 48 hodinách vystavení ozonu je pokles prodloužení při přetržení velmi výrazný (více než 100%) ve srovnání se vzorkem, který byl pouze předepjat. Při srovnání obou vzorků vystavených ozonu (48 a 144 hodin) činí pokles prodloužení při přetržení pouze 4 %, takže je vzhledem ke směrodatným odchylkám měření zanedbatelný.

Vzorek s MR částicemi měl z hlediska prodloužení při přetržení v závislosti na délce vystavení ozonu také klesající trend (511 % vzorek bez úpravy, 457 % předepjatý vzorek,

439 % vystavení ozonu 48 hodin, 377 % vystavení ozonu 144 hodin). Je možné si povšimnout, že mezi vzorkem předepjatým a vystaveným ozonu 48 hodin je u vzorku s MR částicemi nejmenší rozdíl (18 %) a u vzorku bez MR částic naopak rozdíl největší (119 %) v rámci jinak shodného složení směsi. Je možné se domnívat, že tento rozdíl je způsoben vysokým plněním magnetoreologickými částicemi (60 % hmot.), které díky tomu převáží jiné efekty a tím výrazně ovlivňují mechanické vlastnosti.



Graf 8: Prodloužení při přetržení v závislosti na čase vystavení vzorku ozonu. Modrá barva zobrazuje vzorek NR+Saze. Oranžová barva zobrazuje jeho analog s magnetoreologickými částicemi (vzorek NR+Saze+Fe)

8.1.4 Vzorek NR+Olej+Saze a NR+Olej+Saze+Fe

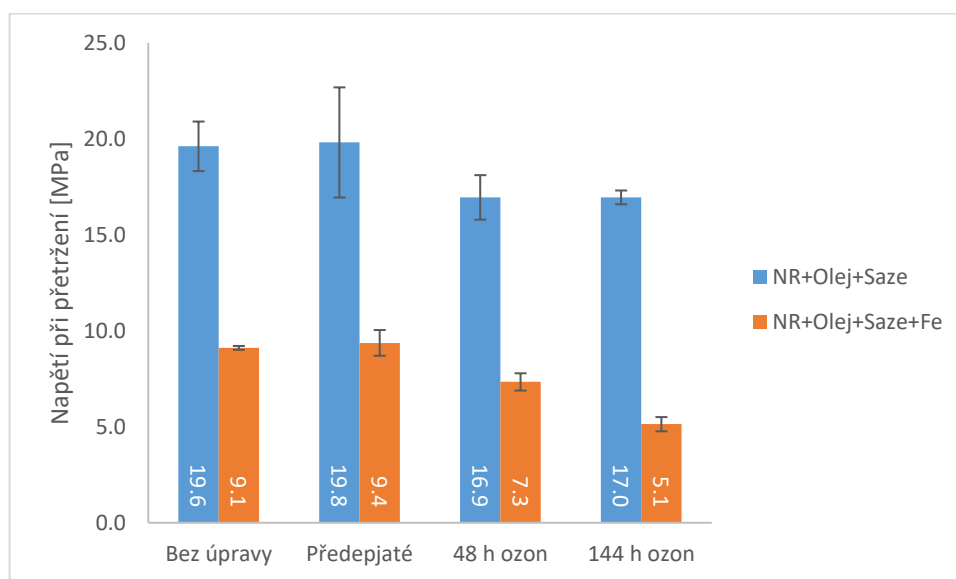
U závislosti napětí při přetržení (graf 9) na době vystavení ozonu je možné pozorovat, že vzorky bez magnetických částic vykazují velmi podobnou hodnotu, pokud nebyly vystaveny ozonu, nehledě na to, jestli byly předepjaty (19,6 MPa – vzorek bez úprav a 19,8 MPa – vzorek předepjatý).

Další dvojici velmi blízkých hodnot nalezneme u vzorků, které byly vystaveny ozonu, ale prakticky bez ohledu na délku vystavení ozonu (16,9 MPa při vystavení 48 h a 17,0 MPa při vystavení 144 h). Vzhledem ke směrodatným odchylkám měření nejsou považovány změny v řádu desetin megapascalu za významné. Lze tedy usuzovat, že největší vliv na mechanické vlastnosti má prvních 0-48 hodin vystavení ozonu. Předepnutí vzorku, nebo prodloužení

vystavení ozonu mělo v tomto případě zanedbatelný vliv na napětí při přetržení. Toto chování bylo částečně pozorováno také u vzorku NR+Saze a NR+Saze+Fe.

V případě napětí při přetržení u vzorků s MR částicemi bylo pozorováno zanedbatelné zvýšení při porovnání vzorku bez úpravy a předepjatého vzorku (z 9,1 MPa se hodnota po předepnutí zvýšila na 9,4 MPa). Po vystavení ozonu na 48 hodin byl pozorován pokles nejdříve na 7,3 MPa, následně pokles na 5,1 MPa při vystavení ozonu 144 hodin.

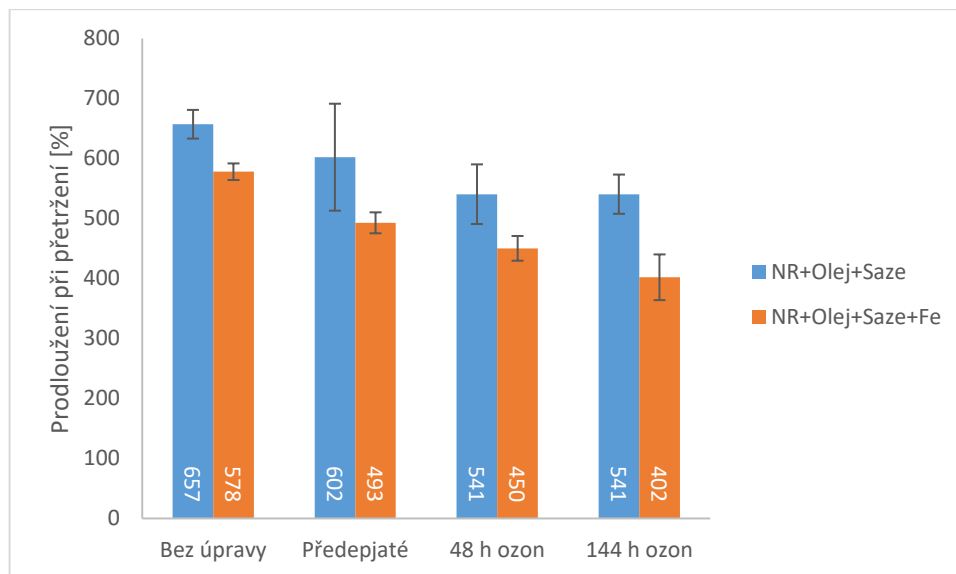
Lze dojít k závěru, že pravděpodobně největší změny ve vzorku z hlediska napětí při přetržení proběhly s počátkem vystavení ozonu. Předepnutí vzorku bez působení ozonu nemá na napětí při přetržení významný vliv. Podobné chování bylo pozorováno u vzorku NR+Saze. Tento trend by mohl být spojen s vyšší citlivostí vzorku na degradaci ozonem, která by mohla být spojena s nižší mobilitou kaučukových řetězců vlivem přídavku sazí, protože snížená mobilita kaučukových řetězců umožňuje snazší narušení dvojně vazby.



Graf 9: Napětí při přetržení v závislosti na čase vystavení vzorku ozonu. Modrá barva zobrazuje vzorek NR+Olej+Saze. Oranžová barva zobrazuje jeho analog s magnetoreologickými částicemi (vzorek NR+Olej+Saze+Fe)

Na grafu 10 je možné nahlédnout graf prodloužení v závislosti na vystavení vzorku ozonu. Je možné pozorovat, že u vzorku bez MR částic dochází k poměrně razantnímu poklesu při porovnání vzorku bez úpravy, předepjatého a vystaveného ozonu 48 hodin (657 %, 602 % a 541 %), načež se hodnota ustálí a při vystavení ozonu 144 hodin zůstává stále 541 %. Toto chování je podobné chování vzorku NR+Saze.

U vzorku s magnetoreologickými částicemi dochází při srovnání všech měření k poklesu z nejvyšší hodnoty 578 % příslušící vzorku bez úpravy, přes 493 % pro předepjatý vzorek, 450 % u vzorku vystaveného ozonu 48 hodin a 402 % pro vzorek vystavený ozonu 144 hodin. Příčina takového chování je předpokládána, stejně jako u jiných vzorků obsahujících saze, ve snížení mobility kaučukových řetězců vlivem přídavku sazí, což umožní snazší narušení dvojné vazby ozonem.



Graf 10: Prodloužení při přetržení v závislosti na čase vystavení vzorku ozonu. Modrá barva zobrazuje vzorek NR+Olej+Saze. Oranžová barva zobrazuje jeho analog s magnetoreologickými částicemi (vzorek NR+Olej+Saze+Fe)

8.1.5 Tabulka všech hodnot

V tabulce 10 jsou vypsána všechna napětí a prodloužení při přetržení vzorků. Dále jsou v tabulce 10 uvedeny moduly M100 a M300. Modul M100 vyjadřuje hodnotu napětí při prodloužení vzorku 100 %, modul M300 vyjadřuje hodnotu napětí při prodloužení 300 %.

Je možné pozorovat, že nejvyšší moduly byly naměřeny u vzorku NR+Saze a NR+Saze+Fe. Toto potvrzuje ztužující účinek přídavku sazí. Nejnižší moduly byly naměřeny u vzorku NR+Olej, případně NR+Olej+Saze. To je způsobeno přídavkem oleje, který působí jako plastifikátor, takže oddálí polymerní řetězce.

Tabulka 10: Napětí a prodloužení při přetržení, moduly M100 a M300

Vzorek	Úprava	Napětí při přetržení [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]	M100 [MPa]	M300 [MPa]
NR	Bez úpravy	7,5	598	0,67	1,42
	Předepjatý	11,8	544	0,71	1,98
	48 h ozon	11,5	581	0,66	1,45
	144 h ozon	10,5	557	0,60	1,39
NR+Fe	Bez úpravy	10,5	665	0,89	1,48
	Předepjatý	15,1	607	1,03	2,03
	48 h ozon	10,3	552	0,90	1,90
	144 h ozon	6,8	526	0,73	1,56
NR+Olej	Bez úpravy	7,6	553	0,52	1,09
	Předepjatý	9,0	599	1,06	1,70
	48 h ozon	11,3	603	0,67	1,38
	144 h ozon	9,0	613	0,49	1,03
NR+Olej+Fe	Bez úpravy	8,7	642	0,73	1,26
	Předepjatý	8,8	636	0,74	1,29
	48 h ozon	8,1	612	0,71	1,27
	144 h ozon	6,2	558	0,80	1,39
NR+Saze	Bez úpravy	26,7	642	1,28	5,96
	Předepjatý	25,3	607	1,35	5,82
	48 h ozon	21,1	488	1,71	8,27
	144 h ozon	16,0	484	1,19	5,96
NR+Saze+Fe	Bez úpravy	12,6	511	1,56	4,83
	Předepjatý	13,0	457	1,70	6,19
	48 h ozon	8,8	439	1,42	4,54
	144 h ozon	6,3	377	1,28	4,37
NR+Olej+Saze	Bez úpravy	19,6	657	0,81	3,19
	Předepjatý	19,8	602	0,96	3,98
	48 h ozon	16,9	541	1,08	4,57
	144 h ozon	17,0	541	0,85	3,65
NR+Olej+Saze+Fe	Bez úpravy	9,1	578	1,10	2,66
	Předepjatý	9,4	493	1,41	3,81
	48 h ozon	7,3	450	1,22	3,52
	144 h ozon	5,1	402	1,01	3,15

8.2 Tvrдост

Zkouška tvrdosti byla provedena dle normy ČSN ISO 48-4, metoda A. Tvrдост byla měřena laboratorním tvrdoměrem (Bareiss, BS 61 II) při laboratorní teplotě. Tvrдост byla měřena na vyseknutých zkušebních tělesech pro tahovou zkoušku před zahájením tahové zkoušky, která byla skládána vždy 3 na sebe. V tomto případě nebylo možno zachovat požadavek na průměr vzorku z důvodu nedostatku materiálu.

U vzorků bez úpravy a u předepnutých vzorků bylo měření provedeno vždy 3x na různých místech vzorku s odečtem hodnoty po 3 sekundách od kontaktu zkušebního hrotu se vzorkem. Z naměřených hodnot byl vypočítán aritmetický průměr. Směrodatná odchylka byla v tomto případě stanovena na dvojnásobek normou požadované přesnosti pružiny tvrdoměru – 1 Shore. U vzorků vystavených působení ozonu bylo měření provedeno vždy 5x s odečtem hodnoty po 3 sekundách od kontaktu zkušebního hrotu se vzorkem. Data byla zpracována v počítačovém programu MS Excel a v tomto programu vypočítána i směrodatná odchylka měření.

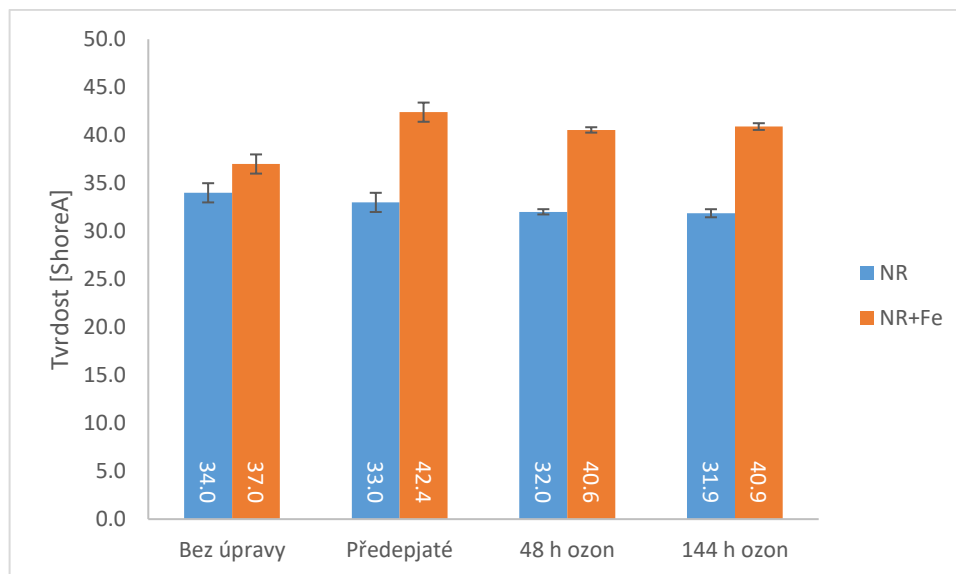
Naměřená data jsou na grafech 11-14.

Na grafu 11 je možné nahlédnout tvrdost v závislosti na vystavení vzorku bez sazí a oleje ozonu. V případě vzorku bez magnetoreologických částic byl pozorován mírný pokles tvrdosti při porovnání vzorků bez úpravy (tvrдост 34 ShA), vzorků předepjatých (tvrдост 33 ShA) a vzorků vystavených ozonu (32 ShA při vystavení 48 hodin a 31,9 při vystavení 144 hodin).

Při porovnání vzorků bez magnetoreologických částic se vzorky s magnetoreologickými částicemi je pozorována vyšší hodnota tvrdosti u vzorků, které magnetoreologické částice obsahují.

Při porovnání vzorků obsahujících magnetoreologické částice je pozorován mírný nárůst tvrdosti po předepnutí vzorku (vzorek bez úpravy – tvrдост 37 ShA, předepjatý vzorek – tvrдост 42,4 ShA), který by mohl být způsoben přeuspořádáním MR částic ve vzorku za napětí.

Po vystavení vzorku působení ozonu je pozorován mírný pokles tvrdosti (40,6 ShA při expozici 48 hodin, 40,9 ShA při expozici 144 hodin). Tento pokles by mohl být způsoben ozonovou degradací.



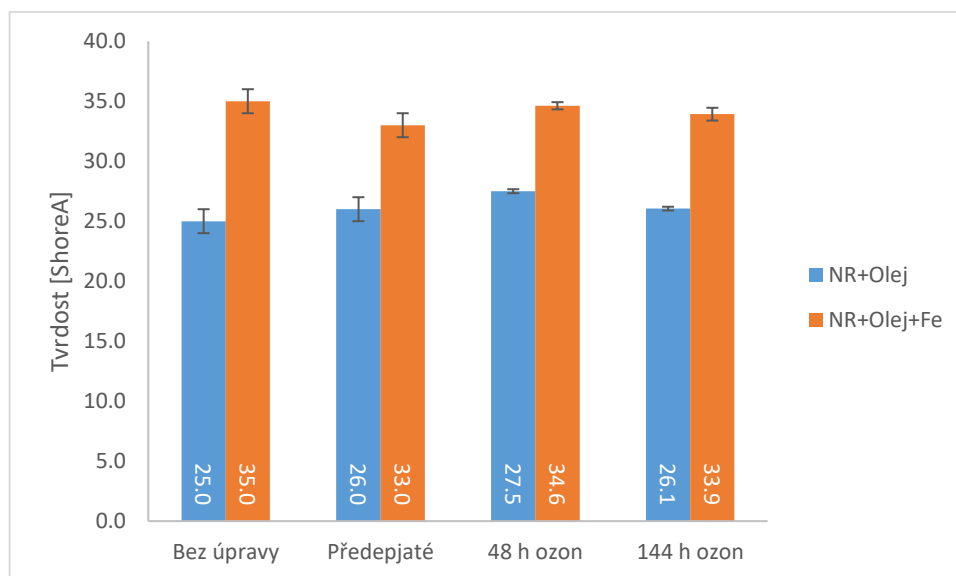
Graf 11: Tvrdost vzorku NR (modrá barva) a NR+Fe (oranžová barva) v závislosti na vystavení ozonu

Na grafu 12 je možno nahlédnout graf závislosti tvrdosti vzorku s olejem na vystavení vzorku ozonu. Tvrdost vzorku bez magnetoreologických částic vykazovala nejprve mírný nárůst (25,0 ShA – vzorek bez úpravy, 26,0 ShA – vzorek předepjatý a 27,5 ShA – vzorek vystavený ozonu 48 hodin) a následně mírný pokles (26,1 ShA – vzorek vystavený ozonu 144 hodin). Vzhledem k velikosti rozdílu tyto ale tyto změny nejsou považovány za statisticky významné.

Vzorek s magnetoreologickými částicemi dosahoval ve všech případech vyšší tvrdosti (35,0 ShA – bez úpravy, 33,0 ShA – předepjatý, 34,6 ShA – vystavený ozonu 48 hodin, 33,9 ShA – vystavený ozonu 144 hodin).

V porovnání se směsí NR a NR+Fe je pozorován u vzorků bez úpravy větší rozdíl v tvrdosti vlivem přídavku MR částic (rozdíl 10 ShA u vzorků s olejem, 3 ShA u vzorků bez oleje), což by mohl způsobovat vliv oleje coby plastifikátoru – změkčovače, proti kterému působí vliv magnetoreologických částic coby plniva, které zmenšuje plastifikační efekt.

S vystavením ozonu se tento jev ztrácí. Vzorky vystavené ozonu po dobu 144 hodin dosáhly při porovnání směsi bez MR částic a s MR rozdílu tvrdosti 9 shA v případě směsi bez oleje a rozdílu 7,8 shA v případě přídavku oleje.

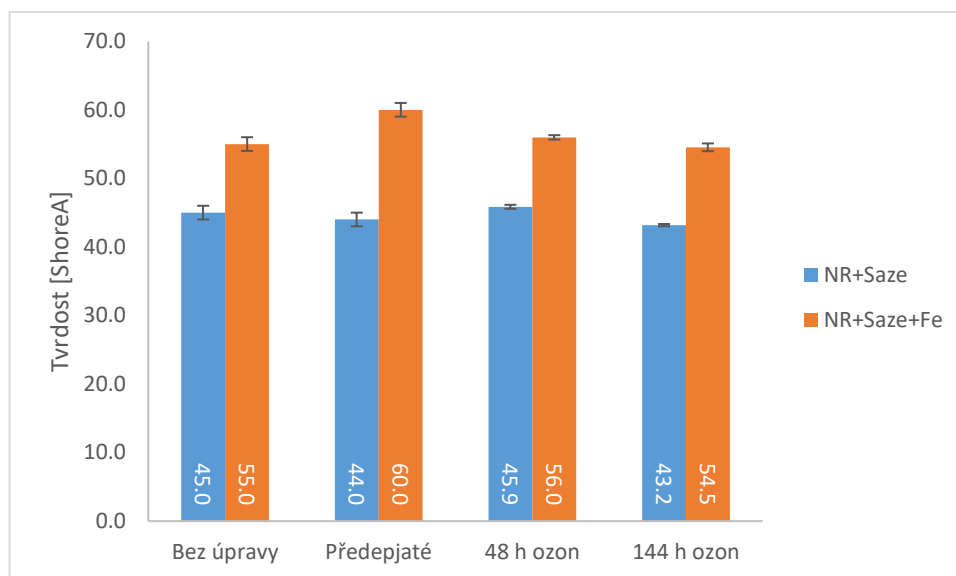


Graf 12: Tvrdost vzorku NR+Olej (modrá barva) a NR+Olej+Fe (oranžová barva) v závislosti na vystavení ozonu

Na grafu 13 je možné nahlédnout tvrdost vzorků se sazemi v závislosti na vystavení ozonu. Bylo pozorováno, že tvrdost vzorků vzrostla oproti vzorkům ze směsí NR a NR+Fe, a NR+Olej, případně NR+Olej+Fe.

U vzorku bez magnetoreologických částic byl pozorován mírný klesající trend v závislosti na předepnutí a době vystavení ozonu (tvrdost vzorku bez úpravy byla 45 ShA, předepnutého 44 ShA). Po vystavení vzorku ozonu na 48 hodin tvrdost vzrostla (45,9 ShA) ve srovnání se vzorkem, který byl pouze předepjat. Při vystavení vzorku ozonu na 144 hodin byl pozorován pokles tvrdosti na hodnotu 43,2 ShA který může být způsoben degradačními procesy a vznikem trhlin ve vzorku.

V případě vzorku s magnetoreologickými částicemi byl pozorován nárůst hodnoty tvrdosti u předepnutého vzorku v porovnání se vzorkem bez úpravy (vzorek bez úpravy– tvrdost 55 ShA, předepjatý 60 ShA). To mohlo být způsobeno přeuspořádáním částic MR plniva za napětí. Při vystavení ozonu byl pozorován pokles tvrdosti v porovnání se vzorkem pouze předepjatým (56,0 ShA při expozici 48 hodin, 54,5 ShA při expozici 144 hodin). Toto může být způsobeno převažujícím vlivem vznikajících trhlin ve vzorku, které naruší jeho strukturu a omezí vliv orientace za napětí.

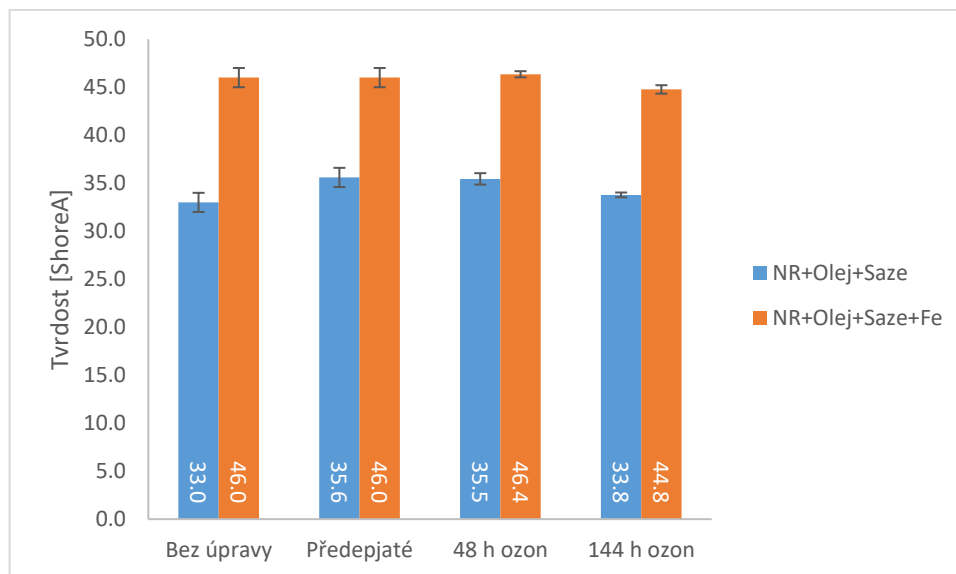


Graf 13: Tvrdost vzorku NR+Saze (modrá barva) a NR+Saze+Fe (oranžová barva) v závislosti na vystavení ozonu

Na grafu 14 je možno nahlédnout tvrdost vzorků se sazemi, olejem a případně magnetoreologickými částicemi v závislosti na vystavení ozonu. Tvrdost vzorků bez magnetoreologických částic byla mírně zvýšená (33,0 ShA bez úpravy, 35,6 ShA po předepnutí, 35,5 ShA po vystavení ozonu 48 hodin a 33,8 ShA po vystavení ozonu 144 hodin) v porovnání se vzorky bez plniv a změkčovadla.

Je pozorován nárůst tvrdosti v případě porovnání předepnutého vzorku se vzorkem bez úpravy, což může být způsobeno orientací makromolekulárních řetězců a krystalizací za napětí a pokles tvrdosti se vzrůstající dobou vystavení ozonu, což může být způsobeno převažujícím vlivem degradace a vzniku trhlin ve vzorku.

U vzorků s magnetoreologickými částicemi je pozorován nárůst tvrdosti ve srovnání ze směsi NR+Fe (tvrdost 46,0 ShA u vzorku bez úpravy a předepjatého, 46,4 ShA u vzorku vystaveného ozonu 48 hodin a 44,8 ShA u vzorku vystaveného ozonu 144 hodin). Pokles tvrdosti při vystavení vzorku ozonu 144 hodin v porovnání se vzorky bez úpravy, předepjatým i vystaveným ozonu 48 hodin může být způsoben vznikem trhlin ve vzorku.

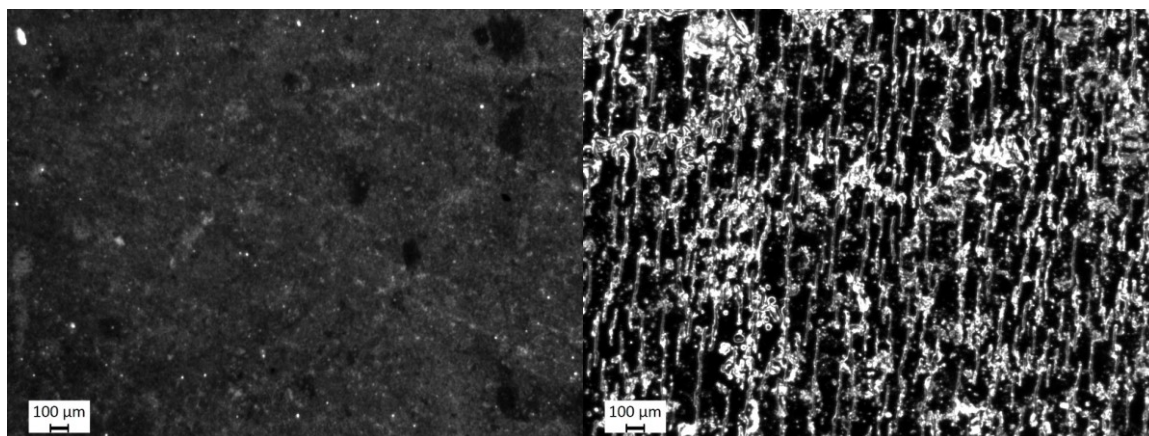


Graf 14: Tvrdost vzorku NR+Olej+Saze (modrá barva) a NR+Olej+Saze+Fe (oranžová barva) v závislosti na vystavení ozonu

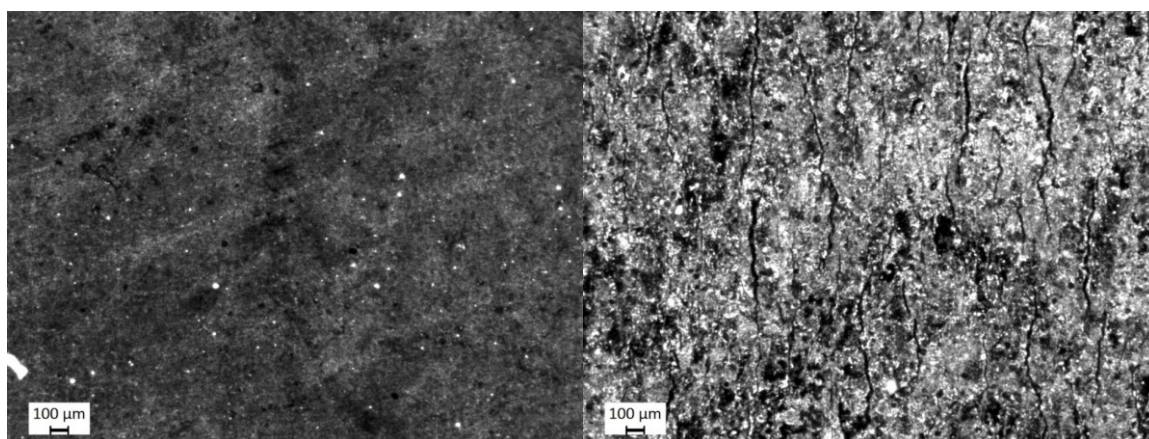
8.3 Optická mikroskopie

Vzorky předepjaté a vzorky vystavených ozonu koncentrace 50 pphm po dobu 144 hodin byly zkoumány optickým mikroskopem Leica DVM 2500, který je vybaven digitální kamerou. Byla zkoumána zejména velikost trhlin a četnost trhlin na jednotku plochy.

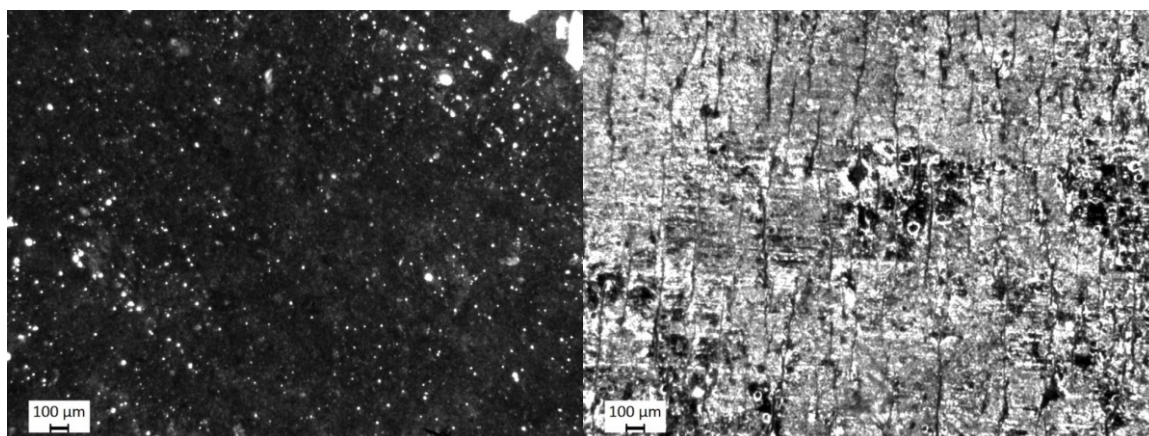
Vzhledem k tvorbě lepivé vrstvy degradačních produktů na povrchu vzorků vystavených ozonu bylo nutné vzorky před zkoumáním mechanicky kondicionovat. Kondicionace probíhala mechanickým namáháním vzorků vždy těsně před zkoumáním mikroskopem po dobu asi 10 vteřin, aby došlo k porušení povrchové vrstvy a otevření trhlin.



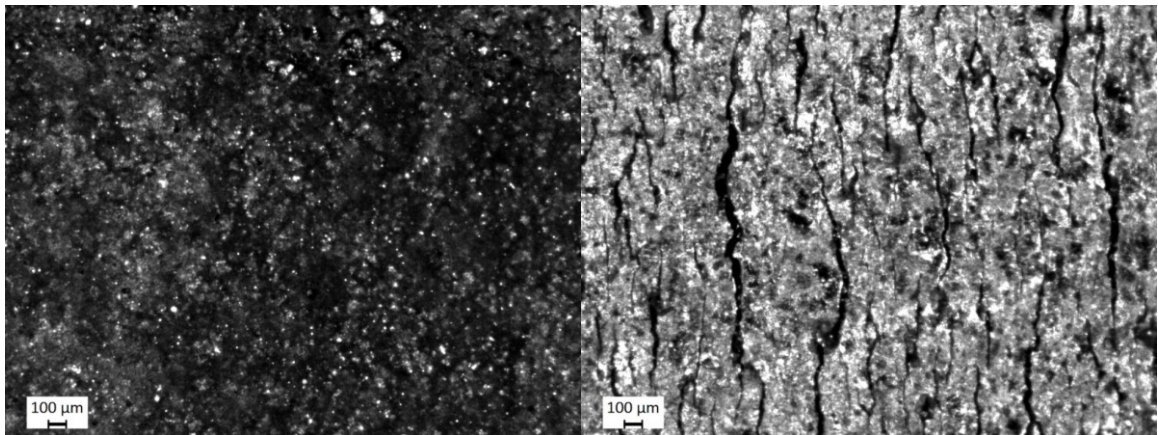
Obrázek 16: Vzorek NR před expozicí ozonu (vlevo) a po expozici 50 pphm, po dobu 144 hodin (vpravo). Zvětšení: 200x



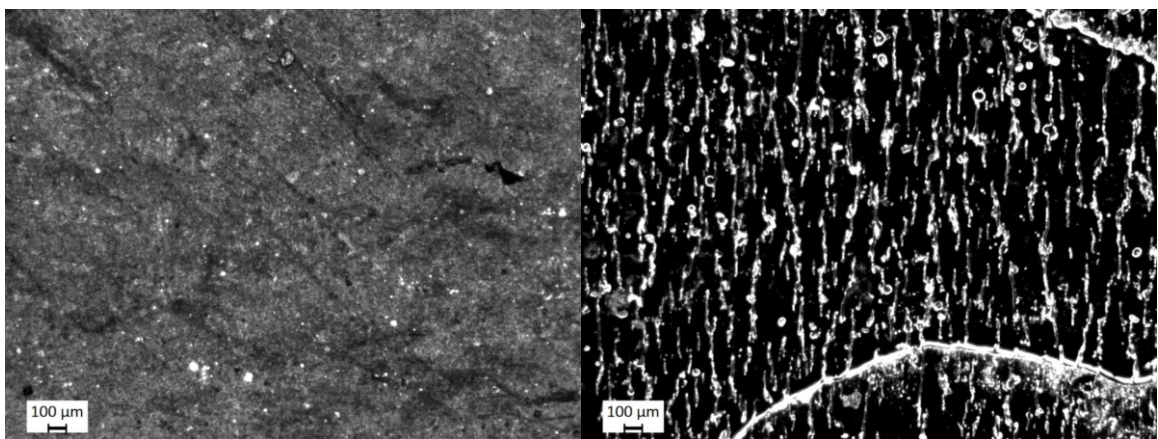
Obrázek 17: Vzorek NR+Fe před expozicí ozonu (vlevo) a po expozici 50 pphm, po dobu 144 hodin (vpravo). Zvětšení: 200x



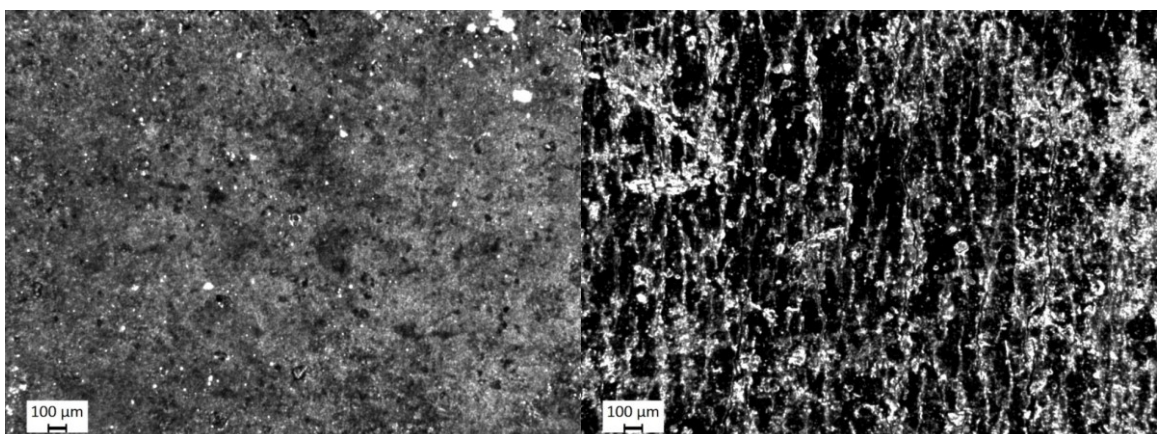
Obrázek 18: Vzorek NR+Olej před expozicí ozonu (vlevo) a po expozici 50 pphm, po dobu 144 hodin (vpravo). Zvětšení: 200x



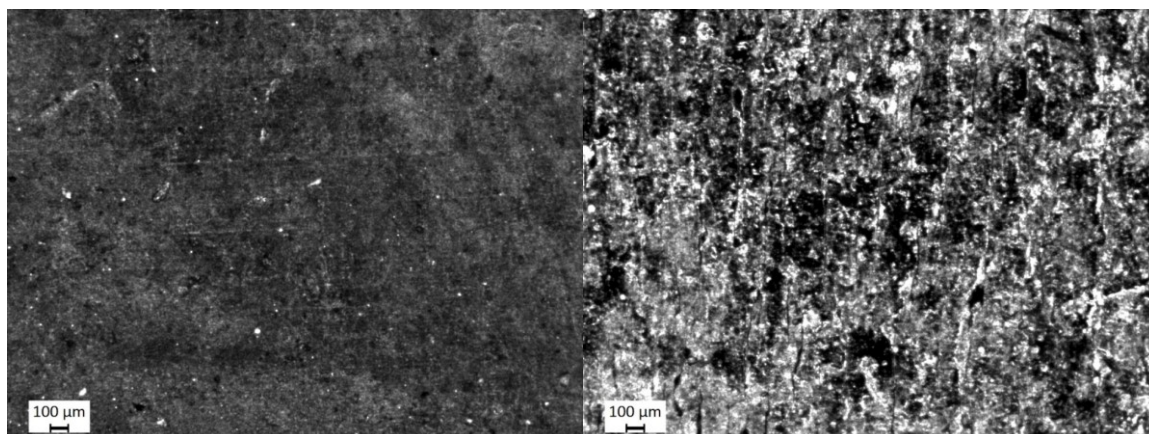
Obrázek 19: Vzorek NR+Olej+Fe před expozicí ozonu (vlevo) a po expozici 50 pphm, po dobu 144 hodin (vpravo). Zvětšení: 200x



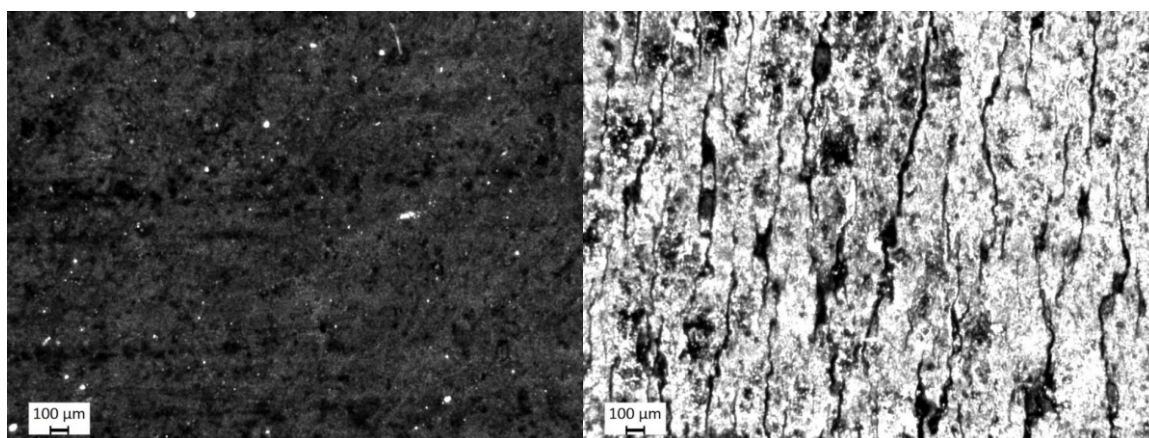
Obrázek 20: Vzorek NR+Saze před expozicí ozonu (vlevo) a po expozici 50 pphm, po dobu 144 hodin (vpravo). Zvětšení: 200x



Obrázek 21: Vzorek NR+Saze+Fe před expozicí ozonu (vlevo) a po expozici 50 pphm, po dobu 144 hodin (vpravo). Zvětšení: 200x



Obrázek 22: Vzorek NR+Olej+Saze před expozicí ozonu (vlevo) a po expozici 50 pphm, po dobu 144 hodin (vpravo). Zvětšení: 200x



Obrázek 23: Vzorek NR+Olej+Saze+Fe před expozicí ozonu (vlevo) a po expozici 50 pphm, po dobu 144 hodin (vpravo). Zvětšení: 200x

Tabulka 11: Výsledky měření velikosti a četnosti trhlin

Vzorek	Ø počet trhlin [mm ⁻²]	Ø délka trhliny [μm]	Ø šířka trhliny [μm]
NR	19.7	557.5	24.3
NR+Fe	7.0	596.6	32.1
NR+Olej	10.0	705.6	27.3
NR+Olej+Fe	6.0	802.4	50.4
NR+Saze	14.0	564.3	24.1
NR+Saze+Fe	12.7	882.0	30.1
NR+Olej+Saze	8.3	381.8	28.7
NR+Olej+Saze+Fe	6.3	1005.7	52.8

Na obrázcích 11–18 je možné vidět snímky před a po vystavení ozonu po dobu 144 hodin z optického mikroskopu. V tabulce 11 jsou shrnuty výsledky obrazové analýzy snímků z mikroskopu. Obrazová analýza nebyla automatizována, probíhala pouze v programu Adobe Acrobat Reader pomocí měřicího nástroje. V případě zjišťování průměrné délky a šířky trhliny bylo provedeno u každého vzorku vždy několik měření náhodně vybraných trhlín z různých oblastí vzorku a tato měření byla aritmeticky průměrována a zaokrouhlena. Pro výpočet počtu trhlín na mm^2 byly vybrány na každém vzorku tři oblasti tvaru čtverce o hraně 1 mm, ve kterých byly spočítány všechny trhliny neohledně na jejich délku a šířku. Následně byl spočítán a zaokrouhlen aritmetický průměr počtu trhlín v oblasti, který je uveden v tabulce.

Nejdelší a zároveň nejširší trhliny byly pozorovány u vzorku NR+Olej+Saze+Fe. Jejich počet na jednotku plochy byl ale druhý nejmenší. Nejmenší počet trhlín byl pozorován u vzorku NR+Olej+Fe, kde byla ale velikost trhlín celkově až druhá největší. Je možné si povšimnout, že na vzorcích obsahujících olej a zároveň magnetické částice byly pozorovány největší a druhé největší trhliny, což může ukazovat na sníženou odolnost směsi obsahujících kombinaci magnetoreologických částic a změkčovadla vůči trhlinám.

Nejkratší trhliny byly pozorovány u vzorku NR+Olej+Saze, což může být zapříčiněno ztužující funkcí sazí a absencí dalšího plniva, které by tuto funkci oslabovalo. Relativně malý počet trhlín na plošnou jednotku zároveň ukazuje na zvýšenou odolnost tohoto vzorku proti vzniku trhlín. Pokles hodnot tahové zkoušky, který je u tohoto vzorku výrazný může být způsoben jinou formou degradace – například štěpením polymerních řetězců, které není na rozdíl od trhlín opticky pozorovatelné.

Je pozoruhodné, že pouhý přídavek magnetoreologických částic do směsi způsobil posun vzorku z pozice s nejmenšími trhlinami na pozici s trhlinami největšími. Důvodem tohoto posunu by mohlo být velký podíl magnetoreologických částic ve směsi kde byly obsaženy.

Nejčtenější výskyt trhlín na jednotku plochy byl zaznamenán u vzorku obsahujícího pouze kaučuk (NR) – bez plniv, změkčovadel a magnetoreologických částic. Toto může být způsobeno vyšším podílem kaučuku, u kterého je vznik trhlín vlivem degradačních procesů obecně očekáván.

V porovnání s tahovou zkouškou a výsledky ostatních vzorků byl u vzorků bez magnetoreologických částic pozorován vyšší počet trhlín na jednotku plochy, ale menší

plošný rozměr trhlin. U vzorků NR a NR+Olej byl důsledkem pobytu v ozonové komoře pozorován malý pokles, případně dokonce malý nárůst napětí a prodloužení při přetržení.

U vzorku NR+Saze byl pozorován větší pokles napětí a prodloužení při přetržení, což by naznačovalo jeho vyšší náchylnost k ozonové degradaci, která by mohl být způsobena snížením mobility polymerních řetězců přísádkem sazí. U vzorku NR+Olej+Saze byl pozorován malý pokles napětí i prodloužení při přetržení. Zmírnění poklesu napětí a prodloužení při přetržení oproti vzorku NR+Saze by mohl být způsoben migrací oleje k povrchu vzorku a vytvořením ochranné vrstvy, která zpomalovala ozonovou degradaci.

U vzorků s MR částicemi pozorován obecně menší počet trhlin na jednotku plochy, ale větší průměrná velikost trhlin. U vzorků NR+Fe a NR+Olej+Fe došlo vlivem těchto trhlin k malému poklesu napětí a prodloužení při přetržení. U vzorků NR+Saze+Fe a NR+Olej+Saze+Fe došlo se vznikem trhlin k razantnějšímu poklesu napětí a prodloužení při přetržení, což je v souladu s výsledky, které byly naměřeny u směsi bez MR částic. Pravděpodobnou příčinou poklesu je omezená mobilita makromolekulárních řetězců kaučuku způsobená přísádkem sazí. Nejvýraznější pokles byl ale pozorován u vzorku NR+Olej+Saze+Fe.

Shrnutí výsledků porovnání tahových zkoušek a optické mikroskopie je uvedeno v tabulce 12. Veličiny uvedené v tabulce byly počítány dle rovnic 18-20.

Tabulka 12: Porovnání velikosti trhlin a údajů z tahových zkoušek

Vzorek:	Počet trhlin na plochu [mm ⁻²]	Plošná velikost trhlin [μm ²]	Rozdíl napětí při přetržení [MPa]	Rozdíl prodloužení při přetržení [%]
NR	19.7	13556.1	3.0	-41
NR+Fe	7.0	19120.5	-3.7	-139
NR+Olej	10.0	19242.1	1	60
NR+Olej+Fe	6.0	40443.0	-2.5	-84
NR+Saze	14.0	13607.7	-10.8	-140
NR+Saze+Fe	12.7	26509.9	-6.3	-134
NR+Olej+Saze	8.3	10955.7	-2.7	-117
NR+Olej+Saze+Fe	6.3	53071.8	-4.0	-176

Výpočet plošné velikosti trhlin:

$$S = a \cdot b \quad (18)$$

Kde:

S...plocha trhliny [μm²]

a...délka trhliny uvedená v tabulce 11 [μm]

b...šířka trhliny uvedená v tabulce 11 [μm]

Výpočet rozdílu napětí při přetržení:

$$R = \sigma_{144} \cdot \sigma_{\text{Bezúpravy}} \quad (19)$$

Kde:

R...rozdíl napětí při přetržení [MPa]

σ_{144} ...napětí při přetržení příslušného vzorku po 144 h vystavení ozonu uvedené v tabulce 11 [MPa]

$\sigma_{\text{bezúpravy}}$...napětí při přetržení příslušného vzorku bez úpravy uvedené v tabulce 11 [MPa]

Výpočet rozdílu prodloužení při přetržení:

$$P = \varepsilon_{144} \cdot \varepsilon_{\text{Bezúpravy}} \quad (20)$$

Kde:

P...rozdíl prodloužení při přetržení [%]

ε_{144} ...prodloužení při přetržení příslušného vzorku po 144 h vystavení ozonu uvedené v tabulce 11 [%]

$\varepsilon_{\text{bezúpravy}}$...prodloužení při přetržení příslušného vzorku bez úpravy uvedené v tabulce 11 [%]

8.4 Reologické vlastnosti

Měření reologických vlastností probíhalo na rotačním viskosimetru Anton-Paar MCR 502. Užitá geometrie byla deska-deska. Spodní desku tvořila magnetoreologická základna, vrchní desku rotor PP20/MRD/TI/S s průměrem 20 mm. K viskosimetru byl připojen modulární generátor PS-MRD, který sloužil k napájení cívky v magnetoreologické základně. Po vložení byl vzorek zakryt kovovým víkem složeným ze dvou dílů a temperovaným krytem. Pod dvoudílné víko byl vždy vložen kovový distanční kroužek. Měření probíhala v oscilačním režimu, při teplotě 25 °C a vzorek byl paralelními deskami stisknut tak, aby normálová síla otáčivého pohybu desky činila 1 N.

Naměřená data byla přepočítána a korigována v ovládacím software viskosimetru. Vyhodnocení dat proběhlo v počítačovém programu MS Excel.

Byly provedeny dva typy měření:

Dynamic strain sweep – DSS (česky: zkouška s proměnlivou výchylkou) – měření reologických vlastností při konstantní frekvenci (kmitočtu) kmitání pohyblivé desky (10 rad/s), ale zvyšující se výchylce kmitání (od 0,001 % do 10 %). Tato zkouška sloužila pro zjištění největší výchylky, kdy se vzorek chová ještě lineárně viskoelasticky.

Dynamic frequency sweep – DFS (česky: zkouška s proměnlivou frekvencí) – měření reologických vlastností při konstantní výchylce, ale proměnlivé frekvenci (kmitočtu) (od 0,1 rad/s do 100 rad/s). Hodnota výchylky by měla být co nejvyšší, ale musí být v oblasti lineární viskoelastivity vzorku. Tato hodnota byla zjištěna u každého vzorku zvlášť při zkoušce DSS, která vždy předcházela této zkoušce.

Vyhodnocovaným parametrem každé zkoušky byla závislost elastického, případně ztrátového modulu na frekvenci.

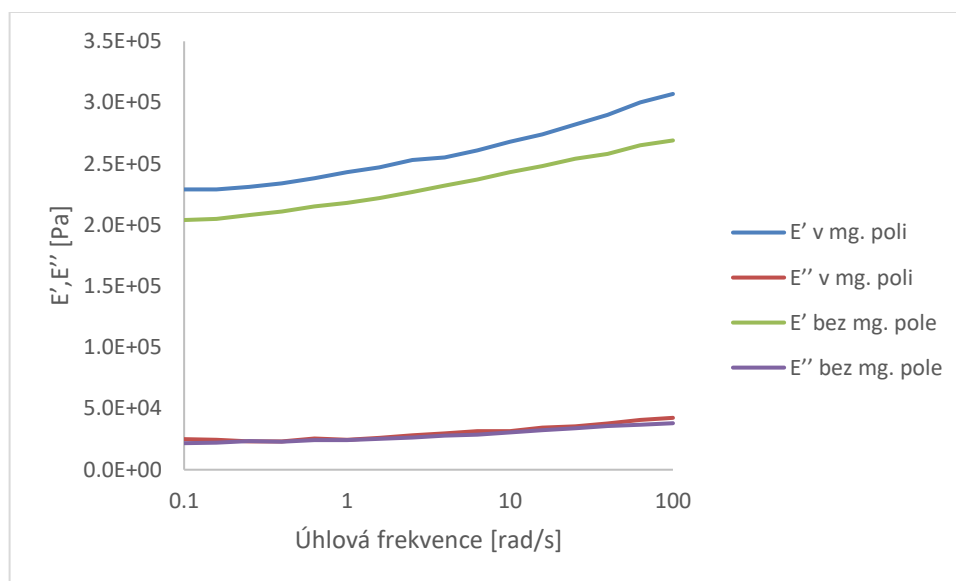
U vzorků obsahujících magnetoreologické částice byla každá zkouška provedena dvakrát. První provedení bylo bez přítomnosti vnějšího magnetického pole, druhé provedení bylo se zapnutou cívkou v základně reometru. Cívkou procházel proud 3,5 A a pomocí extrapolace a měření Hallovo sondou (kterou bylo měřeno magnetické pole při proudu procházejícím cívkou v rozmezí 0–3 A) bylo zjištěno, že intenzita magnetického pole byla přibližně 1,04 MA/m.

Při porovnání elastického modulu vzorků v závislosti na kmitočtu bylo, pokud to bylo možné, porovnáváno měření bez magnetického pole u vzorků bez magnetoreologických částic s měřením v magnetickém poli u vzorků obsahujících magnetoreologické částice.

Nejdříve bylo provedeno vyhodnocení porovnání dvojic vzorků totožného složení, které se lišilo pouze obsahem magnetoreologických částic (0, nebo 60 hmot. %). Toto srovnání je shrnuto v bodech 8.4.1. – 8.4.5., v bodě 8.4.6. bylo provedeno celkové porovnání všech měřených vzorků s cílem najít vzorky, které mají podobný směr vývoje elastického modulu v závislosti na úhlové frekvenci při předepnutí, nebo vystavení ozonu.

8.4.1 Magnetoreologický efekt

Rozdíl mezi hodnotou elastického, případně viskosního modulu u vzorků obsahujících magnetoreologické částice při měření bez magnetického pole a v přítomnosti magnetického pole je přičítán magnetoreologickému efektu. Magnetoreologický efekt se u jednotlivých vzorků projevoval různě. V některých případech byl velmi výrazný, u některých vzorků nad magnetoreologickým efektem převážily jiné efekty, takže jej nebylo možné pozorovat.



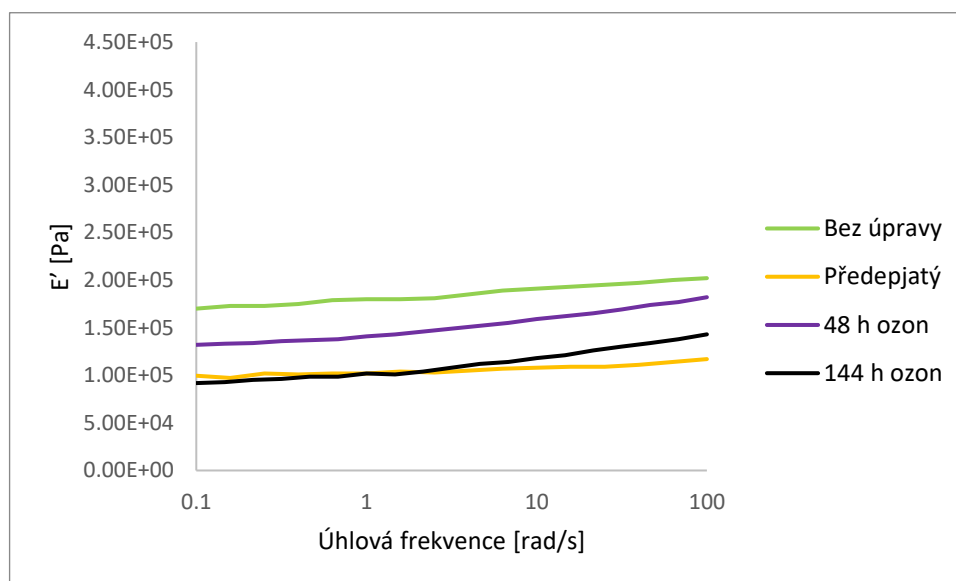
Graf 15: Příklad magnetoreologického efektu u elastického modulu – výnos v semilogaritmických souřadnicích (vzorek NR+Olej+Saze+Fe, předepjatý)

Na grafu 15 je možné nahlédnout graf závislosti elastického a viskosního modulu na úhlové frekvenci rotoru viskozimetru. Bylo pozorováno, že křivky elastického modulu naměřené v magnetickém poli a bez magnetického pole mají podobný, téměř stejný tvar, ale křivka měření v magnetickém poli dosahuje díky magnetoreologickému efektu vyšších hodnot.

8.4.2 Vzorek NR a NR+Fe

Vzorek bez oleje a sazí, jehož graf závislosti elastického modulu na úhlové frekvenci dle různé doby vystavení ozonu je možno nahlédnout na grafu 16, měl nejvyšší elastický modul v případě bez úpravy, což splnilo předpoklad, protože ve vzorek bez úpravy by obecně měl vykazovat lepší mechanické vlastnosti než vzorek, který je uměle zestařen. Nejmenší modul pružnosti byl naměřen u vzorku, který byl pouze předepjat, což značí přeskupování a možnou orientaci a částečnou krystalizaci polymerních řetězců při předepnutí.

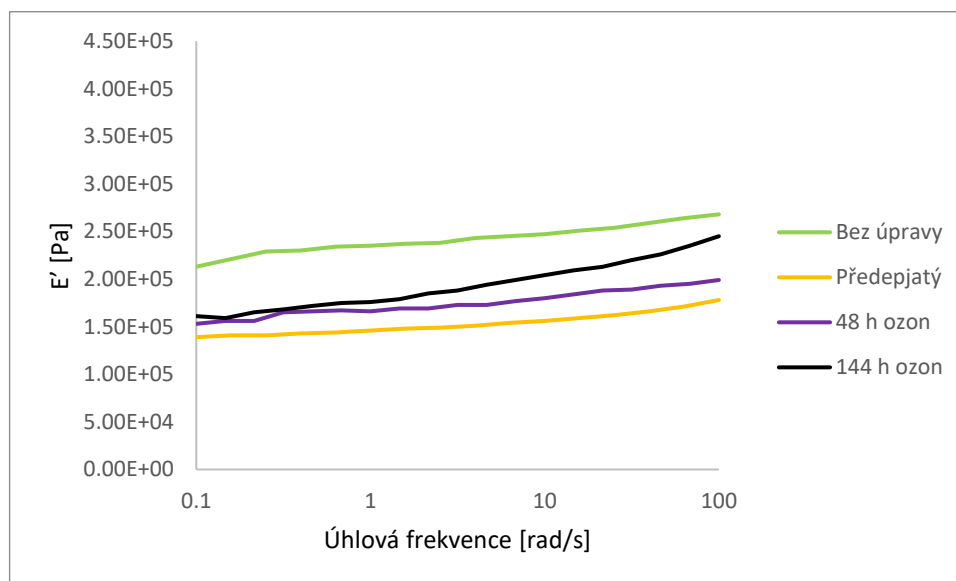
Vzorek exponovaný ozonu po dobu 48, případně 144 hodin ale oproti očekávání vykazoval vyšší modul pružnosti než vzorek, který byl pouze předepnutý. U vzorku vystaveného ozonu 144 hodin byl pozorován pokles elastického modulu oproti vzorku, který byl vystaven pouze 48 hodin, což splnilo očekávání, neboť je předpokládáno, že čím delší čas bude vzorek vystaven ozonu, tím výraznější budou důsledky degradace, které se projeví i snížením elastického modulu.



Graf 16: Elastický modul v závislosti na úhlové frekvenci při DFS testu u vulkanizátu směsi NR

Na grafu 17 je možno nahlédnout závislost elastického modulu na úhlové frekvenci vzorku NR+Fe. Je možno pozorovat, že nejvyšší elastický modul byl naměřen u vzorku bez úpravy. U vzorku, který byl předeptat byl naopak naměřen nejnižší elastický modul. Toto se shoduje s analogem vzorku bez magnetoreologických částic. Je možné si dále povšimnout, že všechny naměřené hodnoty jsou mírně vyšší než v případě vzorku bez magnetoreologických částic. To může být způsobeno magnetoreologickým efektem, případně působením magnetoreologických částic jako plniva.

Dále bylo u vzorku s magnetoreologickými částicemi pozorováno, že po vystavení ozonu po dobu 144 hodin byl zejména při vysokých úhlových frekvencích naměřen vyšší elastický modul, než v případě vzorku vystaveného ozonu pouze po dobu 48 hodin. Nárůst elastického modulu se zvyšující se dobou vystavení ozonu a tím větší degradací nebyl očekáván, ale mohl by být způsoben možným nárůstem síťové hustoty v materiálu z důvodu přítomnosti železných částic.

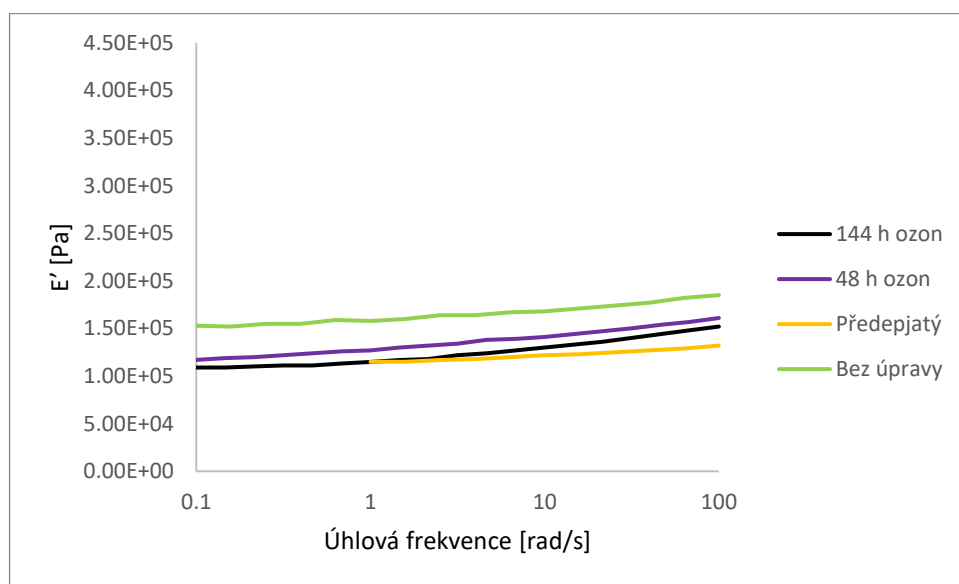


Graf 17: Elastický modul v závislosti na úhlové frekvenci při DFS testu v magnetickém poli u vulkanizátu směsi NR+Fe

8.4.3 Vzorek NR+Olej a NR+Olej+Fe

U vzorku NR+Olej (graf 18) je možné si povšimnout že v průměru došlo ke snížení elastického modulu ve srovnání se vzorkem NR. Pravděpodobně je to způsobeno působením oleje coby plastifikátoru. Nejvyšší modul pružnosti byl stejně jako v případě vzorků NR naměřen v případě vzorku bez úpravy. Stejně tak nejnižší modul byl naměřen u vzorku, který nebyl vystaven ozonu, ale byl pouze předepjat. Z tohoto je zřejmé, že předepnutí vzorku o 20 % před měřením v ozonové komoře, má výrazný vliv na reologické vlastnosti. Při prvotních měřeních se ozonované vzorky srovnávaly jen s nepředepjatým materiálem. Výsledky ovšem neodpovídaly teorii, proto bylo do měření zahrnuto i předepnutí vzorku bez ozonování.

Dle předpokladů měl také vzorek, který byl vystaven ozonu po dobu 144 hodin nižší modul pružnosti než vzorek, který byl vystaven ozonu pouze 48 hodin.

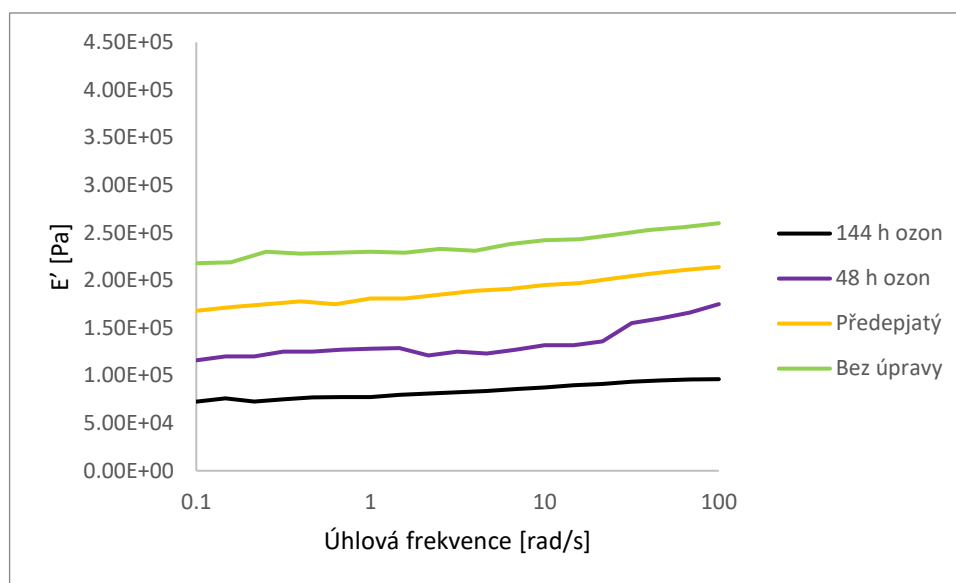


Graf 18: Elastický modul v závislosti na úhlové frekvenci při DFS testu u vulkanizátu směsi NR+Olej

Vzorek obsahující NR+Olej+Fe (graf 19) vykazoval odlišné chování při zkouškách DFS než dosud popisované vzorky. Stejně jako u předchozích vzorků byl naměřen nejvyšší elastický modul v případě ponechání vzorku bez úpravy. Rozpětí naměřených elastických modulů při předepnutí a vystavení vzorku ozonu různé časy bylo ale širší než v předchozích případech. Odlišně od dosud popisovaných vzorků nebyl elastický modul nejnižší v případě, kdy byl vzorek předepjat, ale nejnižší elastický modul byl naměřen až po vystavení vzorku ozonu po dobu 144 hodin. Předepjatý vzorek vykazoval vyšší elastický modul než oba vzorky

vystavené ozonu. Ač by se průběh poklesu modulu v závislosti na vystavení ozonu, případně předeptnutí mohl zdát předvídatelný, u ostatních vzorků nebyl pozorován.

Bylo by možné usuzovat, že u vzorků obsahujících zároveň olej a magnetoreologické částice dochází vlivem oleje k výraznému poklesu elastického modulu při vystavení ozonu, ale pouze k mírnějšímu poklesu elastického modulu vlivem předeptnutí.

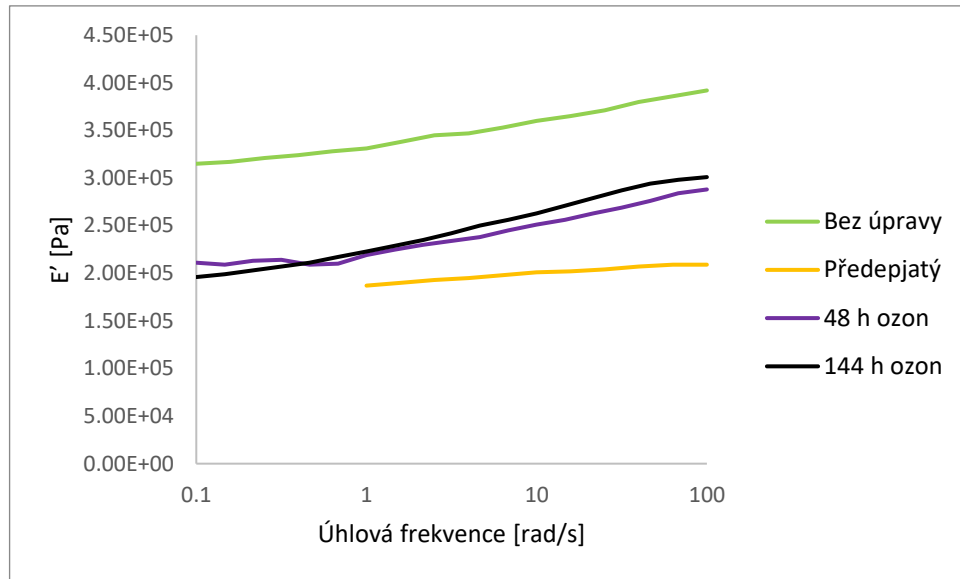


Graf 19: Elastický modul v závislosti na úhlové frekvenci při DFS testu v magnetickém poli u vulkanizátu směsi NR+Olej+Fe

8.4.4 Vzorek NR+Saze a NR+Saze+Fe

U vzorku se sazemi, jehož graf nalezneme pod číslem 20 byl naměřen nejvyšší elastický modul u vzorku bez úpravy a nejnižší u vzorku, který byl předeptjatý. To odpovídá pozorování u vzorku NR, NR+Fe, NR+Olej a NR+Olej+Fe.

V případě elastických modulů naměřených při vystavení ozonu 48, nebo 144 hodin jsou křivky velmi blízkou u sebe v celém měřeném pásmu. Z blízkosti obou křivek je možné usuzovat, že v prvních 48 hodinách probíhá degradace s ohledem na elastický modul vzorku ozonem výrazně rychleji, než v následujících 96 hodinách. Je možné si povšimnout, že u vzorku se sazemi byly obecně dosaženy vyšší hodnoty elastických modulů než u vzorků bez sazí, což souvisí se ztužujícím efektem sazí, podobně jako tomu bylo u tahových zkoušek.



Graf 20: Elastický modul v závislosti na úhlové frekvenci při DFS testu u vulkanizátu směsi NR+Saze

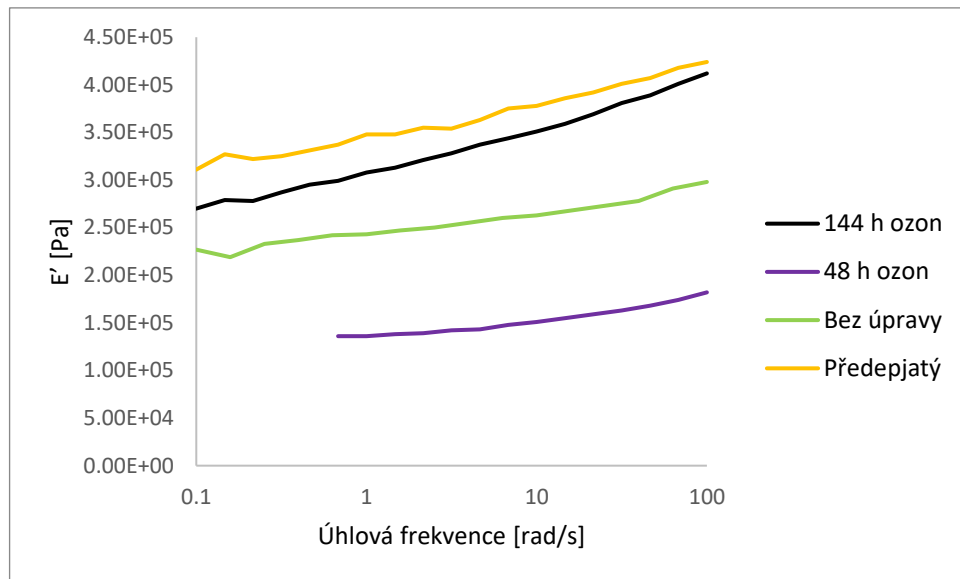
U vzorku, NR+Saze+Fe (graf 21), byl největší elastický modul naměřen bez vystavení ozonu, u vzorku, který byl pouze předepjat. To by mohlo být způsobeno přeskupením magnetoreologických částic za napětí, které mohlo posílit magnetoreologický efekt.

Průměrně tento vzorek dosahoval vyšších hodnot elastických modulů, než vzorky bez sazí. To může být způsobeno efektem sazí jako ztužujícího plniva.

Druhý nejvyšší elastický modul byl naměřen u vzorku, který byl vystaven ozonu po dobu 144 hodin, což ale znamená, že byl nejdéle napjat, takže se částice ve vzorku se mohly nejdéle čas vhodně přeskupovat a napětí mělo největší čas na relaxaci.

V porovnání se vzorkem bez úpravy došlo urychleným stárnutím ke zvýšení elastického modulu. Tento efekt nebyl očekáván, ale může být vysvětlen přeskupováním MR částic i částic sazí, které by mohly v přeskupených polohách modul zvyšovat.

U vzorku, NR+Saze+Fe docházelo se vzrůstající dobou vystavení ozonu ke zvýšení elastického modulu. To není možné říct o analogu tohoto vzorku, který magnetoreologické částice neobsahoval (NR+Saze) a s dobou vystavení ozonu se elastický modul výrazně neměnil.



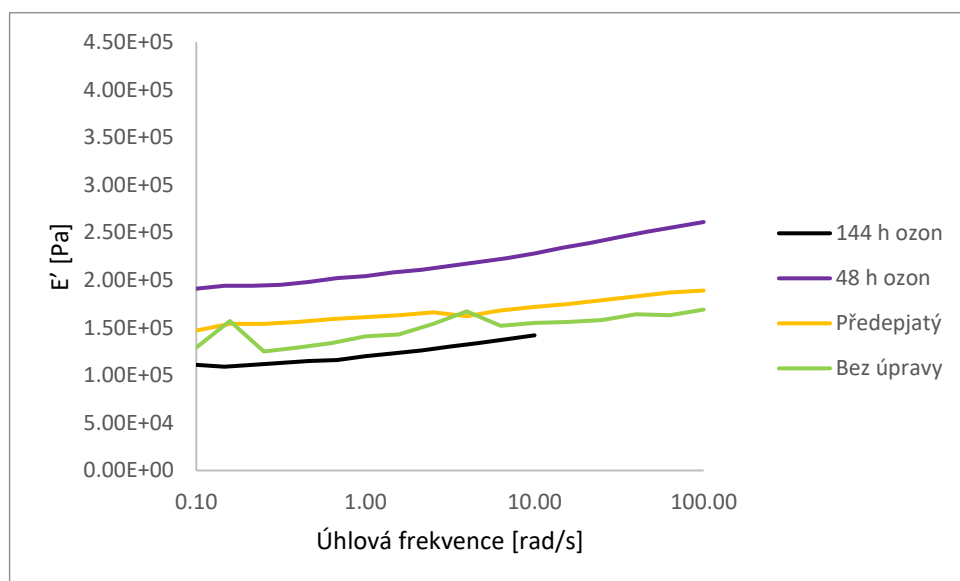
Graf 21: Elastický modul v závislosti na úhlové frekvenci při DFS testu v magnetickém poli u vulkanizátu směsi NR+Saze+Fe

8.4.5 Vzorek NR+Olej+Saze a NR+Olej+Saze+Fe

U vzorku NR+Olej+Saze, jemuž přísluší graf číslo 22, je možné pozorovat, že nejvyšší elastický modul byl naměřen v případě vystavení vzorku ozonu na 48 hodin. Tento jev nebyl pozorován doposud u žádného v této práci popisovaného vzorku.

Je možné usuzovat, že tento vzorek reaguje na přítomnost ozonu odlišně, než vzorek NR+Saze (graf 20), neboť se zdá, že v prvních 48 hodinách způsobuje vystavení ozonu zvýšení elastického modulu, které může být zapříčiněno migrací oleje k povrchu vzorku a zároveň přeskupováním částic sazí. V následujících 96 hodinách ale vystavení ozonu způsobilo markantní pokles elastického modulu, který mohl být způsoben ozonovou degradací.

Při porovnání vzorků nevystavených ozonu byl naměřen vyšší modul u vzorku, který byl předepjatý v porovnání se vzorkem bez úpravy. To by mohlo být způsobeno přeskupováním částic sazí za napětí.



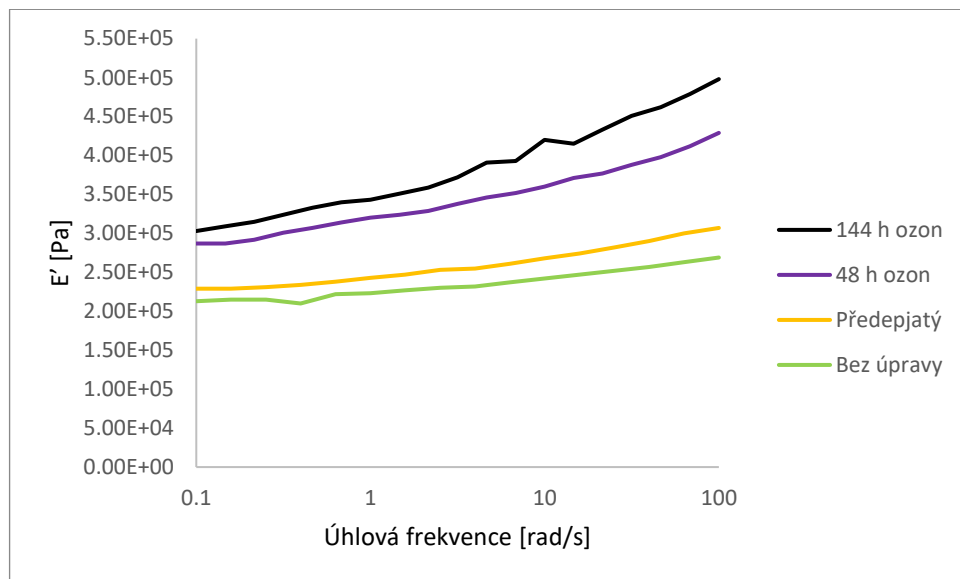
Graf 22: Elastický modul v závislosti na úhlové frekvenci při DFS testu u vulkanizátu směsi NR+Olej+Saze

Vzorek NR+Olej+Saze+Fe (graf 23) vykazoval prakticky přesně opačné chování než vzorek NR+Olej+Fe.

Je možné říci, že vlivem předepnutí, případně vystavení ozonu se u tohoto vzorku elastický modul vždy zvyšoval.

To mohlo být způsobeno v porovnání se vzorkem NR+Olej+Saze přidavkem magnetoreologických částic jako dalšího plniva, které se mohlo přeskupovat za napětí, po přeskupení zvýšit elastický modul a navíc vykazat lepší magnetoreologický efekt.

V porovnání se vzorkem NR+Olej+Saze (graf 22) zde docházelo k nárůstu elastického modulu i v případě vystavení vzorku ozonu po dobu 144 hodin, kdy v předchozím případě došlo k razantnímu poklesu v porovnání se vzorkem bez úpravy, předepjatým, nebo vystaveným ozonu pouze 48 hodin.



Graf 23: Elastický modul v závislosti na úhlové frekvenci při DFS testu v magnetickém poli u vulkanizátu směsi NR+Olej+Saze+Fe

8.4.6 Porovnání vzorků bez ohledu na jejich složení

Je možné pozorovat, že v případě vzorků bez magnetických částic NR, NR+Olej a NR+Olej+Saze (grafy 16, 18 a 22), s výjimkou vzorku NR+Saze (graf 20) dosahovala křivka elastického modulu v závislosti na úhlové frekvenci po 144 hodinách vystavení ozonu vždy nižší hodnoty, než křivky elastického modulu v závislosti na úhlové frekvenci po vystavení ozonu pouze 48 hodin.

U vzorku NR+Fe (graf 20) byly hodnoty křivek elastických modulů v závislosti na úhlové frekvenci v podobné úrovni. Odlišné chování může být způsobeno přítomností plniva – sazí, které měly ztužující účinek a mohly způsobit vytvoření částicové sítě.

Při porovnání křivek elastických modulů v závislosti na frekvenci po vystavení ozonu 48 a 144 hodin u vzorků NR+Fe, NR+Saze+Fe a NR+Olej+Saze+Fe (grafy 17, 21,23) je možné pozorovat, že křivka elastického modulu v závislosti na úhlové frekvenci při vystavení vzorku ozonu 144 hodin byla s výjimkou vzorku NR+Olej+Fe (graf 19) vždy výše, než křivka elastického modulu v závislosti na úhlové frekvenci při vystavení vzorku ozonu pouze 48 hodin.

U vzorku NR+Olej+Fe (graf 19) byla křivka elastického modulu v závislosti na frekvenci při vystavení vzorku ozonu 144 hodin níže než křivka elastického modulu v závislosti na úhlové frekvenci u vzorku stejného složení, který byl vystaven ozonu pouze 48 hodin.

To by mohlo být způsobeno přítomností oleje, který ve vzorku působil jako plastifikátor a jeho vliv omezoval působení plniva (magnetoreologických částic) na reologické vlastnosti vzorku a zároveň mohl při kratším čase vystavení ozonu vzorek ochránit před jeho působením vlivem migrace k povrchu.

U vzorků NR a NR+Olej (grafy 16 a 18), stejně jako u NR+Fe a NR+Olej+Fe (17 a 19) a vzorku NR+Saze (graf 20) je možno nahlédnout, že křivka elastického modulu vzorku v závislosti na úhlové frekvenci dosahuje nejvyšších hodnot v případě vzorku bez úprav. Předepnutí, nebo vystavení ozonu, které bylo se jmenovanými vzorky provedeno způsobilo snížení elastického modulu v celém rozsahu měření úhlových frekvencí.

Naopak u vzorku NR+Olej+Saze+Fe (graf 23) byl s vystavením ozonu pozorován nárůst elastického modulu přes celý rozsah měřených frekvencí.

Pro lepší porovnání elastických modulů všech měřených vzorků byla vytvořena tabulka 13, kde je možno nahlédnout konkrétní hodnoty elastických modulů jednotlivých vzorků při frekvenci 1 rad/s.

Při porovnání vzorků dle modulů při frekvenci 1 rad/s bylo zjištěno, že v případě vzorků bez úpravy vyázal nejvyšší modul vzorek NR+Saze, kvůli ztužujícímu efektu sazí. V případě předepjatých vzorků byl nejvyšší modul naměřen u vzorku NR+Saze+Fe, neboť při napětí docházelo k přeskupování částic plniva, což navíc mohlo zlepšit magnetoreologický efekt. V případě vzorků vystavených ozonu byl naměřen nejvyšší modul při obou časech vystavení u vzorku NR+Olej+Saze+Fe, protože přídavek oleje mohl omezit působení ozonu na vzorek svou migrací k povrchu a částice plniva se vlivem napětí mohly efektivně přeskupit, což mohlo způsobit celkové zvýšení elastického modulu.

Tabulka 13: Elastické moduly vzorků při 1 rad/s v závislosti na vystavení ozonu

vzorek	Elastický modul G' [GPa] při $f = 1$ rad/s			
	Bez úpravy	Předepjatý	48 h ozon	144 h ozon
NR	180	102	141	102
NR+Fe	235	215	166	176
NR+Olej	158	115	127	115
NR+Olej+Fe	230	181	128	77,3
NR+Saze	331	187	219	223
NR+Saze+Fe	243	348	166	308
NR+Olej+Saze	141	161	204	120
NR+Olej+Saze+Fe	223	243	320	343

ZÁVĚR

Tato diplomová práce je zaměřena na vliv urychleného stárnutí na mechanické a magnetoreologické vlastnosti pryžových vulkanizátů z přírodního kaučuku, které byly plněny železnými částicemi. Magnetoreologické částice mohou stárnutí pryžových vulkanizátů ovlivnit mnoha efekty, mezi něž patří zejména magnetostrikční jev, ovlivnění kaučukových řetězců magnetoreologickými částicemi řetězce jako plnivem, včetně jejich možného přeskupování, případně vliv oxidace magnetoreologických částic na mechanické vlastnosti pryžových vulkanizátů, který ovlivňuje i samotný magnetostrikční jev.

Stárnutí a degradační efekty mohou negativně ovlivňovat možnosti aplikací magnetoreologických elastomerů. V obecném zájmu je proto zabránit degradaci a vyrábět výrobky s neomezenou životností, které by ale byly v případě potřeby snadno recyklovatelné.

V teoretické části práce byly popsány chytré a inteligentní materiály a byl vysvětlen princip fungování některých z nich. Byly také popsány vybrané aplikace elektroeologických a magnetoreologických materiálů. Dále byla teoretická část věnována viskoelastickým vlastnostem materiálů a jejich popisu. V poslední části se teoretická část věnuje vybraným parametrům materiálu a vybraným vnějším vlivům a jejich důsledkům na stárnutí pryžových výrobků.

V praktické části bylo připraveno osm kaučukových směsí, ze kterých byly připraveny vulkanizáty. Čtyři směsi obsahovaly magnetoreologické železné částice a čtyři směsi byly připraveny bez magnetoreologických částic jako kontrolní. Jednotlivé směsi se lišily přídatkem sazí jako plniva, případně oleje v roli plastifikátoru.

Vulkanizáty byly následně zrychleně zestařeny různě dlouhým vložením do ozonové komory. Po zestaření byly vulkanizáty zkoumány optickým mikroskopem, podrobeny tahové zkoušce a zkoušce tvrdosti a byly testovány jejich magnetoreologické vlastnosti.

Bylo zjištěno, že při napnutí vzorku s magnetoreologickými částicemi na deformaci 20 % se zvyšuje napětí při přetržení, protože může docházet přeskupování magnetoreologických částic.

Bylo také zjištěno, že magnetoreologické částice podporují ztužující efekt sazí, takže se v případě kombinace magnetoreologických částic a sazí ve směsi zvyšuje tvrdost a reologické vlastnosti i mechanické vlastnosti v tahu.

Tahovými zkouškami bylo zjištěno, že saze nezajišťují vzorku ochranu proti ozonu, ale v kombinaci s magnetoreologickými částicemi mohou vlivem přeuspořádání za napětí efekty degradace omezovat, což se projevilo u měření reologických vlastností.

Bylo zjištěno, že přídavek oleje jako plastifikátoru může zlepšit odolnost vulkanizátů vůči ozonu. To se projevilo u reologických vlastností. Naopak tvrdost a tahové vlastnosti vzorku olej spíše snižuje, protože působí jako plastifikátor.

Obrazovou analýzou snímků z mikroskopu bylo zjištěno, že přítomnost magnetoreologických částic zvětšuje trhliny ve vzorku, ale snižuje počet trhlín na jednotku plochy.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] LIU, Kai, Mike TEBYETEKERWA, Dongxiao JI a Seeram RAMAKRISHNA. Intelligent Materials. *Matter* [online]. 2020, **3**(3), 590-593 [cit. 2023-03-27]. ISSN 25902385. Dostupné z: doi:10.1016/j.matt.2020.07.003
- [2] PRINIOTAKIS, G. Intelligent/smart materials and textiles: an overview. *Analytical Electrochemistry in Textiles* [online]. Elsevier, 2005, 215-243 [cit. 2023-03-27]. ISBN 9781855739192. Dostupné z: doi:10.1533/9781845690878.3.215
- [3] KANG, Inpil, Yun HEUNG, Jay KIM et al. Introduction to carbon nanotube and nanofiber smart materials. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2006, **37**(6), 382-394 [cit. 2023-04-05]. ISSN 13598368. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesb.2006.02.011
- [4] LIU, Ying a Hyoung CHOI. Electrorheological fluids: smart soft matter and characteristics. *Soft Matter* [online]. 2012, **8**(48) [cit. 2023-04-05]. ISSN 1744-683X. Dostupné z: doi:10.1039/c2sm26179k
- [5] LENG, Jinsong, Haibao LU, Yanju LIU, Wei HUANG a Shanyi DU. Shape-Memory Polymers—A Class of Novel Smart Materials. *MRS Bulletin* [online]. 2009, **34**(11), 848-855 [cit. 2023-04-05]. ISSN 0883-7694. Dostupné z: doi:10.1557/mrs2009.235
- [6] WANG, Zhong a Jinhui SONG. Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays. *Science* [online]. 2006, **312**(5771), 242-246 [cit. 2023-04-05]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.1124005
- [7] DONG, X., M. QI, X. GUAN a J. OU. Microstructure analysis of magnetostrictive composites. *Polymer Testing* [online]. 2010, **29**(3), 369-374 [cit. 2023-04-05]. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2009.12.012
- [8] XU, Yangguang, Xinglong GONG, Shouhu XUAN, Wei ZHANG a Yanceng FAN. A high-performance magnetorheological material: preparation, characterization and magnetic-mechanic coupling properties. *Soft Matter* [online]. 2011, **7**(11) [cit. 2023-04-05]. ISSN 1744-683X. Dostupné z: doi:10.1039/c1sm05301a
- [9] SEDLÁČEK, Tomáš. *Přednášky z předmětu Pokročilé materiály a technologie*. Zlín, 2022.
- [10] WU, Jinghua, Zhenyang SONG, Fenghua LIU, Jianjun GUO, Yuchuan CHENG, Shengqian MA a Gaojie XU. Giant electrorheological fluids with ultrahigh electrorheological efficiency based on a micro/nano hybrid calcium titanate composite. *NPG Asia Materials* [online]. 2016, **8**(11), 322-322 [cit. 2023-04-04]. ISSN 1884-4049. Dostupné z: doi:10.1038/am.2016.158
- [11] KUTÁLKOVÁ, Erika. *Inteligentní elektoreologické tekutiny* [online]. Zlín, 2021 [cit. 2023-04-04]. Dostupné z: https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/49755/kut%20a1%20kov%20a1_2021_dp.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Shrnutí disertační práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Doc. Ing. Michal Sedláčik, Ph.D.
- [12] DATTA, Sudipto, Ranjit BARUA a Jonali DAS. A Review on Electro-Rheological Fluid (ER) and Its Various Technological Applications. In: *Extremophilic Microbes and Metabolites - Diversity, Bioprospecting and Biotechnological Applications* [online]. IntechOpen, 2021 [cit. 2023-04-04]. ISBN 978-1-83969-038-9. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.90706

- [13] MA, Ning a Xufeng DONG. Effect of carrier liquid on electrorheological performance and stability of oxalate group-modified TiO₂ suspensions. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed* [online]. 2017, **32**(4), 854-861 [cit. 2023-04-04]. ISSN 1000-2413. Dostupné z: doi:10.1007/s11595-017-1679-6
- [14] LIU, Ying, Xuemei QUAN, Bora HWANG, Yong KWON a Hyoung CHOI. Core-Shell-Structured Monodisperse Copolymer/Silica Particle Suspension and Its Electrorheological Response. *Langmuir* [online]. 2014, **30**(7), 1729-1734 [cit. 2023-04-04]. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/la4050072
- [15] MADEJA, Józef, Zbigniew KESY a Andrzej KESY. Application of electrorheological fluid in a hydrodynamic clutch. *Smart Materials and Structures* [online]. 2011, **20**(10) [cit. 2023-04-04]. ISSN 0964-1726. Dostupné z: doi:10.1088/0964-1726/20/10/105005
- [16] LEE, Seungae, Jungsup LEE, Sun HWANG, Juyoung YUN a Jyongsik JANG. Enhanced Electroresponsive Performance of Double-Shell SiO₂/TiO₂ Hollow Nanoparticles. *ACS Nano* [online]. 2015, **9**(5), 4939-4949 [cit. 2023-04-04]. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/nn5068495
- [17] KIM, Yun, Yeri LEE a Keun-Young SHIN. Black phosphorus-based smart electrorheological fluid with tailored phase transition and exfoliation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2020, **90**, 333-340 [cit. 2023-04-04]. ISSN 1226086X. Dostupné z: doi:10.1016/j.jiec.2020.07.032
- [18] STANWAY, R, J SPROSTON a A EL-WAHED. Applications of electrorheological fluids in vibration control: a survey. *Smart Materials and Structures* [online]. 1996, **5**(4), 464-482 [cit. 2023-04-04]. ISSN 0964-1726. Dostupné z: doi:10.1088/0964-1726/5/4/011
- [19] SHIGA, Tohru, Akane OKADA a Toshio KURAUCHI. Electroviscoelastic effect of polymer blends consisting of silicone elastomer and semiconducting polymer particles. *Macromolecules* [online]. 1993, **26**(25), 6958-6963 [cit. 2023-04-05]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma00077a038
- [20] HAO, Limei, Zhanhua SHI a Xiaopeng ZHAO. Mechanical behavior of starch/silicone oil/silicone rubber hybrid electric elastomer. *Reactive and Functional Polymers* [online]. 2009, **69**(3), 165-169 [cit. 2023-04-05]. ISSN 13815148. Dostupné z: doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2008.12.014
- [21] BO LIU, , S.A. BOGGS a M.T. SHAW. Electrorheological properties of anisotropically filled elastomers. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* [online]. **8**(2), 173-181 [cit. 2023-04-05]. ISSN 10709878. Dostupné z: doi:10.1109/94.919919
- [22] GORDANINEJAD, Faramarz, Xiaojie WANG a Praveen MYSORE. Behavior of thick magnetorheological elastomers. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* [online]. 2012, **23**(9), 1033-1039 [cit. 2023-04-05]. ISSN 1045-389X. Dostupné z: doi:10.1177/1045389X12448286
- [23] LI, Yancheng, Jianchun LI, Weihua LI a Haiping DU. A state-of-the-art review on magnetorheological elastomer devices. *Smart Materials and Structures* [online]. 2014, **23**(12) [cit. 2023-04-05]. ISSN 0964-1726. Dostupné z: doi:10.1088/0964-1726/23/12/123001
- [24] ZHU, Shi, Xue QIAN, Hao HE a Quan ZHANG. Experimental Research about the Application of ER Elastomer in the Shock Absorber. *Advanced Materials Research* [online]. 2013, **641-642**, 371-376 [cit. 2023-04-05]. ISSN 1662-8985. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.641-642.371

- [25] DONG, Xufeng, Chenguang NIU a Min QI. Electrorheological Elastomers. In: *Elastomers* [online]. InTech, 2017 [cit. 2023-04-05]. ISBN 978-953-51-3487-9. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.68396
- [26] XU, Yangguang, Guojiang LIAO a Taixiang LIU. Magneto-Sensitive Smart Materials and Magnetorheological Mechanism. In: *Nanofluid Flow in Porous Media* [online]. IntechOpen, 2020 [cit. 2023-04-05]. ISBN 978-1-78923-837-2. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.84742
- [27] KUMBHAR, Nielsh a Satyajit PATIL. A study on properties and selection criteria for magneto-rheological (MR) fluid components. *International Journal of ChemTech Research* [online]. 2014, **2014**(6), 3303-3306 [cit. 2023-04-05]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/287837068_A_study_on_properties_and_selection_criteria_for_magneto-rheological_MR_fluid_components
- [28] RABINOW, Jacob. The magnetic fluid clutch. *Electrical Engineering* [online]. 1948, **67**(12), 1167-1167 [cit. 2023-03-27]. ISSN 0095-9197. Dostupné z: doi:10.1109/EE.1948.6444497
- [29] ESHGARF, Hamed, Afshin AHMADI NADOOSHAN a Afrasiab RAISI. An overview on properties and applications of magnetorheological fluids: Dampers, batteries, valves and brakes. *Journal of Energy Storage* [online]. 2022, **50** [cit. 2023-03-27]. ISSN 2352152X. Dostupné z: doi:10.1016/j.est.2022.104648
- [30] SKALSKI, Paweł a Klaudia KALITA. Role of Magnetorheological Fluids and Elastomers in Today's World: Principles, characteristics and applications in mechanical engineering. *Acta Mechanica et Automatica* [online]. 2017, **11**(4), 267-274 [cit. 2023-03-27]. ISSN 1464-4207. Dostupné z: doi:10.1515/ama-2017-0041
- [31] YAMAGUCHI, Hiroshi, Xiao-Dong NIU, Xiao-Jiang YE, Mingjun LI a Yuhiro IWAMOTO. Dynamic rheological properties of viscoelastic magnetic fluids in uniform magnetic fields. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 2012, **324**(20), 3238-3244 [cit. 2023-03-27]. ISSN 03048853. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmmm.2012.04.006
- [32] MANZOOR, Muhammad, Ji KIM, Jung JUNG, Chulhee HAN, Seung-Bok CHOI a Il-Kwon OH. Two-Dimensional rGO-MoS₂ Hybrid Additives for High-Performance Magnetorheological Fluid. *Scientific Reports* [online]. 2018, **8**(1) [cit. 2023-03-27]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-018-30861-4
- [33] KIM, Keun-Joo, Chong-Won LEE a Jeong-Hoi KOO. Design and modeling of semi-active squeeze film dampers using magneto-rheological fluids. *Smart Materials and Structures* [online]. 2008, **17**(3) [cit. 2023-03-27]. ISSN 0964-1726. Dostupné z: doi:10.1088/0964-1726/17/3/035006
- [34] XU, Fei-Hong, Zhao-Dong XU, Xiang-Cheng ZHANG, Ying-Qing GUO a Yong LU. A Compact Experimentally Validated Model of Magnetorheological Fluids. *Journal of Vibration and Acoustics* [online]. 2016, **138**(1) [cit. 2023-03-27]. ISSN 1048-9002. Dostupné z: doi:10.1115/1.4031757
- [35] CARLSON, J.David a Mark JOLLY. MR fluid, foam and elastomer devices. *Mechatronics* [online]. 2000, **10**(4-5), 555-569 [cit. 2023-04-10]. ISSN 09574158. Dostupné z: doi:10.1016/S0957-4158(99)00064-1
- [36] UBAIDILLAH, , Joko SUTRISNO, Agus PURWANTO a Saiful MAZLAN. Recent Progress on Magnetorheological Solids: Materials, Fabrication, Testing, and Applications. *Advanced Engineering Materials* [online]. 2015, **17**(5), 563-597 [cit. 2023-04-10]. ISSN 14381656. Dostupné z: doi:10.1002/adem.201400258

- [37] AHMAD KHAIRI, Muntaz, Saiful MAZLAN, Ubaidillah , Seung-Bok CHOI, Siti ABDUL AZIZ, Norzilawati MOHAMAD, Norhiwani HAPIPI a Nurazmah NORDIN. Role of Additives in Enhancing the Rheological Properties of Magnetorheological Solids: A Review. *Advanced Engineering Materials* [online]. 2018, **21**(3) [cit. 2023-04-10]. ISSN 1438-1656. Dostupné z: doi:10.1002/adem.201800696
- [38] ZHOU, G Y. Shear properties of a magnetorheological elastomer. *Smart Materials and Structures* [online]. 2003, **12**(1), 139-146 [cit. 2023-04-10]. ISSN 0964-1726. Dostupné z: doi:10.1088/0964-1726/12/1/316
- [39] KALLIO, M, T LINDROOS, S AALTO, E JÄRVINEN, T KÄRNÄ a T MEINANDER. Dynamic compression testing of a tunable spring element consisting of a magnetorheological elastomer. *Smart Materials and Structures* [online]. 2007, **16**(2), 506-514 [cit. 2023-04-10]. ISSN 0964-1726. Dostupné z: doi:10.1088/0964-1726/16/2/032
- [40] CHEN, Lin, Xing-long GONG, Wan-quan JIANG, Jing-jing YAO, Hua-xia DENG a Wei-hua LI. Investigation on magnetorheological elastomers based on natural rubber. *Journal of Materials Science* [online]. 2007, **42**(14), 5483-5489 [cit. 2023-04-10]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-006-0975-x
- [41] CVEK, Martin, Milan KRACALIK, Michal SEDLACIK, Miroslav MRLIK a Vladimir SEDLARIK. Reprocessing of injection-molded magnetorheological elastomers based on TPE matrix. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2019, **172**, 253-261 [cit. 2023-04-10]. ISSN 13598368. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesb.2019.05.090
- [42] DE BUYL, François. Silicone sealants and structural adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives* [online]. 2001, **21**(5), 411-422 [cit. 2023-04-10]. ISSN 01437496. Dostupné z: doi:10.1016/S0143-7496(01)00018-5
- [43] ABD-EL-AZIZ, Alaa, Patrick SHIPMAN, Britta BODEN a W. MCNEIL. Synthetic methodologies and properties of organometallic and coordination macromolecules. *Progress in Polymer Science* [online]. 2010, **35**(6), 714-836 [cit. 2023-04-10]. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.01.004
- [44] LIAO, Zisheng, Mokarram HOSSAIN, Xiaohu YAO, Rukshan NAVARATNE a Gregory CHAGNON. A comprehensive thermo-viscoelastic experimental investigation of Ecoflex polymer. *Polymer Testing* [online]. 2020, **86** [cit. 2023-04-10]. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2020.106478
- [45] MALÁČ, Jiří. *Gumárenská technologie*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005.
- [46] LOKANDER, M a B STENBERG. Performance of isotropic magnetorheological rubber materials. *Polymer Testing* [online]. 2003, **22**(3), 245-251 [cit. 2023-04-10]. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/S0142-9418(02)00043-0
- [47] BASTOLA, Anil a Mokarram HOSSAIN. A review on magneto-mechanical characterizations of magnetorheological elastomers. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2020, **200** [cit. 2023-04-10]. ISSN 13598368. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesb.2020.108348
- [48] LANDA, Romina, Paula SOLEDAD ANTONEL, Mariano RUIZ, Oscar PEREZ, Alejandro BUTERA, Guillermo JORGE, Cristiano OLIVEIRA a R. NEGRI. Magnetic and elastic anisotropy in magnetorheological elastomers using nickel-based nanoparticles and nanochains. *Journal of Applied Physics* [online]. 2013, **114**(21) [cit. 2023-04-10]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.4839735

- [49] SAPOUNA, K, Y XIONG a R SHENOI. Dynamic mechanical properties of isotropic/anisotropic silicon magnetorheological elastomer composites. *Smart Materials and Structures* [online]. 2017, **26**(11) [cit. 2023-04-10]. ISSN 0964-1726. Dostupné z: doi:10.1088/1361-665X/aa8b26
- [50] SOROKIN, Vladislav, Gennady STEPANOV, Mikhail SHAMONIN, Gareth MONKMAN a Elena KRAMARENKO. Magnetorheological behavior of magnetoactive elastomers filled with bimodal iron and magnetite particles. *Smart Materials and Structures* [online]. 2017, **26**(3) [cit. 2023-04-10]. ISSN 0964-1726. Dostupné z: doi:10.1088/1361-665X/26/3/035019
- [51] WINGER, J., M. SCHÜMANN, A. KUPKA a S. ODENBACH. Influence of the particle size on the magnetorheological effect of magnetorheological elastomers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 2019, **481**, 176-182 [cit. 2023-04-10]. ISSN 03048853. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmmm.2019.03.027
- [52] ZÁDRAPA, Petr. *Přednášky z předmětu Gumárenská technologie*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2022.
- [53] SONG, K. Interphase characterization in rubber nanocomposites. In: *Progress in Rubber Nanocomposites* [online]. Elsevier, 2017, s. 115-152 [cit. 2023-04-10]. ISBN 9780081004098. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-100409-8.00004-8
- [54] SOROKIN, Vladislav, Gennady STEPANOV, Mikhail SHAMONIN, Gareth MONKMAN, Alexei KHOKHLOV a Elena KRAMARENKO. Hysteresis of the viscoelastic properties and the normal force in magnetically and mechanically soft magnetoactive elastomers: Effects of filler composition, strain amplitude and magnetic field. *Polymer* [online]. 2015, **76**, 191-202 [cit. 2023-04-10]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2015.08.040
- [55] SHIGA, Tohru, Akane OKADA a Toshio KURAUCHI. Magnetorheological behavior of composite gels. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. **58**(4), 787-792 [cit. 2023-04-12]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.1995.070580411
- [56] TIRAFERRI, Alberto, Kai CHEN, Rajandrea SETHI a Menachem ELIMELECH. Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2008, **324**(1-2), 71-79 [cit. 2023-04-12]. ISSN 00219797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcis.2008.04.064
- [57] FUCHS, A., B. HU, F. GORDANINEJAD a C EVRENSEL. Synthesis and characterization of magnetorheological polyimide gels. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2005, **98**(6), 2402-2413 [cit. 2023-04-12]. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.22423
- [58] WEI, Bing, Xinglong GONG, Wanquan JIANG, Lijun QIN a Yanceng FAN. Study on the properties of magnetorheological gel based on polyurethane. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2010, **118**(5), 2765-2771 [cit. 2023-04-12]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.32688
- [59] ZRÍNYI, M. Intelligent polymer gels controlled by magnetic fields. *Colloid & Polymer Science* [online]. 2000, **278**(2), 98-103 [cit. 2023-04-12]. ISSN 0303-402X. Dostupné z: doi:10.1007/s003960050017
- [60] WU, Jinkui, Xinglong GONG, Yanceng FAN a Hesheng XIA. Physically crosslinked poly(vinyl alcohol) hydrogels with magnetic field controlled modulus. *Soft Matter* [online]. 2011, **7**(13) [cit. 2023-04-12]. ISSN 1744-683X. Dostupné z: doi:10.1039/c1sm05386h

- [61] MITSUMATA, Tetsu a Noriyuki ABE. Magnetic-field Sensitive Gels with Wide Modulation of Dynamic Modulus. *Chemistry Letters* [online]. 2009, **38**(9), 922-923 [cit. 2023-04-12]. ISSN 0366-7022. Dostupné z: doi:10.1246/cl.2009.922
- [62] MITSUMATA, Tetsu, Atomu HONDA, Hiroki KANAZAWA a Mika KAWAI. Magnetically Tunable Elasticity for Magnetic Hydrogels Consisting of Carrageenan and Carbonyl Iron Particles. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2012, **116**(40), 12341-12348 [cit. 2023-04-12]. ISSN 1520-6106. Dostupné z: doi:10.1021/jp3049372
- [63] MITSUMATA, Tetsu, Yuhei KOSUGI a Shunsuke OUCHI. Effect of Particles Alignment on Giant Reduction in Dynamic Modulus of Hydrogels Containing Needle-Shaped Magnetic Particles. In: *Gels: Structures, Properties, and Functions* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009, s. 163-170 [cit. 2023-04-12]. ISBN 978-3-642-01070-5. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-642-00865-8_23
- [64] AN, Haining, Stephen PICKEN a Eduardo MENDES. Enhanced hardening of soft self-assembled copolymer gels under homogeneous magnetic fields. *Soft Matter* [online]. 2010, **6**(18) [cit. 2023-04-12]. ISSN 1744-683X. Dostupné z: doi:10.1039/c0sm00216j
- [65] AN, Haining, Stephen PICKEN a Eduardo MENDES. Nonlinear rheological study of magneto responsive soft gels. *Polymer* [online]. 2012, **53**(19), 4164-4170 [cit. 2023-04-12]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2012.07.023
- [66] The investigation on the nonlinearity of plasticine-like magnetorheological material under oscillatory shear rheometry. *Journal of Rheology* [online]. 2012, **56**(6), 1375-1391 [cit. 2023-04-12]. ISSN 0148-6055. Dostupné z: doi:10.1122/1.4739263
- [67] CARLSON, J.D., D.M. CATANZARITE a Ka CLAIR. LORD CORPORATION. *Commercial Magneto-Rheological Fluid Device: Přednáška Proceedings of the 5th International Conference on ER Fluids, MR Fluids and Associated Technology*. U. Sheffield, UK.
- [68] CARLSON, J.D. *Přednášky Semi-Active Vibration Suppression—the Best from Active and Passive Technologies*. Udine, Italy, 2007.
- [69] JEON, Doyoung, Chanho PARK a Kiyang PARK. Vibration Suppression by Controlling an MR Damper. *International Journal of Modern Physics B* [online]. 2012, **13**(1416), 2221-2228 [cit. 2023-04-11]. ISSN 0217-9792. Dostupné z: doi:10.1142/S0217979299002344
- [70] Q., D. a K. K. MR Fluid Damper and Its Application to Force Sensorless Damping Control System. In: *Smart Actuation and Sensing Systems - Recent Advances and Future Challenges* [online]. InTech, 2012 [cit. 2023-04-11]. ISBN 978-953-51-0798-9. Dostupné z: doi:10.5772/51391
- [71] BOLTER, R. a H. HANOCHA. Demands on MR fluid energy transducers in shock absorbers. *Actuator* [online]. 1998, (98) [cit. 2023-04-11].
- [72] IDRIS, Muhammad, Fitriani IMADUDDIN, UBAIDILLAH, Saiful MAZLAN a Seung-Bok CHOI. A Concentric Design of a Bypass Magnetorheological Fluid Damper with a Serpentine Flux Valve. *Actuators* [online]. 2020, **9**(1) [cit. 2023-04-11]. ISSN 2076-0825. Dostupné z: doi:10.3390/act9010016

- [73] CHEN, Peng, Li-Jun QIAN, Xian-Xu BAI a Seung-Bok CHOI. Velocity-dependent characteristics of magnetorheological fluids in squeeze mode considering the hydrodynamic and the magnetic field interactions. *Journal of Rheology* [online]. 2017, **61**(3), 455-465 [cit. 2023-04-11]. ISSN 0148-6055. Dostupné z: doi:10.1122/1.4978594
- [74] RUAN, Xiaohui, Yu WANG, Shouhu XUAN a Xinglong GONG. Magnetic field dependent electric conductivity of the magnetorheological fluids: the influence of oscillatory shear. *Smart Materials and Structures* [online]. 2017, **26**(3) [cit. 2023-04-11]. ISSN 0964-1726. Dostupné z: doi:10.1088/1361-665X/aa5fe5
- [75] VERSACI, Mario, Antonino CUTRUPI a Annunziata PALUMBO. A Magneto-Thermo-Static Study of a Magneto-Rheological Fluid Damper: A Finite Element Analysis. *IEEE Transactions on Magnetics* [online]. 2021, **57**(1), 1-10 [cit. 2023-04-11]. ISSN 0018-9464. Dostupné z: doi:10.1109/TMAG.2020.3032892
- [76] ABD FATAH, Abdul, Saiful MAZLAN, Tsuyoshi KOGA, Hairi ZAMZURI a Fitriani IMADUDDIN. Design of magnetorheological valve using serpentine flux path method. *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics* [online]. 2016, **50**(1), 29-44 [cit. 2023-04-11]. ISSN 13835416. Dostupné z: doi:10.3233/JAE-150037
- [77] NGUYEN, Q, S CHOI, Y LEE a M HAN. Optimal design of high damping force engine mount featuring MR valve structure with both annular and radial flow paths. *Smart Materials and Structures* [online]. 2013, **22**(11) [cit. 2023-04-11]. ISSN 0964-1726. Dostupné z: doi:10.1088/0964-1726/22/11/115024
- [78] ABD FATAH, Abdul, Saiful MAZLAN, Tsuyoshi KOGA, Hairi ZAMZURI, Mohammadjavad ZEINALI a Fitriani IMADUDDIN. A review of design and modeling of magnetorheological valve. *International Journal of Modern Physics B* [online]. 2015, **29**(04) [cit. 2023-04-11]. ISSN 0217-9792. Dostupné z: doi:10.1142/S0217979215300042
- [79] HU, Guoliang, Mingke LIAO a Weihua LI. Analysis of a compact annular-radial-orifice flow magnetorheological valve and evaluation of its performance. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* [online]. 2017, **28**(10), 1322-1333 [cit. 2023-04-12]. ISSN 1045-389X. Dostupné z: doi:10.1177/1045389X16672561
- [80] ESHGARF, Hamed, Afshin AHMADI NADOOSHAN a Afrasiab RAISI. An overview on properties and applications of magnetorheological fluids: Dampers, batteries, valves and brakes. *Journal of Energy Storage* [online]. 2022, **50** [cit. 2023-03-27]. ISSN 2352152X. Dostupné z: doi:10.1016/j.est.2022.104648
- [81] PATIL, M.A. a A.S. ZARE. Theoretical studies on magnetorheological fluid brake. *Int. J. Res. Mech. Eng. Technol* [online]. 2012, **2**(2), 12-14 [cit. 2023-04-12].
- [82] PATEL, Rajesh. Mechanism of chain formation in nanofluid based MR fluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 2011, **323**(10), 1360-1363 [cit. 2023-04-12]. ISSN 03048853. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmmm.2010.11.046
- [83] KARAKOC, Kerem, Edward PARK a Afzal SULEMAN. Design considerations for an automotive magnetorheological brake. *Mechatronics* [online]. 2008, **18**(8), 434-447 [cit. 2023-04-12]. ISSN 09574158. Dostupné z: doi:10.1016/j.mechatronics.2008.02.003
- [84] PARK, Edward, Luis DA LUZ a Afzal SULEMAN. Multidisciplinary design optimization of an automotive magnetorheological brake design. *Computers & Structures* [online]. 2008, **86**(3-5), 207-216 [cit. 2023-04-12]. ISSN 00457949. Dostupné z: doi:10.1016/j.compstruc.2007.01.035

- [85] ASSADSANGABI, B., F. DANESHMAND, N. VAHDATI, M. EGHTESAD a Y. BAZARGAN-LARI. Optimization and design of disk-type MR brakes. *International Journal of Automotive Technology* [online]. 2011, **12**(6), 921-932 [cit. 2023-04-12]. ISSN 1229-9138. Dostupné z: doi:10.1007/s12239-011-0105-x
- [86] SHIAO, Yaojung a Quang-Anh NGUYEN. Development of a multi-pole magnetorheological brake. *Smart Materials and Structures* [online]. 2013, **22**(6) [cit. 2023-04-12]. ISSN 0964-1726. Dostupné z: doi:10.1088/0964-1726/22/6/065008
- [87] TOPCU, Okan, Yigit TASCIOGLU a Erhan KONUKSEVEN. Design and Analysis of a Lightweight Disc- Type Magnetorheological Device. *Proceedings of the World Congress on Engineering* [online]. 2015, **2015**() [cit. 2023-04-12].
- [88] SHAMIEH, Hadi a Ramin SEDAGHATI. Design Optimization of a Magneto-Rheological Fluid Brake for Vehicle Applications. In: *Volume 2: Modeling, Simulation and Control; Bio-Inspired Smart Materials and Systems; Energy Harvesting* [online]. American Society of Mechanical Engineers, 2016, s. - [cit. 2023-04-12]. ISBN 978-0-7918-5049-7. Dostupné z: doi:10.1115/SMASIS2016-9084
- [89] ATTIA, E.M., N.M. ELSODANY, H.A. EL-GAMAL a M.A. ELGOHARY. Theoretical and experimental study of magneto-rheological fluid disc brake. *Alexandria Engineering Journal* [online]. 2017, **56**(2), 189-200 [cit. 2023-04-12]. ISSN 11100168. Dostupné z: doi:10.1016/j.aej.2016.11.017
- [90] POZNIC, Aleksandar, Danijela MILORADOVIC a Anamarija JUHAS. A new magnetorheological brake's combined materials design approach. *Journal of Mechanical Science and Technology* [online]. 2017, **31**(3), 1119-1125 [cit. 2023-04-12]. ISSN 1738-494X. Dostupné z: doi:10.1007/s12206-017-0210-5
- [91] POZNIĆ, A., A. ZELIĆ a L. SZABÓ. Magnetorheological Fluid Brake – Basic Performances Testing with Magnetic Field Efficiency Improvement Proposal. *Hungarian Journal of Industrial Chemistry VESZPRÉM* [online]. 2012, **40**(2), 113-119 [cit. 2023-04-11]. Dostupné z: doi:10.1515/351
- [92] ZHANG, Jiaqian, Xiaohui ZHU, Mengqi ZENG a Lei FU. Magnetically Controlled On-Demand Switching of Batteries. *Advanced Science* [online]. 2020, **7**(8) [cit. 2023-04-11]. ISSN 2198-3844. Dostupné z: doi:10.1002/advs.202000184
- [93] SINGH, Parmender, Neeta KHARE a P.K. CHATURVEDI. Li-ion battery ageing model parameter: SEI layer analysis using magnetic field probing. *Engineering Science and Technology, an International Journal* [online]. 2018, **21**(1), 35-42 [cit. 2023-04-11]. ISSN 22150986. Dostupné z: doi:10.1016/j.jestch.2018.01.007
- [94] WANG, Limu, Xiuqing GONG a Weijia WEN. Electrorheological Fluid and Its Applications in Microfluidics. *Microfluidics* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, 91-115 [cit. 2023-04-11]. Topics in Current Chemistry. ISBN 978-3-642-23049-3. Dostupné z: doi:10.1007/128_2011_148
- [95] ELDERRAT, H. *RESEARCH TOWARDS THE DESIGN OF A NOVEL SMART FLUID DAMPER USING A MCKIBBEN ACTUATOR*. University of Sheffield, 2013. Diplomová práce. Sheffield.
- [96] GURKA, M, D ADAMS, L JOHNSTON a R PETRICEVIC. New electrorheological fluids — characteristics and implementation in industrial and mobile applications. *Journal of Physics: Conference Series* [online]. 2009, **149** [cit. 2023-04-11]. ISSN 1742-6596. Dostupné z: doi:10.1088/1742-6596/149/1/012008

- [97] BRENNAN, M, M DAY a R RANDALL. An electrorheological fluid vibration damper. *Smart Materials and Structures* [online]. 1995, **4**(2), 83-92 [cit. 2023-04-11]. ISSN 0964-1726. Dostupné z: doi:10.1088/0964-1726/4/2/003
- [98] YANG, G., B.F. SPENCER, J.D. CARLSON a M.K. SAIN. Large-scale MR fluid dampers: modeling and dynamic performance considerations. *Engineering Structures* [online]. 2002, **24**(3), 309-323 [cit. 2023-04-11]. ISSN 01410296. Dostupné z: doi:10.1016/S0141-0296(01)00097-9
- [99] KHANICHEH, Azadeh, Dionyssios MINTZOPOULOS, Brian WEINBERG, A. TZIKA a Constantinos MAVROIDIS. Evaluation of Electrorheological Fluid Dampers for Applications at 3-T MRI Environment. *IEEE/ASME Transactions on Mechatronics* [online]. 2008, **13**(3), 286-294 [cit. 2023-04-11]. ISSN 1083-4435. Dostupné z: doi:10.1109/TMECH.2008.924043
- [100] ZAINUDIN, Afiq, Nurul YUNUS, Saiful MAZLAN, Muhammad SHABDIN, Siti ABDUL AZIZ, Nur NORDIN, Nurhazimah NAZMI a Mohd ABDUL RAHMAN. Rheological and Resistance Properties of Magnetorheological Elastomer with Cobalt for Sensor Application. *Applied Sciences* [online]. 2020, **10**(5) [cit. 2023-04-12]. ISSN 2076-3417. Dostupné z: doi:10.3390/app10051638
- [101] KHAIRI, Muntaz, Ervina NOOR, Ubaidillah UBAIDILLAH, Siti AZIZ, Saiful MAZLAN, Siti TARMIZI a Nur NORDIN. Enhancement of Magneto-Induced Modulus by the Combination of Filler and Plasticizer Additives-Based Magnetorheological Elastomer. *Materials* [online]. 2022, **15**(18) [cit. 2023-04-12]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma15186396
- [102] HAPIPI, Norhiwani, Siti AZIZ, Saiful MAZLAN, UBAIDILLAH, Seung CHOI, Norzilawati MOHAMAD, Muntaz KHAIRI a Abdul FATAH. The field-dependent rheological properties of plate-like carbonyl iron particle-based magnetorheological elastomers. *Results in Physics* [online]. 2019, **12**, 2146-2154 [cit. 2023-04-12]. ISSN 22113797. Dostupné z: doi:10.1016/j.rinp.2019.02.045
- [103] YOON, Jeong-Hwan, Seung-Won LEE, Seok-Hu BAE, Nam-Il KIM, Ju-Ho YUN a Sung RYU. Effect of alignment of magnetic particles on the rheological properties of natural rubber composite. *Journal of Polymer Research* [online]. 2021, **28**(10) [cit. 2023-04-12]. ISSN 1022-9760. Dostupné z: doi:10.1007/s10965-021-02735-3
- [104] AZIZ, S, SA MAZLAN, N ISMAIL, UBAIDILLAH, MHA KHAIRI a NA YUNUS. Rheological properties of carbon nanotubes-reinforced magnetorheological elastomer. *Journal of Physics: Conference Series* [online]. 2017, **795** [cit. 2023-04-12]. ISSN 1742-6588. Dostupné z: doi:10.1088/1742-6596/795/1/012074
- [105] JAMARI, Siti, Nur NORDIN, U. UBAIDILLAH, Siti AZIZ, Saiful MAZLAN a Nurhazimah NAZMI. Enhancement of the rheological properties of magnetorheological elastomer via polystyrene-grafted carbonyl iron particles. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2021, **138**(34) [cit. 2023-04-12]. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.50860
- [106] SOBRI, Normidatul Salwa, Dhiazul Zaqríe BAHARUDDIN, Nur Akmal HANIFFAH, Zulkiffli Abd KADIR, Khisbullah HUDHA a Vimal Rau APAROW. Assessment of Various Additives in Magnetorheological-Elastomer for Impact Applications. In: *2021 IEEE 9th Conference on Systems, Process and Control (ICSPC 2021)* [online]. IEEE, 2021, s. 80-85 [cit. 2023-04-12]. ISBN 978-1-6654-3763-9. Dostupné z: doi:10.1109/ICSPC53359.2021.9689138

- [107] MEZGER, Thomas. *The rheology handbook: for users of rotational and oscillatory rheometers*. 2th edition. Hannover: Vincentz Network, 2006. European coatings tech files. ISBN 978-3-86630-842-8.
- [108] ZATLOUKAL, Martin. *Přednášky z předmětu Aplikovaná reologie*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2021.
- [109] MEISSNER, Bohumil. *Fyzika polymerů: struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. 1. vyd. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1967.
- [110] ĎOUBAL, Stanislav. *Mechanické chování viskoelastických těles*. Praha: Karolinum, 2011. ISBN 978-80-246-2035-0.
- [111] MACHÁČEK, L. *Struktura a vlastnosti materiálů*. Brno: VUT Brno, 1987.
- [112] *Studijní materiály předmětu Fyzika polymerů: 1 Deformační chování polymerních látek – úvod do problematiky*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [113] STOKLASA, Karel. *Vlastnosti polymerních materiálů*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2007.
- [114] VAŠINA, Martin. *Studijní materiály předmětu Enviromentální fyzika: 6. Viskoelastická materiálů*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [115] *Doplňkové materiály k předmětu Matematická Analýza I: Presentace z přednášky 3*. Praha: FJFI, ČVUT, 2023, 6 s. Dostupné také z: http://km.fjfi.cvut.cz/ma/data/uploads/3_predn.pdf
- [116] SUTROVÁ, Kateřina. *Studium degradačních procesů pryže historických plynových masek* [online]. Brno, 2020 [cit. 2023-04-17]. Dostupné z: https://is.muni.cz/th/hk3am/BP_-_Sutrova_wmxih.pdf. Bakalářská práce. Masarykova Univerzita. Vedoucí práce Gabriela Vyskočilová.
- [117] STOKLASA, Karel. *Makromolekulární chemie I*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005.
- [118] DUCHÁČEK, V. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Praha: VŠCHT, 2011.
- [119] DOLEŽEL, Břetislav. *Odolnost plastů a pryží*. Vyd. 1. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1981. Makromolekulární látky.
- [120] FRANTA, I. *Gumárenská technologie II: Zpracování kaučukových směsí a vlastnosti pryže*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1969.
- [121] CONNORS, Sandra A., Alison MURRAY, Ralph M. PAROLI, Ana H. DELGADO a Jayne D. IRWIN. Spectroscopic Investigation of the Degradation of Vulcanized Natural Rubber Museum Artifacts. In: CARDAMONE, Jeanette M. a Mary T. BAKER, ed. *Historic Textiles, Papers, and Polymers in Museums* [online]. Washington, DC: American Chemical Society, 2000, s. 166-184 [cit. 2023-04-17]. ACS Symposium Series. ISBN 9780841236523. Dostupné z: doi:10.1021/bk-2001-0779.ch013
- [122] KOVAČIČ, Lu., Z. KOMÁREK a J. BÍNA. *Plasty a korózia*. Bratislava: Alfa, 1971.
- [123] IWASE, Yuka, Toru SHINDO, Hiroaki KONDO, Yoshito OHTAKE a Seiichi KAWAHARA. Ozone degradation of vulcanized isoprene rubber as a function of humidity. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2017, **142**, 209-216 [cit. 2023-04-17]. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polyimdegradstab.2017.06.025
- [124] SIMPSON, RB. *Rubber Basics*. UK: Rapra Technology, 2002.

- [125] KEHLET, Cindie, Amelia CATALANO a Jens DITTMER. Degradation of natural rubber in works of art studied by unilateral NMR and high field NMR spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2014, **107**, 270-276 [cit. 2023-04-17]. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.039
- [126] WRIGHT, D. *Failure of Plastics and Rubber Products*. Revised. UK: Rapra Technology, 2006. ISBN 1-85957-517-X.
- [127] *ATP Rubber: WHAT IS SVR 31 (TSR 3L) NATURAL RUBBER?* [online]. Vietnam: ATP Rubber [cit. 2023-04-28]. Dostupné z: <https://aptrubber.com/portfolio-items/natural-rubber-svr-31-tsr-31/>
- [128] *Art-Restore: Stearin TEFACID RG* [online]. [cit. 2023-04-28]. Dostupné z: <https://art-restore.ch/epages/174037.mobile/?ObjectPath=/Shops/174037/Products/0250.0000/SubProducts/0250.0002&ClassicView=1>
- [129] *Processing oils for tyre manufacturers: MES 15 product description*. PARAMO a.s., 2013. Dostupné také z: https://www.paramo.cz/EN/our-products/Documents/PROCESSING_OILS.pdf
- [130] *Cabot product data sheet: Sterling SO carbon black*. Cabot corporation, 2014.
- [131] HORÁČKOVÁ, Miroslava. *Magnetoreologické elastomery a jejich radioabsorpční schopnosti*. Zlín, 2019. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Michal Sedlačík.
- [132] *Technical data sheet: Crystex™ OT 33 AS*. Dostupné také z: https://24027488.fs1.hubspotusercontent-na1.net/hubfs/24027488/Customer%20Portal/Crystex/TDS_Crystex%20OT%2033%20AS.pdf
- [133] *PERKACIT®* [online]. Pardubice: Radka spol. s.r.o. [cit. 2023-04-28]. Dostupné z: <https://www.radka.cz/gumarenske-chemikalie/perkacit-cbs>
- [134] *DENAX DPG* [online]. Kolín: Lučební závody Draslovka a.s. [cit. 2023-04-28]. Dostupné z: <https://www.draslovka.cz/cs/produkt/16/DENAX-DPG>
- [135] K přeložení vybraných cizojazyčných textů byl využit software společnosti Google LLC, nebo software společnosti OpenAI.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

A	ampér
Angl.	anglicky
B	bór
bio	biologicky
C	uhlík
CIP	karbonylové železo
CoFe ₂ O ₄	kobaltový ferrit
cos	cosinus
De	Debořino číslo
dNm	decinewtonmetr
DSK	dílů na sto dílů kaučuku
DSS	dynamic strain sweep
E	elektrické pole
E*	komplexní modul pružnosti
E'	elastický modul
E''	ztrátový modul
EVA	ethylenvinylacetát
ER	elektroreologický
ERE	elektroreologický elastomer
ERF	elektroreologická kapalina
f	frekvence (kmitočet)
Fe	železo
Fe ₃ O ₄	oxid železnato-železitý
G	modul pružnosti
g	gram

g/100 g	gram na sto gramů
g/cm ³	gram na centimetr krychlový
g/mol	gram na mol
GPa	gigapascal
h	hodina
i	imaginární složka komplexního čísla
kg/m ³	kilogram na metr krychlový
KOH/g	hydroxid draselný na gram
kV	kilovolt
m	metr
mA	miliampér
MA/m	megaampér na metr
mg	miligram
mg/g	miligram na gram
mm	milimetr
mm ⁻²	reciproký milimetr čtvereční
mm ² /s	milimetr čtverečný za sekundu
MPa	megapascal
MR	magnetoreologický
MRE	magnetoreologický elastomer
MRF	magnetoreologická kapalina
MRG	magnetoreologický gel
MS	Microsoft
Ni	nikl
nm	nanometr
NR	přírodní kaučuk

O	kyslík
Ø	průměr
O ₂	kyslík – dvojatomová molekula
Obr.	obrázek
ot/min	otáčky za minutu
Pa	pascal
pH	potenciál vodíku
pphm	částic na sto milionů částic
PU	polyuretan
Q	silikonový kaučuk
rad	radián
rad/s	radián za sekundu
s	vteřina
s ⁻¹	reciproká vteřina
ShA	ShoreA
sin	sinus
t	čas
V	volt
VR	vinylový kaučuk
ZnO	oxid zinečnatý
γ	deformace
δ	fázový posuv
ε	deformace
η	viskozita
θ	doba pozorování
λ	relaxační čas

μm	mikrometr
π	pí - matematická konstanta
σ	napětí
ω	úhlová frekvence (kruhový kmitočet)
%	procento
% hmot.	hmotnostní procento
$^{\circ}\text{C}$	stupeň Celsiův
1D	jednorozměrný
2D	dvojrozměrný
∞	nekonečno

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Chytrý elektoreologický materiál a) bez vnějšího elektrického pole; b) v přítomnosti vnějšího elektrického pole; c) detail dipolové interakce dispergovaných částic elektoreologického materiálu [10; 11]	13
Obrázek 2: Elektoreologický anizotropní elastomer a) příprava v elektrickém poli; b) namáhání smykem bez vnějšího elektrického pole; c) namáhání smykem ve vnějším elektrickém poli [25].....	15
Obrázek 3: Magnetoreologický gel – plastomer, a) v nepřítomnosti vnějšího magnetického pole, b) v přítomnosti vnějšího magnetického pole, c) SEM snímek v nepřítomnosti vnějšího magnetického pole, d) SEM snímek v přítomnosti vnějšího magnetického pole ve směru červené šipky [66].....	21
Obrázek 4: Magnetoreologický tlumič [70].....	22
Obrázek 5: Schématické nákresy různých typů MR brzd. a) bubnová, b) inverzní bubnová, c) kotoučová, d) násobná kotoučová, e) brzda s rotorem tvaru T [91]	24
Obrázek 6: Magnetoreologický tlumič v různých provozních režimech; a) smykový, b) pístový, c) tlakový [12].....	25
Obrázek 7: Hookův element ideální pružnosti [113].....	29
Obrázek 8: Newtonův element viskosního toku [113]	30
Obrázek 9: Hysteresní křivka (smyčka) viskoelastických materiálů Červená křivka je křivka prvotního namáhání (panenská křivka). Eliptická černá křivka popisuje chování při dynamickém namáhání. [114].....	32
Obrázek 10: Snímek SEM - Magnetoreologické částice Hogänas	42
Obrázek 11: Vulkanizační křivka NR (vlevo) a NR+Fe (vpravo).....	46
Obrázek 12: Vulkanizační křivka NR+Olej (vlevo) a NR+Olej+Fe (vpravo)	46
Obrázek 13: Vulkanizační křivka NR+Saze (vlevo) a NR+Saze+Fe (vpravo)	46
Obrázek 14: Vulkanizační křivka NR+Olej+Saze (vlevo) a NR+Olej+Saze+Fe (vpravo) .	47
Obrázek 15: Vzorek v držáku napjatý na 20% prodloužení	49
Obrázek 16: Vzorek NR před expozicí ozonu (vlevo) a po expozici 50 pphm, po dobu 144 hodin (vpravo). Zvětšení: 200x.....	67
Obrázek 17: Vzorek NR+Fe před expozicí ozonu (vlevo) a po expozici 50 pphm, po dobu 144 hodin (vpravo). Zvětšení: 200x.....	67
Obrázek 18: Vzorek NR+Olej před expozicí ozonu (vlevo) a po expozici 50 pphm, po dobu 144 hodin (vpravo). Zvětšení: 200x.....	67
Obrázek 19: Vzorek NR+Olej+Fe před expozicí ozonu (vlevo) a po expozici 50 pphm, po dobu 144 hodin (vpravo). Zvětšení: 200x.....	68
Obrázek 20: Vzorek NR+Saze před expozicí ozonu (vlevo) a po expozici 50 pphm, po dobu 144 hodin (vpravo). Zvětšení: 200x.....	68
Obrázek 21: Vzorek NR+Saze+Fe před expozicí ozonu (vlevo) a po expozici 50 pphm, po dobu 144 hodin (vpravo). Zvětšení: 200x.....	68

- Obrázek 22: Vzorek NR+Olej+Saze před expozicí ozonu (vlevo) a po expozici 50 pphm, po dobu 144 hodin (vpravo). Zvětšení: 200x..... 69
- Obrázek 23: Vzorek NR+Olej+Saze+Fe před expozicí ozonu (vlevo) a po expozici 50 pphm, po dobu 144 hodin (vpravo). Zvětšení: 200x..... 69

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Vybrané vlastnosti MR a ER kapalin [27].....	16
Tabulka 2: Limity pro kaučuk SVR 3L dle normy TCVN 3769:2016 [127]	40
Tabulka 3: Charakteristické vlastnosti výrobku Stearin TEFACID RG [128].....	41
Tabulka 4: Vybrané vlastnosti oleje MES [129]	41
Tabulka 5: Charakteristické parametry sazí STERLING® SO [130]	42
Tabulka 6: Vybrané vlastnosti urychlovače MBTS.....	43
Tabulka 7: Složení směsí	44
Tabulka 8: Výsledky měření MDR.....	45
Tabulka 9: Názvy skupin vzorků a podmínky vystavení ozonu	48
Tabulka 10: Napětí a prodloužení při přetržení, moduly M100 a M300	61
Tabulka 11: Výsledky měření velikosti a četnosti trhlin	69
Tabulka 12: Porovnání velikosti trhlin a údajů z tahových zkoušek	71

