# Elektroreologické vlastnosti suspenzí polypyrolu

Bc. Veronika Majerková

Diplomová práce 2011



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně Fakulta technologická Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně Fakulta technologická Ústav inženýrství polymerů akademický rok: 2010/2011

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení:	Bc. Veronika MAJERKOVÁ
Osobní číslo:	T09616
Studijní program:	N 2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor:	Inženýrství polymerů

Téma práce: Elektror

Elektroreologické vlastnosti suspenzí polypyrolu

# Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na zadané téma

 Provedte syntézu polypyrolu s různým tvarem částic a připravte elektroreologické suspenze

3. Proveďte analýzu elektrických, dielektrických a reologických vlastností suspenzí.

4. Vyhodnoťte a diskutujte dosažené výsledky.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

1. T. Hao, Electrorheological fluids: The non aqueous suspensions, 1st ed., Cambridge, 2005, ISBN 978-0-4444-52180-4

2. M. Schwartz, Encyklopedia of smart materials, New York, 2002, ISBN 0-471-17780-6 3. F. Kremer, A. Schoenhals, Broadband dielectric spectroscopγ, Berlin, ISBN 3-540-43407-0

4. Časopisecké publikace dostupné v databázích prostřednictvím Knihovny UTB

Vedoucí diplomové práce:

Datum zadání diplomové práce: Termín odevzdání diplomové práce: doc. Dr. Ing. Vladimír Pavlínek Centrum polγmerních materiálů 11. února 2011 30. května 2011

Ve Zlíně dne 11. února 2011

doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc. *děkan* 



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

# PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby <sup>1)</sup>;
- 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 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60<sup>3)</sup> 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<sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užít své dílo diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

<sup>1)</sup> 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:

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.
<sup>2)</sup> zákon č. 121/2000, Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně někteních zákonů.

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

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

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

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

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

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

<sup>(1)</sup> Vysoká škola nevýdělečně 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.

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

# ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá zkoumáním elektroreologických vlastností suspenzí polypyrolu v silikonovém oleji. Byly připraveny suspenze polypyrolu o různých koncentracích a různém tvaru částic a byly vyhodnocovány reologické, viskoelastické a dielektrické vlastnosti při různých intenzitách působícího elektrického pole.

Klíčová slova: Elektroreologie, Elektroreologické efekty, vodivé polymery, polyanilín, polypyrol, viskoelasticita, dielektrické vlastnosti.

# ABSTRACT

Master thesis examines the electrorheological characteristics of polypyrrole suspensions in silicone oil. Polypyrrole suspensions were prepared with different concentrations and of particles different shape were used. Rheological, viscoelastic and dielectric properties at various applied electric field strengths were evaluated.

Keywords: Electrorheology, Electrorheological effects, conductive polymers, polyaniline, polypyrrole, viscoelasticity, dielectric properties

## Poděkování

Na tomto listě papíru bych chtěla poděkovat všem osobám, díky kterým se mi povedlo dojít až na samý závěr studia na Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně.

Na prvním místě bych chtěla vyjádřit své velké díky mému vedoucímu diplomové práce, doc. Dr. Ing. Vladimíru Pavlínkovi, za poskytnuté zajímavé téma a především za jeho cenné rady, trpělivost a ochotu pomoci mi při jejím zdárném dokončení.

Dále pak Ing. Miroslavu Mrlíkovi, za jeho pomoc a rady s experimentální částí diplomové práce, a všem dalším, kteří mi jakkoliv pomohli.

V neposlední řadě bych chtěla poděkovat celé své rodině a zvláště pak rodičům za poskytnutou podporu a zázemí, které mi umožnilo studovat.

Děkuji

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

# OBSAH

Ú	ÚVOD10				
Ι	TEORETICKÁ ČÁST11			11	
1	EL	ЕКТ	OROREOLOGIE	12	
	1.1	Elf	EKTROREOLOGICKÉ EFEKTY	12	
	1.1.	.1	Pozitivní ER efekt		
	1.1.	.2	Negativní ER, foto-ER a elektromagnetoreologický efekt	13	
	1.2	Elf	EKTROREOLOGICKÉ MATERIÁLY	14	
	1.3	VL	ASTNOSTI ER SUSPENZÍ	15	
	1.3.	.1	Reologické vlastnosti	16	
	1.3.	.2	Viskoelastické vlastnosti	19	
	1.3.	.3	Dielektrické vlastnosti	21	
2	VO	DIV	Ϋ́E POLYMERY		
	2.1	Poi	YANILIN	27	
	2.2	Pot	JŽITELNOST VODIVÝCH POLYMERŮ		
3	PO	LYI	PYROL		
	3.1	Mo	NOMER		
	3.2	Pří	PRAVA	31	
	3.2.	.1	Chemické syntézy		
	3.2.	.2	Elektro-chemické syntézy		
	3.3	VL	ASTNOSTI	33	
	3.4	Pot	JŽITÍ		
4	CÍI	L DI	PLOMOVÉ PRÁCE		
II	PR	AK	FICKÁ ČÁST		
5 EXPERIMENT					
	5.1	Pří	PRAVA POLYPYROLU		
	5.1.	.1	Chemikálie		
	5.1.	.2	Přístroje a pomůcky		
	5.1.	.3	Postup přípravy PPy		
	5.2	Pří	PRAVA SUSPENZÍ PPy	40	
	5.3	MĚ	ŘENÍ ELEKROREOLOGICKÝCH VLASTNOSTÍ	41	
	5.4	MĚ	ŘENÍ DIELEKRICKÝCH VLASTNOSTÍ	43	
6	VY	HO	DNOCENÍ A DISKUSE		

0.1	MORFOLOGIE POLYPYROLU			
6.2	Reologické měření			
6.3	VISKOELASTICKÉ VLASTNOSTI			
6.4	Dielektrické měření			
ZÁVĚI	ZÁVĚR			
SEZNA	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY			
SELITA				
SEZNA	M POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK			
SEZNA SEZNA	M POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK M OBRÁZKŮ	75		
SEZNA	M POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK			

# ÚVOD

Změny struktury a reologických vlastností kapalných nebo disperzních systémů pod účinkem vnějšího elektrického pole jsou označovány jako elektroreologický efekt. Kapalné nebo disperzní systémy se obecně nazývají elektroreologické kapaliny [1].

Elektroreologické kapaliny jsou připravovány z izolačního kapalného média (disperzní prostředí), které v sobě zahrnuje buď částečně vodivé částice materiálu nebo částečně vodivou kapalinu. Elektroreologických vlastností (viskozita, prahové napětí, smykové moduly atd.) u elektroreologických suspenzí jsou schopny vykazovat změny (zvyšovat se nebo snižovat se) až o několik řádů účinkem vnějšího elektrického pole s intenzitou několika kV/mm. Díky tomu mohou být mechanické vlastnosti jednoduše kontrolovány v širokém rozsahu změn (téměř od kapalného do pevného stavu) [1]. Jednou ze základních surovin (jako dispergovaná fáze) pro přípravu elektroreologických tekutin může být použit polypyrol, vodivý polymer, jehož elektrické a fyzikální vlastnosti se dají snadno řídit v procesu jeho syntézy [2]. Elektroreologické tekutiny mohou být použity na rozhraní elektrických a mechanických prvků praktických aplikací. V automobilovém průmyslu by se jednalo o výrobu spojek, brzdných a tlumicích systémů, ventilů pro vstřikování paliva. Také mohou být použity pro výrobu robotických ovládacích systémů. Dále pak mohou být elektroreologické kapaliny použity pro světelné závěrky u fotoaparátů, mechanické leštiče, displeje, inkoustové tiskárny, stimulátory lidských svalů, mechanické senzory nebo seismografy atd. Potenciální aplikace jsou z velké části povzbuzeny jak zájmem vědeckých tak průmyslových oblastí [1]

# I. TEORETICKÁ ČÁST

## **1 ELEKTOROREOLOGIE**

Slovo elektroreologie se skládá ze dvou částí. Druhá část slova, reologie, značí v širokém smyslu slova vědu, která studuje tokové změny látek při působení vnějších sil. Pokud se to tedy zúží, jedná se o nauku o toku a deformacích látek [3, 4, 5]. Co se týče první části slova, elektro, znamená, že tok látek bude ovlivňován elektrickým polem.

### 1.1 Elektroreologické efekty

V roce 1947 Winslow [6] pozoroval vzrůst viskozity suspenzí vlivem vnějšího elektrického pole. Od té doby je věnována pozornost tomu, jak změnit viskozitu a další reologické vlastností působením elektrického pole. Elektroreologické (ER) kapaliny mohou vykazovat různé elektroreologické efekty. Jedná se o tzv. pozitivní ER, negativní ER, foto-ER a elektromagnetoreologický efekt [7]. Nejdůležitějším efektem je pozitivní ER, který je popsán v kapitole níže a ostatní ER efekty budou zmíněny okrajově.

#### 1.1.1 Pozitivní ER efekt

Skutečnost, že reologické vlastnosti se zvyšují s aplikovaným elektrickým polem je známá a nazývá se pozitivní ER efekt [7].

Dobré elektroreologické kapaliny pro pozitivní ER efekt by měly vykazovat vysoké prahové napětí nejlépe srovnatelné nebo větší než 5 kPa pod účinkem elektrického pole 2 kV/mm. Měly by vykazovat nízkou hustotu proudu procházejícího skrze ER kapalinu, v nejlepším případě nižší než 20  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>. S ER kapalinami by se mělo dát pracovat v širokém rozsahu teplot cca od -30 °C do 120 °C a měly by vykazovat krátkou odezvu, pohybující se v úrovni okolo 10<sup>-3</sup> sekundy (pro některé speciální účely je dokonce vyžadována ještě rychlejší časová odezva). V neposlední řadě by ER kapaliny měly mít dobrou stabilitu, měly by být chemicky a fyzikálně stálé, nemělo by docházet k sedimentaci částic a k případné degradaci celého systému [1, 7].

Rozptýlené částice v suspenzi se vlivem elektrického pole polarizují a vytváří organizované řetízkové struktury orientované ve směru intenzity vnějšího elektrického pole (podle schéma na *Obr. 1*). Tyto řetězce částic mají za následek výrazné zvýšení mechanické odolnosti ER kapalin a způsobují silný ER efekt. Se vzrůstající intenzitou elektrického pole se řetízkové struktury stávají hustší, pevnější a smykové napětí i viskozita ER kapalin výrazně vzrůstá. Po vypnutí elektrického pole viskozita opět klesá na původní hodnotu, neboť částice se mohou vrátit do neuspořádaného stavu [7, 8].



Obr. 1: Schématické znázornění polarizace částic ve směru intenzity elektrického pole s tvorbou částicových řetězců [1, 9].

# 1.1.2 Negativní ER, foto-ER a elektromagnetoreologický efekt

Negativní ER efekt je pravým opakem pozitivního ER efektu. Při negativním ER efektu se zdánlivá viskozita ER kapaliny snižuje s rostoucí intenzitou vnějšího elektrického pole. Důvodem je např. migrace částic na povrch elektrod a nevznikající řetízky částic [7]. Schématické znázornění závislosti viskozity na intenzitě elektrického pole při pozitivním a negativním ER efektu je možné vidět na *Obr. 2*.

Foto-ER efekt je pozorován u suspenzí částic, které jsou fotoaktivní a účinkem UV záření se zvyšuje viskozita [7].

Elektromagnetoreologický (EMR) efekt se skládá z elektroreologického (ER) a magnetoreologického (MR) efektu. EMR efekt představuje zvyšování viskozity v kombinaci použití elektrického i magnetického pole [7].



*Obr. 2 Schématické znázornění závislosti mezi viskozitou a intenzitou elektrického pole pro a) negativní ER efekt b) pozitivní ER efekt [1].* 

## **1.2** Elektroreologické materiály

Většina ER materálů jsou typické dvou-fázové kapalné systémy [7] tzv.disperzní soustavy, které bývají složeny ze dvou základních částí – dispergované fáze a disperzního prostředí. Disperzní prostředí tvoří spojitou část disperzní soustavy, v níž je rovnoměrně rozptýlena dispergovaná fáze [10], tak jako jsou suspenze s pevnými částicemi materiálu rozptýleného v nevodivém kapalném médiu [7].

Pevné částice materiálu jsou elektricky polarizovatelné a zahrnují anorganické nekovové, organické a polymerní materiály částečně vodivé. Anorganické materiály jsou v podstatě iontové krystalické materiály, zatímco organické a částečně vodivé polymerní materiály mají obecně konjugovanou strukturu s  $\pi$  vazbou [1, 7]. (O vodivých polymerech se tato práce zabývá podrobněji v kapitole 2.) Částice mají obvykle velikost 1 – 100 µm a objemový zlomek částic se obvykle pohybuje mezi 0,05 a 0,5 [1, 9]. Někdy se do disperzního systému přidává jako třetí složka přísada, která zvyšuje ER efekt nebo stabilitu celé suspenze [8].

Kapalnou kontinuální fází (disperzním prostředím) jsou obvykle polydimetylsiloxanové oleje (silikonové oleje), rostlinné oleje, minerální oleje, parafíny a chlorované hydrokarbonové oleje, atd. Disperzní prostředí by mělo mít nízkou hodnotu relativní permitivity, nízkou vodivost, vysokou odolnost vůči rozkladu, vysoký bod varu, nízkou viskozitu a vysokou chemickou odolnost [7, 8]. Schéma rozdělení ER materiálů na jednotlivé její složky je zobrazeno na *Obr.3*.



Obr. 3 Rozdělení ER materiálů [1]

## 1.3 Vlastnosti ER suspenzí

Efektivnost ER kapalin je kromě intenzity elektrického pole a koncentrace částic závislá především na polarizovatelnosti částic v souvislosti s dielektrickými vlastnostmi, vodivostí částic a na vlastnostech suspenzního média [8].

Výčet několika faktorů hrajících rozhodující roli v chování ER kapalin:

- charakter a struktura dispergovaných částic, které souvisí s postupem polymerace, velikost částic jejich tvar, jejich elektrické (vodivost) a dielektrické (permitivita, ztrátový faktor) vlastnosti, a kompatibilita se suspenzním médiem (hydrofilnost);
- elektrické a dielektrické vlastnosti suspenzního media;

- koncentrace částic;
- síla a frekvence elektrického pole;
- teplota [8].

#### 1.3.1 Reologické vlastnosti

Reologické vlastnosti jsou jedny z hlavních, které jsou u ER suspenzí studovány. K těmto vlastnostem patří smykové napětí, prahové napětí, smyková viskozita a s nimi související rychlost smykové deformace při toku ER kapalin.

Základním vztahem pro popis zákonitostí toku je Newtonův zákon, který platí pouze pro ideální (newtonské) kapaliny [11], jejichž hodnoty smykové viskozity v závislosti na rychlosti smykové deformace se nemění a zůstávají konstantní viz *Obr.4*:

$$\tau = \eta \cdot \gamma \tag{1}$$

Nicméně ER suspenze se chovají ne-newtonsky, zejména při vystavení vnějšímu elektrickému poli a jejich chování je často vysvětlováno pomocí Binghamského plastického modelu:

$$\tau = \tau_{v} + \eta_{pl} \cdot \gamma \tag{2}$$

nebo obecněji pak Herschel-Bulkleyho rovnicí:

$$\tau = \tau_y + \eta_{pl} \cdot \gamma$$
(3)

kde:  $\tau$  je smykové napětí [Pa],  $\eta$  je smyková viskozita [Pa's],  $\dot{\gamma}$  je rychlost smykové deformace [s<sup>-1</sup>],  $\tau_y$  je prahové napětí [Pa],  $\eta_{pl}$  je plastická viskozita [Pa's], n je parametr charakterizující pseudoplasticitu systému [8, 9]



*Obr.* 4: Schématické znázornění toku látek v závislosti smykové viskozity na rychlosti smykové deformace, A – dilatantní, B – newtonské, C – pseudoplastické [4].

Na *Obr.5* je znázorněno smykové napětí jako funkce rychlosti smykové deformace pro typickou ER kapalinu. Bez elektrického pole se chová téměř jako newtonská kapalina. V přítomnosti elektrického pole smykové napětí rychle vzrůstá se zvyšující se intenzitou elektrického pole a kapalina vykazuje Binghamské chování. Jak je možné vidět, dynamické prahové napětí (extrapolované na nulovou hodnotu rychlosti smykové deformace), se zvyšuje s rostoucí intenzitou elektrického pole, jako důsledek zvýšování přitažlivých sil mezi polarizovanými částicemi [12].



*Obr.* 5 Závislost smykového napětí na rychlosti smykové deformace pro suspenzi PANI částic, protonovaných kyselinou orto-fosforečnou, v silikonovém oleji při různých intenzitách elektrického pole E [kV·mm<sup>-1</sup>]: (**■**) 0; ( $\circ$ ) 0,5; (**▲**) 1; ( $\nabla$ ) 1,5; (**♦**) 2; ( $\triangleleft$ ) 2,5; (**▶**) 3 [13].

Závislost zdánlivé smykové viskozity na rychlosti smykové deformace je znázorněna na *Obr.6.* Jak je vidět, tak v oblasti nízkých rychlostí smykové deformace se viskozita zvyšuje více (o 2 až 3 řády) s rostoucí intenzitou elektrického pole. S rostoucí rychlostí smykové deformace dochází ke snižování viskozity téměř na hodnotu viskozity bez vlivu elektrického pole [12].



*Obr.* 6 Závislost smykového viskozity na rychlosti smykové deformace pro suspenzi PANI částic, protonovaných kyselinou fosforečnou, v silikonovém oleji při různých intenzitách elektrického pole E [kV·mm<sup>-1</sup>]: (**1**) 0; ( $\circ$ ) 0,5; (**A**) 1; ( $\nabla$ ) 1,5; ( $\diamond$ ) 2; ( $\Delta$ ) 2,5; (**b**) 3 [14].

Prahového napětí se mění s intenzitou elektrického pole podle vztahu:

$$\tau_{y} = q \cdot E^{a} \tag{4}$$

kde: *E* je intenzita elektrického pole [kV/mm]; *q* je parametr úměrný tuhosti struktury vyvozené elektrickým polem; *a* je parametr, který charakterizuje odezvu v organizaci částic, způsobenou elektrickým polem [15].

#### 1.3.2 Viskoelastické vlastnosti

ER suspenze vykazují viskoelastické chování tzn., že se pod vlivem vnějších sil chovají současně jako pevné (hookovské) látky i jako viskózní (newtonské) kapaliny. Viskoelastické chování se dá popsat dvěma zákony. Prvním je Hookeův zákon (představa mechanického modelu je pružina) popisující elastické chování izotropních těles, za předpokladu malých deformací. Při smyku se rovnováha mezi napětím a deformací vyjadřuje vztahem:

$$\tau = G \cdot \gamma \tag{5}$$

kde: τ smykové napětí [Pa], G modul pružnosti [Pa], γ smyková deformace

Druhým je Newtonův zákon (představa mechanického modelu je píst), popsán rovnicí (1) a vysvětluje chování kapalin při ustáleném toku, kdy smykové napětí je úměrné rychlosti smykové deformace [3, 16].

Pro vysvětlení viskoelastického chování reálných kapalin je nutné použít složitých modelů, které se často skládají z velkého množství dílčích prvků Hookeova a Newtonova zákona.

U dynamického namáhání viskoelastické látky je deformace sinusově proměnnou funkcí času s amplitudou  $\gamma_0$  a úhlovou frekvencí  $\omega$ 

Na vyvozenou deformaci

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \tag{6}$$

Odpovídá systém napětím:

$$\tau(t) = \tau_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta) \tag{7}$$

kde:  $\tau_0$  amplituda napětí,  $\delta$  fázový posun

Poměrem amplitudy napětí a amplitudy deformace je definován dynamický modul a jeho složky:

absolutní dynamický modul pružnosti ve smyku

$$G_d = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \tag{8}$$

soufázový modul (složka modulu ve fázi, reálná složka dynamického modulu)

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \cos(\delta)$$
(9)

ztrátový modul (složka modulu mimo fázi, imaginární složka dynamického modulu)

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \sin(\delta)$$
(10)

ztrátový úhel [3]

$$\tan \delta = \frac{G^{''}}{G^{'}} \tag{11}$$



*Obr.* 7 Napěťová odezva na deformaci A – ideálně elastického materiálu, B – ideálně viskózního materiálu, C – viskoelastického materiálu, při dynamických experimentech [17].

Napěťová odezva na sinusovou vstupní deformaci odpovídající hookovskému materiálu (ve fázi) je znázorněna na *Obr. 7 A*, newtonského materiálu (mimo fázi) je na *Obr. 7 B*. Na *Obr. 7 C* je celková (dána součtem elastické a viskózní složky) napěťová odezva na sinusový průběh vstupní deformace viskoelastického materiálu [17, 18, 19].

#### 1.3.3 Dielektrické vlastnosti

Je obecně známo, že polymery se chovají jako nevodiče (dielektrika). Pokud se vloží do elektrického pole jsou převážně polarizovány a jejich ohmická vodivost je obvykle velmi malá [20]. Názorné schéma dielektrika vloženého do elektrického pole je na *Obr.8*.



Obr. 8 Schématické znázornění dielektrika v elektrickém poli, d – tloušťka dielektrika [7]

Pokud se na dielektrika působí vnějším elektrickým polem lze dosáhnout porušení rovnováhy mezi náboji v něm. To způsobí, z hlediska makromolekulárního rozměru, že se jeví na některém místě nabita kladně a na jiném nabita záporně a polarizovaná látka tak vypadá jako by měla elektrické póly. Tento proces se nazývá polarizace dielektrika [21].

V heterogenní soustavě jsou účinkem elektrického pole vygenerovány čtyři druhy polarizace schématicky znázorněné v *Obr.9* na základě relativních relaxačních časů [22]:

- a) Elektronová polarizace: spočívá v deformaci elektronových obalů atomů posuvem elektronů vůči kladným jádrům, atom se tak změní na dipól.
- b) Atomová polarizace: je indukována posunutím atomu v molekule.
- c) Orientační (Debyeova) polarizace: má velký význam pro polární látky a jde o natočení pólů ve směru elektrického pole [7, 20, 22], obvykle se odehrává v kapali-

nách a v několika pevných látkách, protože orientace dipólu je možná pouze tehdy není-li dipól v látce pevně fixován [22].

d) Mezifázová (Wagner-Maxwellova) polarizace: - je velmi důležitá pro ER kapaliny, vychází z různých vodivostí mezi fázovým rozhraním dispergované fáze a disperzního prostředí (nosič náboje může být zachycen na fázovém rozhraní, vytvoří se prostorový náboj a generuje se mezifázová polarizace) [7]



Obr. 9 Závislost relativní permitivity a ztrátového faktoru heterogenního systému na frekvenci, se zobrazením výskytu jednotlivých polarizací [22]

V praxi se mechanismy prvních tří – elektronové, atomové a orientační polarizace odehrávají v homogenní fázi, kdežto mezifázová polarizace je záležitostí pouze hererogenních systémů. Elektronová a atomová polarizace se objevují ve vysoko-frekvenčním poli a jsou obvykle považována za rychlou polarizaci, ve srovnání s nimi je Debyeova a mezifázová polarizace považována spíše za pomalejší proces (viz *Obr. 9*) [22]. Dielektrika lze charakterizovat veličinou  $\varepsilon_r$  – relativní permitivita

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \tag{12}$$

kde:  $\varepsilon$  dielektrická konstanta daného prostředí [F<sup>·</sup>m<sup>-1</sup>],  $\varepsilon_0$  absolutní permitivita vakua [8,85<sup>·</sup>10<sup>-12</sup> F<sup>·</sup>m<sup>-1</sup>]

Komplexní relativní permitivita se skládá ze složky reálné,  $\boldsymbol{\varepsilon}_r$ , a imaginární,  $\boldsymbol{\varepsilon}_r$  (ztrátový faktor)[20]

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_r - j \cdot \varepsilon_r^{''} \tag{13}$$

Dielektrický ztrátový úhel, tan  $\delta$ , je poměr mezi ztrátovým faktorem a relativní permitivitou [7]

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_r}$$
(14)

Polarizovatelnost lze zjistit z měření viz *Obr.10*, kde je dána rozdílem mezi relativní permitivitou blížící se k nulové frekvenci,  $\varepsilon_0$ , a relativní permitivitou jdoucí k nekonečnu,  $\varepsilon_{\infty}$ [7].

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty} \tag{15}$$

Z Obr. 10 lze také zjistit hodnotu relaxačního času, který je dán rovnicí:

$$t_{REL} = \frac{1}{\omega} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f} \tag{16}$$

kde:  $\omega$  je úhlová frekvence [s<sup>-1</sup>], f je frekvence [Hz]



*Obr. 10: Frekvenční závislost relativní permitivity a ztrátového faktoru na úhlové frekvenci* [16].

# 2 VODIVÉ POLYMERY

V kapitole 1.2 o ER materiálech bylo zmíněno, že se vodivé polymery používají jako dispergovaná fáze v ER tekutinách. Tato kapitola je zaměřena na jejich bližší popis a použití. Konkrétněji se pak věnuje popisu polyanilínu, který je předmětem mnoha studií vědců na celém světě. Podrobnější popis polypyrolu, který je předmětem zkoumání této práce, je v samostatné kapitole 3.

Skupina polymerů, které jsou elektricky vodivé jako je například polyacetylen, polypyrrol, polyanilin jsou zobrazeny na *Obr.11*. Vodivé polymery jsou tvořeny systémem konjugovaných dvojných vazeb s delokalizovanými  $\pi$ -elektrony, u kterých lze očekávat vyšší vodivost než u polymerů s nasycenými vazbami [23, 24]. Kromě této konjugace je dalším nezbytným předpokladem elektrické vodivosti přítomnost nositelů náboje, které zprostředkovávají jeho transport po řetězci. Tyto nositele náboje vznikají procesem zvaným dopování. U dopování polymerů je nutná vyšší koncentrace dopujících látek než u běžných anorganických polovodičů [25].



Obr. 11 Nejdůležitější vodivé polymery [25]

Elektrická vodivost u této skupiny polymerů se pohybuje na úrovni  $0,01 - 30 \text{ S} \text{ cm}^{-1}$  a je srovnatelná s vodivostí anorganických polovodičů.

Vodivost je mnohonásobně nižší pokud se srovnává s kovy, ale pokud se srovnává s polymery je jejich vodivost o mnoho řádů vyšší oproti např. polyolefinům. Mezi nejčastěji studované vodivé polymery patří polyacetylen, polypyrrol a polyanilín [24].

Prvotní představy o tom, že by vodivé polymery nahradily kovy, byly brzy opuštěny. Důvodem je, že jako vodiče jsou stále lepší kovy (viz *Obr 12*). Přitažlivější jsou představy o tom, že spíše než samotná vodivost je zajímavější schopnost vodivých polymerů měnit svou vodivost v reakci na vnější prostředí. To je také důvod proč je se jim někdy říká "inteligentní" polymery. Za objev a rozvoj vodivých polymerů byla udělena fyzikovi Heegerovi, chemikovi MacDiarmidovi a chemikovi Shirakawovi Nobelova cena za chemii v roce 2000 [25].



Obr. 12 Elektrická vodivost vybraných anorganických látek a organických polymerů [24].

# 2.1 Polyanilin

Polyanilin (PANI) je pravděpodobně nejstarším organickým polymerem, který člověk vytvořil. Tento zelený produkt, získaný oxidací anilinu, popsal již r. 1840 J. Fritsche, který se krátce po získání anilinu (jako rozkladného produktu indiga) snažil vytvořit nová syntetická barviva [26]. Polyanilinové řetězce jsou složeny ze stovek anilinových konstitučních jednotek (viz *Obr.11*). PANI se připravuje oxidací anilinu a to zpravidla peroxydvojsíranem amonným, tedy z běžných a levných chemikálií. Reakce je velmi nenáročná na podmínky, probíhá v kyselém vodném prostředí, na vzduchu v otevřené nádobě, při laboratorní teplotě, bez nutnosti zahřívání nebo míchání a s prakticky stoprocentním výtěžkem. Exotermní reakce je ukončena během několika minut a produkt je pak oddělován filtrací. Má časově neomezenou stálost pro skladování. Díky jednoduché přípravě a stabilitě polyanilínu roste jeho atraktivita a zájem o tento materiál zvyšují jeho struktura a vlastnosti [25].

PANI existuje v řadě forem. Tyto formy se liší stupněm oxidace nebo protonace. Při odebírání nebo dodávání elektronů elektrochemickou či chemickou oxidací a redukcí lze získat formy s různou chemickou strukturou, stabilitou, zbarvením a elektrickými vlastnostmi. Pro polyanilín je charakteristický přechod mezi zelenou – vodivou a modrou – nevodivou formou, k němuž dochází při pH 5 – 6. Tento proces je vratný a rozdíl mezi vodivostí je o devět řádů [26].

V závislosti na polymeračních podmínkách je možné získat produkty s různou morfologií. Při standardní polymeraci vzniká granulační morfologie polyanilinu. Pokud se provede polymerace ve vodě nebo v mírně kyselém prostředí dosáhne se morfologie tzv. nanotrubek. Změna morfologie na úrovni rozměrů "nano" může poskytnout materiály, které budou mít zcela nové vlastnosti. Vodivé polymery, nejen polyanilin, nabývají na zajímavosti nejen díky svým elektrickým vlastnostem a schopnostem reagovat na vnější podněty, ale i díky nanostrukturám, které vytvářejí [24].

Na *Obr. 13* je zobrazeno elektroreologické chování 10 % suspenze PANI. Pokud se na suspenzi nepůsobí žádnou intenzitou elektrického pole pak tokové křivky vykazují téměř Newtonské chování nebo nepatrně pseudoplastické. Když se aplikuje elektrické pole smyková zdánlivá viskozita vzrůstá a tokové křivky vykazují větší pseudoplasticitu. Na *Obr. 13* je pozorováno i zvyšující se prahové napětí, které je důsledkem vzniku pevnější struktury ER suspenze, s použitím rostoucí intenzity elektrického pole [8].



Obr. 13 Závislost dvojitého logaritmu a) zdánlivé viskozity,  $\eta$ , a b) smykového napětí,  $\tau$ , na rychlosti smykové deformace,  $\gamma$  pro suspenzi s 10 hm. % PANI částic v silikonovém oleji při různých intenzitách elektrického pole [kV mm<sup>-1</sup>]: ( $\Box$ ) 0; ( $\circ$ ) 0,5; ( $\Delta$ ) 1; ( $\nabla$ ) 1,5; ( $\diamond$ ) 2; (+) 2,5 [27].

## 2.2 Použitelnost vodivých polymerů

Vodivé polymery díky svým elektrickým vlastnostem mohou v jednoduchých aplikacích zastoupit vodivá plniva a jsou jim schopna konkurovat i z ekonomického hlediska. Do těchto aplikací patří příprava kompozitů pro odporové topné elementy, antistatické podlahové krytiny nebo obaly [24].

Německá firma Bayer využívá těchto vodivých polymerů v antistatických vrstvách fotografických filmů, které brání elektrostatickým výbojům při jejich rychlém převíjení. Dále jsou tyto polymery zmiňovány v souvislosti s vývojem solárních článků pro použití jako elektrody [25]. V roce 1994 F. Garnier se spolupracovníky popsal první polymerní tranzistor. Poprvé v historii byl celý tranzistor včetně elektrod připraven z organického materiálu. Lze ho ohnout do pravého úhlu, aniž by ztratil funkčnost (na tom je nejlépe vidět odlišnost od součástek z klasických anorganických materiálů) [26].

Očekává se vývoj "levné" spotřební elektroniky z vodivých polymerů, díky jejich chování podobajícímu se klasickým polovodičům. "Plastovou" elektroniku by bylo možné vyrábět tiskovou technologií [24], jedna ze zajímavých aplikací je na *Obr.14*.



Obr. 14 Aplikace vodivých polymerů plastová klávesnice smotaná do ruličky [28].

Z elektroreologického hlediska se vodivé polymery používají např. na potahování nevodivých částic. ER efekt siliky jako takový je velice nízký. Po potažení částic základní vrstvou polyanilínu dojde k velkému zvýšení viskozity pod vlivem elektrického pole [27].

# **3 POLYPYROL**

Jedná se o polymer, který se řadí do skupiny heterocyklických, konjugovaných, vodivých polymerů [29], viz *Obr. 15*.



Obr. 15 Struktura polypyrolu [30].

## 3.1 Monomer

Základní stavební jednotkou polypyrolu je pyrol, což je heterocyklická, aromatická, organická sloučenina se vzorcem C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NH více viz *Obr.16*.



Obr. 16: Několik možných zobrazení molekuly pyrolu [31].

Pyrol se připravuje průmyslově zpracováním furanu s amoniakem za působení kyselých pevných katalyzátorů [31].

## 3.2 Příprava

První zmínka, že pyrol může polymerovat elektro-chemicky (elektro-chemická syntéza níže) byla v roce 1968 a roce 1973 bylo zjištěno, že pyrol při chemické polymeraci ochotně reaguje se širokou škálou oxidačních činidel a vytváří černý vodivý prášek polypyrol [32]. Tento polypyrolový černý prášek má neměnnou molekulární stavbu. Tato skutečnost má pak vliv na chemické, elektrické a mechanické vlastnosti materiálu [33].

Každé modifikace vyrobených materiálů vyžadují důmyslné a komplexní chemické procesy. Polypyrol je možné vyrábět oxidací pyrolu nebo substitucí monomerů pyrolu. Ve většině případů, jsou tyto oxidace, buď elektropolymerace ve vodivém prostředí (elektroda) použitím externího potenciálu, a nebo chemickou polymerací v roztoku za použití chemického oxidantu [33]. Bližší informace o syntézách jsou popsány v podkapitolách 3.2.1 a 3.2.2.

#### 3.2.1 Chemické syntézy

Mezi chemické syntézy vedoucí k výrobě polypyrolu patří oxidační polymerace buď v roztoku nebo v páře, polymerace s iontovými kapalinami, oxidační polymerace oxidů kovů, emulzní polymerace a další [29]



Obr. 17 Formování a polymerace pyrolového kationtového radikálu [34].

Na *Obr.17* je znázorněna chemická polymerace, kde se v prvním kroku na anodě utváří z pyrolu kationtový radikál (obecně se kladný náboj na kruhu pyrolu vyskytuje v pozici 3 a 5). Růst řetězce pak pokračuje reakcí dvou kationtových radikálů, které se vzájemně pootočí, vyloučí se dva protony, a vznikne neutrální dimer. Vyloučení protonů se potvrdí zvýšením pH roztoku elektrolytu [34].

#### 3.2.2 Elektro-chemické syntézy

Pro elektro-chemické syntézy se používají elektrody z různých materiálů, např. pro anodu se používá platina, křemík typu n, vodivé sklo, nerezová ocel a další. Pro katodu se využívá měď. Jako elektrolyty bývají použity síran měďnatý, acetonitril + kyselina p-toluensulfonová (HTSO), chloristan hlinitý, chloristan sodný, kyselina sírová [29]. U elek-

tro-chemických syntéz pro přípravu PPy musí být přítomno velké množství dopujících látek, některé z nich obsahují  $I_3^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $K^+$  [30, 35].

## 3.3 Vlastnosti

U materiálů jako je PPy je nemožné optimalizovat jedinou vlastnost a separovat ji. Chemické, elektrické a mechanické vlastnosti jsou spolu nerozlučitelně spojeny [33]. Díky způsobům přípravy a tím, že je PPy heterocyklický je stabilnější než např. polyacetylen [30].

PPy je snadno oxidovatelný, komerčně dostupný, je stabilní vůči okolnímu prostředí a jak již bylo zmíněno má co se týče polymerů vysokou elektrickou vodivost [30] viz *Obr.12*. PPy je teplotně stabilní až do cca 250 °C.

Elektrické vlastnosti jsou pro vodivé polymery důležité, protože určují:

- schopnost dopravit informaci z jedné části struktury do další;
- schopnost skladovat informace;
- schopnost aktivovat odezvu;
- schopnost přeměnit a skladovat energii [33].

Elektrická vodivost u PPy se pohybuje v rozmezí 100 – 1000 S<sup>-</sup>cm<sup>-1</sup> [29].

### 3.4 Použití

Polypyrol a jeho odvozeniny jsou používány jako ER materiály, které mohou být jednoduše připraveny chemickými, nebo elektro-chemickými postupy za použití řízené vodivosti ER kapaliny z PPy částic v silikonovém oleji vykazují významný ER efekt [2].

PPy se používá např. jako potahující látka nevodivých polymerů pro zvýšení jejich vodivosti s následným použitím jako ER materiálů. Příkladem může být i *Obr18.*, na kterém je závislost smykového napětí na rychlosti smykové deformace pro částice PE potažené vrstvou PPy. Ze závislosti na *Obr. 18* je patrné, že se suspenze bez přítomnosti elektrického pole chová téměř Newtonsky, kdežto v přítomnosti rostoucí intenzity elektrického pole se chování mění. V suspenzi dochází k výraznému růstu smykového napětí a dokonce se projevuje prahového napětí [2].



Obr. 18 Závislost smykového napětí na rychlosti smykové deformace pro 10 % suspenze PE částic potažených PPy v minerálním oleji [2].

Polypyrol je slibný materiál pro použití jako elektrody v bateriích [36], super kondenzátorech, elektrochemických snímačích, vodivých textiliích a tkaninách, mechanických poháněcích zařízeních, elektromagnetickém rušícím stínění, antistatických nátěrech a dávkovacích systémech léčiv, deionizérech, ohřívacích tkaninách a katalyzátorech. [29, 30] Ve směsi nebo samotný se používá jako antistatické činidlo viz *Tab. 1*.

Chemický typ	Poznámka
PMMA/PPy	Směs
PPy roubovaný na vláknech celulózy	Vodivé tkaniny
Izolační/vodivý cyklus	Chemické snímání
PPy latex	Nátěr trubky katodovým paprskem
PPy + antimon - dopování oxidu cínu	Antistatický, světlo-pohlcující nátěr disple- jových zařízení
Iontově spojený PPy	PPy vytvoří na původním místě polymerní- ho povrchu vodivý povrch u elektronických součástek nebo tkanin

Tab. 1 Chemické typy PPy jako antistatického činidla [30]

# 4 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem této diplomové práce je příprava PPy částic o dvou různých strukturách. Jednou strukturou budou kuličky a druhou pásky. Z obou struktur budou následně připraveny suspenze v silikonovém oleji o hmotnostních koncentracích 2,5 %, 5 % a 10 % a jedna suspenze o hmotnostní koncentraci 5 % směsi PPy kuliček a pásků v poměru 1:1.

Na připravených suspenzích se provede měření reologických, viskoelastických a dielektrických vlastností. U reologických vlastností se bude zkoumat závislost smykové viskozity a smykového napětí na rychlosti smykové deformace za přítomnosti působení intenzit elektrického pole 0 - 2 kV/mm. Bude se porovnávat změna prahového napětí s intenzitou elektrického pole u jednotlivých suspenzí. U viskoelastických vlastností se bude sledovat, jak se mění soufázový a ztrátový modul s intenzitou použitého elektrického pole, provede se vzájemné porovnání všech suspenzí. U dielektrických vlastností se bude zjišťovat, jak se u jednotlivých suspenzí mění relativní permitivita a ztrátový faktor s frekvencí v závislosti na jejich složení.

Na závěr se provede vyhodnocení a diskuse naměřených výsledků.
# II. PRAKTICKÁ ČÁST

### **5 EXPERIMENT**

#### 5.1 Příprava polypyrolu

Pro tuto práci byly připraveny vzorky polypyrolu o dvou různých strukturách. Jedna struktura byla připravena ve formě pásků a druhá struktura ve formě kuliček. Přípravu různých struktur lze provést změnou obsahu komponent v polymerační směsi. Detailní postup je uveden v kapitole 5.1.3

#### 5.1.1 Chemikálie

Pro přípravu polypyrolu a jeho suspenzí se používaly následující chemikálie:

CTAB = Cetyl (trimetyl) amonium – bromid 99 %,  $C_{19}H_{42}BrN$ ,  $M_w=364,46 \text{ g} \text{ mol}^{-1}$ , výrobce: Lach – Ner, s.r.o., Neratovice, Česká republika. V syntéze používán jako povrchově aktivní látka (surfaktant).

APS = Amoniumperoxodisulfát 98 %,  $(NH_4)_2S_2O_8$ ,  $M_r = 228,21 \text{ g} \text{mol}^{-1}$ , výrobce: SIGMA – ALDRICH, Německo. V syntéze používán jako oxidační činidlo (iniciátor polymerace).

Py = pyrol 99 %, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N, M<sub>r</sub> = 67,09 g<sup>·m</sup>ol<sup>-1</sup>, předestilovaný za sníženého tlaku, výrobce: SIGMA – ALDRICH, Německo. V syntéze používán jako monomer.

Destilovaná voda,  $H_2O M_r = 18,02 \text{ g} \text{ mol}^{-1}$ 

Hydroxid amonný 25 – 27 %, NH<sub>4</sub>OH,  $M_r = 17,03 \text{ gmol}^{-1}$ , dodavatel: Ing. Petr Lukeš, Uherský Brod, Česká republika.

SO = silikonový olej (LUKOSIOL M 50), polydimetylsiloxanová kapalina, η = 50 mPa<sup>s</sup>, výrobce: Lučební závody Kolín, Česká republika.

### 5.1.2 Přístroje a pomůcky

Digitální váhy (s přesností 0,001 g) AND GF-300; digitální magnetické míchadlo MST digital yellow line; digitální míchadlo EUROSTAR digital IKA WERKE; sušárna MORA; vakuová sušárna MEMMERT.

Kádinky; tří-hrdlá varná baňka; dělící nálevka; odměrný válec; petriho miska; jednorázové pipety; Büchnerova nálevka; termo-hrnec; filtrační papír; aluminiová fólie; lopatky a lžič-ky; třecí miska s tloučkem; PE-HD lahvičky; rouška.

#### 5.1.3 Postup přípravy PPy

Nejprve se připraví vodný roztok CTAB, který se míchá cca 30 min., dokud se surfaktant zcela nerozpustí. Současně se připraví vodný roztok iniciátoru APS, který se rozpustí a dá se ochladit do ledničky na teplotu cca 10 °C (cca 30 min.).



*Obr.* 19: Schéma aparatury pro přípravu PPy: A – ledová lázeň; B – tříhrdlá baňka; C – dělicí nálevka; D – mechanické míchadlo; E – teploměr; F – termo-hrnec [37].

Do 500 ml tří-hrdlé baňky obložené ledem se nalije roztok surfaktantu, k němu se přilije monomer – pyrol. Soustava (viz *Obr.19*)se nechá vytemperovat. Jako poslední se do celého systému nechá přikapávat oxidační činidlo APS po dobu cca 20 min. Celá polymerace probíhá za stálého míchání 400 otáček za minutu, trvá cca 24 hodin, při chlazení na teplotu 0 – 5 °C. Pro každou strukturu se vstupní složení polymerační směsi liší viz *Tab.2*. Po polymeraci se PPy filtruje a promývá, aby se odstranil všechen přebytečný surfaktant.

Po vlastní syntéze se provede snížení vodivosti produktu pomocí 3 % roztoku NH<sub>4</sub>OH, který se nechá na PPy působit za stálého míchání dvakrát po cca 5 hodinách. Pokaždé se PPy promyje 1 litrem destilované H<sub>2</sub>O. Na závěr se polymer PPy suší nejprve 3 hodiny v sušárně při 60 °C a poté cca 24 hodin ve vakuové sušárně při 80 °C do konstantní hmotnosti. Následně se provede důkladné rozmělnění vyrobeného PPy v třecí misce a materiál je připraven na přípravu suspenzí.

Tvar	APS [g/ml]	CTAB [g/ml]	Pyrol [ml]	Výtěžnost cca [g]
Pásky	6,8 <sup>-</sup> 10 <sup>-3</sup>	3,4.10-4	0,25	0,3
Kuličky	2,656 <sup>-</sup> 10 <sup>-1</sup>	1,845.10-2	8	6,6

Tab. 2 Množství vstupních látek uvedeno v koncentracích roztoků pro výrobu jednotlivých struktur v rámci jedné polymerace a její výtěžnost

*Tab. 3* uvádí v jakém molárním poměru byly vstupní látky použité při přípravě jednotlivých struktur. Důležitý je molární poměr CTAB vstupující do polymerace společně s APS a pyrolem, protože právě CTAB ovlivňuje to, jaká vznikne morfologie PPy [38].

Tvar	APS	СТАВ	Pyrol
Pásky	1	0,01	1
Kuličky	1	0,1	1

Tab. 3 Molární poměry vstupních látek

### 5.2 Příprava suspenzí PPy

Suspenze PPy částic ve tvaru kuliček a pásků o hmotnostních koncentracích 2,5 %, 5 % a 10 % a suspenze PPy částic ve směsi (5 %) v poměru 1:1 (pásky:kuličky) byly připraveny smísením s odpovídajícím množstvím silikonového oleje (SO). Složení suspenzí je uvedeno v *Tab. 4*. Suspenze PPy částic v SO byly nejprve zamíchány ručně skleněnou tyčinkou a následně po dobu 30 s pomocí ultrazvukového homogenizátoru.

Připravené suspenze i vysušené výchozí materiály byly uchovávány v exsikátoru, aby se zabránilo jejich možnému navlhnutí.

hm. % PPy v suspenzi					
kuličky	pásky				
2,5	-				
5	-				
10	-				
-	2,5				
-	5				
-	10				
2,5	2,5				

Tab. 4 Hmotnostně procentuální zastoupení struktur PPy v suspenzích se SO

### 5.3 Měření elekroreologických vlastností

Elektroreologické vlastnosti se měřily pomocí reometru Bohlin Gemini (Malvern Instruments, UK), viz *Obr. 20-A*, na geometrii válec – válec viz *Obr. 20-B*. Vnitřní válec o průměru 14 mm rotuje a vnější válec je stacionární. Mezera mezi válci byla 0,7 mm. Měření reologických vlastností bylo prováděno v rozsahu rychlostí smykové deformace od 0,1 do 500 s<sup>-1</sup> v režimu řízené rychlosti smykové deformace. Viskoelastické vlastnosti (v oblasti lineární viskoelasticity) byly hodnoceny v rozsahu frekvencí od 0,1 do 10 Hz. K vyvození vnějšího elektrického pole se používal vysokonapěťový zdroj stejnosměrného proudu (TREK 668B, USA), viz *Obr.20-C*, v rozmezí od 0 do 2 kV<sup>-</sup>mm<sup>-1</sup>. Všechna měření byla prováděna za konstantní teploty 25 °C.



*Obr.* 20 Důležité části soustavy pro měření elektroreologických vlastností A – reometr Bohlin Gemini, B – geometrie válec-válec, C – vysokonapěťový zdroj stejnosměrného proudu (TREK 668B, USA)[39, 40].

### 5.4 Měření dielekrických vlastností

Dielektrické vlastnosti se měřily pomocí impedančního analyzátoru Agilent 4294A (Agilent, USA) v rozsahu 20 Hz – 30 MHz, vybaveného celou pro měření kapalných dielektrik viz *Obr. 21*.



*Obr. 21 Soustava pro měření dielektrických vlastností A – impedanční analyzátor Agilent* 4294A, *B – cela pro měření kapalných dielektrik [41, 42].* 

#### VYHODNOCENÍ A DISKUSE 6

### 6.1 Morfologie polypyrolu

Velikost a tvar PPy částic byla sledována pomocí Rastrovací elektronové mikroskopie (SEM). Na Obr. 22 je vidět struktura PPy připraveného ve formě kuliček, na Obr. 23 je patrná pak struktura PPy ve formě pásků.



Digital Microscopy Imaging

Obr. 22 SEM snímek PPy kuliček



Obr. 23 SEM snímek PPy pásků

Velikosti PPy částic ve formě kuliček se podle *Obr. 22* pohybují okolo 0,5 µm a jsou poměrně rovnoměrné. Rozměry PPy částic podle *Obr. 23* ve formě pásků měří na délku a šířku cca 1,5 µm a tloušťka se pohybuje okolo cca 0,25 µm.

#### 6.2 Reologické měření

Na *Obr. 24* je zobrazena závislost smykové viskozity na rychlosti smykové deformace bez účinku elektrického pole pro všechny suspenze. Je zřejmé, že jak tvar částic, jejich velikost, tak také koncentrace má významný vliv na viskozitu suspenzí. Se zvyšováním procentuálního zastoupením PPy částic v suspenzi se viskozita zvyšuje. Obecně suspenze kuliček mají viskozitu nižší než suspenze pásků o stejné koncentraci. Nejvyšší viskozitu bez pole pak má 10 % suspenze PPy pásků a nejnižší pak 2,5 % suspenze PPy kuliček. Co se týče viskozity 5 % PPy směsi pak se její viskozita nachází nad 5 % suspenzí PPy kuliček a pod 5 % suspenzí PPy pásků. Viskozita bez pole je většinou nenewtonská a se zvyšujícím obsahem částic je více pseudoplastická, dobře viditelné to je u 10 % suspenze PPy pásků.



Obr. 24 Závislost smykové viskozity na rychlosti smykové deformace pro všechny suspenze PPy částic bez vlivu elektrického pole

Na *Obr.* 25 - 31 jsou závislosti smykové viskozity na rychlosti smykové deformace pro jednotlivé suspenze PPy částic v SO při intenzitách elektrického pole pohybujících se v rozmezí 0 – 2 kV/mm. Se zvyšující se intenzitou elektrického pole se viskozita zvyšuje, je to dáno tím, že se v suspenzích vytváří organizované řetízkové struktury z PPy částic. Vzrůst viskozity vlivem vnějšího elektrického pole je výraznější v oblastech nižších rych-

lostí smykové deformace, protože s postupným zvyšování rychlosti smykové deformace se porušuje soudržnost částic v řetízcích a tím se snižuje smyková viskozita téměř až na hodnotu při nulové intenzitě elektrického pole. Tomu se děje při dosažení kritické hodnoty rychlosti smykové deformace, která se mění s intenzitou elektrického pole a také složením suspenze.

Největší viskozitu jak bez pole tak při působení elektrického pole vykazují suspenze PPy pásků. Nejvýrazněji je to patrné na *Obr. 30* 



*Obr. 25 Závislost smykové viskozity na rychlosti smykové deformace pro 2,5 % suspenze PPy kuliček v SO za různých intenzit elektrického pole* 



*Obr. 26 Závislost smykové viskozity na rychlosti smykové deformace pro 5 % suspenze PPy kuliček v SO za různých intenzit elektrického pole* 



*Obr. 27 Závislost smykové viskozity na rychlosti smykové deformace pro 10 % suspenze PPy kuliček v SO za různých intenzit elektrického pole* 



*Obr. 28 Závislost smykové viskozity na rychlosti smykové deformace pro 2,5 % suspenze PPy pásků v SO za různých intenzit elektrického pole* 



*Obr. 29 Závislost smykové viskozity na rychlosti smykové deformace pro 5 % suspenze PPy pásků v SO za různých intenzit elektrického pole* 



*Obr. 30 Závislost smykové viskozity na rychlosti smykové deformace pro 10 % suspenze PPy pásků v SO za různých intenzit elektrického pole* 



*Obr. 31 Závislost smykové viskozity na rychlosti smykové deformace pro 5 % suspenze směsi PPy kuliček a pásků v SO za různých intenzit elektrického pole* 

*Obr. 32* a *33* jsou znázorněny závislosti relativní viskozity, z viskozit při intenzitě elektrického pole 2 a 0 kV/mm, na rychlosti smykové deformace pro studované suspenze. Zvyšováním podílu částic v suspenzi rostou hodnoty smykové deformace se zvyšující se intenzitou elektrického pole. Relativní změna viskozit se zmenšuje a přesto že se ER efekt zdá být velký tak příspěvek většího množství částic není významný a u suspenzí PPy pásků dokonce nižší než u suspenzí PPy kuliček.

Nejvyšší relativní viskozitu vykazuje suspenze s 5 % obsahem PPy kuliček. Suspenze obsahující 5 % směs PPy kuliček a PPy pásků vykazuje nižší relativní viskozitu v porovnání se suspenzemi PPy kuliček (*Obr. 32*), ale v porovnání se suspenzemi PPy pásků je téměř nejvyšší (*Obr. 33*).



*Obr. 32 Závislost relativní viskozity (při intenzitě elektrického pole 2 kV mm<sup>-1</sup> a 0 kV mm<sup>-1</sup>) na rychlosti smykové deformace pro suspenze obsahující PPy částice kuliček* 



*Obr. 33 Závislost relativní viskozity (při intenzitě elektrického pole 2 kV mm<sup>-1</sup> a 0 kV mm<sup>-1</sup>)* na rychlosti smykové deformace pro suspenze obsahující PPy částice pásků

Na *Obr. 34 – 40* jsou uvedeny závislosti smykového napětí na rychlosti smykové deformace pro jednotlivé suspenze PPy částic v SO za intenzit elektrického pole pohybujících se v rozmezí  $0 - 2 \text{ kV} \text{ mm}^{-1}$ .

Bez pole u suspenzí s nejnižší koncentrací PPy částic v SO roste smykové napětí téměř lineárně s rychlostí smykové deformace, dá se říci, že se chovají téměř Newtonsky. Se vzrůstající koncentrací PPy částic roste míra nenewtonského chování suspenzí.

Suspenze vykazuje prahové napětí, které důsledkem zvyšující se intenzity elektrického pole stoupá. Do systému přivedené elektrické pole způsobuje tvorbu řetízkových struktur částic mezi elektrodami. Čím vyšší intenzita elektrického pole je, tím se počet a pevnost řetízkových struktur zvyšuje a také se zvyšuje prahové napětí v suspenzi. Nejvyšší prahová napětí jsou pozorována u suspenze s největším obsahem PPy pásků (*Obr. 39*) V oblastech nízkých rychlostí smykové deformace lze pozorovat plató, kde se smykové napětí nezvyšuje s rychlostí smykové deformace. V této oblasti převládají elektrostatické síly působící mezi částicemi. Při vyšších rychlostech smykové deformace dochází k rozbíjení řetízkových struktur suspenze a elektrostatické síly jsou překonávány hydrodynamickými silami.



*Obr. 34 Závislost smykového napětí na rychlosti smykové deformace pro 2,5 % suspenze PPy kuliček v SO za různých intenzit elektrického pole* 



*Obr. 35 Závislost smykového napětí na rychlosti smykové deformace pro 5 % suspenze PPy kuliček v SO za různých intenzit elektrického pole* 



Obr. 36 Závislost smykového napětí na rychlosti smykové deformace pro 10 % suspenze PPy kuliček v SO za různých intenzit elektrického pole



*Obr. 37 Závislost smykového napětí na rychlosti smykové deformace pro 2,5 % suspenze PPy pásků v SO za různých intenzit elektrického pole* 



*Obr. 38 Závislost smykového napětí na rychlosti smykové deformace pro 5 % suspenze PPy pásků v SO za různých intenzit elektrického pole* 



Obr. 39 Závislost smykového napětí na rychlosti smykové deformace pro 10 % suspenze PPy pásků v SO za různých intenzit elektrického pole



*Obr.* 40 Závislost smykového napětí na rychlosti smykové deformace pro 5 % suspenze směsi PPy kuliček a pásků v SO za různých intenzit elektrického pole



Obr. 41 Závislost prahového napětí na intenzitě elektrického pole u všech suspenzí

*Obr. 41* zobrazuje závislost prahového napětí na intenzitě elektrického pole. V závislosti je vidět, jak prahové napětí suspenzí vzrůstá s intenzitou elektrického pole tak i s koncentrací PPy částic v suspenzi. Prahové napětí bylo získáno extrapolací na nulovou rychlost smykové deformace v závislostech uvedených na *Obr. 34 – 40*. Podle rovnice (4) je závislost prahového napětí na intenzitě elektrického pole lineární, kdy směrnice, *a*, charakterizuje odezvu systému na polarizovatelnost částic a tvorbu řetízkových struktur, parametr, *q*, je měřítkem tuhosti systému. Pro větší názornost jsou hodnoty prahového napětí uvedeny v *Tab. 5*.

	Prahové napětí, $\tau_y$ , [Pa]							
E [kV <sup>·</sup> mm <sup>-1</sup> ]	kuličky			pásky			směs	
	2,5 %	5 %	10 %	2,5 %	5 %	10 %	5 %	
0	0,1	0,1	0,5	0,1	0,7	18,0	0,4	
0,5	2,5	4,9	14,3	2,1	6,4	69,0	3,3	
1	10,8	19,6	45,0	6,4	17,4	112,0	9,1	
1,5	22,0	40,0	86,0	13,3	30,0	172,0	19,3	
2	36,0	62,0	129,0	26,0	47,0	227,0	31,0	

Tab. 5 Hodnoty prahového napětí odečtené ze závislostí smykového napětí na rychlosti smykové deformace pro všechny suspenze

Struktura	kuličky			pásky			směs
Parametr	2,5 %	5 %	10 %	2,5 %	5 %	10 %	5 %
q	9,9	18,3	44,0	6,8	17,2	121,0	9,9
а	1,9	1,8	1,6	1,8	1,4	0,9	1,6

*Tab.* 6 Hodnoty parametru, q, a parametru, a, získaných podle rovnice (4)

*Tab. 6* uvádí hodnoty parametrů, *a*, a *q* podle *Obr. 41*. Parametr *q*, vyjadřující tuhost systému je vyšší u suspenzí PPy pásků. Parametr *a*, odezva systému na polarizovatelnost částic je vyšší u suspenzí PPy kuliček. U suspenzí PPy pásků navíc parametr, *a*, klesá s koncentrací částic. PPy pásky tak sice vykazují tužší struktury, ale vzhledem k poklesu schopností reagovat na elektrické pole (klesající parametr, *a*) je elektroreologické chování méně efektivní v porovnání se suspenzemi PPy kuliček.



#### 6.3 Viskoelastické vlastnosti

Obr. 42 Závislost soufázového, G', a ztrátového, G'', modulu na amplitudě smykové deformace,  $\gamma$ , pro 5 % suspenzi směsi PPy kuliček a pásků v SO při různých intenzitách elektrického pole (f = 10 Hz).

Na *Obr. 42* je znázorněno chování viskoelastických modulů v závislosti na amplitudě smykové deformace pro konkrétní vzorek suspenze směsi o obsahu 5 % PPy kuliček a pásků (v poměru 1:1) v SO. Protože u ostatních suspenzí byly závislosti obdobné byl pro názornost vybrán a popsán tento graf. Oblast lineární viskoelasticity (LVE) je charakterizována nezávislostí viskoelastických modulů na amplitudě deformace při konstantní frekvenci. Z *Obr. 42* je patrné, že oblast LVE se mění s intenzitou elektrického pole a zvyšováním E se zkracuje, tj. amplituda deformace využitelná v LVE se výrazně zmenšuje



*Obr.* 43 Závislost soufázového modulu, G', na amplitudě smykové deformace,  $\gamma$ , pro 5% suspenze PPy při intenzitě elektrického pole 0 a 2 kV mm<sup>-1</sup> (f = 10 Hz).

Zjištěné hodnoty amplitudy deformace v oblasti LVE se pak používají při měření frekvenčních závislostí viskoelastických vlastností. Závislosti G', G'' na frekvenci pro jednotlivé suspenze jsou uvedeny na *Obr.* 44 - 50.

Bez pole se suspenze chovají spíše jako kapaliny vypovídá o tom skutečnost, že ztrátový modul je vyšší než soufázový, v okamžiku kdy se do systému přivede elektrické pole, začne se suspenze chovat spíše elasticky. Pouze u 10 % suspenze plněné PPy pásky bez aplikovaného elektrického pole je soufázový modul vyšší než ztrátový a převládá tak elastické chování už i bez vlivu elektrického pole. Obecně platí, že se zvyšující se koncentrací PPy částic v suspenzi a se zvyšující se intenzitou elektrického pole se hodnoty viskoelastických modulů zvyšují. U 5 % suspenze PPy směsi kuliček a pásků, je chování obdobné jako u většiny suspenzí. Pokud se porovná s 5 % suspenzí PPy kuliček a 5 % suspenzí PPy pásků tak bez pole má hodnoty soufázových (elastických) modulů pohybujících se mezi nimi. Po aplikování intenzity elektrického pole se suspenze směsi podobá spíše chování suspenze PPy pásků (viz. *Obr. 43*).



*Obr.* 44 Závislost soufázového, G', a ztrátového, G'', modulu na frekvenci, f, pro 2,5 % suspenzi PPy kuliček v SO při různých intenzitách elektrického pole



*Obr.* 45 Závislost soufázového, G', a ztrátového, G'', modulu na frekvenci, f, pro 5 % suspenzi PPy kuliček v SO při různých intenzitách elektrického pole



*Obr.* 46 Závislost soufázového, G', a ztrátového, G'', modulu na frekvenci, f, pro 10 % suspenzi PPy kuliček v SO při různých intenzitách elektrického pole



*Obr.* 47 Závislost soufázového, G', a ztrátového, G'', modulu na frekvenci, f, pro 2,5 % suspenzi PPy pásků v SO při různých intenzitách elektrického pole



*Obr.* 48 Závislost soufázového, G', a ztrátového, G'', modulu na frekvenci, f, pro 5 % suspenzi PPy pásků v SO při různých intenzitách elektrického pole



*Obr.* 49 Závislost soufázového, G', a ztrátového, G'', modulu na frekvenci, f, pro 10 % suspenzi PPy pásků v SO při různých intenzitách elektrického pole



Obr. 50 Závislost soufázového, G', a ztrátového, G'', modulu na frekvenci, f, pro 5 % suspenzi směsi PPy kuliček a pásků v SO při různých intenzitách elektrického pole

Struktura	% PPy v suspenzi	<b>G</b> ' <sub>E</sub> [2 kV/mm]	G´ <sub>0</sub> [0 kV/mm]	G'E/G'0
kuličky	2,5	3313	0,6	5281
	5	3733	2,7	1370
	10	19079	25,0	762
pásky	2,5	3854	2,8	1360
	5	7755	12,0	661
	10	38550	589,0	65
směs	5	8666	13,0	685

Tab. 7 Hodnoty soufázových modulů  $G'_E$  při 2 kV/mm,  $G'_0$  při 0 kV/mm a jejich poměrů pro všechny suspenze PPy částic při frekvenci 1 Hz

Z *Tab.7* je patrná změna soufázového modulu způsobená elektrickým polem a několikanásobný vzrůst u suspenze PPy kuliček oproti PPy páskům. Také je vidět, že se změna soufázového modulu vyvolaná elektrickým polem snižuje s rostoucí koncentrací částic. 5 % suspenze směsi PPy kuliček a pásků se svou změnou podobá spíše 5 % suspenzi PPy pásků než PPy kuliček.



Obr. 51 Závislost soufázového modulu, G', na intenzitě elektrického pole, E, pro suspenze PPy kuliček



*Obr. 52 Závislost soufázového modulu, G', na intenzitě elektrického pole, E, pro suspenze PPy pásků* 

Závislosti na *Obr.51* a *52* znázorňují, jak se soufázový modul, G', tj. elasticita suspenzí zvyšuje s intenzitou elektrického pole. Hodnoty G' jsou pro suspenze PPy kuliček nižší než pro suspenze PPy pásků. U obou případů se s rostoucí koncentrací a intenzitou elektrického pole zvyšuje elasticita suspenzí. *Obr. 51* ukazuje, že elasticita 2,5 a 5 % suspenzí kuliček se od sebe výrazně neliší, v případě PPy pásků je rozdíl pro tyto koncentrace suspenzí znatelnější a nejvyšší hodnoty elasticity vykazovala 10 % suspenze PPy pásků.

Nicméně z pohledu praktického využití ER suspenzí je důležitá změna vlastností způsobená vnějším elektrickým polem, tj. poměr  $G'_E/G'_0$ . Tato změna je pak několikanásobně vyšší u suspenzí PPy kuliček jak je patrné z *Tab.* 7

#### 6.4 Dielektrické měření

Dielektrické vlastnosti suspenzí ovlivňují jejich chování v elektrickém poli a tak reologické i viskoelastické vlastnosti diskutované v předešlých kapitolách.

Jak je ze závislostí na Obr. 53 a 55 patrné, tak se relativní permitivita zvyšuje s obsahem PPy částic v suspenzi a s rostoucí frekvencí klesá. Z připravených suspenzí je permitivita největší u PPy pásků při plnění 10 % PPy částic v SO, nejnižší pak u kuliček při plnění 2.5 % PPy částic v SO. Je patrné, že větší hodnotu polarizovatelnosti, dle rovnice (15) vykazují PPy pásky než kuličky. Z toho by se dalo usuzovat, že suspenze PPy pásků mají vykazovat silnější ER efekt než suspenze PPy kuliček. Ve skutečnosti je tomu právě naopak. Důvodem je odlišný průběh závislosti relativní permitivity,  $\varepsilon'$ , i dielektrického ztrátového faktoru,  $\varepsilon''$ , na frekvenci, f, (Obr. 54 a 56). Dielektrický ztrátový faktor vykazuje maxima v oblasti 10<sup>4</sup> Hz u suspenzí PPy kuliček a výška maxima vzrůstá s koncentrací částic v suspenzi. U suspenzí PPy pásků je pozice maxima u frekvence menší než 50 Hz, tj. mimo rozsah prováděných měření. Znamená to, že kromě polarizovatelnosti se suspenze liší také ve svém relaxačním čase ( $t_{REL} = 1/\omega$ ). Relaxační čas suspenzí PPy pásků je větší než u suspenzí PPy kuliček, což je příčinou slabšího ER efektu. Na Obr. 54 je vidět, že suspenze PPy směsi pásků a kuliček vykazuje posuv relaxačního maxima směrem k vyšším frekvencím (kratším relaxačním časům). Pozorovaný ER efekt je pak slabší než u suspenzí PPy kuliček při stejné koncentraci částic, ale větší než u PPy pásků.



*Obr.* 53 Závislost relativní permitivity,  $\varepsilon'$ , na frekvenci, f, pro suspenze PPy kuliček



Obr. 54 Závislost ztrátového faktoru,  $\varepsilon''$ , na frekvenci, f, pro suspenze PPy kuliček



Obr. 55 Závislost relativní permitivity,  $\boldsymbol{\varepsilon}'$ , na frekvenci, f, pro suspenze PPy pásků



Obr. 56 Závislost ztrátového faktoru,  $\varepsilon$ '', na frekvenci, f, pro suspenze PPy pásků

## ZÁVĚR

V diplomové práci byly připraveny částice polypyrolu o dvou různých strukturách, jedna struktura ve formě pásků a druhá ve formě kuliček. Z obou struktur byly připraveny suspenze v SO o hmotnostních koncentracích 2,5; 5 a 10 % a jedna 5 % suspenze směsi obou struktur v poměru 1:1. U suspenzí byly studovány reologické, viskoelastické a dielektrické vlastnosti při působení vnějšího elektrického pole.

Měřením reologických vlastností bylo zjištěno, že vlivem rostoucí koncentrace částic PPy v suspenzi roste smyková viskozita bez vlivu elektrického pole. Obecně suspenze PPy kuliček vykazovaly nižší viskozitu než suspenze PPy pásků o stejné koncentraci. U všech suspenzí smyková viskozita s účinkem elektrického pole rostla, až o několik řádů, v oblastech nízkých rychlostí smykové deformace. S rostoucí rychlostí smykové deformace smyková viskozita klesala téměř až na hodnoty při nulové intenzitě elektrického pole. S růstem intenzity elektrického pole se smykové napětí zvyšovalo a suspenze vykazovaly prahové napětí, největší bylo pozorováno u 10 % suspenze PPy pásků. Největší relativní změnu reologických vlastností způsobenou elektrickým polem však vykazovaly suspenze PPy kuliček.

Viskoelastické vlastnosti suspenzí byly ovlivněny převážně procentuálním podílem PPy částic v suspenzi. Z naměřených viskoelastických modulů lze říci, že u většiny připravených suspenzí bez vlivu elektrického pole převládá viskózní charakter (G'' > G') a aplikací elektrického pole dochází ke změně a suspenze se chovají výrazně elasticky (G' > G''). Výjimku tvoří 10 % suspenze PPy pásků, která se již bez elektrického pole chová velmi elasticky. Relativní změna soufázového modulu( $G_E'/G_0'$ ) je největší u PPy kuliček.

Z dielektrického měření bylo zjištěno, že se částice od sebe liší v polarizovatelnosti, větší hodnoty vykazují suspenze PPy pásků a také v relaxační časech, které mají suspenze PPy pásků delší.

Po porovnání všech výsledků lze konstatovat, že z hlediska možného praktického využití jsou lepší suspenze, které obsahovaly PPy částice ve tvaru kuliček. Tyto suspenze vykazovaly v elektrickém poli lepší odezvu v organizaci částic a s tím související vyšší relativní změnu viskozity. Relativní změna viskoelastických vlastností (zejména G') řiditelná vnějším elektrickým polem, byla ve srovnání obou struktur také lepší u PPy kuliček.

ER vlastnosti u suspenze směsi PPy kuliček a PPy pásků (1:1) byly lepší než u suspenzí samotných PPy pásků, ale horší než u samotných PPy kuliček při stejné koncentraci.

### SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] HAO, T., *Electrorheological suspensions*, Advances in Colloid and Interface Science, 2002, 97, s. 1-35
- [2] KIM, D.-H., KIM, Y., D., *Electrorheological properties of polypyrrole and its composite ER fluids*, REVIEW : Journal Ind. Eng. Chem., 2007, 6, s. 879-894
- [3] MEISSNER, B., ZILVAR, V., Fyzika polymerů, Struktura a vlastnosti polymerních materiálů, 1. vydání, Praha, SNTL-Státní nakladatelství technické literatury Alfa, 1987, 306 s., ISBN 04-634-87
- [4] ZATLOUKAL, M., Aplikovaná reologie, UTB, Zlín, zimní semestr 2009/2010, [přednášky]
- [5] WYPYCH, G., *Handbook of Plasticizers*, Canada, ChemTec Publishing, 2004,
  687 s., ISBN 1-895198-29-4
- [6] WINSLOW, W., M., *Methods and means of translating electrical impulses into mechanical force*, US Patent 2147750, 1947
- [7] HAO, T., *Electrorheological Fluids: The Non-aqueous Suspensions*, 1. vydání, Cambridge, Massachusetts, USA, ELSEVIER, 2005, 561 s., ISBN-13 978-0-444-52180-4.
- [8] QUADRAT, O., STEJSKAL, J., *Polianiline in Electrorheology*, Journal Ind. Eng. Chem., 2006, 12, 3, s. 352-361
- [9] CHOI, H.J., JHON, M.S., *Electrorheology of polymers and nonocomposites*, Soft Matter, The Royal Society of Chemistry, 2009, 5, s. 1562-1567
- [10] KVÍTEK, L., PANÁČEK, A., Základy koloidní chemie, Olomouc, Univerzita Palackého, 2007, 52 s.
- [11] HAUSNEROVÁ, B., PAVLÍNEK, V., Fyzika polymerů laboratorní cvičení, 1.
  vydání, Zlín, UTB Academia Centrum Zlín, 2003, 84 s., ISBN 80-7318-157-6
- [12] CHENG, Q., PAVLÍNEK, V., LENGÁLOVÁ, A., a kol., Conducting polypyrrole confined in ordered mesoporous silica SBA-15 channels: Preparation and its electrorheology, Microporous and Mesoporous Materials, 2006, 93, s. 263-269

- [13] STĚNIČKA, M., PAVLÍNEK, V., SÁHA, P., BLINOVÁ, N., V., STEJSKAL, J., QUADRAT, O., The electrorheological efficienty of polyaniline particles with various conductivities suspended in silicone oil, Colloid Polymer Science, 2009, 287, s. 403-412
- [14] STĚNIČKA, M., PAVLÍNEK, V., SÁHA, P., BLINOVÁ, N., V., STEJSKAL, J., QUADRAT, O., Electrorheology of suspensions of variously protonated polyaniline particles under steady and oscilatory shear, Applied Rheology, 2010, 20, s. 55371, 1-7
- [15] BELZA, T., PAVLÍNEK, V., SÁHA, P., QUADRAT, O., Electrorheological properties of suspensions of silica nanoparticles modified by urea and N, Ndimethylformamide, Coloids and Surfaces A : Physicochemical Engineerig Aspects, 2007, 297, s. 142-146
- [16] STOKLASA, K., Vlastnosti polymerních materiálů, UTB, Zlín, letní semestr 2009/2010, [přednášky]
- [17] FOX, P., F., MCSWEENEY, P., L., H., COGAN, T., M., Cheese Chemistry, Physics and Microbiology, 3. vydání, Elsevier, 2004, 466 s., ISBN 0-12-263651-6
- [18] < http://ufmi.ft.utb.cz/index.php?page=fyzika\_pol> [6.5.2011]
- [19] VALTR, V., *Reologické chování suspenzí v elektrickém poli*, Zlín, 2010, 72 s.,
  Diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
- [20] HOLZMÜLLER, W., ALTENBURG, K., Fyzika polymerů, 1. vydání, Praha, SNTL-Státní nakladatelství technické literatury, 1966, 628 s.
- [21] VILČÁKOVÁ, J., Polymerní kompozity přírodní a syntetické, UTB, Zlín, letní semestr, 2009/2010, [přednášky]
- [22] SWARTZ, M., Encyklopedia of smart materials, New York, USA, John Wiley & Sons, 2002, 1193 s., ISBN 0-471-17780-6
- [23] LIPTÁK, J., SEDLÁČEK, J., Úvod do elektrotechnických materiálů, 1. vydání, Praha, ČVUT, 2005, 168 s, ISBN 80-01-03191-8
- [24] STEJSKAL, J., *Polianilin: vodivý polymer*, Ústav makromolekulární chemie akademie věd ČR
<http://archiv.otevrena-veda.cz/users/Image/default/C1Kurzy/NH2006pdf/16.pdf> [15.5.2011]

- [25] PROKEŠ, J., STEJSKAL, J., OMASTOVÁ, M., *Polyanilín a polypyrol dva představitelé vodivých polymerů*, Chemické listy, 2001, 95, s. 484-492
- [26] PROKEŠ, J., NEŠPŮREK, S., STEJSKAL, J., Vodivé polymery. Inteligentní materiály pro nové století, Vesmír, 2001, 80, s. 35-38
- [27] LENGÁLOVÁ, A., PAVLÍNEK, V., SÁHA, P., QUADRAT, O., The effect of dielectric properties on the electrorheology of suspension of silica particles coated with polyaniline, Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 258, s. 174-178
- [28] <http://img.alibaba.com/photo/276744572/Silicone\_flexible\_rolling\_keyboard\_AZ ERTY\_QWERTY\_layout\_available.jpg> [8.5.2011]
- [29] MARK, J., E., *Polymer data handbook*, 2. vydání, Oxford university press, 2009, 1274 s., ISBN 0-19-518101-2
- [30] PIOTECK, J., WYPYCH, G., *Handbook of Antistatic*, Canada, ChemTec Publishing, 2007, 417 s., ISBN 1-895198-34-8
- [31] <http://human.freescience.org/htmx/pyrrole.php> [24.4.2011]
- [32] MACDIARMID, A., G., *Polyaniline and polypyrrole: where are we headed?*, Synthetic metals, 1997, 84, s. 27-34
- [33] WALLACE, G., G., SPINKS, G., M., KANE-MAGUIRE, L., A., P., Conductive electroactive polymers : Intelligent materials systems, 2. vydání, USA, CRC Press, 2003, 237 s., ISBN 1-58716-127-3
- [34] STREET, G., B., CLARKE, T., C., GEISS, R., H., a kol., *Characterization of polypyrrole*, Journal de physique, 1983, s. 559-606
  <a href="http://hal.inria.fr/docs/00/22/26/31/PDF/ajp-jphyscol198344C3120.pdf">http://hal.inria.fr/docs/00/22/26/31/PDF/ajp-jphyscol198344C3120.pdf</a>
  [24.4.2011]
- [35] ANSARI, R., *Polypyrrole conducting electroactive polymers : synthesis and stability studies*, E-Journal of chemistry, 2006, 13, s. 186-201

- [36] CHANDRASEKHAR, P., Conducting polymers, fundamentals and applications, a practical approach, Massachusetts, Kluwer Academic Publishers, 1999, 718 s., ISBN 0-7923-8564-0
- [37] MRLÍK, M., Properties of electrorheological suspensions based on conductive polymers, Zlín, 2008, 81 s., Diplomová práce, Univerzita Tomáš Bati ve Zlíně
- [38] ZHANG, X., ZHANG, J., SONG, W., *Controllable synthesis of conducting polyprrole nanostructures*, Journal Physic Chemistry *B*, 2006, 110, s. 1158-1165
- [39] <http://weitzlab.seas.harvard.edu/Rheo\_page/images/tools/bohlin\_ Couette\_large.JPG> [4.5.2011]
- [40] <http://images1.hellotrade.com/data2/MR/AW/HELLOTD-1978710/668b-250x250.jpg> [4.5.2011]
- [41] <http://i01.i.aliimg.com/photo/v0/261257821/4294A\_LCR\_Impedance.jpg> [4.5.2011]
- [42] <http://www.irct.co.th/resource/products/EPSG085700.jpg> [4.5.2011]

## SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ER	Elektroreologie
EMR	Elektromagnetoreologický
MR	Magnetoreologický
E	Intenzita elektrického pole
η	Smyková viskozita
τ	Smykové napětí
γ	Rychlost smykové deformace
$ au_y$	Prahové napětí
$\eta_{pl}$	Plastická viskozita
PANI	Polyanilín
q	Parametr úměrný tuhosti struktury
а	Parametr charakterizující odezvu organizovanosti struktury
G	Modul pružnosti
γ	Smyková deformace
γο	Amplituda deformace
ω	Úhlová frekvence
δ	Fázový posun
t	čas
$ au_0$	Amplituda napětí
G <sub>d</sub>	Dynamický modul pružnosti ve smyku
G′	Soufázový modul
G΄΄	Ztrátový modul
$\tan \delta$	Ztrátový úhel

d	Tloušťka dielektrika
E <sub>r</sub>	Relativní permitivita
Е	Dielektrická konstanta daného prostředí
$\varepsilon_0$	Absolutní permitivita vakua
$\varepsilon_r^*$	Komplexní relativní permitivita
Êr	Reálná složka komplexní relativní permitivity
$\mathcal{E}_r$	Imaginární složka komplexní relativní permitivity (ztrátový faktor)
$\Delta \varepsilon$	Polarizovatelnost
РРу	Polypyrol
σ	Vodivost
PMMA	Polymetylmetakrylát
CTAB	Cetyl (trimetyl)amonium-bromid
APS	Amoniumperoxodisulfát
SO	Silikonový olej
$M_r$	Relativní molekulová hmotnost
NH <sub>4</sub> OH	Hydroxid amonný
LVE	Lineární viskoelasticuta
$G'_{\rm E}$	Soufázový modul v elektrickém poli
$G'_0$	Soufázový modul bez elektrického pole

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr.	1: Schématické znázornění polarizace částic ve směru intenzity elektrického	
	pole s tvorbou částicových řetězců	. 13
Obr.	2 Schématické znázornění závislosti mezi viskozitou a intenzitou elektrického	
	pole pro a) negativní ER efekt b) pozitivní ER efekt	. 14
Obr.	3 Rozdělení ER materiálů	. 15
Obr.	4: Schématické znázornění toku látek v závislosti smykové viskozity na rychlosti	
	smykové deformace, A – dilatantní, B – newtonské, C – pseudoplastické	. 17
Obr.	5 Závislost smykového napětí na rychlosti smykové deformace pro suspenzi	
	PANI částic, protonovaných kyselinou orto-fosforečnou, v silikonovém oleji při	
	různých intenzitách elektrického pole E [kV.mm-1]: (∎) 0; (0) 0,5; (▲) 1; ( ▽)	
	1,5; ( ◆) 2; ( <) 2,5; (►) 3	. 17
Obr.	6 Závislost smykového viskozity na rychlosti smykové deformace pro suspenzi	
	PANI částic, protonovaných kyselinou fosforečnou, v silikonovém oleji při	
	různých intenzitách elektrického pole E [kV.mm-1]: (■) 0; (0) 0,5; (▲) 1; (▽)	
	<i>1,5; (◆) 2; (△) 2,5; (▶) 3</i>	. 18
Obr.	7 Napěťová odezva na deformaci A – ideálně elastického materiálu, B – ideálně	
	viskózního materiálu, C – viskoelastického materiálu, při dynamických	
	experimentech	. 20
Obr.	8 Schématické znázornění dielektrika v elektrickém poli, d – tloušťka dielektrika	
		.21
Obr.	9 Závislost relativní permitivity a ztrátového faktoru heterogenního systému na	
	frekvenci, se zobrazením výskytu jednotlivých polarizací	. 22
Obr.	10: Frekvenční závislost relativní permitivity a ztrátového faktoru na úhlové	
	rychlosti	. 24
Obr.	11 Nejdůležitější vodivé polymery	. 25
Obr.	12 Elektrická vodivost vybraných anorganických látek a organických polymerů	. 27
Obr.	13 Závislost dvojitého logaritmu a) zdánlivé viskozity, η, a b) smykového napětí,	
	τ, na rychlosti smykové deformace, $\dot{\gamma}$ pro suspenzi s 10 hm. % PANI částic	
	v silikonovém oleji při různých intenzitách elektrického pole [kV/mm]: (□) 0;	
	(○) 0,5; (△) 1; (▽) 1,5; (◊) 2; (+) 2,5	. 29
Obr.	14 Aplikace vodivých polymerů plastová klávesnice smotaná do ruličky	. 30

Obr. 15 Struktura polypyrolu
Obr. 16: Několik možných zobrazení molekuly pyrolu
Obr. 17 Formování a polymerace pyrolového kationtového radikálu
Obr. 18 Závislost smykového napětí na rychlosti smykové deformace pro 10 %
suspenze PE částic potažených PPy v minerálním oleji
Obr. 19: Schéma aparatury pro přípravu PPy: A – ledová lázeň; B – tříhrdlá baňka;
C – dělicí nálevka; D – mechanické míchadlo; E – teploměr; F – termo-hrnec 39
Obr. 20 Důležité části soustavy pro měření elektroreologických vlastností A –
reometr Bohlin Gemini, B – geometrie válec-válec, C – vysokonapěťový zdroj
stejnosměrného proudu (TREK 668B, USA)42
Obr. 21 Soustava pro měření dielektrických vlastností A – impedanční analyzátor
Agilent 4294A, B – cela pro měření kapalných dielektrik43
Obr. 22 SEM snímek PPy kuliček
Obr. 23 SEM snímek PPy pásků
Obr. 24 Závislost smykové viskozity na rychlosti smykové deformace pro všechny
suspenze PPy částic bez vlivu elektrického pole46
Obr. 25 Závislost smykové viskozity na rychlosti smykové deformace pro 2,5 %
suspenze PPy kuliček v SO za různých intenzit elektrického pole
Obr. 26 Závislost smykové viskozity na rychlosti smykové deformace pro 5 %
suspenze PPy kuliček v SO za různých intenzit elektrického pole
Obr. 27 Závislost smykové viskozity na rychlosti smykové deformace pro 10 %
suspenze PPy kuliček v SO za různých intenzit elektrického pole
Obr. 28 Závislost smykové viskozity na rychlosti smykové deformace pro 2,5 %
suspenze PPy pásků v SO za různých intenzit elektrického pole
Obr. 29 Závislost smykové viskozity na rychlosti smykové deformace pro 5 %
suspenze PPy pásků v SO za různých intenzit elektrického pole
Obr. 30 Závislost smykové viskozity na rychlosti smykové deformace pro 10 %
suspenze PPy pásků v SO za různých intenzit elektrického pole50
Obr. 31 Závislost smykové viskozity na rychlosti smykové deformace pro 5 %
suspenze směsi PPy kuliček a pásků v SO za různých intenzit elektrického pole50
Obr. 32 Závislost relativní viskozity (při intenzitě elektrického pole 2 kV/mm a
0 kV/mm) na rychlosti smykové deformace pro suspenze obsahující PPy částice
kuliček

Obr. 33 Závislost relativní viskozity (při intenzitě elektrického pole 2 kV/mm a 0	
kV/mm) na rychlosti smykové deformace pro suspenze obsahující PPy částice	
pásků5	2
Obr. 34 Závislost smykového napětí na rychlosti smykové deformace pro 2,5 %	
suspenze PPy kuliček v SO za různých intenzit elektrického pole5	3
Obr. 35 Závislost smykového napětí na rychlosti smykové deformace pro 5 %	
suspenze PPy kuliček v SO za různých intenzit elektrického pole	3
Obr. 36 Závislost smykového napětí na rychlosti smykové deformace pro 10 %	
suspenze PPy kuliček v SO za různých intenzit elektrického pole5	4
Obr. 37 Závislost smykového napětí na rychlosti smykové deformace pro 2,5 %	
suspenze PPy pásků v SO za různých intenzit elektrického pole	4
Obr. 38 Závislost smykového napětí na rychlosti smykové deformace pro 5 %	
suspenze PPy pásků v SO za různých intenzit elektrického pole	5
Obr. 39 Závislost smykového napětí na rychlosti smykové deformace pro 10 %	
suspenze PPy pásků v SO za různých intenzit elektrického pole	5
Obr. 40 Závislost smykového napětí na rychlosti smykové deformace pro 5 %	
suspenze směsi PPy kuliček a pásků v SO za různých intenzit elektrického pole5	6
Obr. 41 Závislost prahového napětí na intenzitě elektrického pole u všech suspenzí 5	6
Obr. 42 Závislost soufázového, G', a ztrátového, G'', modulu na amplitudě smykové	
deformace, y, pro 5 % suspenzi směsi PPy kuliček a pásků v SO při různých	
intenzitách elektrického pole (10 Hz)5	8
Obr. 43 Závislost soufázového modulu, $G'$ , na amplitudě smykové deformace, $\gamma$ , pro	
5% suspenze PPy při intenzitě elektrického pole 0 a 2 kV/mm5	9
Obr. 44 Závislost soufázového, G', a ztrátového, G'', modulu na frekvenci, f, pro 2,5	
% suspenzi PPy kuliček v SO při různých intenzitách elektrického pole6	0
Obr. 45 Závislost soufázového, G', a ztrátového, G'', modulu na frekvenci, f, pro 5 %	
suspenzi PPy kuliček v SO při různých intenzitách elektrického pole6	1
Obr. 46 Závislost soufázového, G', a ztrátového, G'', modulu na frekvenci, f, pro 10	
% suspenzi PPy kuliček v SO při různých intenzitách elektrického pole6	1
Obr. 47 Závislost soufázového, G', a ztrátového, G'', modulu na frekvenci, f, pro 2,5	
% suspenzi PPy pásků v SO při různých intenzitách elektrického pole6	2
Obr. 48 Závislost soufázového, G', a ztrátového, G'', modulu na frekvenci, f, pro 5 %	
suspenzi PPy pásků v SO při různých intenzitách elektrického pole6	2

Obr. 49 Závislost soufázového, G', a ztrátového, G'', modulu na frekvenci, f, pro 10
% suspenzi PPy pásků v SO při různých intenzitách elektrického pole
Obr. 50 Závislost soufázového, G', a ztrátového, G'', modulu na frekvenci, f, pro 5
% suspenzi směsi PPy kuliček a pásků v SO při různých intenzitách
elektrického pole
Obr. 51 Závislost soufázového modulu, G', na intenzitě elektrického pole, E, pro
suspenze PPy kuliček64
Obr. 52 Závislost soufázového modulu, G', na intenzitě elektrického pole, E, pro
suspenze PPy pásků65
Obr. 53 Závislost relativní permitivity, $\boldsymbol{\varepsilon}'$ , na frekvenci, f, pro suspenze PPy kuliček67
Obr. 54 Závislost ztrátového faktoru, $\boldsymbol{\varepsilon}^{\prime\prime}$ , na frekvenci, f, pro suspenze PPy kuliček67
Obr. 55 Závislost relativní permitivity, $\boldsymbol{\varepsilon}'$ , na frekvenci, f, pro suspenze PPy pásků
<i>Obr. 56 Závislost ztrátového faktoru,</i> $\boldsymbol{\varepsilon}'$ <i>, na frekvenci, f, pro suspenze PPy pásků</i> 68

## SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Chemick	ké typy PPy jako antistatického činidla	
Tab. 2 Množst	ství vstupních látek uvedeno v koncentracích roztoků	pro výrobu
jednotlivý	ých struktur v rámci jedné polymerace a její výtěžnost	
Tab. 3 Molární	í poměry vstupních látek	
Tab. 4 Hmotnos	stně procentuální zastoupení struktur PPy v suspenzích se	<i>so</i> 41
Tab. 5 Hodnor	oty prahového napětí odečtené ze závislostí smykovéh	o napětí na
rychlosti s	smykové deformace pro všechny suspenze	
Tab. 6 Hodnoty	v parametru, q, a parametru, a, získaných podle rovnice (4	4)57
Tab. 7 Hodnoty	ty soufázových modulů G' <sub>E</sub> při 2 kV/mm, G' <sub>0</sub> při 0 kV/	/mm a jejich
poměrů pi	oro všechny suspenze PPy částic při frekvenci 1 Hz	64