

Magnetické pěny: jejich příprava a charakterizace

Bc. Lucie Hrabcová

Diplomová práce
2016



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2015/2016

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Lucie Hrabcová**
Osobní číslo: **T14468**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Magnetické pěny: jejich příprava a charakterizace**

Zásady pro vypracování:

Zadání:

- 1. Vypracujte studii na dané téma**
- 2. Vytvořte vzorky z různých materiálů pro experiment**
- 3. Proveďte experiment**
- 4. Proveďte vyhodnocení experimentu**



Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. De Vicente, J; Klingenberg, DJ; Hidalgo-Alvarez, R. Magnetorheological fluids: a review. *Soft Matter*. 2001, vol. 7, no. 8, p. 3701–3710.
2. Li, YC; Li, JC; Li, WH; Du, HP. A state-of-the-art review on magnetorheological elastomer devices. *Smart Materials and Structures*. 2014, vol. 23, no. 12, p. 123001.
3. Carlson, JD; Jolly, MR. MR fluids, foam and elastomer devices. *Mechatronics*. 2000, vol. 10, p. 555–569.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Tomáš Plachý
Centrum polymerních materiálů

Datum zadání diplomové práce:

15. ledna 2016

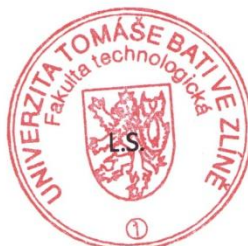
Termín odevzdání diplomové práce:

16. května 2016

Ve Zlíně dne 1. března 2016



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
děkan



Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: HRABCOVÁ LUCIE

Obor: INŽENÝRSTVÍ
POLYMERŮ

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně 12.5.2016

.....
.....

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Diplomová práce v teoretické části popisuje kaučuky a polyuretany jako matrice pro přípravu magnetoreologických pěn. Následně se zabývá magnetoreologickým efektem, magnetoreologickými materiály a magnetickými vlastnostmi částic. Cílem diplomové práce bylo připravit magnetické pěny, u kterých bude možné kontrolovat jejich reologické parametry (viskoelastické moduly) pomocí vnějšího magnetického pole. V první fázi byl navržen vhodný postup pro přípravu magnetických pěn (tzn. navržení procesních parametrů). Následně byly již připraveny samotné magnetické pěny, kdy jako matrice byl použit ethylen-propylen-dienový kaučuk, do kterého byly přimíchávány nadouvadlo a magnetické částice (karbonylové železo). Byl sledován hlavně vliv vstupních parametrů (koncentrace nadouvadla, koncentrace magnetických částic) na magnetoreologické vlastnosti připravených pěn. Ke sledování struktury připravených systémů bylo použito skenovací elektronové mikroskopie.

Klíčová slova:

Kaučuk, ethylen-propylen-dienový kaučuk, magnetické částice, karbonylové železo, reologické vlastnosti, magnetoreologický efekt, reometr, magnetoreologie.

ABSTRACT

Abstrakt ve světovém jazyce

The diploma thesis in its theoretical part describes rubbers and polyurethanes as matrices for preparation of magnetorheological foams. It further defines magnetorheological effect, magnetorheological systems and magnetic properties of particles. The aim of the thesis is preparation of magnetic foams, whose rheological parameters (viscoelastic modulus) would be controlled by an external magnetic field. In the first phase, a method for the preparation of magnetic foams was proposed. Subsequently magnetic foams were prepared, where ethylene-propylene-dien rubber was use as matrices, to which foaming agent and magnetic particles (carbonyl iron) were added. Mainly, a role of foaming agent and magnetic particles concentration on the magnetorheological effect was observed. Scanning electron microscopy was used to observe the structure of prepared systems.

Keywords:

Rubber, ethylene-propylene-dien rubber, magnetic particles, carbonyl iron, rheological properties, magnetorheological effect, rheometer, magnetorheology.

V první řadě bych chtěla poděkovat vedoucímu své diplomové práce Ing. Tomáši Plachému za odborné vedení, užitečné rady, podporu, čas a skvělý přístup při zpracování mé diplomové práce.

Dále bych chtěla poděkovat Ing. Ondřeji Kratinovi za jeho pomoc v experimentální části a Ing. Martinu Cvekovi za poskytnutí užitečných informací.

Nakonec patří velký dík mému příteli a rodině za jejich podporu během celého studia.

Tato práce byla podpořena Interní grantovou agenturou Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně (projekt č. IGA/CPS/2016/008).

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

OBSAH

ÚVOD	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 MATRICE PRO PŘÍPRAVU MAGNETOREOLOGICKÝCH PĚN	13
1.1 KAUČUKY	13
1.1.1 Ethylen-propylen-dienový kaučuk	14
1.2 LEHČENÉ MATERIÁLY (PĚNY).....	15
1.3 PŘÍPRAVA NAPĚNĚNÝCH KAUČUKŮ	16
1.4 PLNIVA.....	17
1.4.1 Nadouvadlo	17
1.5 SKLADBA GUMÁRENSKÝCH SMĚSÍ.....	18
2 MAGNETOREOLOGIE	20
2.1 MAGNETOREOLOGICKÝ EFEKT	20
2.1.1 Využití MR efektu.....	21
2.2 MAGNETOREOLOGICKÉ LÁTKY.....	24
2.3 MAGNETOREOLOGICKÉ SUSPENZE.....	24
2.4 MAGNETOREOLOGICKÉ ELASTOMERY	27
2.5 MAGNETOREOLOGICKÉ PĚNY	29
3 MAGNETIZMUS	40
3.1 MAGNETICKÉ VLASTNOSTI LÁTEK.....	40
3.2 TYPY MAGNETICKÝCH LÁTEK	41
3.2.1 Paramagnetické látky	41
3.2.2 Diamagnetické látky.....	41
3.2.3 Feromagnetické látky	41
3.3 HYSTEREZNÍ (MAGNETIZAČNÍ) KŘIVKA	44
4 DYNAMICKÁ MĚŘENÍ	47
4.1 VISKOELASTICITA	47
5 CÍLE PRÁCE	49
II PRAKTICKÁ ČÁST	50
6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	51
6.1 ZKUŠEBNÍ POKUSY	51
6.2 PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	52
6.2.1 Složení směsí.....	52
6.2.2 Míchání směsí	53
6.2.3 Lisování směsí.....	53
6.3 MAGNETICKÁ PLNIVA	54
6.4 CHARAKTERIZACE POUŽITÝCH MATERIÁLŮ	55
6.4.1 Vulkanizační křivka	55
6.4.2 Magnetizační křivka.....	57
6.4.3 SEM mikroskopie.....	57
6.4.4 Reologické vlastnosti v magnetickém poli	58
7 VÝSLEDKY A DISKUZE	59

7.1	VULKANIZAČNÍ KŘIVKA	59
7.2	MAGNETIZAČNÍ KŘIVKA CI-CN	60
7.3	SEM PŘIPRAVENÝCH VZORKŮ.....	61
7.3.1	SEM – 0 DSK nadouvadla	63
7.3.2	SEM – 4 DSK nadouvadla	64
7.3.3	SEM – 6 DSK nadouvadla	66
7.4	MAGNETOREOLOGICKÉ VLASTNOSTI.....	67
7.4.1	Deformační sweep.....	67
7.4.2	Frekvenční sweep.....	70
7.4.3	Magnetoreologické hysterezní křivky.....	74
ZÁVĚR		77
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....		79
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....		85
SEZNAM OBRÁZKŮ		87
SEZNAM TABULEK.....		90

ÚVOD

Magnetoreologické (MR) materiály, kterými se tato diplomová práce zabývá, se v dnešní době dostávají do popředí hlavně díky jejich velkému potenciálu v oblasti inženýrských, ale také biomedicínských aplikací. Využití jejich specifických vlastností je zejména v tlumících systémech. Z biomedicínských aplikací je to magnetická hypertermie, kde pomocí ferrokapalin lze zničit nádorové buňky a přitom nepoškozovat okolní zdravou tkáň. Tyto inteligentní materiály, jak se v řadě publikací označují, jsou schopny měnit své reologické vlastnosti při působení vnějšího magnetického pole. Výsledná změna reologických vlastností je vratná a závisí zejména na intenzitě aplikovaného magnetického pole. K těmto inteligentním materiálům se dnes řadí hlavně MR suspenze, MR elastomery a nově i MR pěny.

Magnetoreologické suspenze vykazují nejvyšší MR efekty, které jsou reprezentovány rozdílem jejich reologických parametrů v přítomnosti magnetického pole a jeho při jeho absenci. Jejich značnou nevýhodou je sedimentace magnetických částic v kapalném médiu, která vede ke ztrátě užitečných vlastností MR suspenzí. Jedním z přístupů jak zamezit sedimentaci je namísto kapalného média využití elastomeru, do kterého jsou magnetické částice zafixovány, čímž dojde k potlačení sedimentace. Takové systémy však vykazují výrazně nižší MR efekty než MR suspenze. Jedním z nových přístupů je využití elastomerní matrice, která je následně napěněna, čímž je uchována relativně nízká tuhost systému, při dostatečných MR efektech.

Tato diplomová práce se zabývá konkrétně přípravou MR elastomerů, které jsou plněny různou koncentrací nadouvadla a magnetickými částicemi. U vzniklých porézních materiálů jsou poté měřeny jejich reologické vlastnosti v přítomnosti vnějšího magnetického pole a jsou porovnány s reologickými parametry čistých MR elastomerů bez nadouvadla.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 MATRICE PRO PŘÍPRAVU MAGNETOREOLOGICKÝCH PĚN

1.1 Kaučuky

Kaučuky patří do skupiny polymerů se specifickými vlastnostmi, které se řadí v gumárenských surovinách mezi nejvíce využívanými v závislosti na objemu jejich použití. Dříve byl pod pojmem kaučuk brán zejména kaučuk přírodní. Dnes hlavně vývoj a odlišná výroba syntetických kaučuků přinesla nutnost tento pojem zevšeobecnit. Kaučuky jsou nejdůležitější složkou všech gumárenských směsí a dnes jich existuje celá řada s odlišnými vlastnostmi. [1]

Kaučuky jsou makromolekulární látky, které mají různá chemická složení a jejich síťováním vznikají materiály s vysokou elasticitou. Pokud na něj budou působit deformační síly při působení vyšší teploty, bude mít kaučuk zvýšený viskózní tok a lze jej tak za vhodných podmínek zpracovávat do určitého požadovaného tvaru. Kaučuky jsou nezesíťované amorfní polymery, které lze převést zesíťováním na elastomer.

Kaučuk je hlavní složkou tzv. kaučukové směsi, která je složena z různých chemikálií a přísad. Tato směs poté přechází síťováním (vulkanizací) na elastický vulkanizát. Výsledné vlastnosti vulkanizátu jsou závislé na složení dané kaučukové směsi a na stupni vulkanizace, tj. na počtu příčných vazeb mezi řetězci kaučuku. [2]

Vulkanizáty vykazují velkou elasticitu a také vysokou odolnost vůči oděru. Vykazují tzv. kaučukovou elasticitu, kterou aby vulkanizát měl, musí splňovat určité předpoklady. Materiál musí být složen z polymerních řetězců, které jsou schopny velkých deformací bez porušení chemických vazeb. Tyto polymerní řetězce by měly být co nejvíce ohebné, aby přechod mezi různými typy prostorového uspořádání řetězců byl co nejsnazší. Polymerní řetězce musí být vzájemně svázány, aby vytvářely řídkou síť. Při působení tepla a přidavkem vhodného síťovacího činidla přechází přírodní či syntetický kaučuk na pryž. Jde o proces vulkanizace, kterým kaučuk získá výhodné vlastnosti, mezi kterými je vyšší pevnost v tahu, odolnost vůči bobtnání a oděru a pružnost v širokém rozsahu teplot. Nejběžněji se používá jako síťovací látka síra. Síra je pak ve výsledném produktu dispergována a chemicky spojena, většinou ve formě vzájemných vazeb nebo pomocí mostů složených z atomů síry nebo uhlíku, mezi molekulami s dlouhým řetězcem. Díky vytvořeným můstkům mezi řetězci polymeru se tyto řetězce nemůžou pohybovat nezávisle na sobě a pryž si tak zachovává svůj tvar. Tento tvar lze změnit například opracováním.

Deformací pryže získáme pouze přechodnou změnu tvaru a po odeznění deformační síly zaujímá pryž svůj původní tvar. Teplota vulkanizace je nejčastěji volena mezi 140°C a 180°C. Dalšími látkami, které se přidávají do směsi, jsou urychlovače, oxid zinečnatý, antioxidant a další. [1] [16] [17]

Mezi nejdůležitější vlastnosti kaučuků se řadí teplota skelného přechodu (T_g), viskozita (plasticita) a vulkanizovatelnost. Teplota skelného přechodu je přechod ze stavu kaučukovitého do stavu sklovitého. Pod T_g zcela ustává tepelný pohyb segmentů, částí řetězců, v důsledku převahy mezimolekulárních sil. Teplota skelného přechodu je závislá na struktuře řetězců, konkrétně na bočních řetězcích a na jejich ohebnosti a také na použitých přísadách, které mohou působit jako nečistoty. U kaučuků je důležité, aby vulkanizáty z nich připravené byly použitelné v rozmezí běžných teplot. Jejich teploty skelného přechodu bývají proto většinou menší než 0°C. Příkladem je kaučuk EPDM, jehož T_g je rovna -54°C. [2]

Viskozita charakterizuje zpracovatelnost kaučuku a je závislá na molekulové hmotnosti a její distribuci. K této charakterizaci se nejčastěji používá viskozita Mooney. Ta se využívá při hodnocení kaučukové směsi a výsledkem je vulkanizační křivka, která se měří na přístroji zvaném vulkanometr. Mimo viskozitu lze také určit bezpečnost směsi, tj. začátek vulkanizace. Vulkanizovatelnost je schopnost kaučuku ztrácet vulkanizací všechny svoje vlastnosti. Hodnota T_g se vulkanizací skoro nemění, pouze nepatrně vzrůstá. [2]

1.1.1 Ethylen-propylen-dienový kaučuk

Ethylen-propylenový kaučuk (EPM) se řadí mezi speciální syntetické kaučuky a jde o kopolymer ethylenu a propylenu. V řetězci se nachází tedy dva základní monomery. Ethylen-propylenový kaučuk se vyrábí roztokovou polymerací za přítomnosti katalyzátoru Zieglerova typu. Makromolekuly jsou tvořeny statisticky se střídajícími strukturálními bloky ethylenu a propylenu obsahující v jednom bloku přibližně 8 až 12 jednotek. Na množství polypropylenových jednotek v řetězci jsou závislé výsledné vlastnosti EPM a polypropylenu by zde mělo být více jak 25 hmot. %, aby byl kaučuk amorfní. Při množství 45 až 55 hmot. % vykazuje optimální vlastnosti s odolností vůči chemickým činidlům a termostabilitou. Ethylen-propylenový kaučuk lze vulkanizovat peroxidy. Využívá se zejména při výrobě kabelů, protože se vyznačuje výbornými elektroizolačními vlastnostmi. [4]

Pokud je v přítomnosti jako třetí monomer nekonjugovaný dien, pak se jedná o EPDM (etylen-propylen-dienový kaučuk). Dienem je nejčastěji ethylenbornen. Tím vznikne tzv. terpolymer, který obsahuje ve své struktuře dvojně vazby v postraních skupinách a lze ho tak síťovat nejen peroxidy, ale i sírou. Na základě různého obsahu ethyleny máme EPDM semikrystalický, který obsahuje více jak 62 hmot. % ethyleny a pak EPDM amorfni, který obsahuje méně jak 62 hmot. % ethyleny. Čím více obsahuje EPDM ethyleny, tím roste jeho krystalinita. Amorfni typy jsou ohebnější za nižších teplot, vykazují nižší tvrdost a naopak vyšší elasticitu. Semikrystalické typy tohoto kaučuku jsou pevnější, tvrdší, ale za nízkých teplot se jejich vlastnosti zhoršují. [4] [12]

1.2 Lehčené materiály (pěny)

Pěna je materiálem, který zahrnuje přítomnost plynné fáze a ta je zapouzdřena jako kulová vrstva v hustém médiu. Struktura polymerních pěn může být buď s uzavřenými, nebo s otevřenými buňkami. Typickou strukturou s uzavřenými buňkami je například pěna z termoplastu, kde je každá buňka obklopena buněčnou stěnou. [5]

Technologie pění

Technologie pění materiálů spočívá ve vytváření pórů a jejich stabilizaci v polymerní matici. Tvorba pórů je obecně důsledkem nestabilních jevů. Je-li systém v nestabilním pěníím stavu, musí mechanismus stabilizace vést k transformaci na stabilní napěněný produkt. Lehčené materiály lze v dnešní době vyrobit nejrůznějšími způsoby. Těmi jsou například vmíchání dutých plniv, vymývání rozpustného plniva, odpařením těkavého plniva nebo tzv. technologií napěňování. Při přípravě pěníového materiálu se rozlišují tři etapy přípravy: vznik pórů, jejich postupný růst a ustálení. K vytvoření malých pórů lze využít metodu vypařování nízkovroucích kapalin nebo pomocí inertních plynů. K vývoji plynu pak je zapotřebí chemická reakce jednotlivých složek směsi a to tepelným, katalytickým nebo radiačním rozkladem těchto složek.

V současnosti se využívají dva hlavní typy způsobu pění. A to rozpustné pění a reaktivní pění, neboli mechanické pění a chemické pění. Pod pojmem mechanické napěňování rozumíme přípravu pěníových materiálů, ve kterých vznikají vzájemně oddělené malé dutinky (póry). Při tomto procesu je důležité vzniklé dutinky stabilizovat. Do směsi se za tímto účelem přidávají pěníotvorná činidla, což jsou povrchově aktivní látky podobné mýdlům. Dochází k vytvoření tenkostěnného obalu uvnitř dutinek.

Reaktivní pění generuje napění materiálu pomocí chemické reakce. Plyn může vzniknout jednoduchou reakcí mezi reagujícími složkami či pomocí tepelně iniciovaného rozkladu. Množství plynu je zde řízeno množstvím reaktantu a jeho poměrem, reakční rychlostí a přísadami, které lze při pění použít. Reaktivním napěňováním se připravují například polyuretanové pěny. Další možností reaktivního napěňování je pění, které spočívá v přípravě směsi chemických látek, které lze poté rozložit do plynných složek při působení určité teploty tak, aby došlo k rozkladu látek uvnitř materiálu a vytvořila se pěnová struktura. Za normálních okolností tato reakce vytváří těkavé plyny. [3] [6] [7]

1.3 Příprava napěněných kaučuků

Pěnové materiály z kaučuku jsou druhem pěn, které lze využít v celé řadě aplikací. Od odpružení v automobilovém průmyslu, kde se využívají u sedadel tak přes nábytek až použití jako izolace stěn ve stavebnictví. Rozeznáváme dva základní typy pěn. Pružné pěny s otevřenou buněčnou strukturou, které mohou být vyrobeny s nízkou či vysokou hustotou. Tyto pěny se využívají v nábytkářství, v automobilovém průmyslu, či jako matrace a polštáře. Druhými jsou tuhé pěny s uzavřenou buněčnou strukturou, kde tato uzavřená struktura zabraňuje pohybu plynových molekul uvnitř materiálu. Tyto pěny lze využít jako izolaci ve stavebnictví. [5]

Dalším materiálem pro přípravu pěn jsou polyuretany (PUR). Jedná se o tzv. lehčené hmoty (pěny), které mají velmi široké aplikační možnosti. Připravují se reakcí vícefunkčních isokyanátů s polyalkoholy. Mezi často používané polyisokyanáty patří hexamethylendiisokyanát a jako polyalkoholy se hojně využívají polyetheralkoholy a polyesteralkoholy. Příprava PUR pěn spočívá v reakci diisokyanátu s polyalkoholy a vodou. Vzniklá směs je lita do forem, kde během 10 až 20 minut vypění a může být z formy ihned vyndána. Isokyanátová skupina v tomto případě reaguje s hydroxylovými skupinami polyalkoholů na uretanové vazby a současně reaguje s hydroxylovými skupinami vody a vzniká plynný oxid uhličitý, který zde zastupuje roli nadouvadla. Konkrétní příprava PUR pěn i s jejich aplikačními možnostmi jsou popsány v kapitole 2. 5 *Magnetoreologické pěny*. [4]

1.4 Plniva

1.4.1 Nadouvadlo

Nadouvadlo je chemická látka, kterou můžeme přirovnat k prášku na pečení. V tomto případě nachází své uplatnění u materiálů, jakými jsou pryže, plasty a keramika. U látek, do kterých je nadouvadlo přidáno, dochází ke generování plynu a jeho následné expanzi v daném materiálu. Vytvoří se tak pěna, která ve své struktuře obsahuje velké množství malých pórů. Výsledná struktura pěnového polymerního materiálu je závislá na použitém druhu nadouvadla a viskozitě dané směsi. Dalšími důležitými parametry jsou teplota rozkladu nadouvadla a doba nadouvání. [10]

Příkladem klasického nadouvání je expandovaný polystyren (EPS). Surovinou pro jeho výrobu je kromě plastu (PS) také nadouvadlo na bázi pentanu o obsahu pentanu zpravidla 6 – 7 %. Tato surovina je dodávána ve formě granulí, které po zvýšení teploty začnou expandovat do podoby kuliček. Těmito kuličkami je pak naplněna forma. Jakmile se forma uzavře, zvýší se opět teplota a kuličky se zvětší. Vyplní zbylý prostor a spojí se dohromady. Tento EPS má vynikající tepelně izolační vlastnosti, což je dáno velkým množstvím uzavřených pórů, které obsahují vzduch. Mezi další klady se řadí vysoká pevnost v tahu, nízká objemová hmotnost a velmi lehká manipulace.

Pokud jsou póry vytvořeny prostřednictvím expanze stlačeného plynu, jedná se o fyzikální nadouvadlo. V případě fyzikálního nadouvadla hraje nadouvadlo při přípravě lehčené pryže roli katalyzátoru, to znamená, že každý plyn lze použít jako nadouvadlo, ale zároveň ne každý je pak vhodný pro zpěňování materiálu. Zde hraje důležitou roli pak rozpustnost, těkavost a difuzivita daného nadouvadla. [8]

Jestliže jsou póry vytvořeny uvolněním plynu, tak jde o produkt tepelného rozkladu, a tyto nadouvadla se nazývají chemická. U chemických nadouvadl se jedná o sloučeniny, které se při zvýšené teplotě rozkládají na plynné produkty, nejčastěji jde o dusík nebo oxid uhličitý. V závislosti na typu vzniklého plynného produktu je pak typ chemického nadouvadla a jeho reakce rozkladu endotermní nebo exotermní. U reakce endotermního rozkladu nadouvadla vzniká oxid uhličitý a u reakce rozkladu exotermního nadouvadla vzniká dusík.

Nadouvadla se řadí mezi přísady, které dávají vulkanizátu speciální vlastnosti, jakými jsou tepelná a elektrická izolace, elasticita, propustnost a může sloužit i k pohlcování zvuku. [8] [9] [10]

1.5 Skladba gumárenských směsí

Složení gumárenských směsí se stále vyvíjí, jelikož jednotlivé suroviny a zejména jejich ceny se stále více liší. V současné době je snahou vyrábět výrobky s lepšími aplikačními vlastnostmi a zároveň z pohledu ekonomického vyrábět stejné výrobky za nižší cenu. Základní složkou každé kaučukové směsi je kaučuk a přidáním takových přísad do kaučuku, které umožňují jeho vulkanizaci a dávají výrobkům požadované vlastnosti, vzniká kaučuková směs.

K hlavní složce se tedy přidávají přísady, jejichž koncentrace se přepočítává na určité množství kaučuku – zpravidla koncentrace na sto dílů kaučuku. Z čehož plyne následné značení pomocí označení dsk (díly na sto dílů kaučuku) nebo phr (z anglického parts per hundred rubber). Označení dsk znamená přesněji počet hmotnostních dílů přísady přidávané na sto hmotnostních dílů kaučuku. Základ směsi tvoří vždy 100 dílů kaučuku, ke kterému se přidávají přísady ve stejném označení a je tak zajištěno stejného poměru kaučuk/přísada pro různé kaučukové směsi. [1] [3]

Jednotlivé materiály, ze kterých je složena výsledná kaučuková směs, jsou: kaučuk, plniva, změkčovadla, vulkanizační systém, antidegradanty a zvláštní přísady.

Volba kaučuku je dána požadovanými aplikačními vlastnostmi. Důležité je brát ohledy i na zpracovatelnost kaučuku, která je dána molekulovou hmotností, její distribucí a celkovou strukturou. Pro zlepšení výsledné zpracovatelnosti se pak přidávají plniva. Tyto látky upravují výsledné vlastnosti výrobku a přidávají se do směsi v koncentracích řádově 50 dsk až 100 dsk. Tyto plniva zároveň zvyšují pevnost a odolnost vůči oděru a jsou jimi například saze a uhličitán vápenatý. Ve velké míře jsou do kaučukových směsí též přidávány změkčovadla nejčastěji na bázi nízkomolekulárních látek ve formě kapalných olejů. Do kaučukové směsi se přidávají za účelem snížení viskozity a tvrdosti a také pro zlepšení zpracovatelnosti směsi. Výsledný produkt je i z ekonomického hlediska levnější, protože změkčovadla se řadí mezi nejlevnější složky kaučukové směsi. [3]

Širokou skupinou je vulkanizační systém. Je to složka, která se přidává do směsi v řádech několika dsk, a která po zahřátí vyvolává chemickou reakci s kaučukem zvanou

vulkanizaci. Základní složkou vulkanizačního systému je vulkanizační činidlo, které vytváří vazby mezi polymerními řetězci a kaučuková směs tak přechází síťováním v elastický vulkanizát. Dále jsou to urychlovače, které řídí rychlost síťovací reakce a aktivátory, které zvyšují účinnost urychlovačů a vulkanizačních činidel. Posledním jsou zde inhibitory vulkanizace, které prodlužují zpracovatelskou bezpečnost, aniž by ovlivňovaly rychlost vlastního síťování. Typickými vulkanizačními činidly jsou síra a její donory, které se používají na vulkanizaci dienových kaučuků a organické peroxidy pro vulkanizaci například EPM (etylen-propylenový kaučuk) a PVC/NBR (butadien-akrylonitrilový kaučuk v kombinaci s polyvinylchloridem). Vulkanizační systém je tvořen například složkami ZnO (oxid zinečnatý), $C_{18}H_{36}O_2$ (kyselina stearová), sírou a akcelerátorem (typ MBTS). Urychlovačem neboli akcelerátorem je tedy například MBTS (bis(2-benzothiazolyl)disulfid). Výsledné vulkanizáty se vyznačují odolností vůči stárnutí.

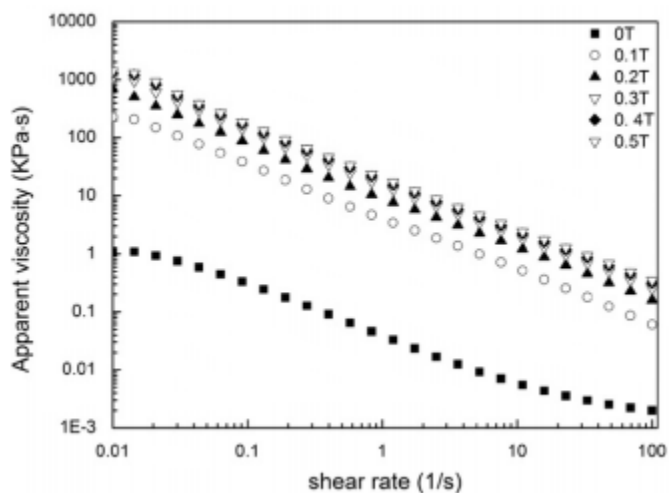
Mezi antidegradanty se řadí stabilizátory, které slouží k ochraně kaučuku před degradací během skladování. Koncentrace těchto přísad je většinou v řádech jednotek dsk. Poslední skupinou jsou zvláštní přísady, mezi které se řadí například nadouvadla, pigmenty, retardéry hoření, antistatické přísady apod. Jejich přidáním získají pryže speciální vlastnosti. [1] [3] [4]

2 MAGNETOREOLOGIE

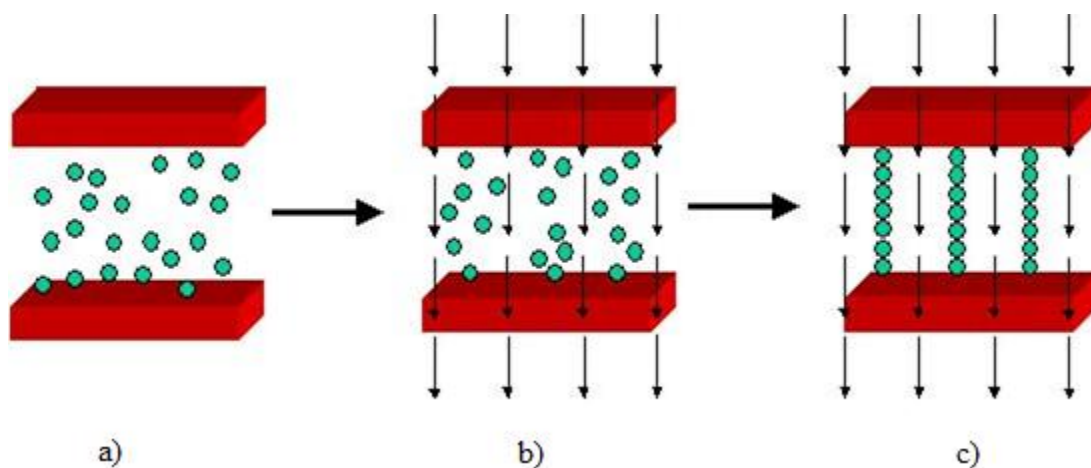
Obecně lze říci, že magnetoreologie zkoumá reologické chování látek v magnetickém poli. Zpravidla jsou zkoumány heterogenní systémy, u kterých jsou magnetické částice rozptýleny v nemagnetické nosné matici či kapalině. Předmětem zkoumání jsou zpravidla tokové vlastnosti systémů v magnetickém poli, a dále porovnávání vlastností v jeho přítomnosti a nepřítomnosti. Většinou aplikováním magnetického pole dochází k prudkému nárůstu reologických parametrů systému v důsledku magnetoreologického efektu. [18] [19]

2.1 Magnetoreologický efekt

Magnetoreologický (MR) efekt nastává v MR látkách po jejich vystavení vnějšímu indukovanému magnetickému poli. Toto vnější homogenní magnetické pole je vytvořeno pomocí dvou nesouhlasných rozlehlých pólů magnetu v malé vzdálenosti od sebe. Pro popis MR efektu si lze představit suspenzi sestávající z magnetických částic rovnoměrně distribuovaných v silikonovém oleji. Při absenci magnetického pole jsou magnetické částice v nosném médiu nahodile distribuovány (Obr. 2a), zatímco rozložení magnetických částic po aplikování magnetického pole pak lze pozorovat na Obr. 2b. Lze vidět postupnou orientaci magnetických částic ve směru působení magnetického pole. Na posledním Obr. 2c jsou magnetické mikročástice v homogenním magnetickém poli orientovány do pravidelných řetězkových struktur. Stávají se magnetickými dipóly a to vede k jejich shlukování do řetězců ve směru magnetických siločar, čímž vytváří tzv. anizometrické agregáty. Tento efekt je doprovázen výraznou změnou fyzikálních a reologických vlastností daných systémů, kdy dochází k prudkému nárůstu viskozity či prahového napětí. Viskozita se může měnit až o několik řádů (Obr. 1) a mez kluzu, neboli prahové napětí, které odpovídá minimální hodnotě smykového napětí, které je nutné vyvodit, aby bylo dosaženo toku materiálu (deformace), dosahuje vysokých hodnot. Mez kluzu je jednou z hlavních reologických vlastností u MR látek. Po odklonění magnetického pole se mohou částice v řetězcích opět volně rozptýlit, čímž daný MR systém získá opět své původní vlastnosti. Z hlediska aplikovatelnosti je zásadní, že k daným změnám v reologickém chování dochází v řád milisekund a je tedy možno takřka okamžitě kontrolovat vlastnosti těchto systémů. [20] [21] [24]



Obrázek 1 Závislost viskozity η na rychlosti smykové deformace $\dot{\gamma}$ při různé intenzitě magnetického pole u MR suspenzí [22]



Obrázek 2 Magnetoreologický efekt - vliv mag. pole na orientaci magnetických částic: (a) absence mag. pole – nahodilá distribuce mag. částic v MR suspenzi; (b) aplikování mag. pole – postupná orientace mag. částic ve směru pole; (c) finální orientace mag částic do řetězkových struktur [20]

2.1.1 Využití MR efektu

Magnetoreologického efektu se nejčastěji využívá u nejrůznějších tlumících systémů. Jako vzorový příklad může posloužit magnetoreologický tlumič (Obr. 3) sloužící k tlumení vibrací, které vznikají při pohybu vozidla po vozovce. Tlumič umožňuje regulaci tlumící síly a tím dokáže řídit dynamiku kmitající soustavy. Mezi hlavní komponenty MR tlumičů patří hydraulický válec, píst, budící cívka a MR kapalina. V pístu tlumiče se dále nachází

kanály, kterými proudí magnetická kapalina. Budící cívka se nachází v jádře pístu a indukuje magnetické pole. Pomocí MR kapaliny lze měnit viskozitu MR kapaliny působením magnetického pole a tím měnit i tlumící sílu MR tlumiče. [21] [34]

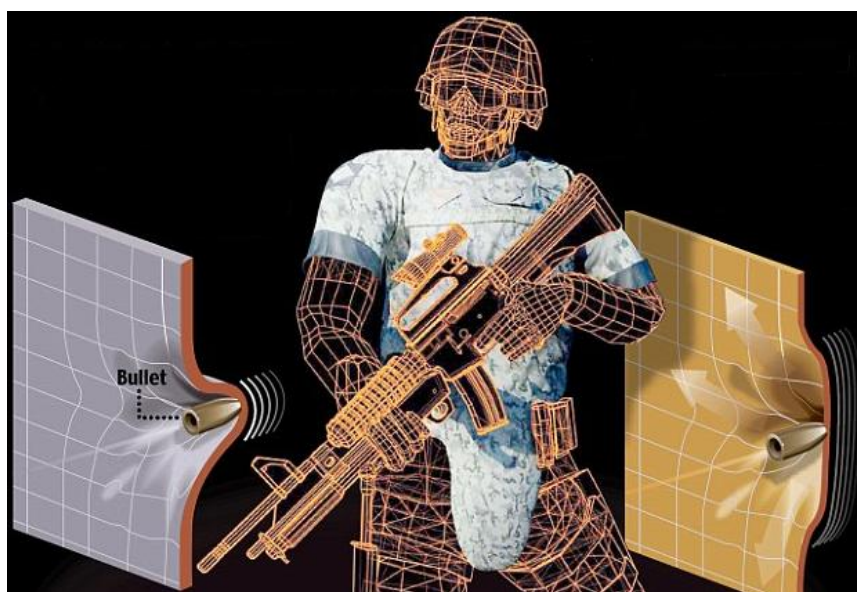
Pokud se vozidlo dostane na nerovný povrch, je potřeba, aby vznikla velká tlumící síla, tudíž aby se zvýšila viskozita kapaliny. Ve chvíli, kdy se aplikuje magnetické pole, se magnetické částice uspořádají do struktury ve směru působícího pole a dojde k prudkému nárůstu viskozity. Vzniklá struktura, která zaujímá polohu ve směru magnetických siločar, následně omezuje pohyb tekutiny. Píst tlumiče se v tuto chvíli snaží vytlačovat MR kapalinu do spodní části skrz průtokové kanály. Která ale po aplikaci magnetického pole klade značný odpor. Po zániku magnetického pole, dochází k povolení magnetických sil mezi částicemi a rozbití orientovaných řetězkových struktur. V této chvíli se vlastnosti kapaliny (její viskozita), vrací do svého výchozího stavu. Další důležitou částí je řídicí jednotka, která generuje signály k cívce v tlumiči. Tato jednotka neustále analyzuje pohyb vozidla a nastavuje sílu magnetického pole, čili charakter tlumení podle aktuální potřeby. Tyto MR kapaliny však mohou být běžně využívány k tlumení jakýchkoliv vibrací, a to např. v tak praktických věcech jako je automatická pračka na praní či myčka nádobí. [34] [35] [36] Mezi náročnější aplikace se řadí jejich využití jako tlumících systémů ve výškových budovách zabráňujícím poškození budovy při seizmických otřesech či v konstrukcích mostů proti náhlým poryvům větru. [47]



Obrázek 3 Magnetoreologický tlumič [13]

Dalším využitím MR efektu může být použití MR kapaliny v neprůstředných vestách. Zde je využití založeno na principu magnetoviskózního jevu. Jedná se o schopnost kapaliny dočasně měnit své skupenství z kapalného na pevné pod vlivem magnetického

pole. Neprůstřelná vesta je vyrobená z vrstev kevlaru, kde vlákna kevlaru jsou napuštěny právě magnetickou kapalinou. Magnetická kapalina obsahuje částice železa o velikosti 3 až 10 mikrometrů. Pokud jsou tyto částice vystaveny účinkům magnetického pole, dojde k vytvoření orientovaných struktur a kapalina výrazně zvýší svoji viskozitu. Míra narůstání viskozity je závislá na složení kapaliny a na síle magnetického pole. Po tomto procesu se energie nárazu postupně rozptýlí na větší plochu a po proniknutí střely nedojde k jejímu zasažení do velké hloubky, jako je tomu u běžné neprůstřelné vesty. To lze pozorovat na Obr. 4, kde vlevo vidíme materiál, který je složen z několika vrstev kevlaru a po průniku střely se energie koncentruje na malou plochu a způsobí hluboký zásah. Vpravo pak je materiál složen také z vláken kevlaru, kde je mezi vrstvy kevlaru vložena MR kapalina. Po průniku střely zde dochází ke ztuhnutí kapaliny a ta následně tlumí dopad naopak přes větší plochu. Bohužel, z praktického hlediska dosud nebylo nalezeno vhodné řešení, jak tento přístup realizovat, a tyto vesty se dosud nevyužívají. [44] [45]



Obrázek 4 Využití MR kapalin k sestrojení neprůstřelných vest. Vlevo – klasický princip neprůstřelných vest, vpravo – kevlarová vlákna napuštěná MR kapalinou.

Aplikací může být i magnetická hypertermie. Ferokapalina (MR kapalina, kde jsou jako aktivní složka použity magneticky polarizovatelné nanočástice) je nejprve dopravena do místa nádoru, kde je podrobena účinkům střídavého magnetického pole o vysokých frekvencích. Tímto zahříváním se zničí rakovinné buňky a nedojde k poškození okolní zdravé tkáně. Nosnou kapalinou je v tomto případě voda, jakožto netoxická látka vhodná pro lidský organismus. [43]

2.2 Magnetoreologické látky

Inteligentní materiály jsou látky, u nichž dochází k požadované změně jedné nebo více vlastností v reakci na vnější podněty. Zvláštní skupinou spadající mezi inteligentní materiály jsou tzv. inteligentní kapaliny, mezi jejichž zástupce patří MR materiály. Tyto látky vykazují neobyčejnou změnu svých reologických vlastností v závislosti na vnějším aplikovaném magnetickém poli a jejich reologické chování lze tedy vratně kontrolovat pomocí magnetického pole. Magnetoreologické látky mohou být rozděleny do podskupin, jakými jsou MR suspenze, MR elastomery a MR pěny. Tyto MR materiály se typicky skládají z magnetických částic o velikosti v řádech mikronů, které jsou suspendovány v nemagnetickém kapalném médiu (nejčastěji silikonovém či minerálním oleji) nebo nemagnetické elastomerní polymerní matici. [21] [22]

2.3 Magnetoreologické suspenze

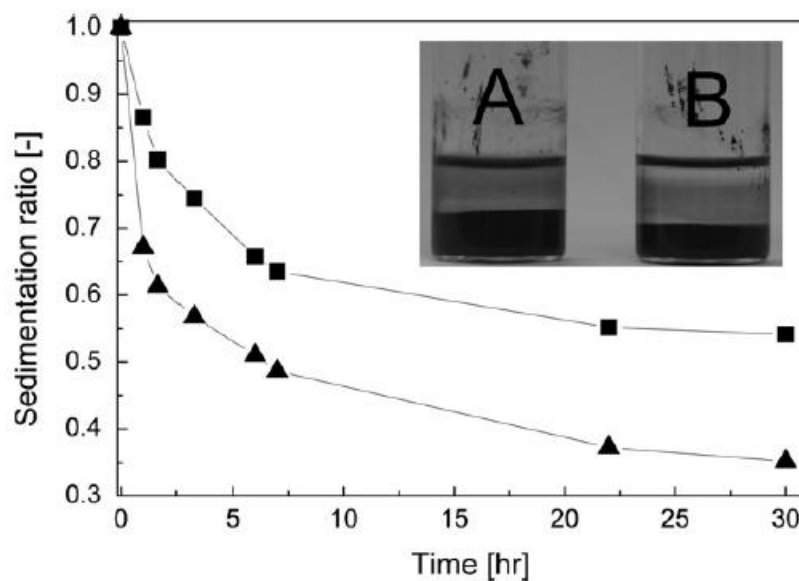
Magnetoreologické suspenze jsou látky, u kterých se významně projevuje interakce mezi magnetickými částicemi a magnetickým polem. Tyto MR suspenze se skládají ze dvou základních složek: feromagnetických či ferrimagnetických částic a nosné kapaliny. [25] [26] Měkké feromagnetické částice jsou nejčastěji zastoupeny karbonylovým železem s vysokým obsahem železa, které je vyráběno tepelným rozkladem pentakarbonylu železa. Nachází se v nosné nemagnetické kapalině (nosič) a tvoří přibližně 50 až 85 % hmotnosti suspenze.

Částice karbonylového železa mají vhodný tvar a velikost a dosahují vysokých hodnot magnetické saturace. Jsou dále schopny rychle reagovat na změnu magnetického pole díky jejich silné odezvě na něj. Také rychle sledují dynamiku magnetizačního procesu díky jejich nízké hysterezi. Nosnou kapalinou může být například voda nebo minerální či syntetický olej. Často se ale jako nosná kapalina používá syntetický základový olej polyalfaolefin. [14] [37]

Částice se v nosné kapalině v nepřítomnosti magnetického pole pohybují náhodným tepelným pohybem, následně po aplikaci magnetického pole dochází k jejich orientování ve směru indukčních čar. Bez magnetického pole jsou tedy částice distribuovány náhodně v příslušném nosném médiu a systém má nízkou viskozitu. Celý systém poté vykazuje newtonské nebo mírně pseudoplastické chování. Při působení magnetického pole na částice bude docházet k jejich magnetické polarizaci, to znamená, že se budou orientovat

ve směru vektoru intenzity aplikovaného magnetického pole. Částice začnou vytvářet řetězkové struktury (Obr. 2c), čímž bude docházet ke zvýšení odporu MR kapaliny proti jejímu toku (deformaci). Tvorba řetězků mikročástic v kapalně matrici určuje pak celkovou změnu reologických vlastností. Magnetoreologické kapaliny vykazují velké rozdíly reologických vlastností v případě absence a přítomnosti magnetického pole. V případě aplikování magnetického pole o velikosti 1 T vykazují MR kapaliny změnu zdánlivé viskozity (viz. Obr. 1) až o několik řádů. Díky této vlastnosti lze tyto kapaliny využít v mechanických systémech, které slouží například pro kontrolu vibrací nebo pro přenos kroutícího momentu, jako jsou spojky, ventily nebo brzdové systémy. [21] [23] [27]

Nedostatkem MR suspenzí je jejich nízká sedimentační stabilita. Sedimentační stabilita hraje klíčovou roli ve využití MR suspenzí v reálných aplikacích. Na Obr. 5 vidíme závislost sedimentačního poměru na čase. Sedimentační poměr je dán výškou vrstvy, která obsahuje sedimentující částice oproti výšce celé sledované disperze. U čistých CI (karbo-nylové železo – z angl. Carbonyl Iron) částic vidíme, že sedimentují rychle a po 1 hodině dosahuje sedimentační poměr hodnot nižší než 0,7 a po 30 hodinách hodnot 0,35 (Obr. 5A). U modifikovaných CI částic, které jsou potaženy cholesterylem, vidíme pomalejší sedimentaci a sedimentační poměr dosahuje po 30 hodinách hodnot 0,55 (Obr. 5B). Tato zvýšená sedimentační stabilita je přičítána zvýšené dispergovatelnosti CI částic s cholesterylem a snížení hustoty částic. [38] [39]

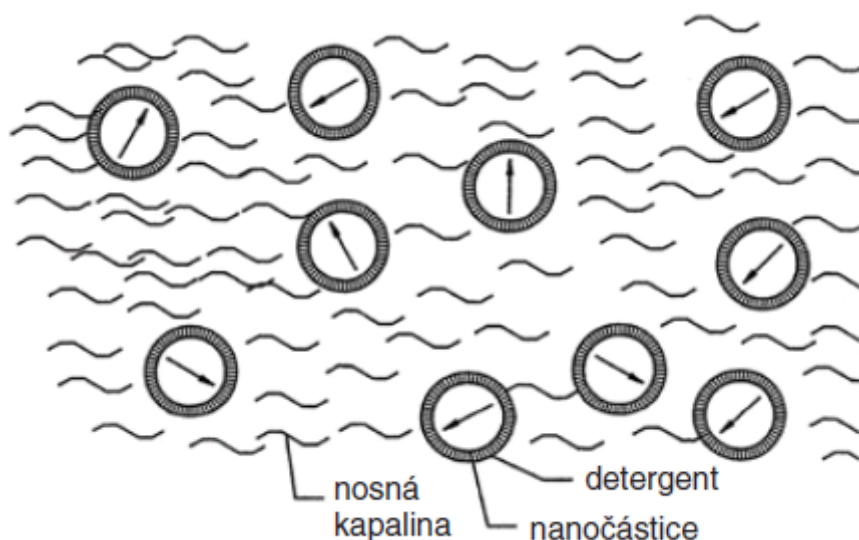


Obrázek 5 Sedimentační stabilita MR suspenzí: A – čisté CI částice, B - modifikované CI částice cholesterylem [39]

Nežádoucí sedimentace způsobuje zhoršení vlastností MR suspenzí. Sedimentace částic v MR kapalině je způsobena vyšší hustotou částic oproti hustotě nosné kapaliny. Díky tomu, že magnetické částice jsou několikanásobně těžší než nosné médium, začne se sedimentace projevovat již po relativně krátké době. Částice se postupně usazují na dně suspenze v důsledku gravitační síly. V takovém případě je u dané MR suspenze kladen důraz na redispersibilitu. [21]

Existuje řada řešení na potlačení sedimentace, které popsal ve své studii Juan de Vicente. Jedná se především o tixotropní činidla a povrchově aktivní látky, které se k látkám na potlačení sedimentace přidávají. Tixotropními činidly mohou být tzv. tixotropní sítě, které mohou být připraveny za použití nanostrukturovaných prášků oxidu křemíku či uhlíkových vláken. Mezi povrchově aktivní látky se řadí stearát a oleát. Jejich funkce je zobrazena na Obr. 6. Posledním příkladem mohou být MR suspenze, které jsou složeny z magnetizovatelných vláken. Tyto vlákna ukazují zlepšenou stabilitu proti sedimentaci oproti sférickým magnetizovatelným částicím o stejné koncentraci. [21]

U magnetických kapalin je dále velkou nevýhodou jejich koloidní stabilita. Tato nevýhoda je řešena pokrytím jednotlivých částic ochranným polymerním obalem, kterému se říká detergent. Ten zabrání ve vzájemné agregaci částic. Obalení částic tímto detergentem lze vidět na Obr. 6. [37]



Obrázek 6 Stabilizace částic v nosné kapalině detergentem [37]

Jiným způsobem, jak stabilizovat magnetické částice je jejich přidání do elastomerní matrice. Oproti jejich přidáváním do kapalin nevykazují takové nevýhody, jakými jsou právě sedimentace a agregace, které mohou způsobovat značné potíže.

2.4 Magnetoreologické elastomery

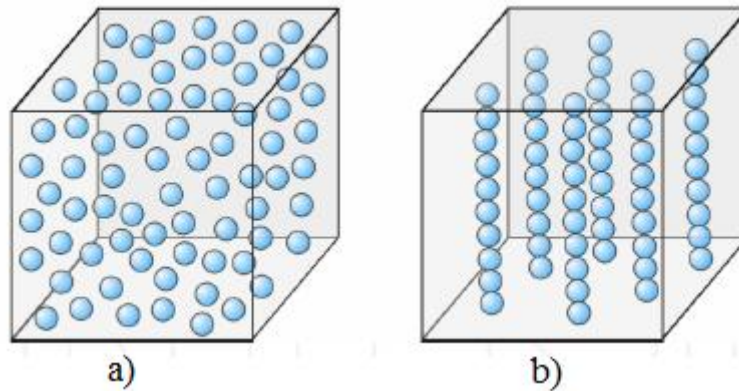
Magnetoreologické elastomery jsou inteligentními látkami, které opět mění své reologické vlastnosti vlivem vnějšího magnetického pole a oproti MR kapalinám je zde nosná kapalina nahrazena elastickým materiálem. Změny reologických vlastností jsou reverzibilní, tzn. po odklonění magnetického pole reologické parametry systému nabývají své původní hodnoty. Skládají se běžně z elastomerní matrice, která je nejčastěji tvořena buď přírodním, nebo syntetickým kaučukem, polyuretany a jinými, a dále z magneticky měkkých feromagnetických částic, které jsou v této matici dispergovány a přidávají se do polymerní matrice ještě před jejím zesíťováním.

Jako magnetické částice se nejčastěji používá karbonylové železo, které vykazuje vysoký stupeň magnetické saturace a nízké hysteretní ztráty. Velikost těchto magnetických částic je v řádech jednotek mikronů. [27] [29] [32] [33]

MR elastomery mají unikátní mechanické vlastnosti, které jsou jiné než u ostatních materiálů. MR kapaliny se používají především k rozvoji tlumícího zařízení a MR elastomery našly své uplatnění v rozvoji adaptivních tlumičů vibrací. [41]

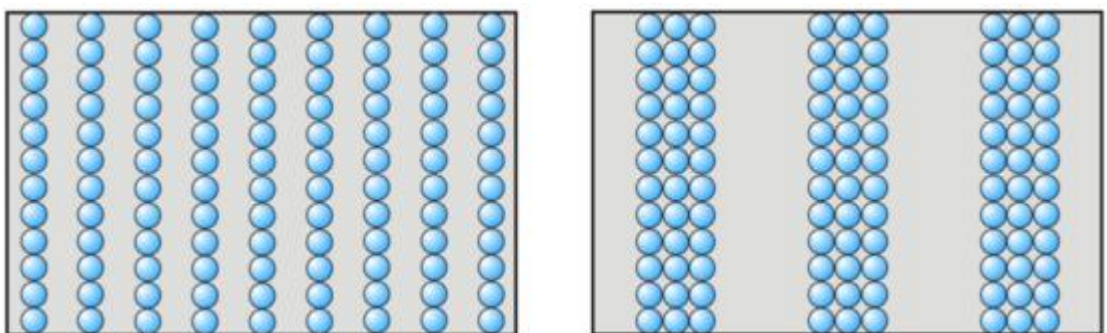
Jako tomu bylo u MR suspenzí i zde vykazuje systém nízký elastický modul bez přítomnosti magnetického pole. Po jeho aplikaci dochází k polarizaci magnetických momentů částic a ty začnou mezi sebou působit značnými magnetickými silami vedoucími k nárůstu odporu proti deformaci zejména ve směru kolmém na aplikované magnetické pole. Změny reologických vlastností, jak u MR kapalin tak u MR elastomerů, které se mění v důsledku vnějšího magnetického pole, jsou popsány MR efektem. Dle způsobu jejich přípravy rozlišujeme dva hlavní typy MR elastomerů - anizotropní a izotropní. Anizotropní elastomer (Obr. 7b) je takový, kdy během procesu vytvrzování je na elastomerní matici s magnetickými částicemi působeno vnějším magnetickým polem. Díky tomu, že jsou magnetické částice přimíchány do matrice ještě před jejím zesíťováním, mohou se v důsledku působení magnetických sil pohybovat a vytvořit tak v elastomerní matici strukturu podobnou řetízkům u MR suspenzí. Po vytvrzení matrice dochází k tomu, že magnetické částice jsou zafixovány v matici. Obecně se jim říká pre-strukturované MR elastomery. Zatímco izotropní MR elastomery jsou nazývány jako nestrukturované magnetické elastomery (Obr. 7a). Během vytvrzování izotropních MR elastomerů se neaplikuje žádné vnější magnetické pole a magnetické částice tak nevytváří řetízkovou či

sloupcovou strukturu. Částice jsou pak homogenně distribuovány v celém objemu elastomeru. [22] [28] [40] [42]



Obrázek 7 MR elastomer – distribuce částic: a) izotropní, b) anizotropní [40]

Odlišná příprava obou typů MR elastomerů dává ve výsledku i jiné vlastnosti. Změny těchto vlastností v MR elastomerech jsou závislé na mikrostruktuře, která byla vytvořena v průběhu vytvrzování elastomerní matrice a také na aplikaci magnetického pole. Distribuce částic v MR elastomerech je také ovlivněna faktory, jakými jsou například magnetické interakční síly mezi částicemi, orientací a intenzitou magnetického pole, velikostí vzorku nebo také teplotou. Například síla magnetického pole, která ovlivňuje mikrostrukturu, způsobuje, že při vyšších hodnotách síly magnetického pole dochází k vytváření tlustších řetězků, které se skládají z více než dvou řad částic (Obr. 8). Dále anizotropie MR elastomerů má významný vliv na změny mechanických vlastností v magnetickém poli, a také anizotropní MR elastomery vykazují mnohem vyšší MR účinek, než je tomu u izotropních. [30] [40]



Obrázek 8 Mikrostruktura anizotropních MR elastomerů v závislosti na různé intenzitě magnetického pole v průběhu vytvrzování matrice; vlevo – 80 kA/m, vpravo – 240 kA/m [40]

2.5 Magnetoreologické pěny

V případě MR pěn lze s nadsázkou hovořit o využití kombinace povahy jak MR suspenzí tak MR elastomerů. V případě MR suspenzí se setkáváme se žádoucími vysokými rozdíly reologických parametrů v přítomnosti a nepřítomnosti magnetického pole, avšak tyto suspenze v dlouhodobém časovém hledisku vykazují značnou sedimentaci magnetických částic, čímž tyto suspenze ztrácí na účinnosti. Na druhou stranu MR elastomery fixují magnetické částice ve své struktuře, čímž inhibují sedimentaci. Avšak tím, že částice již nemohou volně migrovat jako v případě MR suspenzí, a sami osobě jsou používané elastomery poměrně tuhé látky, tyto MR elastomery již nevykazují takové rozdíly reologických parametrů v přítomnosti a nepřítomnosti magnetického pole. Magnetoreologické pěny poté mohou nabízet dostatečnou flexibilitu matrice díky jejich pórovité struktuře, ve které jsou však částice fixovány a je proto zabráněno jejich sedimentaci. Magnetoreologické pěny jsou materiály složené z magnetických mikročástic, které jsou zabudovány do matrice (pěny). Z principálního hlediska se jedná o materiál, který se podobá MR elastomerům, ale v tomto případě vykazují pěny nižší tuhost matrice, díky jejich pórovité struktuře. Tato snížená tuhost napomáhá pak při orientaci magnetických částic při aplikování vnějšího magnetického pole. [15] [27] [31]

V současné době se ve studiích nachází příprava kapalných nebo pevných magnetických pěn. Tzv. kapalné magnetické pěny lze využít pro sběr hydrofobních nečistot (olejů) z povrchu vody, protože jejich tekutost vykazuje dobrou schopnost absorbovat olej nebo jiné hydrofobní produkty. Využití tak nachází při získávání absorbovaných produktů z povrchu vody. Metody pro získání absorbovaného produktu jsou mechanické, biologické, fyzikální či chemické. Tyto metody ale mají velkou nevýhodu a tou je jejich nízká produktivita. Příkladem je mechanická metoda, která neumožňuje shromáždění tenkých filmů na vodní hladině a lze ji tak využít pouze pro sběr ropných olejů. Tím dochází ale k produkci škodlivin a pro životní prostředí se tento způsob získání stává nebezpečným. U biologické metody je zase zapotřebí dostatek času pro dosažení produktů a v mnoha případech musí být tento proces prováděn za zvýšené teploty.

MR pěny jsou druhem MR pevných látek, které jsou tvořeny magnetickými částicemi o velikosti v řádech mikronů. Ve srovnání s jinými MR materiály mají nízkou hmotnost, která je předurčuje tyto materiály používat v řadě zajímavých aplikací. Jejich hlavní

předností je porézní struktura, díky čemuž lze tyto materiály využívat k tlumení vibrací. [15]

Další aplikací těchto kapalných pěn je tedy sběr tenkých olejových filmů z povrchu vodní hladiny. Tato pěna je hydrofobní a je tak stabilní po dostatečně dlouhou dobu potřebnou pro dosažení daných výsledků. Pěnu lze připravovat ve velkém množství na místě znečištění, jakými jsou lodní či mořské přístavy. Toto využití pro odstraňování ropných látek z povrchu hladiny je velmi aktuálním tématem. Kapalné pěny obsahují magneticky tvrdé částice o rozměrech v řádech nanometrů. Pevné magnetické pěny se pak využívají pro absorpci a stínění elektromagnetického vysokofrekvenčního záření. Lze je připravovat na základě magneticky měkkých feritů, které vykazují velmi dobré absorpční vlastnosti vysokofrekvenčního záření. Tyto pěny díky různým velikostem pórů v pěně poskytují absorpční vlastnosti v širokém rozsahu frekvencí. Tyto absorpční vlastnosti lze poté regulovat volbou částic a jejich rozměry. [15]

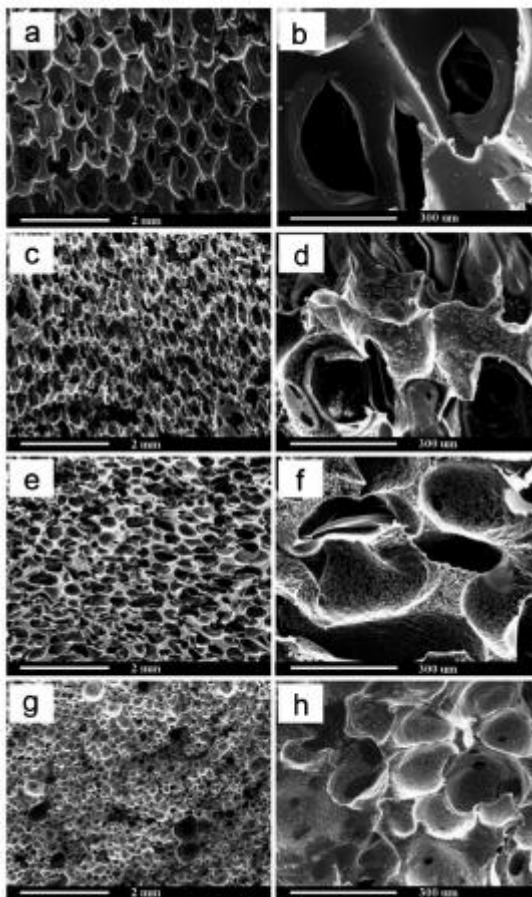
Jejich výhodou proti jiným MR materiálům, jako jsou kapaliny či elastomery, je jejich pórovitá struktura. To zapříčiňuje jejich nízkou hmotnost a lze je tak dále využít například v automobilovém průmyslu. Další výhodou je úprava MR účinku změnou buněčné struktury pěny a schopnost dobře pohlcovat zvuk. Látky jsou vhodným uchazečem pro jejich využití v mechanických systémech, které vyžadují například přenos kroutícího momentu. [15] [27]

Gong et al. ve své práci představil inteligentní polyuretanové pěny. Tyto pěny vykazovaly výraznou změnu svých vlastností vlivem magnetického pole. Byly připraveny pomocí in situ polymerizace. In situ polymerizace je druh polymerizace, kde jsou nejdříve částice dispergovány v kapalném monomeru nebo v prekurzoru s nízkou molekulovou hmotností. Po vytvoření homogenní směsi je přidán iniciátor a směs je dále vystavena účinkům světla či tepla. Takto syntetizované polymery se nazývají termosety.

Při přípravě byly použity jako magnetické částice karbonylového železa, které byly dodány firmou BASF. Hlavními výchozími surovinami pro přípravu polyuretanových pěn jsou vícefunkční isokyanáty, vícefunkční alkoholy - polyoly a katalyzátory. Zde byl jako isokyanát použit isokyanát PAPI (polymethyl polyfenyl isokyanát) typu PM-200, dále polyolovou složku zastupuje polyethertriol typu TMN-3050 a jako katalyzátor byl použit glycerol, dibutyltin dilaurate (DBTDL) a triethyldiamin (DABCO-33LV). Dále stabilizátor pěny byl použit stabilizátor typu L-568 a pěnícím materiálem byla použitá voda, která

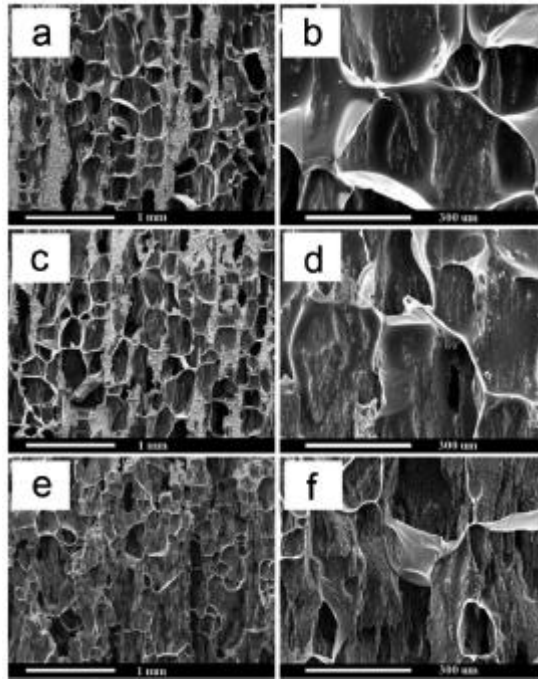
v reakci s aminy uvolňuje oxid uhličitý. Nejdříve byly míchány po dobu 10 min polyolová složka, karbonylové železo, glycerol, triethyldiamin a stabilizátor pěny L-568 a pak byly přidány složky DBTDL a izokyanát PAPI, kdy míchání trvalo už pouze 1-2 minuty. Výsledná směs byla poté nalita do formy a po napěnění byla ponechána v sušárně při teplotě 70°C po dobu 1 hodiny. Konkrétně byly vytvořeny tři typy polyuretanových pěn s obsahem karbonylového železa 60, 70 a 80 hmot. % a to anizotropní a izotropní typ. Na závěr byla připravena pěna bez přídavku karbonylového železa.

Tyto polyuretanové pěny s magnetickými částicemi byly charakterizovány na SEM mikroskopu s urychlovacím napětím 20 kV. Metoda SEM byla použita k měření velikosti pórů a ke zjištění jejich distribuce. Dále byla zjišťována jejich hustota a měření kompresních vlastností. U měření kompresních vlastností se zjistilo, že v případě izotropních PUR pěn s magnetickými částicemi a u PUR pěn bez magnetických částic nedošlo k významnému rozdílu při namáhání tlakem. Nicméně u anizotropních PUR pěn s magnetickými částicemi byly sledovány dva tlakové modely. Prvním je aplikována síla ve směru karbonylového železa a v druhém případě kolmo na směr částic karbonylové železa. Dále byl testován MR účinek při různých frekvencích a to 1, 5 a 10 Hz. Poslední charakterizací byla termogravimetrická analýza (TGA).



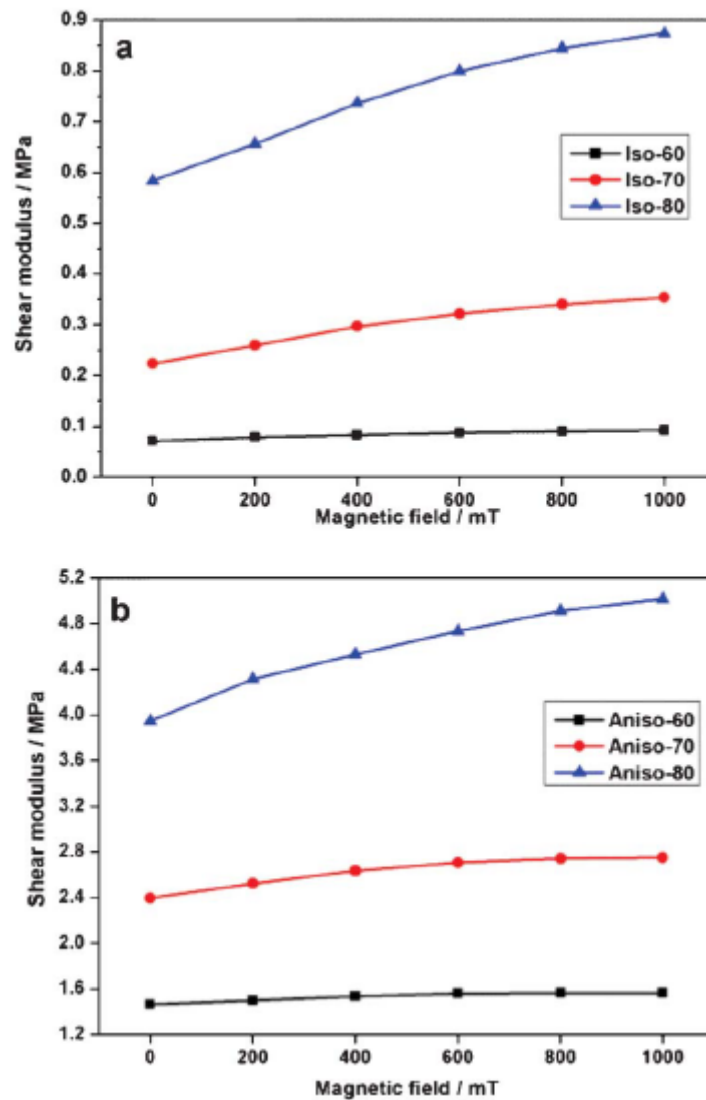
Obrázek 9 SEM – izotropní MR PUR pěna (a, b) s různým obsahem karbonylového železa: (c, d) 60 hmot. %, (e, f) 70 hmot. %, (g, h) 80 hmot. % [19]

Obr. 9 je pořízen SEM mikroskopem, kde bylo zjištěno, že při začleňování částic karbonylového železa do struktury pórů dochází ke změně morfologie a velikost pórů se zmenšuje. Průměrná velikost pak klesá s rostoucím obsahem karbonylové železa z 0,54, 0,33 až na 0,23 mm. Důvodem pro zmenšování velikosti pórů může být stále se zvyšující obsah karbonylového železa, který zvyšuje nukleaci. Struktura původně s otevřenými póry se mění na strukturu s uzavřenými póry, což je patrné z Obr. 9h. Čím vyšší je obsah karbonylového železa, tím se zvyšuje viskozita směsi a pro CO_2 , který je generován isokyanátem je daleko těžší difundovat z tak vysoce viskózní matrice.



Obrázek 10 SEM – anizotropní MR PUR pěna (a, b) s různým obsahem karbonylového železa: (c, d) 60 hmot. %, (e, f) 70 hmot. %, (g, h) 80 hmot. % [19]

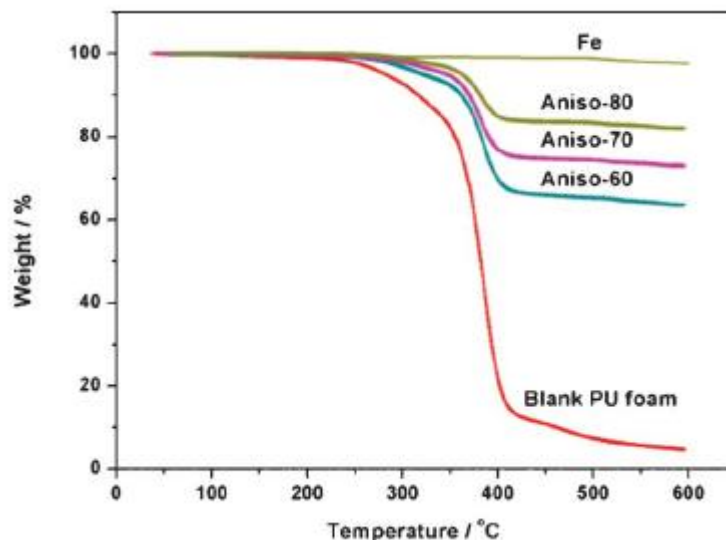
U anizotropní PUR pěny, kterou vidíme na Obr. 10, lze pozorovat orientovanou řetězovou strukturu částic karbonylového železa. Se zvyšujícím se obsahem částic zde dochází ke snižování velikosti pórů a vzdálenostmi mezi nimi a orientované řetězce karbonylové železa se stávají hustšími.



Obrázek 11 Závislost smykového modulu na intenzitě magnetického pole u (a) izotropních a (b) anizotropních PUR MR pěn s různým obsahem karbonylového železa [19]

MR účinek u těchto pěn je zkoumán jejich vystavením vnějšímu magnetickému poli. Částice železa se zmagnetizují a uspořádají se ve směru působení tohoto pole. Na Obr. 11 jsou znázorněny závislosti smykového modulu na intenzitě magnetického pole u izotropního a anizotropního typu PUR MR pěn s různým obsahem karbonylového železa. V obou dvou případech dochází se zvyšujícím obsahem částic k růstu smykového modulu. Například u nulového magnetického pole je hodnota smykového modulu u anizotropní MR pěny (80 hmot. % karbonylového Fe) 0,58 MPa a u izotropního se stejným obsahem karbonylového Fe je tato hodnota 3,95 MPa. Orientace železných částic v případě anizotropie vede v tomto případě ke zvýšení hodnoty elastického modulu při nulovém poli

až o 580%. Tato orientace dále přispívá ke zvyšování tuhosti pěny. Dále vidíme, že v obou dvou případech dochází k růstu smykového modulu se zvyšujícím se obsahem karbonylového železa.



Obrázek 12 TGA křivka – anizotropní PUR MR pěna [19]

U anizotropních MR PUR pěn byla měřena tepelné vlastnosti. Na Obr. 12 vidíme závislost anizotropních vzorků o různých koncentracích magnetických částic na teplotě. Obecně platí, že tepelný rozklad polyuretanů probíhá ve dvou fázích. První je počáteční degradace od 40 do 350°C a dochází při ní k rozkladu pevného segmentu, který zahrnuje disociaci uretanu na původní polyolovou složku a isokyanát. Druhá fáze je od 350 do 600°C a zde dochází k rozkladu měkkého segmentu. Na obrázku vidíme postupnou ztrátu hmotnostního obsahu karbonylového železa. Důvodem je to, že částice karbonylového železa omezují pohyblivost polyuretanového řetězce a ten následně zpomaluje degradaci v dané atmosféře. V tomto případě se jednalo o dusík. [19]

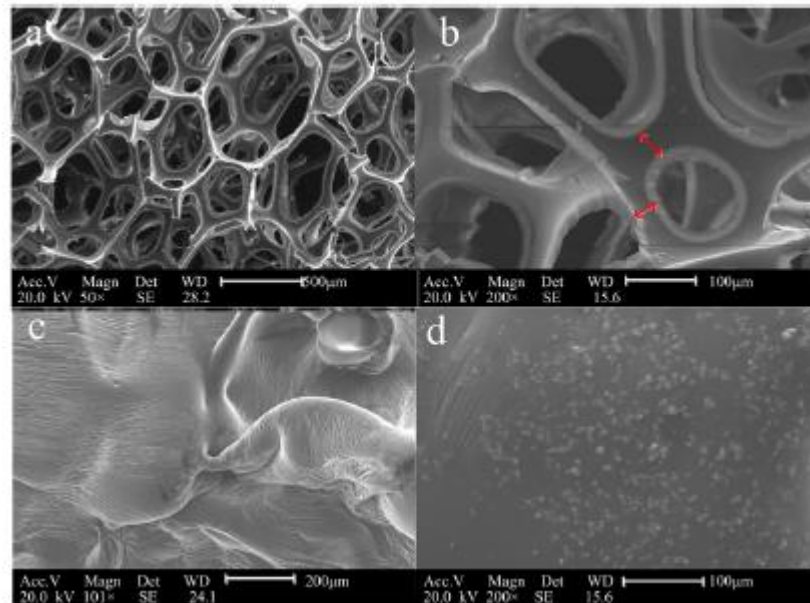
V jiné práci se Ge et al. zabývali přípravou polyuretanových pěn, jejichž póry byly vyztuženy jemně zesíťovaným MR polyuretanovým elastomerem (SMRM pěny). Tyto pěny byly vysoce flexibilní a citlivé a dokážou rychle reagovat na určité podněty. Jejich aplikační oblast lze předpokládat hlavně v budoucích generacích u tlumení nárazů či jako prostředky na redukci hluku.

Při přípravě těchto pěn byly jako výchozí materiály použity vícefunkční isokyanát typu TDI (Toluendiisokyanát) a polyolová složka typu PPG-2000 (Polypropylenglykol). Funkci katalyzátoru zde zastupuje BDO (1,4-butandiol). Jako magnetické částice byly použity částice karbonylu železa typu CI CN o velikosti 7 μm dodány firmou BASF. Pro

zajištění požadovaných elastických vlastností byl použit komerčně dostupný PU (Polyuretan) pro propojení 3D struktury. Celkový objem pórů byl 91,2 %.

Příprava těchto materiálů se skládala ze tří kroků. První došlo k přípravě homogenního míchání TDI a PPG při teplotě 80°C po dobu 2 hodin. Poté byl přidán BDO a došlo k následnému ochlazení reakční směsi na 40°C. Dále byl přidán nízkohustotní PU a spolu s prekurzorem a magnetickými částicemi. Dle hmotnostního zastoupení magnetických částic byly připraveny 4 šarže obsahující 40, 60, 70 nebo 80 hmot. % (vztaženo na hmotnost PU složky). Do takto připravené směsi byla ponořena tzv. PU houba, která byla rozřezána na kousky o velikosti 20 mm a o tloušťce 1 mm. Následně vznikly celkem 4 směsi s obsahem magnetických částic 39,7%, 59,7%, 69,8% a 79,8%. Na závěr byly tyto směsi ponechány při pokojové teplotě po dobu 72 hodin.

Vzhledem k vysoké stabilitě a pružnosti vykazoval materiál SMRM mnohem lepší mechanické vlastnosti než klasický MR elastomer. V nepřítomnosti magnetického pole byly částice karbonylového železa rozptýleny v matici homogenně a nedošlo zde k žádné agregaci. Po aplikování vnějšího magnetického pole se magnetické částice snažily orientovat a vytvořily lineární strukturu ve směru aplikovaného magnetického pole. Při zapojení SEM mikroskopie lze pozorovat porézní 3D síť, která je vyobrazena na Obr. 13a. Šířku propojených pórů, která byla v rozmezí od 30 do 60 μm , pak lze vidět na Obr. 13b. Obr. 13c zobrazuje matici tvořenou směsí s prekurzorem PU a s PU houbou. Na Obr. 13d se nachází magnetické částice, které jsou homogenně dispergovány v polymerní matici a vytváří tak isotropní SMRM. Tyto magnetické částice jsou v PU matici pohyblivé, tudíž lze očekávat relativně větší MR účinek, než je tomu u klasických MR elastomerů.



Obrázek 13 SEM mikroskopie – (a) mikrostruktura PU houby, (b) šířka propojených pórů ve struktuře, (c) matrice, (d) isotropní SMRM [46]

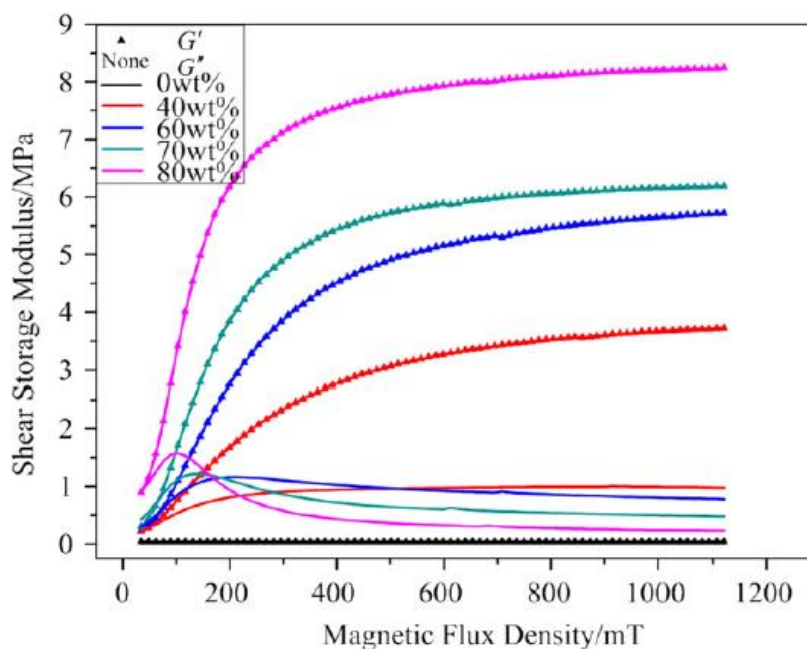
Připravený materiál byl dále podroben oscilačnímu měření na komerčním reometru MCR 301 značky Anton Paar Co., kde byl vzorek umístěn mezi dvě desky, přičemž jedna rotovala a bylo na něj aplikováno vnější magnetické pole. Aby nedošlo k prokluzování vzorku, byl materiál stlačen definovanou silou. Parametry měření byly následující: deformace 0,1%, frekvence 5 Hz, teplota měření byla 25°C a intenzita magnetického pole se pohybovala od 0 do 100 mT.

Dynamické namáhání připravených MR pěn v různých magnetických polích je zachyceno na Obr. 14. Graf popisuje závislost elastického a viskózního modulu na intenzitě magnetického pole. Je patrné, že se vzrůstajícím obsahem magnetických částic výrazně roste elastický modul G' . V nepřítomnosti magnetického pole hodnoty elastického modulu rostou se zvyšující se koncentrací magnetických částic. U ztrátového modulu G'' lze pozorovat, že tento modul roste přibližně do hodnot 100 mT a po aplikaci magnetického pole dojde k disipaci energie. Se zvyšující se obsahem magnetických částic MR účinek (efektivita) postupně klesá. Tato efektivita je dána podílem modulu měřeným v magnetickém poli oproti modulu měřenému bez přítomnosti magnetického pole. To lze souhrnně spolu s elastickým modulem G' vidět v Tab 1. Lze říci, že čím vyšší je obsah magnetických částic, tím nižší je MR účinek. S nižším obsahem magnetických částic se tyto částice mohou volněji pohybovat v matrici a snadněji tak proniknou mezi otvory. V případě jejich vyššího obsahu je jejich pohyb omezen v důsledku jejich vzájemného tře-

ní. Po přidání PU houby vzniká kompozitní materiál, který přispívá k podpoře lineární struktury. Tento kompozitní materiál pak vykazuje vyšší MR účinek a materiál je pružnější a po deformaci se rychle zotavuje.

Tabulka 1 Výsledky elastického modulu G' bez přítomnosti magnetického pole a MR efektivita při různém plnění magnetickými částicemi [46]

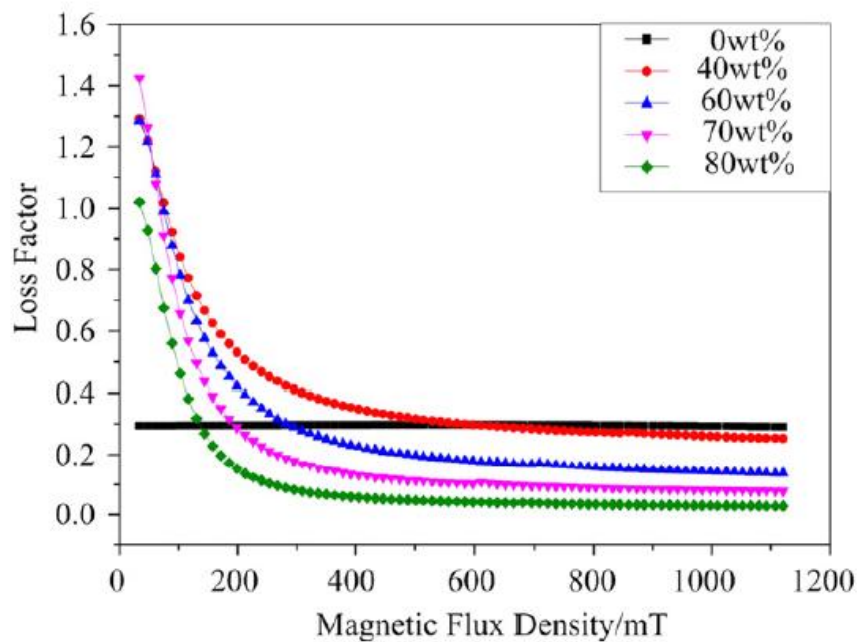
CI CN [hmot. %]	G' při 0 mT [MPa]	MR efektivita [%]
40	0,04	1650
60	0,23	2373
70	0,30	1980
80	0,90	820



Obrázek 14 Závislost elastického modulu G' (horní část křivek) a ztrátového modulu G'' (spodní část křivek) na intenzitě magnetického pole při různém plnění magnetických částic [46]

Obr. 15 ukazuje závislost ztrátového faktoru $\tan\delta$ na intenzitě magnetického pole. Tento ztrátový faktor je definován v rovnici č. 7. Změnu tohoto faktoru lze rozdělit do dvou fází. Nejprve při rostoucí intenzitě magnetického pole dochází k ostřejšímu spádu, kdy jsou částice rychle uspořádány do lineární struktury a dochází tak k disipaci energie mezi PU maticí a magnetickými částicemi. Ve druhé fázi je lineární struktura již stabilní a magnetické částice jsou zcela saturovány. Jejich pohyb je v tuto chvíli značně omezený. Jakýkoliv menší pohyb pochází hlavně z pohybu měkkých segmentů, které se nachází

v PU matrici. Ztrátový faktor čisté matrice, která není plněna, je roven 0,29. V případě vyššího plnění jsou měkké segmenty odděleny od sebe magnetickými částicemi. Tím pádem dochází k menší interakci mezi segmenty a jejich tření se tak snižuje. Tlumicí faktor těchto materiálů s obsahem částic 40 hmot. %, 60 hmot. %, 70 hmot. % a 80 hmot. % je postupně 0,25, 0,14, 0,08 a 0,03. Je tedy zřejmé, že se zvyšujícím se obsahem magnetických částic ztrátový faktor klesá a roste jejich tlumicí účinek.



Obrázek 15 Závislost ztrátového faktoru na intenzitě magnetického pole s různým plněním magnetických částic [46]

Dále byl zkoumán modul pružnosti ve smyku s cílem prokázat, jak obsah magnetických částic ovlivňuje výsledný modul. Byl porovnáván klasický MR elastomer a kompozitní SMRM. Výsledky ukazují, že tento kompozitní materiál má mnohem lepší mechanické vlastnosti než ten klasický. Právě přidáním PU houby lze podpořit lineární strukturu a zabránit jejímu poškození při případném smykovém namáhání. Za tímto účelem se tedy předpokládá, že SMRM budou vykazovat mnohem širší uplatnění.

Práce Gea et al. tedy prokázala vysoce výkonný MR materiál, ve které byla jako matrice použita PU houba k posílení PU elastomeru s magnetickými částicemi. V porovnání s klasickým MR materiálem tento nový materiál vykazuje pružnost, roztažitelnost a unikátní tlumicí vlastnosti. Zároveň je vysoce citlivý na magnetické pole, což by mohlo jeho uplatnění rozšířit ještě dále a ukazuje tak na vysoký aplikační potenciál MR porézních materiálů. [46]

3 MAGNETIZMUS

3.1 Magnetické vlastnosti látek

Interakce různých látek s magnetickým polem vychází z kvantově mechanické povahy. Podle velikosti magnetických sil a jejich orientace v přítomnosti externího magnetického pole se dělí látky do tří hlavních skupin: (i) feromagnetické, (ii) paramagnetické a (iii) diamagnetické. [50]

Pro MR chování systému má zásadní vliv řada magnetických vlastností, jakými jsou permeabilita, relativní permeabilita, magnetická susceptibilita a hodnota magnetické saturace. První je magnetická susceptibilita, která se značí χ_m a slouží k rozdělení látek z hlediska jejich chování v magnetickém poli. Toto dělení je popsáno níže. Magnetická susceptibilita je patrná z lineární závislosti mezi intenzitou magnetického pole a magnetizací a má tvar:

$$M(r) = \chi_m H(r), \quad (1)$$

kde $M(r)$ [A/m] značí magnetizaci, $H(r)$ [A/m] značí intenzitu magnetického pole a $\chi_{(m)}$ je konstantou úměrnosti a nazývá se tedy magnetická susceptibilita. Látky, které mají $\chi_{(m)} < 0$ nazýváme diamagnetické a látky, které mají $\chi_{(m)} > 0$ pak nazýváme látky paramagnetické.

Další vlastností je magnetická permeabilita, kterou lze určit ze vztahu mezi magnetickou indukcí $B(r)$ a intenzitou magnetického pole $H(r)$. Tento vztah má tvar:

$$B(r) = \mu_0 H(r) + P_m(r) = \mu_0 (1 + \chi_m) H(r), \quad (2)$$

kde P_m [T] značí magnetickou polarizaci, μ_0 [$4 \cdot 10^{-7}$ H/m] se nazývá permeabilita vakua a μ_r [-] se nazývá relativní permeabilita.

Magnetická saturace – M_S (v jednotkách emu/g) částic udává maximální hodnotu magnetizace částic (obecně platí, že s vyšší hodnotou M_S je dosaženo výraznějších MR efektů). [50] [52]

3.2 Typy magnetických látek

3.2.1 Paramagnetické látky

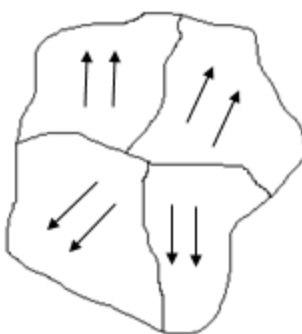
Paramagnetismus je forma magnetizmu, která vykazuje pozitivní reakci na aplikované magnetické pole. Paramagnetická látka je složena z paramagnetických atomů a jejich permeabilita je větší než 1. Tyto látky mírně zesilují magnetické pole a řadí se mezi ně například draslík, sodík či hliník. Atomy paramagnetických látek mají své vlastní magnetické pole. Toto pole není možné zesílit vnějším magnetickým polem, což je způsobeno tepelným pohybem, který tomu brání.

3.2.2 Diamagnetické látky

Diamagnetické látky se liší od paramagnetických tím, že se od magnetu odpuzují. Jsou složeny z diamagnetických atomů a vykazují permeabilitu menší než 1. Takové látky mírně zeslabují magnetické pole a řadí se mezi ně například inertní plyn, voda či zlato.

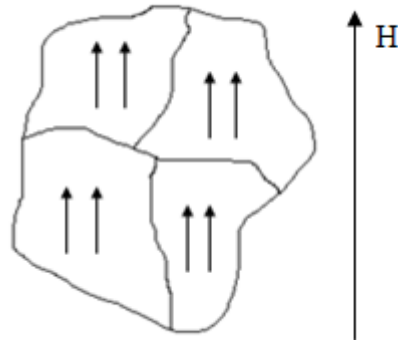
3.2.3 Feromagnetické látky

Feromagnetická látka je taková látka, která podléhá magnetizaci a vytváří magnet. Molekuly v takovém materiálu jsou uspořádány do tzv. magnetických domén, které jsou také nazývány Weissovy domény. V těchto doménách jsou magnetické momenty uspořádány do souhlasných směrů a jednotlivé domény jsou orientovány nahodile (Obr. 16). Výsledný součet magnetických momentů v dané látce je nulový, a proto se navenek tyto momenty neprojevují. [51] [52]



Obrázek 16 Orientace magnetických domén ve feromagnetických látkách

Po vložení feromagnetické látky do vnějšího magnetického pole se začnou domény s magnetickými momenty orientovat ve směru tohoto pole (Obr. 17).

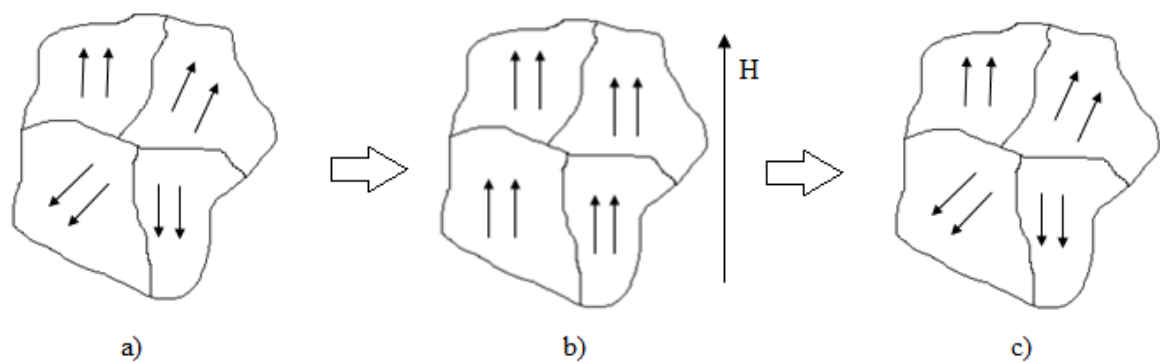


Obrázek 17 Orientace magnetických domén po vložení do magnetického pole

Feromagnetické látky lze rozdělit na magneticky měkké látky a magneticky tvrdé látky, což je dáno rozdílem udržitelnosti magnetických vlastností, po jejich vyndání z magnetického pole. Ideálně magneticky tvrdé látky si zachovávají své magnetické vlastnosti po jejich odstranění z magnetického pole. Je to způsobeno tím, že po vyndání zůstávají trvale zmagnetizovány a zachovávají si tak určitou remanenci. Z těchto materiálů se vyrábí tzv. permanentní (trvalé) magnety.

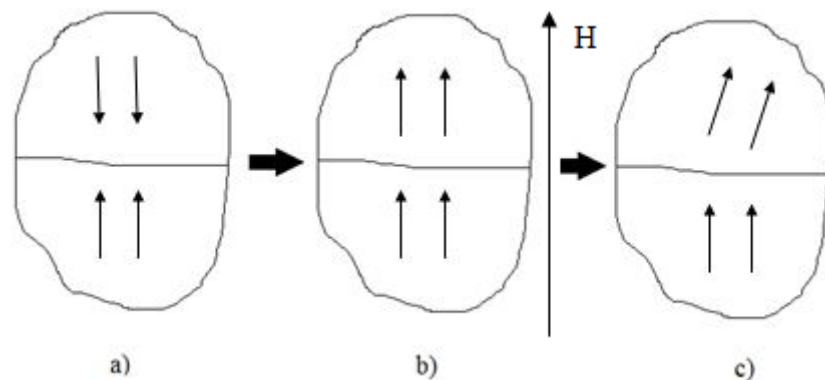
Ideálně magneticky měkká látka se vyznačuje tím, že u ní dochází po vložení do magnetického pole ke snadné orientaci magnetických domén ve směru aplikovaného magnetického pole. Avšak po vyjmutí látky z tohoto magnetického pole dochází k pominutí orientace magnetických domén, ty jsou rozrušeny, a součet magnetických momentů v látce je poté opět blízký nule. Látka tak po vyjmutí z tohoto pole ztrácí téměř okamžitě své magnetické vlastnosti. Z těchto materiálů se vyrábí tzv. dočasné magnety.

U obou těchto materiálů dochází k magnetizaci, při které se magnetické domény uspořádají ve směru magnetického pole, avšak po vyjmutí z magnetického pole dochází k jinému výslednému magnetickému poli látky. U magneticky měkkých látek je orientace domén vyznačena na Obr. 18. Nejdříve jsou magnetické domény nahodile uspořádány (a) a po jejich vložení do vnějšího magnetického pole dojde k jejich orientaci ve směru magnetických siločar (b). Po jejich následném vyjmutí z vnějšího magnetického pole se domény vrátí zpět do nahodilého stavu (c). V tomto případě dojde k zániku magnetického pole. Navenek se tento materiál nejeví jako permanentní magnet. [52] [54]



Obrázek 18 Orientace magnetických domén u magneticky měkkých látek. (a) absence mag. pole; (b) orientace domén po aplikování mag. pole. (c) orientace domén po vyjmutí z mag. pole.

U magneticky tvrdých látek na Obr. 19 jsou domény nejprve nahodile uspořádány (a) a po vystavení látky vnějšímu magnetickému poli dojde k jejich uspořádání ve směru magnetických siločar (b). Po vyjmutí z vnějšího magnetického pole se magnetické domény nevracejí zpět k původnímu stavu (c). Součet nově vzniklých magnetických momentů vykazovaných magnetickými doménami již není nulový a z látky se tak stává permanentní magnet.

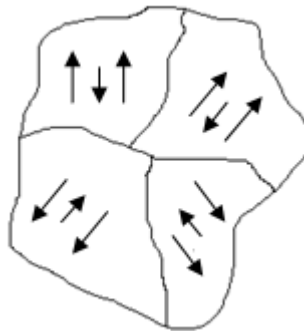


Obrázek 19 Orientace domén u magneticky tvrdých látek (a) absence mag. pole; (b) orientace domén po aplikování mag. pole. (c) orientace domén po vyjmutí z mag. pole.

Měkké i tvrdé látky se charakterizují bezrozměrovou veličinou zvanou magnetická susceptibilita (χ_m). Susceptibilita vychází z relativní permeability (μ_r), což je bezrozměrná veličina, která charakterizuje magnetické vlastnosti látek. Tyto dvě veličiny slouží

k rozdělení látek. Feromagnetické látky patří do skupiny, kde je relativní susceptibilita mnohem větší než 0 a zároveň relativní permeabilita je mnohem větší než 1.

Mezi feromagnetické látky se řadí také látky ferimagnetické. Ferimagnetické látky neboli ferity jsou látky sloučenin oxidů železa s oxidy jiných kovů, jakými mohou být například mangan či barium. Vykazují větší elektrický odpor než látky feromagnetické. Jejich domény nejsou uspořádány všude stejně, což lze vidět na Obr. 20. Dochází zde ke spontánní magnetizaci, což lze připsat šipce, která ukazuje na opačnou stranu a je také kratší. Tato spontánní magnetizace je dána v důsledku toho, že se zde jedná o oxidy. [52] [54] [55]



Obrázek 20 Orientace domén u ferimagnetických látek

3.3 Hysterezní (magnetizační) křivka

Magnetická hystereze je charakteristický jev chování feromagnetických částic v magnetickém poli. Vychází z velikosti magnetické indukce velmi dlouhé cívky. V uvažované cívce, jejíž jádro je tvořeno z feromagnetické látky, dochází postupně ke zvětšování proudu z nulové hodnoty. Postupně se magnetická indukce v jádře cívky zvětšuje v závislosti na zvětšující se intenzitě magnetického pole. Magnetická intenzita pole se mění, když se mění velikost proudu, který prochází danou cívkou. [55]

Na Obr. 21 je znázorněna magnetizační křivka, což je závislost magnetické indukce B na vnější magnetizaci. Vnější magnetizace je udávána veličinou H (intenzita magnetického pole).

První závislostí je křivka prvotní magnetizace, tzv. panenská křivka, která je na Obr. 21 vyznačena červenou barvou. Jde o nelineární průběh, kdy v bodě 0 ($H=0 \text{ kA/m}$) není látka vůbec magnetizována, čili žádná doména zde nemá převahu a vnější pole je nulové. Průběh prvotní křivky postupuje dále a látka tak čím dál více

zesiluje vnější magnetické pole. Tato křivka je u materiálů, které nemají magnetickou minulost. Jakmile křivka dosáhne hodnoty A, je látka magneticky saturována. V tomto stavu jsou magnetické domény paralelně uspořádány ve směru působícího magnetického pole, jako tomu je znázorněno na Obr. 17. Při zpětném zmenšování velikosti intenzity magnetického pole dochází i k poklesu u magnetické indukce. Průběh křivky z bodu A do bodu B svědčí o nevratnosti magnetizace ve feromagnetických látkách. Tato nevratnost je projevem paměti magnetických látek a je využita k uchovávání informace v různých paměťových médiích. V této chvíli dochází k poklesu intenzity magnetického pole na nulovou hodnotu, avšak magnetická indukce neklesne zpět na nulovou hodnotu, ale na hodnotu B_r . Tato hodnota magnetické indukce se nazývá remanentní magnetická indukce neboli zbytkový magnetizmus a jedná se o magnetickou indukci látky po jejím vyjmutí z magnetického pole. Výsledný magnetický moment látky při nulovém vnějším magnetickém poli již není nulový. Magnetické domény jsou v tomto okamžiku uspořádány, jako tomu je na Obr. 17c.

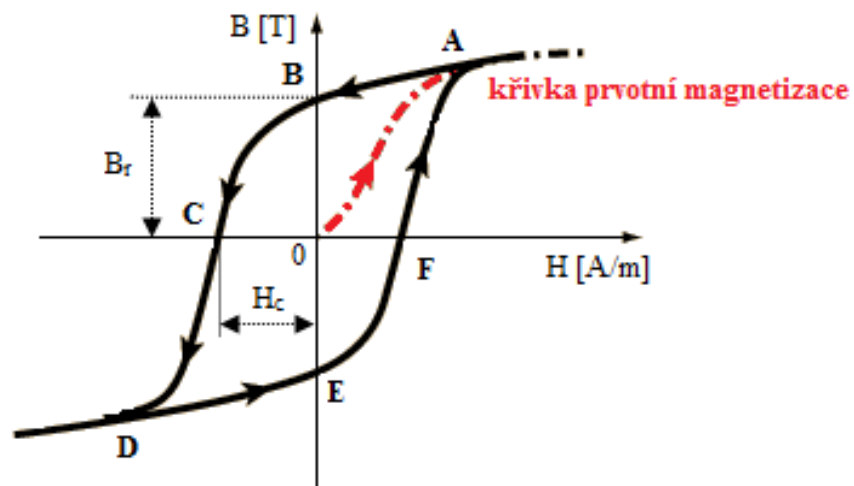
Následuje poté pokles magnetické indukce, což odpovídá průběhu křivky z bodu B do bodu C. Poté, co dále klesne magnetická indukce v látce na nulu, je dosažena velikost intenzity magnetického pole H_c . Tato hodnota se nazývá koeritivní intenzita magnetického pole a jde o intenzitu magnetického pole, která je potřebná k odmagnetování látky. Při dalším zvyšování intenzity magnetického pole, se látka magnetuje opačně, až dosáhne opět hodnoty nasycení, která je na křivce označena bodem D. Jedná se o maximální indukci látky a magnetické domény jsou zde orientovány paralelně, ale v opačném směru působícího magnetického pole. Další zvyšování intenzity magnetického pole je velmi náročné, jak technicky tak ekonomicky. Dále se začne intenzita magnetického pole zmenšovat a po dosažení nulové hodnoty (bod F) se změní směr proudu v cívice a na křivce dojdeme opět do bodu A. Tímto je jeden magnetizační cyklus uzavřen a celý cyklus se označuje jako hysterezní smyčka.

Díky této charakteristice u feromagnetických látek, lze zjistit hysterezní ztráty, které mohou být příčinou zahřívání těchto látek při jejich vystavení střídavému magnetickému poli.

Tohoto zahřívání se využívá u ferokapalin, což jsou magnetoreologické kapaliny, které obsahují oproti klasickým mikročásticím nanočástice. V biomedicínských aplikacích lze těchto ferokapalin dále využít při zvýšení kontrastu při zobrazení magnetickou rezonancí či u magnetické separace buněk. Jednou z vlastností ferokapalin je jejich

schopnost absorbovat elektromagnetickou energii při frekvencích, které se liší od frekvencí, které například absorbuje voda. Tohoto poznatku pak lze využít při zahřívání lokalizované části v lidském organismu. Využití nacházejí při léčbě nádorového onemocnění, kdy je pacientům tato ferokapalina injekčně aplikována a dochází pak díky zahřívání tkáně v místě nádorů k postupnému zvyšování účinku léčby daného nádoru až k odstranění nádorových buněk. [53] [56]

Tyto hysterezní ztráty odpovídají obsahu ploše ohraničené hysterezní smyčkou. Podle tvaru křivky se látky dělí na magneticky tvrdé, které mají širokou hysterezní smyčku, velkou hodnotu remanentní magnetické indukce a jsou odolnější vůči magnetizaci. Magneticky měkké látky vykazují úzkou hysterezní smyčku, tudíž malou hodnotu remanentní magnetické indukce a dají se snadno zmagnetovatizovat. [53] [54]



Obrázek 21 Magnetizační křivka magneticky tvrdého materiálu

4 DYNAMICKÁ MĚŘENÍ

4.1 Viskoelastická

Polymerní materiál je viskoelastická látka, která se pod vlivem mechanického namáhání chová současně jako elastická a viskózní látka.

Viskoelastické vlastnosti lze měřit oscilačními metodami pomocí rotačního reometru. Jedná se o aplikování sinusového napětí na daný materiál. Principem metody je model dvou desek, mezi nimiž se nachází materiál. Jedna část geometrie osciluje konstantní hodnotou deformace a druhá část geometrie je statická. Protože se jedná o deformaci dynamickou, měřenými parametry jsou komplexní modul (G^*), elastický modul (G' [Pa]), který odpovídá elastické části polymerního systému, viskózní modul (G'' [Pa]), neboli ztrátový modul, který odpovídá viskózní části polymerního systému a fázový posun ($\tan \delta$).

U viskoelastického materiálu dochází k tomu, že část vložené mechanické energie při harmonickém namáhání se využívá k deformování tohoto materiálu a zbytek energie se disipuje, to znamená, že dochází k jeho přeměně na tepelnou energii. Obecně je vstupem oscilační metody smykové napětí τ , elastickou a viskózní odezvou je poté deformace γ . Odlišný je fázový posun, kdy napětí předbíhá deformaci a tak fázový posun je u elastické odezvy roven $\delta=0^\circ$ a u viskózní odezvy je roven $\delta=90^\circ$.

Pak je smykové napětí vyjádřeno následující rovnicí, kde G^* představuje komplexní modul.

$$\tau = G^* \cdot \gamma \quad (3)$$

Komplexní modul se skládá z reálné a imaginární složky, kde i představuje imaginární jednotku a má tvar:

$$G^* = G' + i \cdot G'' \quad (4)$$

Pak smykový a ztrátový modul jsou vyjádřeny následovně:

$$G' = G^* \cdot \cos\delta \quad (5)$$

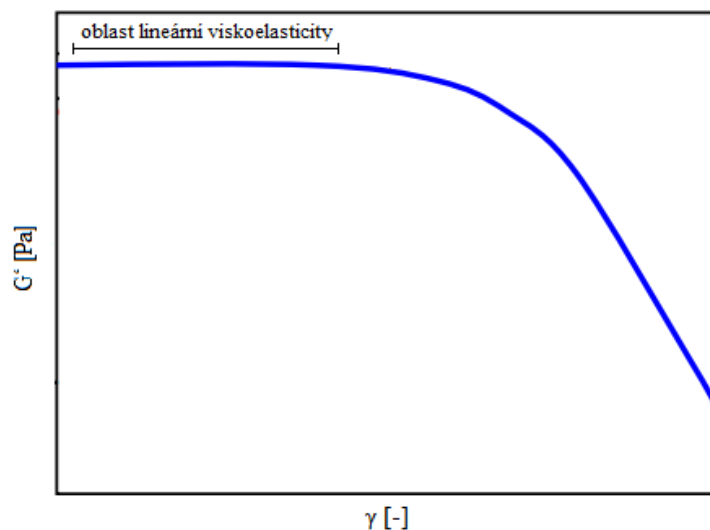
$$G'' = G^* \cdot \sin\delta \quad (6)$$

Fázový úhel mezi oběma moduly je poté vyjádřen jako jejich poměr.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (7)$$

Mezní hodnotou tohoto fázového úhlu je 45° . Materiály, které mají tento úhel vyšší než 45° se jeví jako viskózní a ty, které mají úhel menší jak 45° pak jako elastické. Ideálně viskoelastický materiál má pak hodnotu fázového úhlu rovnu 45° .

V oscilačním módu je možnost zahrnout dva základní typy metod, které byly použity v praktické části. Jedná se o amplitude sweep a frequency sweep. Amplitude sweep je metoda, která se využívá ke zjištění oblasti lineární viskoelastivity, čili tam, kde jsou viskoelastické moduly nezávislé na aplikované deformaci. Oblast lineární viskoelastivity je naznačeno na Obr. 22. Toto měření probíhá při konstantní frekvenci a dochází k postupnému narůstání amplitudy (deformace). Metoda frequency sweep je způsob měření odezvy materiálu v širokém časovém rozsahu při jeho namáhání. Měření probíhá při konstantní deformaci a mění se frekvence (někdy též vyjádřena jako úhlová rychlost ω). [57] [58]



Obrázek 22 Závislost elastického modulu na deformaci – získání oblasti lineární viskoelastivity

5 CÍLE PRÁCE

Obečně MR elastomery upoutaly pozornost řady výzkumných skupin po celém světě díky svému značnému aplikačnímu potenciálu, kdy jsou zkoumány zejména pro přípravu tlumicích systému. Užší podskupinou těchto elastomerů jsou poté MR pěny, které jsou aplikačně zajímavé z důvodu nižší hmotnosti, a zároveň díky nižší tuhosti matrice, která může vést k vyšším MR efektům.

Jako matrice při přípravě magnetoreologických pěn jsou zpravidla využívány polyuretany. Avšak jejich příprava je poměrně složitá a vyžaduje manipulaci s nebezpečnými látkami. Snahou diplomové práce bude připravit pěněné či porézní materiály, jejichž matrice by byla na kaučukovité bázi, a byly by tudíž vhodnými kandidáty pro přípravu MR materiálů.

Cílem diplomové práce byly dále podle zadání stanoveny tyto následující body:

- Navržení vhodného postupu pro přípravu magnetických pěn (navržení procesních parametrů)
- Příprava magnetických pěn s různými vstupními parametry (koncentrace nadouvadla, koncentrace magnetických částic)
- Charakterizace magnetických pěn (SEM, vulkanizační křivka, magnetizační křivka)
- Měření magnetoreologických vlastností připravených pěn
- Vyhodnocení získaných výsledků

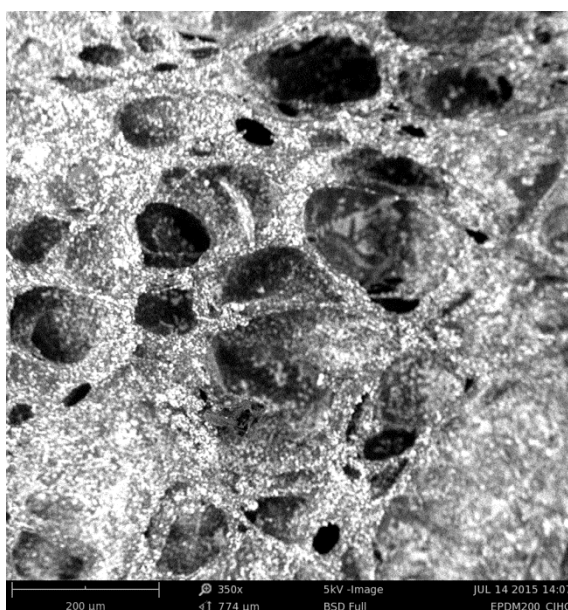
II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6.1 Zkušební pokusy

Za účelem zvolení správného kaučukového materiálu vhodného jako matrice pro přípravu porézních MR systémů byla provedena řada zkušebních pokusů. Nejprve byla použita komerční směs silikonového kaučuku, kde ale kvůli rychlému vulkanizačnímu systému nedošlo k vytvoření požadovaných pórů v materiálu. Proto bylo nadále pracováno s pomalejším akcelerátorem.

Na základě literární rešerše byl jako nejvhodnější kandidát zvolen ethylen-propylen-dienový kaučuk. Nejdříve byly do směsi přimíchávány magnetické částice o velmi malých koncentracích (30 až 50 hmot. %). Systémy s nízkými koncentracemi magnetických částic vykazovaly nulové MR efekty, proto se postupně koncentrace částic zvyšovala. Používaly se magnetické částice CIHQ a jako nadouvadlo byl použit 4,4-azodicarbonamide či jedlá soda. Po dosažení materiálu, který se již podobal pěně, nebylo dalším zvyšováním obsahu magnetických částic dosaženo pórovitých struktur. Maximální obsah magnetických částic byl v tomto systému 200 hmot. % (Obr. 23). Důvodem je, že použité magnetické částice CIHQ jsou velmi malé a tudíž mají velký povrch. Nevulkanizovaný systém byl tužší a nedocházelo k tvorbě pórů. Proto byly dále použity magnetické částice CICN s menším měrným povrchem.



Obrázek 23 Zkušební pokus (EPDM plněný 200 hmot. % CIHQ)

6.2 Příprava vzorků

Praktická část této diplomové práce se zabývá přípravou magnetoreologických porézních materiálů, které byly plněny magnetickými částicemi, konkrétně částicemi karbonylového železa (CI; specifikace CN). Celkem bylo připraveno 12 směsí, které se lišily různou koncentrací nadouvadla a různým obsahem magnetických částic. U těchto materiálů pak byly měřeny magnetoreologické vlastnosti buď v přítomnosti, nebo nepřítomnosti magnetického pole.

6.2.1 Složení směsí

Základem každé gumárenské směsi bývá kaučuk. Zde byl pro přípravu použit kaučuk EPDM (etylen-propylen-dienový kaučuk). Ke kaučuku byly dále přidávány jednotlivé příměsi k vytvoření gumárenské směsi. Složení jednotlivých směsí připravovaných porézních materiálů obsahovalo vždy stejné množství příměsí, ale vždy se lišilo v množství přidaného nadouvadla a v množství magnetických částic. Základem každé směsi byly následující příměsi, které jsou uvedeny v Tab. 2 níže a jejich seřazení značí, v jakém pořadí byly přimíchávány ke kaučuku. Jsou zde uvedeny i příklady navážky jednotlivých příměsí, avšak ty se mohou lišit v závislosti na požadovaném množství výsledné směsi. Směs byla navržena dle literárního zdroje. [57]

Tabulka 2 Složení jednotlivých směsí bez přidaných magnetických částic

Materiál	Navážka [g]	DSK [-]
EPDM	400,00	100,00
Kys. stearová	12,00	3,00
ZnO	20,00	5,00
Vosk PE	4,00	1,00
Akcelerátor MBTS	2,40	0,60
Nadouvadlo TRACEL	20,00	5,00
Parafínový olej	40,00	10,00
Síra	10,00	2,50
Suma	508,4	

K této směsi pak byly vždy přimíchány magnetické částice. V následující Tab. 3 jsou uvedeny všechny výsledné směsi, ze kterých byly tyto porézní materiály připravovány s různou koncentrací nadouvadla a magnetických částic.

Tabulka 3 Složení připravených směsí lišících se obsahem nadouvadla a magnetických částic

Označení směsi	Koncentrace nadouvadla [DSK]	Obsah magnetických částic CI CN [hmot. %]
1	0	150
2	0	200
3	0	250
4	0	300
5	4	150
6	4	200
7	4	250
8	4	300
9	6	150
10	6	200
11	6	250
12	6	300

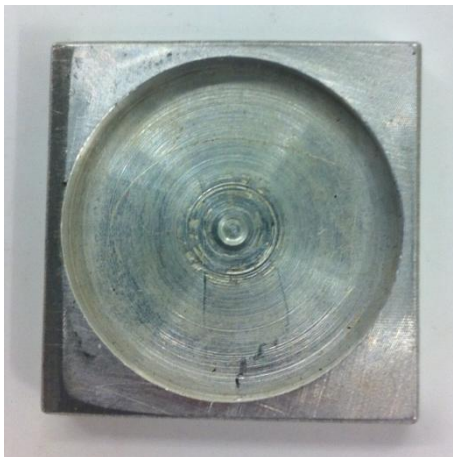
6.2.2 Míchání směsí

Všechny směsi byly připravovány na dvouválci od značky LabTech, kde byly postupně přimíchávány jednotlivé příměsi, až vznikla kompaktní směs. Válce byly při míchání vyhřívány na teplotu 70°C. Po připravení směsi byla takto ponechána v klidu po dobu 24 hodin před dalším zpracováním. Jakmile byla směs připravena, došlo na plnění magnetickými částicemi. Ty byly vždy přimíchávány ke směsi hnětiči Brabender (Extruder 19/25D). Teploty byly zvoleny ve všech třech zónách na 70°C. V hnětiči byla kaučuková směs spolu s magnetickými částicemi hnětena po dobu asi 1 minuty při otáčkách 20 ot./min. Poté došlo k hnětení při otáčkách 50 ot./min po dobu 3 minut. Po míchání na hnětiči byla směs odebrána z komůrky a vložena opět na dvouválec, kde došlo k přípravě vyválnované kaučukové směsi při velikosti štěrbin 0,2 mm.

6.2.3 Lisování směsí

Lisování připravených směsí probíhalo na laboratorním deskovém lisu značky LabEcon. Ze směsi vyválnené na dvouválci byla vyseknuta kruhová tělíska o průměru 2 cm, které byla vložena do připravených hliníkových forem (Obr. 24) ve tvaru vyseknutého kruhového vzorku. Tyto formy byly následně vloženy mezi dvě lisovací desky. Lisování

směsí probíhalo při teplotě 160°C při tlaku 150 kN a trvalo 75 minut. Vylisovaný a vyseknutý vzorek je vyfocen na Obr. 25.



Obrázek 24 Hliníková forma na lisování vzorku



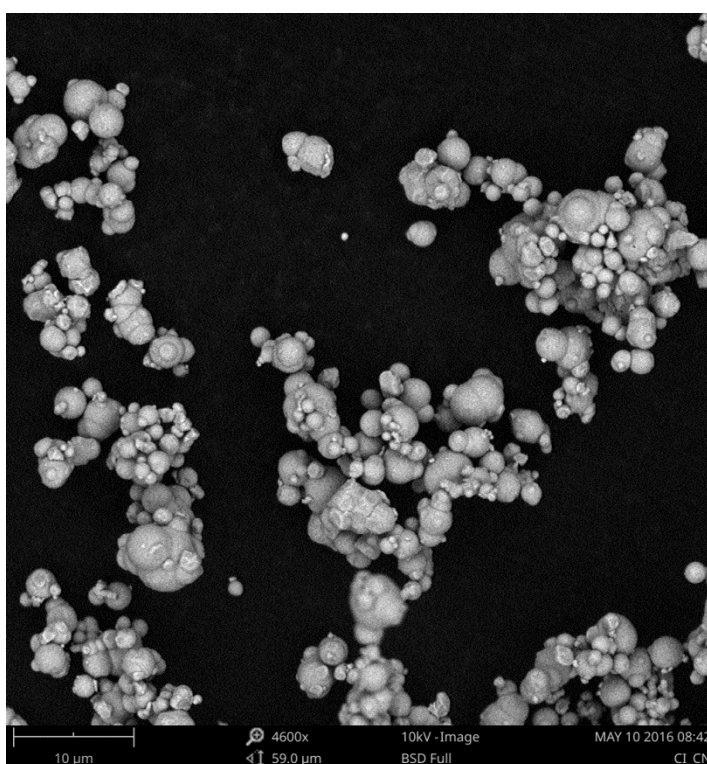
Obrázek 25 Vylisovaný a vyseknutý vzorek EPDM

6.3 Magnetická plniva

Jako magnetické plnivo bylo do připravených směsí použito karbonylové železo (CIP) typu CN vyrobené firmou BASF. Jedná se o mimořádně jemný a čistý železitý prášek s unikátními morfologickými vlastnostmi. Složení a vlastnosti tohoto magnetického plniva jsou popsány v Tab. 4. Tento typ karbonylového železa se vyrábí tepelným rozkladem pentakarbonylu železa a tvar částic je kulovitý. SEM snímek magnetických částic lze vidět na Obr. 26. Je patrné, že částice mají kulovitý tvar a vykazují velkou polydisperzitu. Zároveň dochází ke značné agregaci částic, což je nevýhodou a stěžuje jejich homogenní dispergaci do matrice. [11] [48] [49]

Tabulka 4 Složení magnetického plniva CIP CN

Vlastnosti	CIP CN (Carbonyl Iron Powder CN)
Barva	šedá
Hustota [g/cm^3]	7,86
Průměrná velikost částic [μm]	6,5 - 8
Fe [%]	99,5
C [%]	0,003
O [%]	0,10 - 0,25
N [%]	0,001



Obrázek 26 SEM snímek – magnetické částice CIP CN

6.4 Charakterizace použitých materiálů

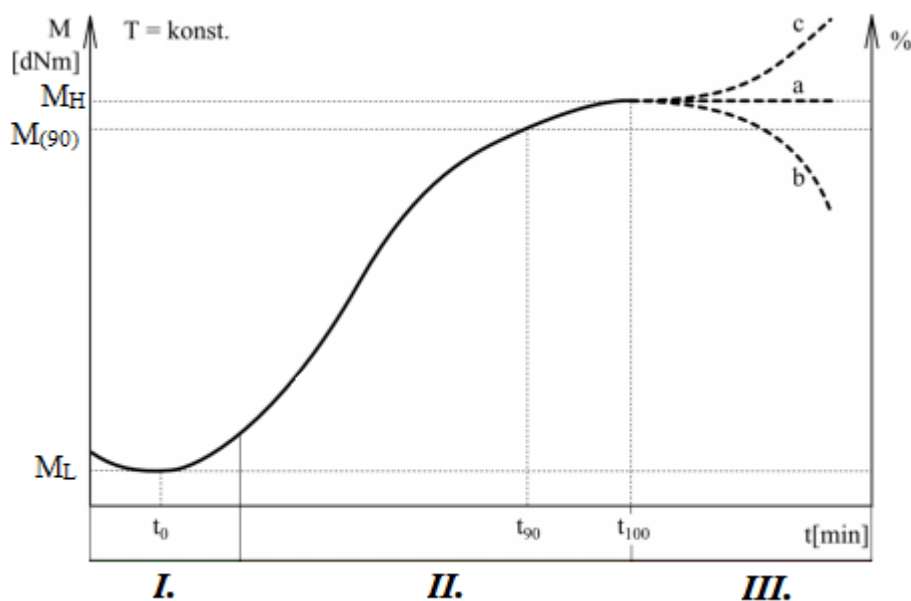
6.4.1 Vulkanizační křivka

Ke zjištění řádného času vulkanizace kaučukové směsi byla naměřena vulkanizační křivka. Toto stanovení se provádělo na Vulkametu MonTech MDR3000. Tento přístroj je určen k měření viskoelastických vlastností jak elastomerních tak kaučukových směsí, určuje tedy různé charakteristiky reologických vlastností gumárenských směsí při procesu vulkanizace a lze na něm stanovit kompletní vulkanizační křivku. Těmito charakteristikami jsou rychlost vulkanizace, informace o zpracovatelnosti, stanovení

kroucího momentu (který slouží ke stanovení reologických vlastností směsi) a dále určení viskózní a elastické části (S' , S'') v kaučukové směsi. Jeho teplotní rozsah je od 25 do 230°C. V případě použité směsi probíhalo měření při 160°C.

Měření je založeno na principu změn smykového modulu kaučukové směsi v průběhu vulkanizace. Vzorek je umístěn do zkušební komory (dutiny formy), která je opatřena pneumatickým uzavíracím systémem. Výchozí uzavírací síla je 11,6 kN při tlaku 4,5 baru, což odpovídá 0,45 MPa. Po vložení vzorku a uzavření komory je spuštěno samotné měření. Spodní část komory generuje oscilační pohyb (100 oscilací/min), který vyvolává excentr usazený na hřídeli. Tyto oscilace odpovídají frekvenci 1,667 Hz. Kroucí moment, neboli síla vyvolávající smykové napětí na měřeném vzorku, je měřena elektricky pomocí tenzometrického snímače.

Průběh vulkanizační křivky vidíme na Obr. 27. Tato křivka má celkem 3 fáze: fáze I. je tzv. indukční perioda, kde probíhá reakce mezi kaučukem a vulkanizačními činidly, fáze II. je už vlastní síťovací reakce, která určuje dobu síťování polymeru a nastává pokles reakční rychlosti, fáze III. je charakterizována změnou ve struktuře vzniklé sítě, kde nastávají celkem tři případy: v případě (a) vzniká vulkanizační plató, v případě (b) dochází k poklesu kroucího momentu a po dosažení maxima nastává reverze, v případě (c) kroucí moment roste a vulkanizační křivka disponuje tzv. krácejícím modulem. [59] [60]



Obrázek 27 Vulkanizační křivka

Optimum vulkanizace se stanovuje z následujících veličin. První je M_H [dNm], což je maximální hodnota kroutícího momentu a poté M_L [dNm], která odpovídá naopak minimální hodnotě kroutícího momentu. Z těchto dvou veličin lze zjistit kroutící moment $M_{(90)}$, který odpovídá hodnotě t_{90} [min] z vulkanizační křivky. Tento čas t_{90} je čas, který je zapotřebí pro dosažení 90% zesíťování vzorku. Vzorec pro výpočet $M_{(90)}$ vidíme v rovnici níže.

$$M_{(90)} = M_L + 0,9 \cdot (M_H - M_L) \quad (8)$$

Dále je zde t_0 , což je tzv. zpracovatelská bezpečnost a je to doba, kdy začíná narůstat kroutící moment. Po tuto dobu je materiál v plastickém stavu. Jakmile je dosaženo optima vulkanizace, je vzorek odebrán z formy a jeho další vulkanizování probíhá už samovolně díky nahromaděné energii uvnitř vzorku.

6.4.2 Magnetizační křivka

Ke zjištění magnetizační křivky použitého magnetického plniva byl použit vibrační magnetometr (VSM – Vibrating Sample Magnetometer), který slouží ke stanovení magnetických vlastností nejrůznějších typů materiálů.

Principem měření je vibrující vzorek, který je umístěn do externího magnetického pole generovaného elektromagnetem mezi vhodně uložené snímací cívky. Kmitáním (vibrováním) vzorku dochází k detekci indukovaného napětí. Vzorek sinusoidně kmitá v magnetickém poli a indukuje ve snímacích cívkách sinusoidní elektrický signál. Frekvence kmitání je u VSM přibližně 40 kHz. Indukované napětí je tedy zjišťováno detekčními cívkami a jeho velikost je přímo úměrná magnetickému momentu m , neboli magnetizaci M , měřeného vzorku. Výsledkem měření je hysterezní smyčka, která je vztahem mezi magnetizací M a aplikovaným magnetickým polem H . [61]

6.4.3 SEM mikroskopie

K pozorování distribuce magnetických částic uvnitř vzorku byla použita skenovací nebo také rastrovací elektronová mikroskopie (dále jen SEM), která patří mezi metody určené k pozorování povrchů nejrůznějších objektů. Do určité míry ho lze považovat za analogii světelného mikroskopu v dopadajícím světle, ale na rozdíl od něho je u SEM výsledný obraz vytvářen pomocí sekundárního signálu. Těmito sekundárními signály jsou odražené či sekundární elektrony. SEM využívá zaostřený paprsek vysokoenergetických elektronů k vytváření různých signálů na povrchu daného vzorku. Tento zaostřený

elektronový svazek rastruje po povrchu vzorku řádek po řádku a měří vybuzené signály. Někdy je tato mikroskopie též označována jako řádkovací elektronová mikroskopie. Nejčastěji se měří sekundární elektrony s nízkou energií, které jsou vyražené z tenké povrchové vrstvy primárního svazku, zpětně odražené elektrony, prošlé elektrony, charakteristické rentgenovo záření (RTG záření) a jako poslední světlo. Signály, které vycházejí z elektronových paprsků, dávají informace o vzorku včetně jeho vnější morfologie, chemického složení a orientaci materiálů, které tvoří vzorek. [62]

6.4.4 Reologické vlastnosti v magnetickém poli

Magnetoreologické vlastnosti připraveného materiálu byly měřeny na rotačním reometru značky Anton Paar MCR 502, který slouží k analýze základních reologických parametrů za různých podmínek, jakými jsou teplota, tlak, přítomnost UV záření nebo vnější magnetické pole. Tento reometr je vybaven magnetickým zdrojem PS-MRD170. Měření probíhalo v oscilačním režimu s použitím geometrie PP20/MRD/TI typu deska-deska s průměrem 20 mm, která je vhodná pro stanovení reologických parametrů elastomerů, protože lze využít materiál vyseknutý z vylisované destičky. Příklady geometrií typu deska-deska o různém průměru vidíme na Obr. 28. [63]

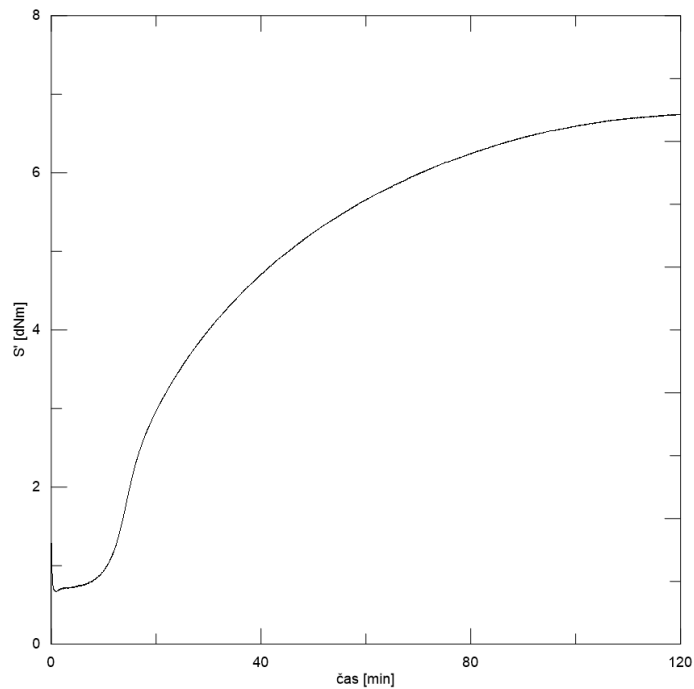


Obrázek 28 Příklady geometrií deska-deska

7 VÝSLEDKY A DISKUZE

7.1 Vulkanizační křivka

Průběh naměřené vulkanizační křivky je znázorněn na Obr. 29. Měření byla podrobena kaučuková směs EPDM, která neobsahovala nadouvadlo ani magnetické částice. Křivka je závislostí smykového modulu S' [dNm] na čase [min].



Obrázek 29 Vulkanizační křivka kaučukové směsi

Měření probíhalo při teplotě 160°C a byly zjištěny následující parametry, které vidíme v Tab. 5.

Tabulka 5 Zjištěné hodnoty z vulkanizační křivky pro čistou směs

Hodnoty - vulkanizační křivka	
T měření [°C]	160
M_H [dNm]	6,75
M_L [dNm]	0,67
M_{90} [dNm]	6,14
t_{90} [min]	75,4

Hodnoty M_H a M_L byly odečteny z křivky a z nich byla dále vypočítána hodnota $M_{(90)}$ dle rovnice č. 9.

$$M_{(90)} = M_L + 0,9 \cdot (M_H - M_L) \quad (9)$$

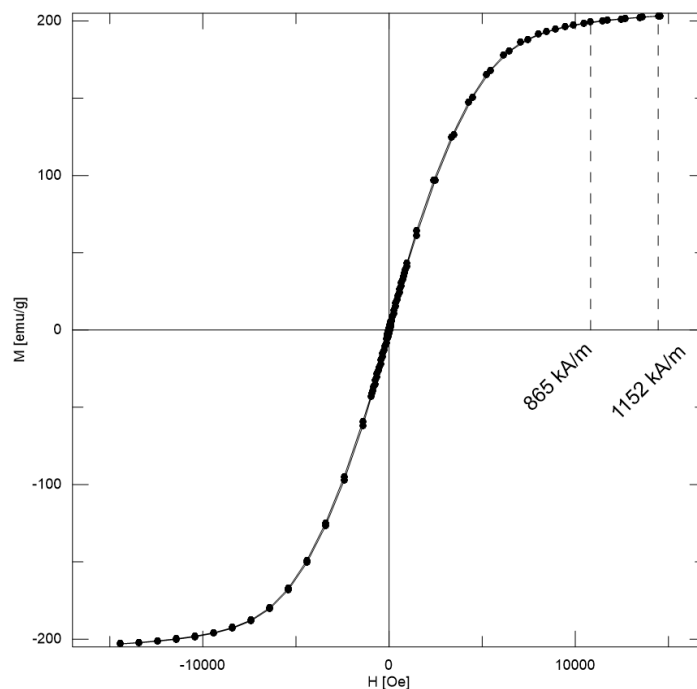
$$M_{(90)} = 0,67 + 0,9 \cdot (6,75 - 0,67) = 6,142 \text{ dNm} \quad (10)$$

Tato hodnota pak byla vynesena v grafu a od ní byla zjištěna hodnota t_{90} . Čas t_{90} je časem potřebným pro dosažení 90% zesíťování vzorku. Je zaznamenám v minutách a vždy zaokrouhlen na jedno desetinné místo. Jeho hodnota vyšla tedy 75,4 min.

7.2 Magnetizační křivka CI-CN

K objasnění magnetických vlastností použitého magnetického plniva CICN (Carbonyl Iron CN) byla vyhodnocena magnetizační křivka, kterou vidíme na Obr. 30. Jedná se o závislost magnetizace M [emu/g] na intenzitě magnetického pole H [Oe]. Magnetické vlastnosti byly měřeny při pokojové teplotě v magnetickém poli do 15 000 [Oe]. Oe (Oersted) je jednotkou intenzity magnetického pole v mezinárodní soustavě CGS, což je předchůdce dnešní měrové soustavy SI.

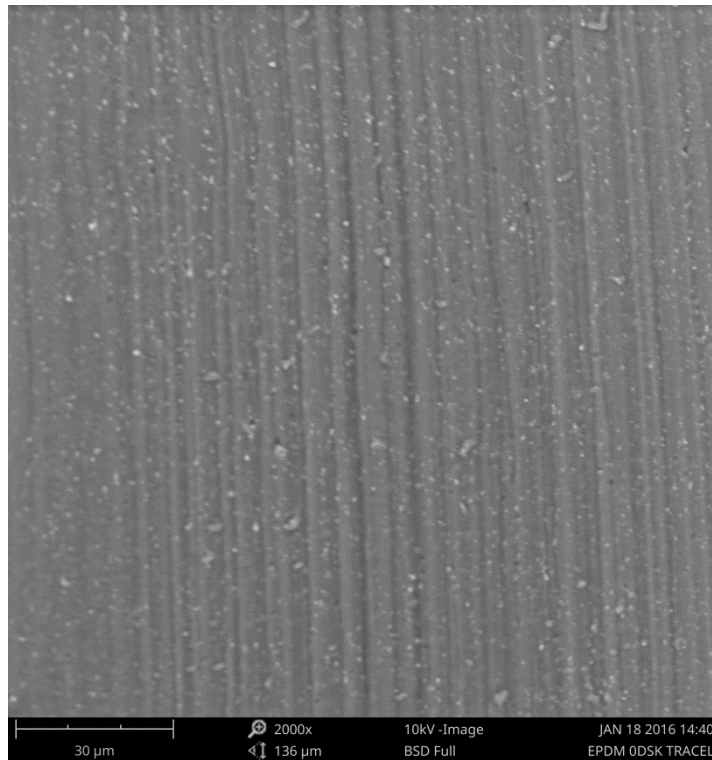
Na Obr. 30 vidíme magnetizační křivku částic karbonylového železa. Karbonylové železo patří do tzv. feromagnetických látek, čili takových, které se po vložení do vnějšího (i slabého) magnetického pole dokážou zmagnetizovat. Po vyjmutí z magnetického pole ale okamžitě ztrácí své magnetické vlastnosti. Z křivky pozorujeme velmi úzkou hysterezní smyčku (je zde tedy malá zbytková remanence). Z toho lze usuzovat, že karbonylové železo se řadí mezi magneticky měkké látky. Tím že se jedná o magneticky měkkou látku, lze jej pak použít v materiálech, u kterých lze kontrolovat jejich reologické parametry pomocí vnějšího magnetického pole. Dalším ukazatelem pro magneticky měkké látky je nízká hodnota koercivity H_C , která v tomto případě vyšla 14,63 Oe. Nejvyšší magnetizace M_S , kterou lze brát v našem případě jako saturaci, vyšla 203,1 emu/g. Tato magnetická saturace určuje u MR elastomerů schopnost měnit svoji tuhost v závislosti na intenzitě magnetického pole. Pro MR materiály je důležitým faktorem použití částic s vysokou hodnotou magnetické saturace, což podle výsledků zjištěných naměřením magnetizační křivky splňují. Díky tomu lze docílit vyššího MR efektu. Přerušovaná čárka na Obr. 30 vyznačuje hodnoty intenzity magnetického pole, ve kterých byly provedeny MR měření. Pro intenzitu magnetického pole 1439 kA/m hodnota není kvůli rozsahu měření zaznačena.



Obrázek 30 Magnetizační křivka magnetického plniva CI-CN

7.3 SEM připravených vzorků

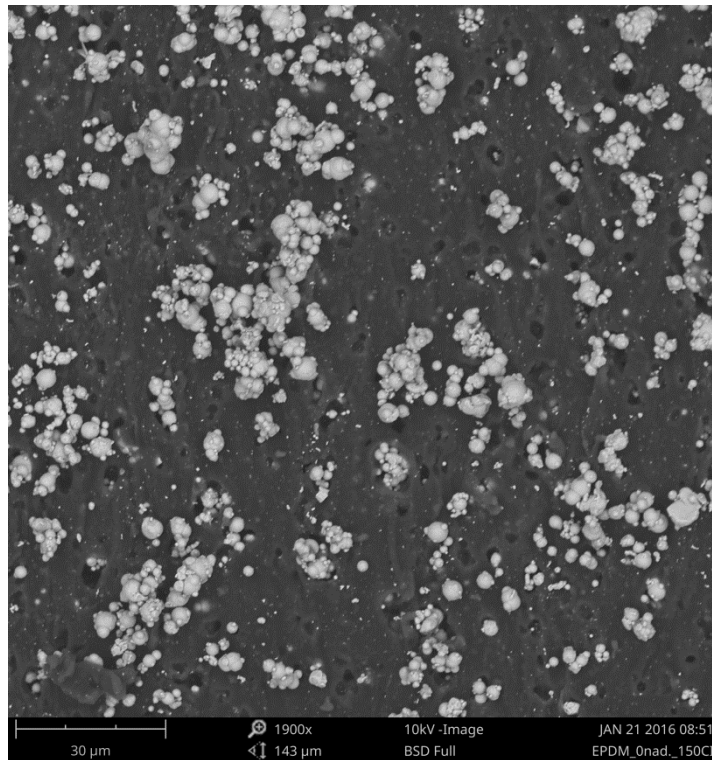
Struktury připravených porézních materiálů byly pozorovány pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu Phenom Pro. Výsledné snímky jednotlivých materiálů můžeme pozorovat na obrázcích níže. Všechny snímky jsou označeny použitým materiálem, dále množstvím nadouvadla v jednotkách dsk a hmot. % magnetických částic spolu s jejich označením (CICN). U všech bylo použito urychlovací napětí 10 kV. Jako ukázka jsou zde uvedeny snímky nejmenšího (150 hmot. %) a největšího (300 hmot. %) plnění magnetickými částicemi.



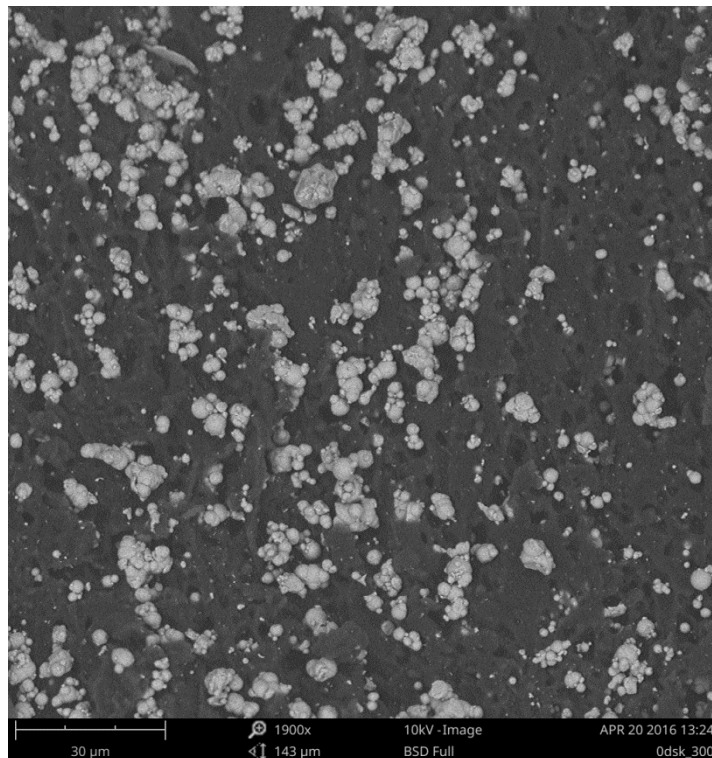
Obrázek 31 SEM snímek – čisté EPDM při napětí 10 kV

Na Obr. 31 je SEM snímek čistého EPDM, tedy bez nadouvadla a magnetických částic. Zde tudíž nepozorujeme žádný náznak porézní struktury a látka na řezu se jeví jako hladká.

7.3.1 SEM – 0 DSK nadouvadla



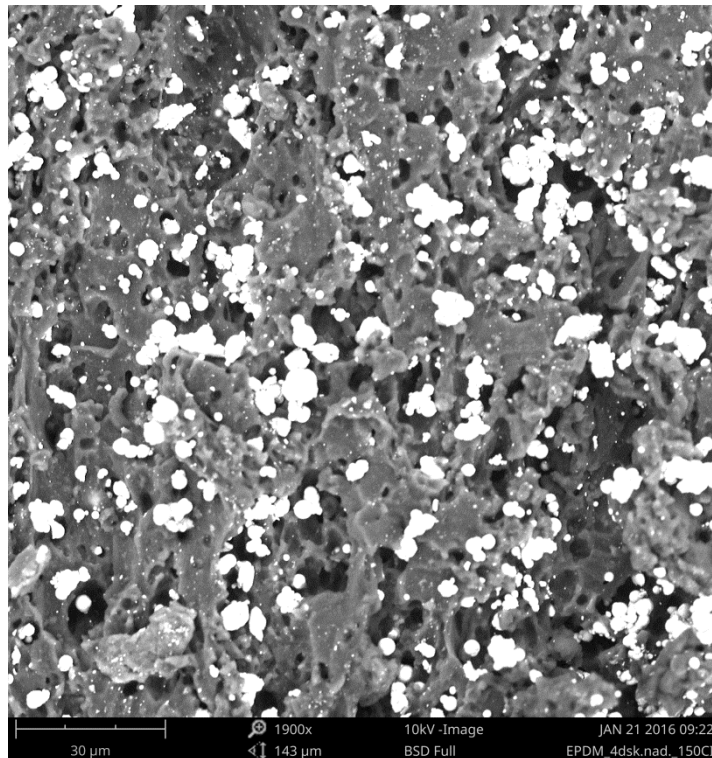
Obrázek 32 SEM snímek – EPDM_0dsk_150CICN při napětí 10 kV



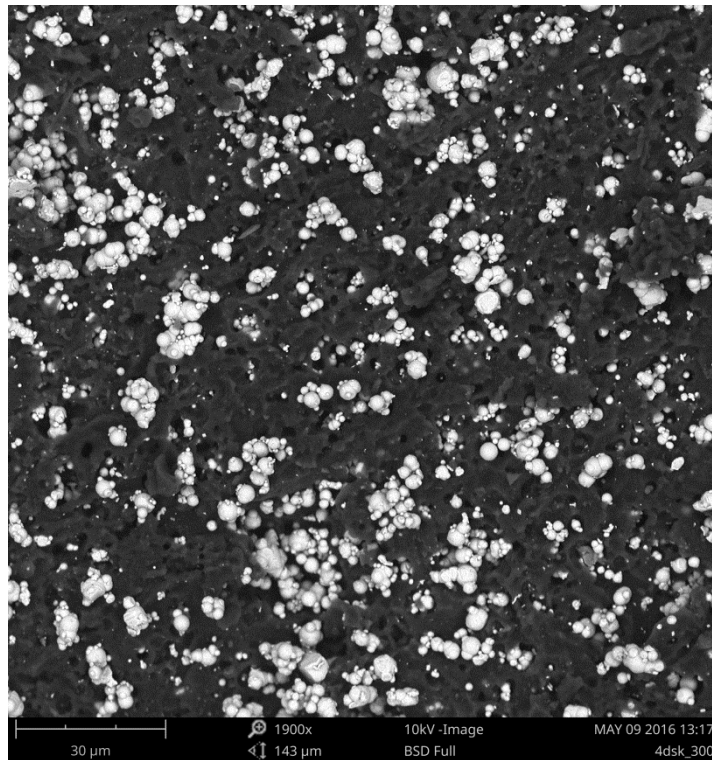
Obrázek 33 SEM snímek – EPDM_0dsk_300CICN při napětí 10 kV

Na Obr. 32 a 33 vidíme materiály, které neobsahují nadouvadlo, ale obsahují určité množství magnetických částic CICN. Toto množství je 150 a 300 hmot. %. Vidíme, že částice vytváří mezi sebou agregáty a jsou nerovnoměrně redistribuovány. Ve struktuře je patrné malé množství mikropórů způsobených nekompatibilitou magnetických částic s matricí. Matrice tak nemá snahu přilnout k částici, čímž vznikají tyto mikropóry.

7.3.2 SEM – 4 DSK nadouvadla



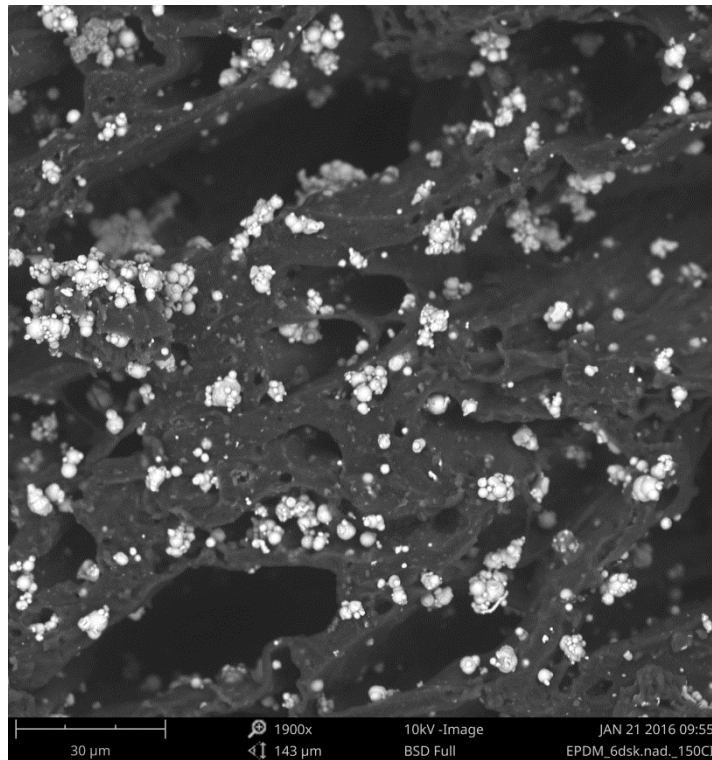
Obrázek 34 SEM snímek – EPDM_4dsk_150CICN při napětí 10 kV



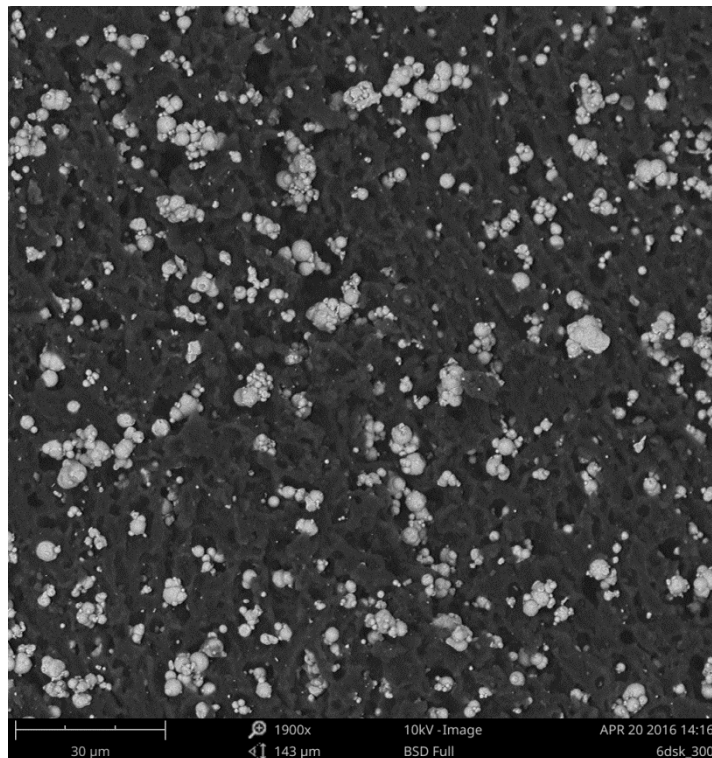
Obrázek 35 SEM snímek – EPDM_4dsk_300CICN při napětí 10 kV

Na Obr. 34 a 35 jsou vyfoceny porézní materiály, které obsahují stejnou koncentraci nadouvadla (4 dsk) a opět 150 a 300 hmot. % karbonylového železa (CICN). Na Obr. 34 pozorujeme porézní strukturu vzniklou rozkladem nadouvadla v průběhu vulkanizačního procesu. V důsledku vyššího plnění magnetickými částicemi docházelo k redukci poréznosti kvůli zvýšené tuhosti matrice (Obr. 35).

7.3.3 SEM – 6 DSK nadouvadla



Obrázek 36 SEM snímek – EPDM_6dsk_150CICN při napětí 10 kV



Obrázek 37 SEM snímek – EPDM_6dsk_300CICN při napětí 10 kV

U použití množství 6 disků nadouvadla (Obr. 36 a 37) bylo dosaženo struktur s větším množstvím pórů (Obr. 36). Toto větší množství nadouvadla vedlo ke zvyšování poréznosti oproti systému 4 disků. Magnetické částice se zde opět shlukují do agregátů a zakotvují se ve stěnách vzniklých pórů. Při obsahu částic 300 hmot. % pozorujeme zmenšení pórů opět v důsledku vyššího tuhosti matrice.

7.4 Magnetoreologické vlastnosti

Magnetoreologická měření byla měřena v oscilačním režimu, kdy byl vždy proveden amplitude sweep (deformační sweep) a následně frequency sweep (frekvenční sweep). Nejprve byl tedy měřen amplitude sweep pro získání oblasti lineární viskoelastivity a to v rozsahu deformace 0,005-0,1 % při konstantní frekvenci 10 Hz. Dalším měřením bylo frequency sweep, který zjišťuje závislost viskoelastických modulů na frekvenci. Měření probíhalo v rozsahu 0,1-10 Hz při konstantní deformaci a to vždy takové, která ležela v oblasti lineární viskoelastivity, která byla určena ze závislosti viskoelastických modulů na deformaci. U použité geometrie deska-deska o průměru 20 mm byla dále vzdálenost mezi deskami nastavena tak, aby bylo dosaženo dostatečného kontaktu mezi oběma deskami a vzorkem, čímž by se zabránilo prokluzování vzorku. Jako určující byla zvolena hodnota normálové síly, která byla ve všech výchozích případech měření ~2 N. Všechny vzorky byly přeměřeny nejprve bez působení magnetického pole a poté s magnetickým polem o různé intenzitě. Všechna měření probíhala při teplotě 20°C.

Kalibrační rovnice pro přepočítání ampéru jdoucího do cívky na intenzitu magnetického pole má následující tvar:

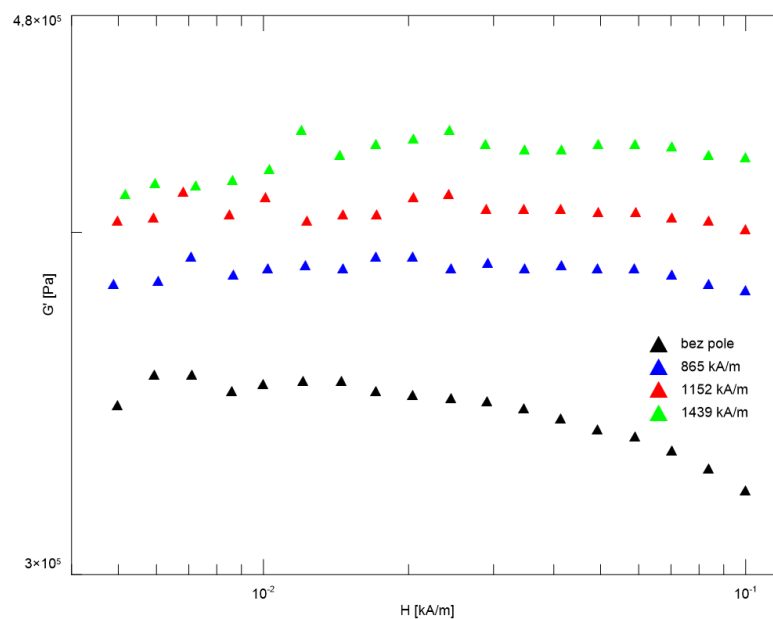
$$y = 287,3 \cdot x + 2,8369 \quad (11)$$

kde y je intenzita magnetického pole [kA/m] a x značí elektrický proud [A].

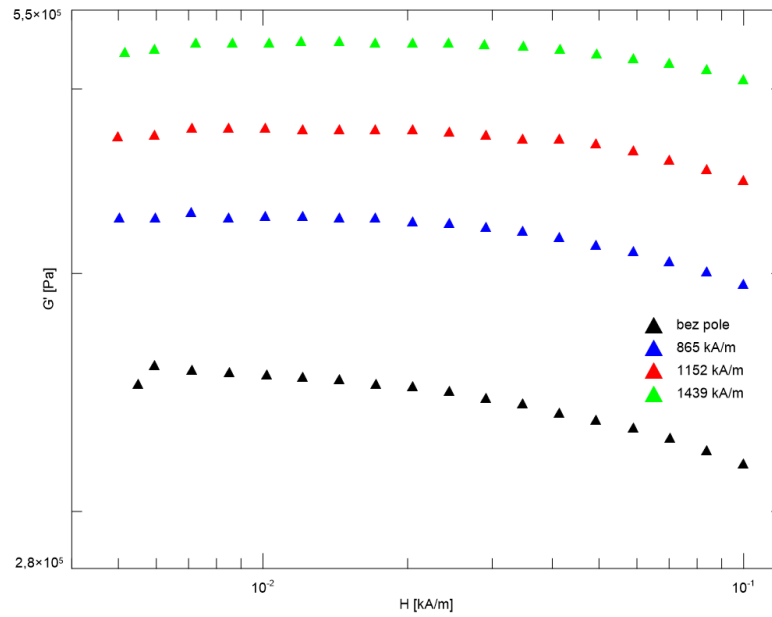
7.4.1 Deformační sweep

Jako první měření bylo provedeno měření deformačního sweepu (amplitude sweep). Na Obr. 38 až 41 vidíme deformační sweep pro vzorky s koncentrací nadouvadla 0 a 6 disků s obsahem magnetických částic 150 a 300 hmot. %. Zde se sledoval vliv dynamického modulu G' (elastický modul) na deformaci při konstantní frekvenci (10 Hz). Měření bylo prováděno nejdříve při nulovém magnetickém poli a poté při intenzitách postupně 865, 1152 a 1439 kA/m. Hlavním účelem tohoto měření bylo zjištění oblasti lineární viskoelastivity (LVT). Tato oblast a zejména její délka se mění v závislosti na síle

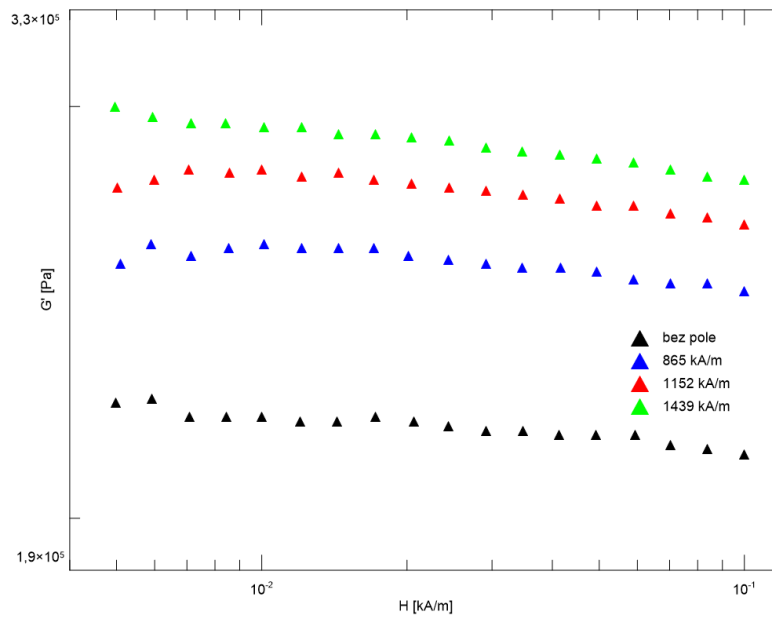
použitého magnetického pole. Na obrázcích pozorujeme, že se zvyšující se hodnotou intenzity magnetického pole roste elastický modul G' a také, že se oblast LVT prodlužuje. S rostoucím obsahem magnetických částic roste rovněž oblast lineární viskoelastivity. Hodnoty elastického modulu G' byly ve výsledku mnohem vyšší u systémů bez přidaného nadouvadla. To lze odůvodnit absencí nadouvadla, díky čemuž vykazoval výsledný systém vyšší tuhost. Ze získaných závislostí byla dále určena oblast deformace (oblast lineární viskoelastivity), na které je tento modul G' nezávislý a její hodnota byla dále použita při měření frekvenčního sweepu (frequency sweep).



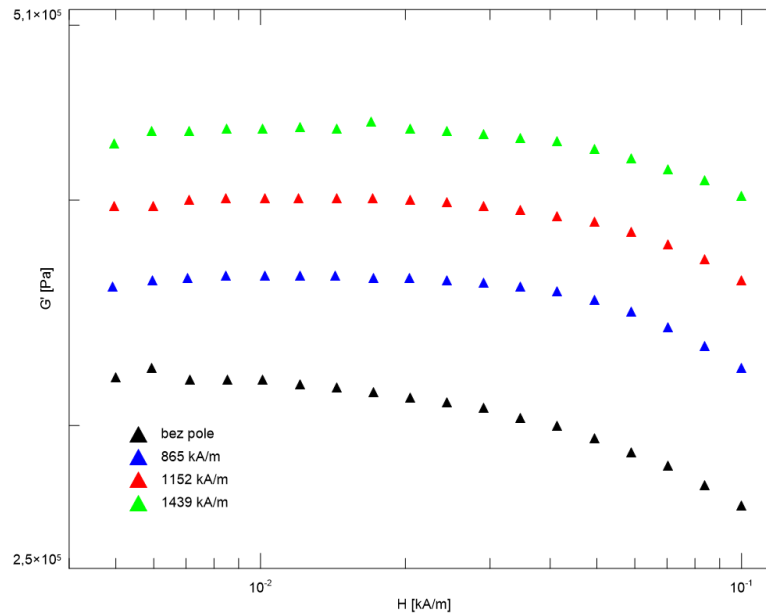
Obrázek 38 Deformační sweep - závislost elastického modulu G' na intenzitě magnetického pole při frekvenci 10 Hz (0dsk_150CI)



Obrázek 39 Deformační sweep - závislost elastického modulu G' na intenzitě magnetického pole při frekvenci 10 Hz (0dsk_300CI)



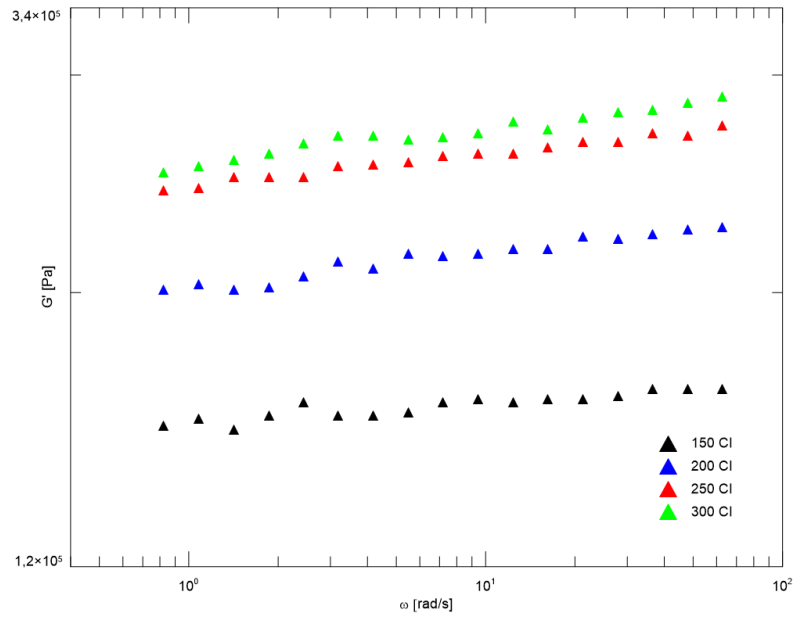
Obrázek 40 Deformační sweep - závislost elastického modulu G' na intenzitě magnetického pole při frekvenci 10 Hz (6dsk_150CI)



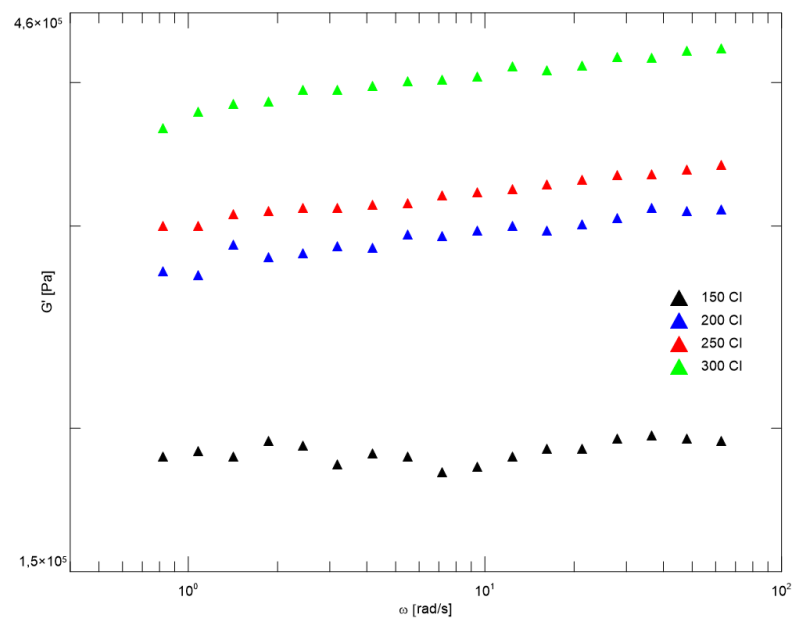
Obrázek 41 Deformační sweep - závislost elastického modulu G' na intenzitě magnetického pole frekvenci 10 Hz (6dsk_300CI)

7.4.2 Frekvenční sweep

Měřením frekvenčního sweepu se sledovala závislost dynamického modulu G' (elastický modul) na úhlové frekvenci při konstantní deformaci, která byla v oblasti LVT. Na ukázkou je uvedena závislost pro vzorky 4 dsk s různou koncentrací magnetických částic. Nejdříve byl měřen frekvenční sweep bez přítomnosti magnetického pole (Obr. 42) a poté při intenzitě magnetického pole 1439 kA/m (Obr. 43). Největší hodnoty elastického modulu G' vykazovaly systémy s největším plněním (300 CICN). U systému měřeném bez přítomnosti magnetického pole nebyl rozdíl mezi moduly tak velký, jako v případě měření v přítomnosti magnetického pole.



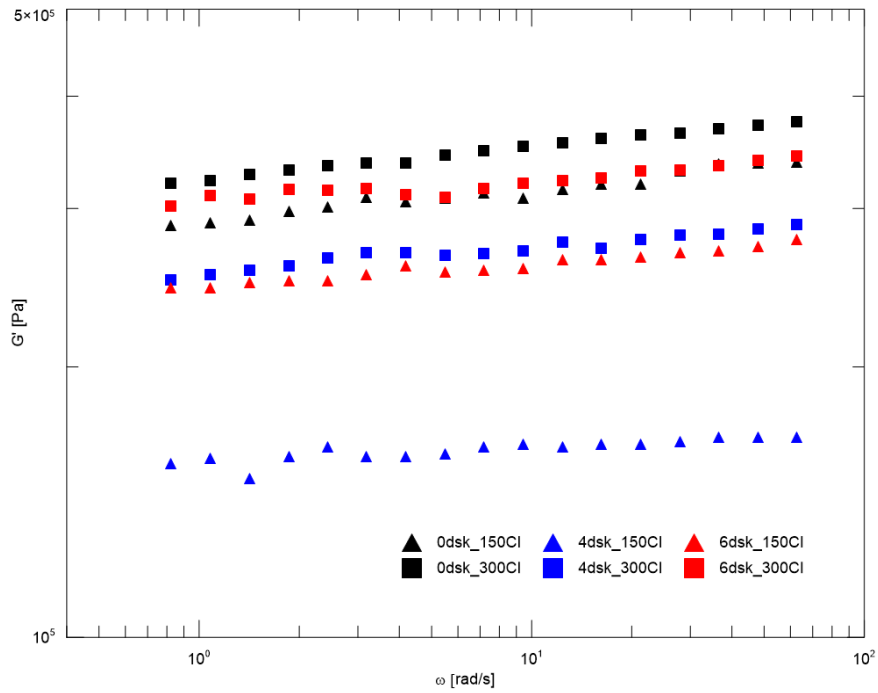
Obrázek 42 Frekvenční sweep – závislost elastického modulu G' na úhlové frekvenci ω bez přítomnosti magnetického pole s konc. nadouvadla 4 disk a s různým obsahem magnetických částic (150, 200, 250 a 300 hmot. %)



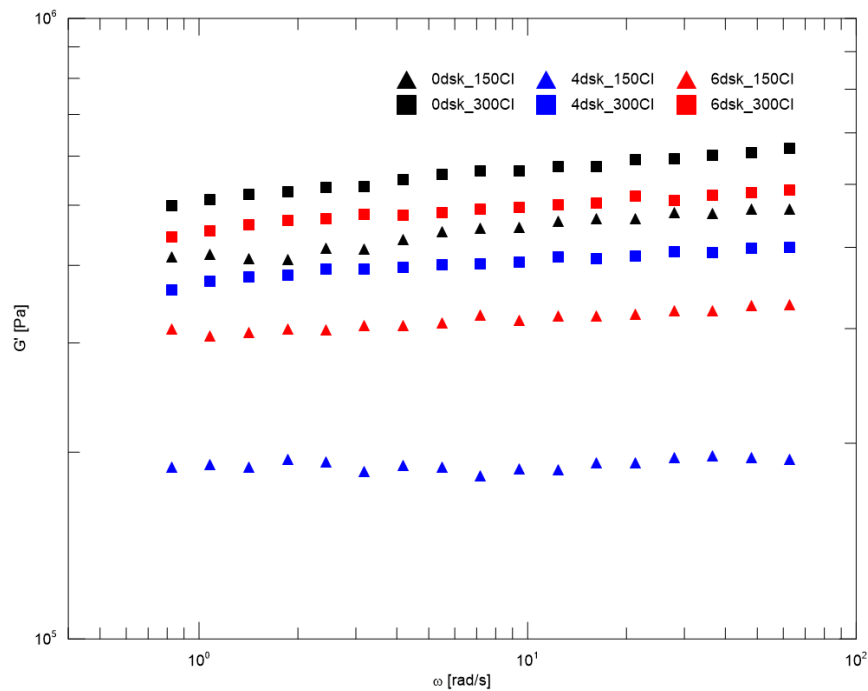
Obrázek 43 Frekvenční sweep – závislost elastického modulu G' na úhlové frekvenci ω s intenzitou magnetického pole 1439 kA/m s konc. nadouvadla 4 disk a s různým obsahem magnetických částic (150, 200, 250 a 300 hmot. %)

Na Obr. 44 a 45 vidíme závislost elastického modulu G' na úhlové frekvenci ω . Zde jsou porovnávány materiály s obsahem nadouvadla 0, 4 a 6 dsk a magnetickými částicemi o obsahu 150 a 300 hmot. %. Výsledky bez přítomnosti magnetického pole jsou zachyceny na Obr. 44 a v přítomnosti magnetického pole o intenzitě 1439 kA/m na Obr. 45. Při absenci magnetického pole je patrné, že se zvyšujícím se obsahem magnetických částic roste elastický modul G' kvůli vyšší tuhosti matrice. Nejvyšší hodnoty elastického modulu G' vykazovaly systémy bez nadouvadla (0dsk_150CI a 0dsk_300CI). Naopak nejnižší hodnoty elastického modulu G' vykazoval systém s obsahem nadouvadla 4dsk s obsahem magnetických 150 hmot. %. I když systémy 6 dsk obsahovaly vyšší množství nadouvadla než 4 dsk, i přesto vykazovaly vyšší hodnoty elastického modulu G' (Obr. 44). Důvodem může být jejich vyšší poréznost, protože obsahovaly více nadouvadla. Takový systém při stlačení konstantní silou aplikovanou před měřením byl více deformovaný. To vedlo k výraznějšímu stlačení vzorku než v případě 4 dsk, a následným ztrátám jeho výhodných vlastností způsobených vyšší porézností. Po aplikaci vnějšího magnetického pole vykazovaly opět systémy 0 dsk nejvyšší hodnoty elastického modulu G' . Systémy 6 dsk vykazovaly vyšší hodnoty elastického modulu G' než systémy 4 dsk (Obr. 45). Zároveň s vyšším obsahem magnetických částic byla velikost MR efektu vyšší.

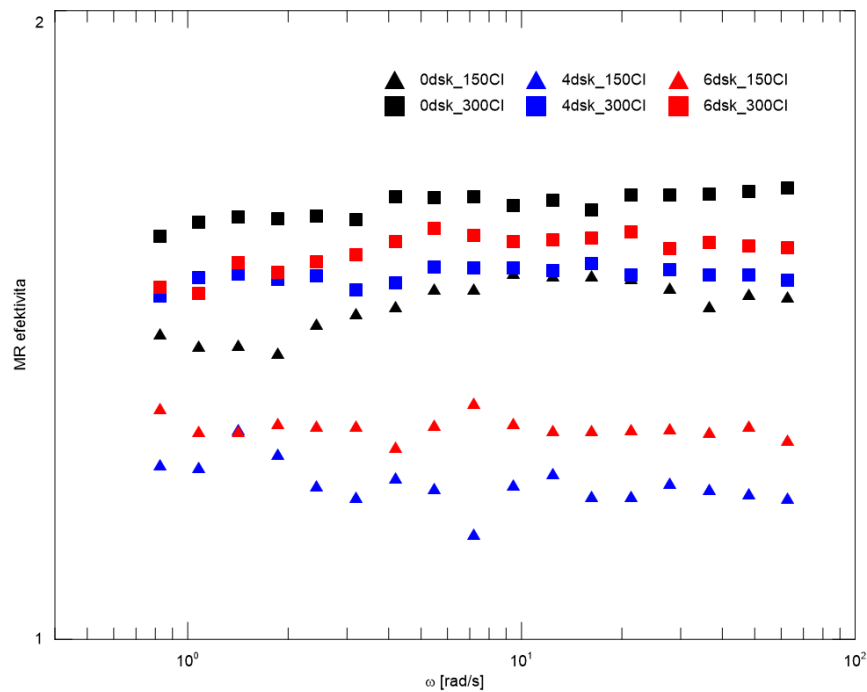
Další závislostí je zde závislost MR efektivity na úhlové frekvenci ω , který znázorňuje efektivitu mezi měřením bez přítomnosti magnetického pole a s magnetickým polem o intenzitě 1439 kA/m (Obr. 46). Výpočet efektivity je dán poměrem elastického modulu G'_H (v přítomnosti magnetického pole) oproti G' (bez přítomnosti magnetického pole). Jsou zde zobrazeny opět materiály s obsahem nadouvadla 0,4 a 6 dsk a s obsahem magnetických částic 150 a 300 hmot. %. Při porovnávání všech systémů (0, 4 a 6 dsk) vykazují systémy s obsahem magnetických částic 300 hmot. % vyšší MR efektivity. To znamená, že s vyšším obsahem magnetických částic se zvyšuje přírůstek MR efektu více než hodnota elastického modulu G' při absenci magnetického pole. V porovnání s Obr. 45 vykazuje systém 4 dsk s obsahem magnetických částic 300 hmot. % vyšší MR efektivity než systém bez nadouvadla (0dsk_300CI), což neplatilo v případě na Obr. 44 a 45.



Obrázek 44 Frekvenční sweep – závislost elastického modulu G' na úhlové frekvenci ω bez přítomnosti magnetického pole s různou konc. nadouvadla a s obsahem magnetických částic 150 a 300 hmot. %



Obrázek 45 Frekvenční sweep – závislost elastického modulu G' na úhlové frekvenci ω s intenzitou magnetického pole 1439 kA/m a s různou konc. nadouvadla a s obsahem magnetických částic 150 a 300 hmot. %



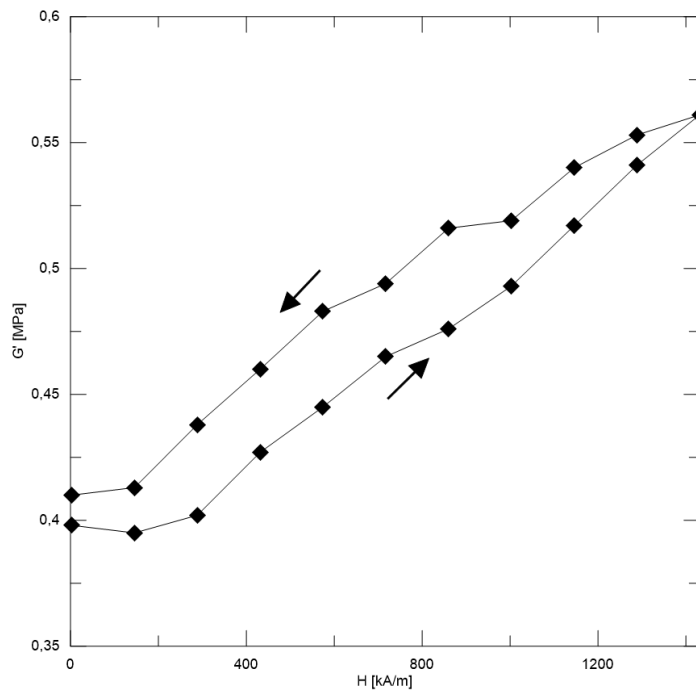
Obrázek 46 MR efektivita pro připravené materiály s různou konc. nadouvadla a s obsahem magnetických částic 150 a 300 hmot. %

7.4.3 Magnetoreologické hysterezní křivky

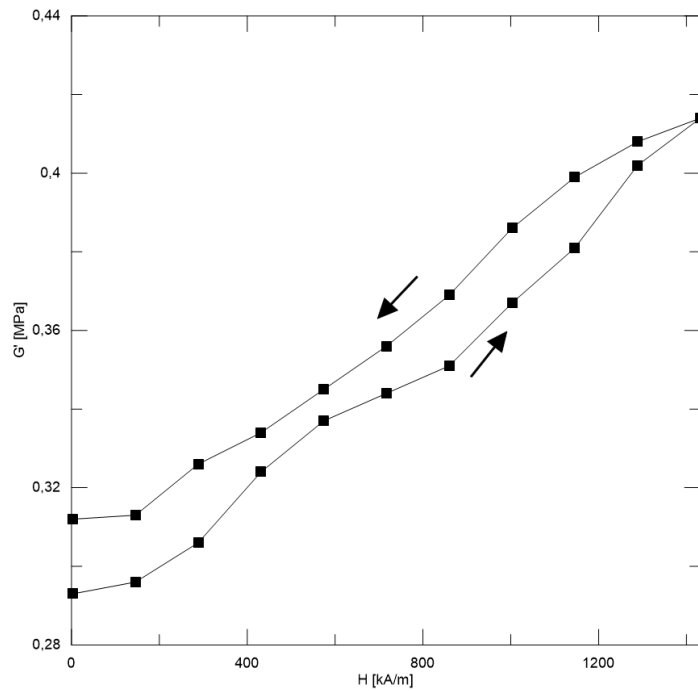
U vzorků byla dále sledována mechanická hystereze v závislosti na velikosti magnetického pole. Hodnoty elastických modulů G' byly měřeny se zvyšujícím se magnetickým polem, kdy proud lineárně rostl od 0 do 5 A (do 1439 kA/m) po krocích 0,5 A. Po dosažení maximální hodnoty proudu (5 A), proud lineárně klesal od 5 do 0 A opět po krocích 0,5 A. Pro měření byla použita konstantní frekvence 2 Hz. Směr měření dle měnící se intenzity magnetického pole je znázorněn šipkami.

Na Obr. 47 až 49 jsou zobrazeny hysterezní křivky pro systémy 0, 4 a 6 dsk s nejvyšším plněním magnetických částic (300 hmot. %). Tato míra plnění byla zvolena jako ukázková, jelikož s rostoucím obsahem magnetických částic dochází ke zvyšování hystereze. Nejvyšších hodnot modulu bylo dosaženo postupně u vzorků 0dsk_300Cl, 6dsk_300Cl a 4dsk_300Cl. Z obrázků vidíme, že s rostoucí intenzitou magnetického pole roste elastický modul G' . Tento modul roste v důsledku zvyšování magnetizace magnetických částic, které následně při interakci s magnetickým polem zvyšují tuhost materiálu (odpor proti deformaci). Při nízkých intenzitách magnetického pole je MR efekt nepatrný, zatímco při zvyšování intenzity tento efekt prudce roste. Hodnoty elastického modulu G'

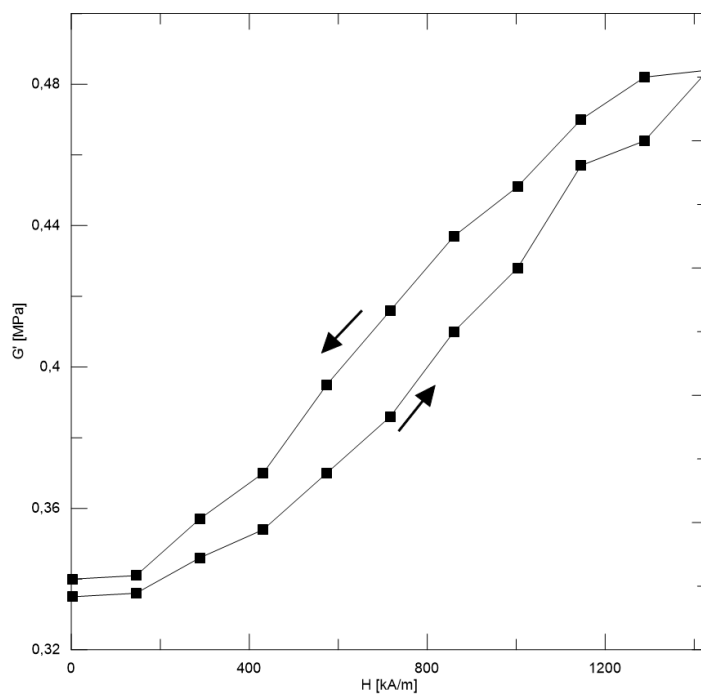
jsou při měření s klesající intenzitou magnetického pole o něco vyšší než při situaci, kdy se intenzita magnetického pole zvyšuje. Díky tomu je z obrázku patrná mechanická hystereze připravených MR elastomerů. V literatuře je tato hystereze přiřazována značné síle magnetické sítě vzniklé mezi magnetickými částicemi při vysokých intenzitách magnetického pole. [37] Magnetická vazba mezi magnetickými částicemi je rozrušena, až když intenzita magnetického pole poklesne pod kritickou hodnotu. Tím lze objasnit, proč jsou hodnoty přiměřeně v klesajícím módu vyšší.



Obrázek 47 Hysterezní křivka - závislost elastického modulu G' na intenzitě magnetického pole H u systému Odsk_300CI



Obrázek 48 Hysterezní křivka - závislost elastického modulu G' na intenzitě magnetického pole H u systému 4dsk_300CI



Obrázek 49 Hysterezní křivka - závislost elastického modulu G' na intenzitě magnetického pole H u systému 6dsk_300CI

ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo sledovat vliv různých parametrů (obsah nadouvadla a magnetických částic) na magnetoreologické vlastnosti elastomeru. Měření probíhalo na reometru bez a v přítomnosti magnetického pole. V praktické části byly připraveny porézní systémy s matricí na bázi kaučuku (Ethylen-propylen-dienový kaučuk) s obsahem nadouvadla 0, 4 a 6 dsk a obsahem magnetických částic (CI-CN) 150, 200, 250 a 300 hmot. %. Použité magnetické částice byly sledovány na skenovacím elektronovém mikroskopu, kde lze pozorovat jejich kulovitý tvar a velkou polydisperzitu. Tyto částice též vykazovaly vzájemnou agregaci. Další charakterizací, která byla zkoumána u magnetických částic, byla magnetizační křivka. Z výsledné velmi úzké hysterezní smyčky lze usoudit, že použité magnetické plnivo (karbonylové železo) se řadí mezi tzv. magneticky měkké látky. To nám umožňuje použití tohoto plniva pro magnetoreologické pěny.

Struktura připravených systémů byla zkoumána na skenovacím elektronovém mikroskopu. U materiálů, které neobsahovaly nadouvadlo a obsahovaly pouze magnetické částice lze pozorovat vznik agregátů mezi magnetickými částicemi. Důsledkem určité nekompatibility magnetických částic zde docházelo ke vzniku malých mikropórů. Naopak při plnění nadouvadlem s obsahem 4 dsk už lze pozorovat jistou porézní strukturu způsobenou právě rozkladem nadouvadla. Při plnění nadouvadlem s obsahem 6 dsk docházelo k vytváření většího množství pórů. Magnetické částice se zde shlukují a jejich poloha je orientována spíše na stěnách těchto vzniklých pórů.

Připravené magnetoreologické systémy vykazovaly se zvyšující se hodnotou intenzity magnetického pole vyšší elastický modul G' a širší oblast lineární viskoelasticity. Systémy bez nadouvadla vykazovaly obecně vyšší hodnoty elastického modulu G' , než systémy s nadouvadly. Nejnižší hodnoty elastického modulu G' pak vykazoval systém s obsahem nadouvadla 4 dsk s obsahem magnetických částí 150 hmot. %. S vyšším obsahem magnetických částic se MR efekt zvyšoval. Při vyhodnocování MR efektivity (poměr elastického modulu v přítomnosti magnetického pole oproti elastickému modulu bez přítomnosti magnetického pole) opět platilo, že systémy s vyšším obsahem magnetických částic měly vyšší efektivity. To znamená, že s vyšším obsahem magnetických částic se zvyšuje přírůstek MR efektu více než hodnota elastického modulu G' při absenci magnetického pole. S rostoucím obsahem částic v systému zároveň rostla mechanická hystereze materiálu, kdy byly systémy vystaveny měření se zvyšující se a klesající intenzitou magne-

tického pole. Vyšší hodnoty modulů byly pozorovány v případě měření s klesající intenzitou magnetického pole.

Práce demonstrovala možnost přípravy porézních magnetoreologických systémů, které vykazují nižší tuhost než neporézní systémy, avšak zároveň vykazují i mírně nižší magnetoreologické efekty. Předmětem dalšího zkoumání bude optimalizace matrice za účelem dosažení rovnoměrně distribuovaných napěněných materiálů.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] PREKOP, Š. *Gumárska Technológia I*. Žilina: Žilinská univerzita, 1998. ISBN 80-7100-483-9.
- [2] DUCHÁČEK, V. *Gumárenské suroviny a jejich zpracování*. Praha: Fakulta chemické technologie, 1999. ISBN 80-7080-077-1.
- [3] MALÁČ, J. *Gumárenská technologie: Kaučuky*. Zlín: UTB ve Zlíně. Dostupné z: <http://www.home.karneval.cz/0323339201/text/kaucuky.pdf>
- [4] DUCHÁČEK, V. *Polymery: Výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Praha: VŠCHT, 2006. ISBN 80-7080-617-6.
- [5] Foam Rubber. *How Products are Made*. Dostupné z: <http://www.madehow.com/Volume-5/Foam-Rubber.html>
- [6] EAVES, D. *Handbook of Polymer Foams*. United Kingdom: Rapra Technology Limited, 2004. ISBN 1-85957-388-6.
- [7] LEE, S. T. a N. S. RAMESH. *Polymeric Foams: Mechanisms and Materials*. CRC Press, 2004. ISBN 0-8493-1728-2.
- [8] SEDLÁČEK, T. Přednášky z předmětu Pokročilé materiály a technologie. Zlín: UTB ve Zlíně
- [9] TITOW, W. V. *PVC Plastics: Properties, Processing and Applications*. London: Elsevier Science Publishers LTD, 1990. ISBN 1-85166-471-8.
- [10] What is Blowing Agent? *EIWA Chemical IND. CO*. Dostupné z: <http://www.eiwa-chem.co.jp/en/product/what.html>
- [11] Carbonyl Iron Powder. *BASF: The Chemical Company*. Dostupné z: <http://product-finder.basf.com/group/corporate/product-finder/en/literature-document:/Brand+Carbonyl+Iron+Powder-Brochure--Carbonyl+Iron+Powder+Product+Overview-English.pdf>
- [12] PROTEUX Ethylene Propylene Diene Monomer (M-class) Rubber (EPDM rubber). *Proteux Global Energy*. Dostupné z: <http://proteux.com/product/proteux-ethylene-propylene-diene-monomer-m-class-rubber-epdm-rubber/>
- [13] Magnetoreologické tlumiče. *Inparts*. Dostupné z: <http://inparts.all.biz/cs/magnetoreologicke-tlumice-g599926#!prettyPhoto>

- [14] RASHID, A. S. *Compressible Magnetorheological Fluids*. Reno: University of Nevada, 2008.
- [15] Magnetic Foams. *AMT&C*. Dostupné z: <http://www.amtc.ru/en/catalog/foam/>
- [16] Vulcanization of Rubber. *Classle: Learning is Social*. Dostupné z: <https://www.classle.net#!/classle/book/vulcanisation-rubber/>
- [17] Pryž. *Oddělení povrchového inženýrství*. Dostupné z: <http://www.ateam.zcu.cz/download/pryz.pdf>
- [18] SEDLAČÍK, M. *Intelligent Fluids — Electro-Rheological (ER) and Magneto-Rheological (MR) Suspension*. Zlín, 2012. Doctoral Thesis. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce V. Pavlínek.
- [19] GONG, Q., WU, J., GONG, X., FAN, Y a XIA, H. Smart Polyurethane Foam with Magnetic Field Controlled Modulus and Anisotropic Compression Property. *Journal of RSC Advances*. 2013, 3241–3248. DOI: 10.1039/c2ra22824f.
- [20] Magnetorheological Fluids. *Innovent: Technologieentwicklung Jena*. Dostupné z: http://www.innovent-jena.de/en/INNOVENT/Departments/Magnetic-and-optical-systems/Magnetic_Materiales/Magdefininetorheological-fluids__4690/
- [21] DE VICENTE, J., HIDALGO-ALVAREZ, R. a KLINGENBERG, D. J. Magnetorheological Fluids: A Review. *Journal of Soft Matter*. 2011, 3701–3710. DOI: 10.1039/c0sm01221a.
- [22] JIANG, W., ZHANG, Y., XUAN, S. a GONG, X. Dimorphic magnetorheological fluid with improved rheological properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2011, 3246–3250.
- [23] LARSON, R. G. Structure and Rheology of Complex Fluids: Effect of Plasticizers on Properties of Plasticized Materials. *Journal of Smart Materials and Structures*. 1999, 209–306. ISSN 978-0-19-512197-1.
- [24] SZILAGYI, A. a ZRINYI, M. Magnetic Field-Responsive Smart Polymer Composites. *Journal of Advances in Polymer Science*. 2007, 137–189. DOI: 10.1007/12_2006_104.
- [25] BICA, I., ANITAS, E. M., CHIRIGIU, L., BUNOIU, M., JUGANARU, I. a TATU, R. F. Magnetodielectric Effect in Hybrid Magnetorheological Suspension. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015, 53–62.

- [26] LI, Y., HUANG, G., ZHANG, X., LI, B., CHEN, Y., LU, T., LU, T. J. a XU, F. Magnetic Hydrogels and their Potential Biomedical Applications. *Journal of Advanced Functional Material*.
- [27] CARLSON, J. D. a JOLLY, M. R. MR Fluid, Foam and Elastomer Devices. *Journal of Mechatronics*. 2000, 555–569.
- [28] VARGA, Z. a ZRÍNYI, M. Magnetic Field Sensitive Functional Elastomers with Tuneable Elastic Modulus. *Journal of Polymer*. 2006, 227–233. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.10.139.
- [29] SHEN, Y., GOLNARAGHI, M. F. a HEPPLER, G. R. Experimental Research and Modelind of Magnetorheological Elastomers. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 2004. DOI: 10.1177/1045389X04039264.
- [30] KHIMI, S. R., PICKERING, K. L. a MACE, B. R. Dynamic Properties of Magnetorheological Elastomers Based on Iron Sand and Natural Rubber. *Journal of Applied Polymer Science*. 2014. DOI: 10.1002/APP.41506.
- [31] ZHANG, J., LI, L., CHEN, G. a WEE, P. Influence of Iron Content on Thermal Stability of Magnetic Polyurethane Foams. *Journal of Polymer Degradation and Stability*. 2008. DOI: 10.1016/polymdegradstab.2008.10.020.
- [32] BORIN, D. Y. a STEPANOV, G. V. Elastomer with Magneto- and Electrorheological Properties. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 2015, 1893–1898. DOI: 10.1177/1045389X15581521.
- [33] CHEREMISINOFF, N. P. *Elastomer Technology Handbook*. 1993. New Jersey: CRC Press. ISBN 0-8493-4401-8.
- [34] ROZENBERG, J. Magnetoreologický tlumič - novinka v dopravních systémech. *Automotive Engineering*.
- [35] The Suspension Bible. *Car Bibles*. Dostupné z: http://www.carbibles.com/suspension_bible.html
- [36] Magnetic Damper - Magnetorheological Damper. *Technical Dictionary*. Dostupné z: http://www.formula1-dictionary.net/damper_magnetorheological.html
- [37] MAYER, D. Magnetické kapaliny a jejich použití (1. část). *Elektro*. 2007. Dostupné z: http://www.aldebaran.cz/bulletin/2008_40/e1030778.pdf

- [38] JÖNKKÄRI, I., ISAKOV, M. a SYRJÄLÄ, S. Sedimentation Stability and Rheological Properties of Ionic Liquid-Based Bidisperse Magnetorheological Fluids. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 2015. DOI: 10.1177/1045389XI4551436.
- [39] MRLÍK, M., ILČÍKOVÁ, M., PAVLÍNEK, V., MOSNÁČEK, J., PEER, P. a FILIP, P. Improved Thermooxidation and Sedimentation Stability of Covalently-coated Carbonyl Iron Particles with Cholesteryl Groups and their Influence on Magnetorheology. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2013, 146–151.
- [40] BOCZKOWSKA, A. a AWIETJAN, S. Microstructure and Properties of Magnetorheological Elastomers. *Journal of Intech*.
- [41] LI, W. H., ZHANG, X. Z. a DU, H. *Magnetorheological Elastomers and their Applications*. University of Wollongong, 2013.
- [42] RUDDY, C. a BYRNE, G. *A Review of Magnetorheological Elastomers: Properties and Applications*. Dublin.
- [43] HERGT, R., DUTZ, S., MÜLLER, R. a M. ZEISBERGER. Magnetic Particles hyperthermia: Nanoparticle Magnetism and Materials Development for Cancer Therapy. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2006.
- [44] How Liquid Body Armor Works: Magnetorheological Fluids. *Science*. Dostupné z: <http://science.howstuffworks.com/liquid-body-armor2.htm>
- [45] Bullet-Proof Custard: British Soldiers could be Wearing Revolutionary New Liquid Body Armour within Two Years. *Mail Online*. Dostupné z: <http://www.dailymail.co.uk/sciencetech/article-1346877/Bullet-proof-custard-British-soldiers-wearing-revolutionary-new-liquid-body-armour-years.html>
- [46] GE, L., XUAN, S., LIAO, G., YIN, T. a GONG, X. Stretchable Polyurethane Sponge Reinforced Magnetorheological Material with Enhanced Mechanical Properties. *Journal of Smart Material and Structures*. 2015. DOI: 10.1088/0964-1726/24/037001.
- [47] NI, Y. Q., WANG, X. Y., CHEN, Z. Q. a KO, J. M.. Field Observations of Rain-wind-induced Cable Vibration in Cable-stayed Dongting Lake Bridge. *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*. 2007, 303–328. DOI: 10.1016/j.jweia.2006.07.001.

- [48] SHERMAN, S. G. a WERELEY, N. M. Effect of Particle Size Distribution on Chain Structures in Magnetorheological Fluids. *Journal of Transactions on Magnetics*. 2013, 3430–3433.
- [49] SCHÜMANN, M., GÜNTHER, S. a ODENBACH, S. The Effect of Magnetic Particles on Pore Size. *Journal of Smart Materials and Structures*. 2014. DOI: 10.1088/0964-1726/23/7/075011.
- [50] Chování látek v magnetickém poli. *Fyzikální sekce MFF UK*. Dostupné z: http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz_fyziky_pro_DS/display.php/elmag/3_5
- [51] Magnetism-Iron Oxide Magnetite. *Electronic Properties of Materials*. Dostupné z: <http://electrons.wikidot.com/magnetism-iron-oxide-magnetite>
- [52] Magnetické vlastnosti látek. *Encyklopedie fyziky*. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/295-magneticke-vlastnosti-latek>
- [53] Magnetická hystereze. *Encyklopedie fyziky*. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/296-magneticka-hystereze>
- [54] SOROKIN, V. V., STEPANOV, G. V., SHAMONIN, M., MONKAMAN, G. J., KHOKHLOV, A. R. a KRAMARENKO, E. Y. Hysteresis of the Viscoelastic Properties and the Normal Force in Magnetically and Mechanically Soft Magnetoactive Elastomers. *Journal of Polymer*. 2015, 191–202.
- [55] DE VICENTE, J., DURÁN, J. D. G., DELGADO, A. V. a GONZÁLEZ-CABALLERO F. Effect of Magnetic Hysteresis of the Solid Phase on the Rheological Properties of MR Fluids. *Journal of Modern Physics*. 2002, 2576–2582.
- [56] SCHERER, C. a FIGUEIREDO NETO, A. M. Ferrofluids: Properties and Applications. *Journal of Physics*. 2005, 718–727.
- [57] BASHIR, M. A., IQBAL, N., SHAHID, M., QURATULAIN a AHMED, R. Structural, Viscoelastic and Vulcanization Study of Sponge Ethylene-Propylene-Diene Monomer Compositated with Various Carbon Black Loadings. *Journal of Applied Polymer Science*. 2014. DOI: 10.1002/app.39423.

- [57] MEZGER, T. G. *Applied Rheology*. Anton Paar, 2015. ISBN 978-3-9504016-0-8.
- [58] Rheology: Dynamic Rheology, Thixotropy. *Escubed*. Dostupné z: [http://www.escubed.co.uk/sites/default/files/rheology_\(an009\)_oscillation_and_thixotropy.pdf](http://www.escubed.co.uk/sites/default/files/rheology_(an009)_oscillation_and_thixotropy.pdf)
- [59] DUCHÁČEK, V. a HRDLIČKA, Z. Gumárenské suroviny a jejich zpracování. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2009, 199 s. ISBN 978-80-7080-713-2.
- [60] MonTech MDR 3000 Moving Die Rheometer. *Mon Tech*. Dostupné z: http://www.montechusa.com/rheometer_mdr3000.shtml
- [61] *Magnetic Media: Measurements with a VSM*. Dostupné z: http://www-mtl.mit.edu/labnetwork/archive/att-0651/02-magnetic_media_application_note.pdf
- [62] *Scanning Electron Microscopy (SEM)*. Dostupné z: http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html
- [63] Reometry série MCR. *Anton Paar*. Dostupné z: <http://www.anton-paar.cz/?p=produkt&lng=cs&pid=mcr>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

MR	Magnetoreologický
T _g	Teplota skelného přechodu
EPM	Ethylen-propylenový kaučuk
EPDM	Ethylen-propylen-dienový kaučuk
PUR	Polyuretany
EPS	Expandovaný polystyren
PS	Polystyren
DSK	Díly na sto dílů kaučuku
PVC/NBR	Butadien-akrylonitrilový kaučuk
ZnO	Oxid zinečnatý
C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Kyselina stearová
MBTS	Bis(2-benzothiazol)disulfid
η	Viskozita
γ̇	Rychlost smykové deformace
γ	Deformace
PAPI	Polymethyl polyfenyl isokyanát
DBTDL	Dibutyltin dilaurate
SEM	Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie
TGA	Termogravimetrie
BDO	1,4-butandiol
CI CN	Carbonyl Iron se specifikací CN
M	Magnetizace
H	Intenzita magnetického pole
P	Magnetická polarizace

μ	Permeabilita
μ_0	Permeabilita vakua
μ_r	Relativní permeabilita
M_S	Magnetická saturace
χ	Magnetická susceptibilita
G'	Elastický modul
G''	Ztrátový modul
G^*	Komplexní modul
$\tan \delta$	Ztrátový úhel
τ	Smykové napětí
M_H	Maximální hodnota kroutícího momentu
M_L	Minimální hodnota kroutícího momentu
VSM	Vibrating Sample Magnetometer
H_c	Koercitivní intenzita magnetického pole
B_r	Remanentní magnetická indukce
LVT	Oblast lineární viskoelastivity

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1</i> Závislost viskozity η na rychlosti smykové deformace γ při různé intenzitě magnetického pole u MR suspenzí [22]	21
<i>Obrázek 2</i> Magnetoreologický efekt - vliv mag. pole na orientaci magnetických částic: (a) absence mag. pole – nahodilá distribuce mag. částic v MR suspenzi; (b) aplikování mag. pole – postupná orientace mag. částic ve směru pole; (c) finální orientace mag částic do řetězkových struktur [20]	21
<i>Obrázek 3</i> Magnetoreologický tlumič [13]	22
<i>Obrázek 4</i> Využití MR kapalin k sestrojení neprůstřelných vest. Vlevo – klasický princip neprůstřelných vest, vpravo – kevlarová vlákna napuštěná MR kapalinou.	23
<i>Obrázek 5</i> Sedimentační stabilita MR suspenzí: A – čisté CI částice, B - modifikované CI částice cholesterylem [39]	25
<i>Obrázek 6</i> Stabilizace částic v nosné kapalině detergentem [37]	26
<i>Obrázek 7</i> MR elastomer – distribuce částic: a) izotropní, b) anizotropní [40]	28
<i>Obrázek 8</i> Mikrostruktura anizotropních MR elastomerů v závislosti na různé intenzitě magnetického pole v průběhu vytvrzování matrice; vlevo – 80 kA/m, vpravo – 240 kA/m [40].....	28
<i>Obrázek 9</i> SEM – izotropní MR PUR pěna (a, b) s různým obsahem karbonylového železa: (c, d) 60 hmot. %, (e, f) 70 hmot. %, (g, h) 80 hmot. % [19]	32
<i>Obrázek 10</i> SEM – anizotropní MR PUR pěna (a, b) s různým obsahem karbonylového železa: (c, d) 60 hmot. %, (e, f) 70 hmot. %, (g, h) 80 hmot. % [19].....	33
<i>Obrázek 11</i> Závislost smykového modulu na intenzitě magnetického pole u (a) izotropních a (b) anizotropních PUR MR pěn s různým obsahem karbonylového železa [19]	34
<i>Obrázek 12</i> TGA křivka – anizotropní PUR MR pěna [19]	35
<i>Obrázek 13</i> SEM mikroskopie – (a) mikrostruktura PU houby, (b) šířka propojených pórů ve struktuře, (c) matrice, (d) isotropní SMRM [46]	37
<i>Obrázek 14</i> Závislost elastického modulu G' (horní část křivek) a ztrátového modulu G'' (spodní část křivek) na intenzitě magnetického pole při různém plnění magnetických částic [46].....	38

Obrázek 15 Závislost ztrátového faktoru na intenzitě magnetického pole s různým plněním magnetických částic [46]	39
Obrázek 16 Orientace magnetických domén ve feromagnetických látkách	41
Obrázek 17 Orientace magnetických domén po vložení do magnetického pole	42
Obrázek 18 Orientace magnetických domén u magneticky měkkých látek. (a) absence mag. pole; (b) orientace domén po aplikování mag. pole. (c) orientace domén po vyjmutí z mag. pole.	43
Obrázek 19 Orientace domén u magneticky tvrdých látek (a) absence mag. pole; (b) orientace domén po aplikování mag. pole. (c) orientace domén po vyjmutí z mag. pole.	43
Obrázek 20 Orientace domén u ferimagnetických látek	44
Obrázek 21 Magnetizační křivka materiálu magneticky tvrdého materiálu	46
Obrázek 22 Závislost elastického modulu na deformaci – získání oblasti lineární viskoelastivity	48
Obrázek 23 Zkušební pokus (EPDM plněný 200 hmot. % CIHQ)	51
Obrázek 24 Hliníková forma na lisování vzorku	54
Obrázek 25 Vylisovaný a vyseknutý vzorek EPDM	54
Obrázek 26 SEM snímek – magnetické částice CICN	55
Obrázek 27 Vulkanizační křivka	56
Obrázek 28 Příklady geometrií deska-deska	58
Obrázek 29 Vulkanizační křivka kaučukové směsi	59
Obrázek 30 Magnetizační křivka magnetického plniva CI-CN	61
Obrázek 31 SEM snímek – čisté EPDM při napětí 10 kV	62
Obrázek 32 SEM snímek – EPDM_0dsk_150CICN při napětí 10 kV	63
Obrázek 33 SEM snímek – EPDM_0dsk_300CICN při napětí 10 kV	63
Obrázek 34 SEM snímek – EPDM_4dsk_150CICN při napětí 10 kV	64
Obrázek 35 SEM snímek – EPDM_4dsk_300CICN při napětí 10 kV	65
Obrázek 36 SEM snímek – EPDM_6dsk_150CICN při napětí 10 kV	66
Obrázek 37 SEM snímek – EPDM_6dsk_300CICN při napětí 10 kV	66
Obrázek 38 Deformační sweep - závislost elastického modulu G' na intenzitě magnetického pole při frekvenci 10 Hz (0dsk_150CI)	68
Obrázek 39 Deformační sweep - závislost elastického modulu G' na intenzitě magnetického pole při frekvenci 10 Hz (0dsk_300CI)	69

<i>Obrázek 40 Deformační sweep - závislost elastického modulu G' na intenzitě magnetického pole při frekvenci 10 Hz (6dsk_150CI)</i>	<i>69</i>
<i>Obrázek 41 Deformační sweep - závislost elastického modulu G' na intenzitě magnetického pole frekvenci 10 Hz (6dsk_300CI)</i>	<i>70</i>
<i>Obrázek 42 Frekvenční sweep – závislost elastického modulu G' na úhlové frekvenci ω bez přítomnosti magnetického pole s konc. nadouvadla 4 dsk a s různým obsahem magnetických částic (150, 200, 250 a 300 hmot. %)</i>	<i>71</i>
<i>Obrázek 43 Frekvenční sweep – závislost elastického modulu G' na úhlové frekvenci ω s intenzitou magnetického pole 1439 kA/m s konc. nadouvadla 4 dsk a s různým obsahem magnetických částic (150, 200, 250 a 300 hmot. %)</i>	<i>71</i>
<i>Obrázek 44 Frekvenční sweep – závislost elastického modulu G' na úhlové frekvenci ω bez přítomnosti magnetického pole s různou konc. nadouvadla a s obsahem magnetických částic 150 a 300 hmot. %</i>	<i>73</i>
<i>Obrázek 45 Frekvenční sweep – závislost elastického modulu G' na úhlové frekvenci ω s intenzitou magnetického pole 1439 kA/m a s různou konc. nadouvadla a s obsahem magnetických částic 150 a 300 hmot. %</i>	<i>73</i>
<i>Obrázek 46 MR efektivita pro připravené materiály s různou konc. nadouvadla a s obsahem magnetických částic 150 a 300 hmot. %</i>	<i>74</i>
<i>Obrázek 47 Hysterezní křivka - závislost elastického modulu G' na intenzitě magnetického pole H u systému 0dsk_300CI</i>	<i>75</i>
<i>Obrázek 48 Hysterezní křivka - závislost elastického modulu G' na intenzitě magnetického pole H u systému 4dsk_300CI</i>	<i>76</i>
<i>Obrázek 49 Hysterezní křivka - závislost elastického modulu G' na intenzitě magnetického pole H u systému 6dsk_300CI</i>	<i>76</i>

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1 Výsledky elastickeho modulu G' bez přítomnosti magnetického pole a MR efektivita při různém plnění magnetickými částicemi [46]</i>	<i>38</i>
<i>Tabulka 2 Složení jednotlivých směsí bez přidanych magnetických částic</i>	<i>52</i>
<i>Tabulka 3 Složení připravených směsí lišících se obsahem nadouvadla a magnetických částic</i>	<i>53</i>
<i>Tabulka 4 Složení magnetického plniva CIP CN</i>	<i>55</i>
<i>Tabulka 5 Zjištěné hodnoty z vulkanizační křivky pro čistou směs</i>	<i>59</i>