

Elektroaktivní nátěrové pigmenty

Bc. David Aman

Diplomová práce
2024



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická
Ústav výrobního inženýrství

Akademický rok: 2023/2024

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Bc. David Aman
Osobní číslo:	T22631
Studijní program:	N3909 Procesní inženýrství
Studijní obor:	Výrobní inženýrství
Forma studia:	Kombinovaná
Téma práce:	Elektroaktivní nátěrové pigmenty

Zásady pro vypracování

1. Vypracování literární rešerši na zadané téma
2. Příprava elektroreologických suspenzí dle zadání
4. Evaluace vlastností zkoumaných elektroreologických suspenzí
5. Vyhodnocení a diskuze získaných výsledků

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

Seznam doporučené literatury:

1. Hao T.: Electrorheological fluids. *Advanced Materials*, 13 (2001) 1847-1857.
2. Sedlačik M., Mrlik M., Pavlínek V., Sába P, Quadrat O.: Electrorheological properties of suspensions of hollow globular titanium oxide/polypyrrole particles. *Colloid and Polymer Science*, 290 (2012) 41-48.
3. Ramos-Tejada M.D., Rodríguez J.M, Delgado A.V.: Electrorheology of clay particle suspensions. Effects of shape and surface treatment. *Rheologica Acta*, 57 (2018) 405-413.

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Michal Sedlačik, Ph.D.**
Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání diplomové práce: **2. ledna 2024**
Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2024**

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

L.S.

doc. Ing. Martin Bednařík, Ph.D. v.r.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 27. února 2024

PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

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

Prohlašuji,

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

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Vývoj nových technologií se v dnešní době často neobejde bez použití inteligentních materiálů, mezi něž neoddiskutovatelně patří materiály vykazující elektoreologický efekt. Tyto materiály jsou využívány pro schopnost měnit své vlastnosti pod vlivem elektrického pole. Praktická aplikace elektoreologických materiálů však stále čelí několika nevýhodám, jako je relativně slabý elektoreologický efekt, nedostatečná odolnost nebo problémy s nestabilitou suspenze související s usazováním částic. Proto je v posledních letech kladen čím dál větší důraz na výzkum nových elektoreologických materiálů s vysokým výkonem.

Tato diplomová práce se zabývá analýzou elektroaktivních nátěrových pigmentů a interpretací výsledků získaných z elektoreologických, viskoelastických a dielektrických měření. Snahou diplomové práce je popsat a vysvětlit základní principy elektoreologického efektu materiálů na bázi feritu s rozdílným obsahem zinku, hořčíku a jeho variantám s PANI povrchovou vrstvou. Elektoreologické vlastnosti jsou ověřeny v režimu řízené rychlosti smykové deformace. Reverzibilní vlastnost je ověřena pomocí krokového testu. Viskoelastické vlastnosti jsou zkoumány pomocí dynamického testu oscilačním smykem a testu frekvenčního rozmítání. Pro objasnění dielektrických vlastností je použita dielektrická spektroskopie.

Klíčová slova: Elektoreologie, Elektoreologický efekt, Elektroaktivní pigmenty, polyanilín, Ferit, Zinek, Hořčík

ABSTRACT

The development of new technologies in today's world often involves the use of intelligent materials, among which materials exhibiting the electro-rheological effect are undoubtedly prominent. These materials are utilized for their ability to change their properties under the influence of an electric field. However, practical applications of electro-rheological materials still face several disadvantages, such as relatively weak electro-rheological effect, insufficient wear resistance, or issues with suspension instability related to particle sedimentation. Therefore, in recent years, increasing emphasis has been placed on researching new electro-rheological materials with high performance.

This thesis focuses on the analysis of electro-active coating pigments and the interpretation of results obtained from electro-rheological, viscoelastic, and dielectric measurements. The aim of the thesis is to describe and explain the basic principles of the electro-rheological effect of materials based on ferrite with varying zinc and magnesium content, as well as its variants coated with PANI. Electro-rheological properties are verified under controlled shear rate deformation. Reversible properties are confirmed using a step test. Viscoelastic properties are examined using a dynamic oscillatory shear testing and frequency sweep test. Dielectric properties are elucidated using dielectric spectroscopy.

Keywords: Electro-rheology, Electro-rheological effect, Electroactive pigments, polyaniline, Ferrite, Zinc, Magnesium

Tímto bych velice rád poděkoval vedoucímu mé diplomové práce panu prof. Ing. Michalovi Sedláčikovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a připomínky. Také bych rád poděkoval paní Mgr. Lence Munteanu za poskytnutou podporu a rady při získávání elektroeologických dat. V neposlední řadě patří velké díky mé přítelkyni Mgr. Martině Zobáčové za neochvějnou podporu po celou dobu mého studia.

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 ELEKTROREOLOGICKÝ SYSTÉM	12
2 ELEKTROREOLOGICKÝ EFEKT	13
2.1 POZITIVNÍ ELEKTROREOLOGICKÝ EFEKT	13
2.2 NEGATIVNÍ ELEKTROREOLOGICKÝ EFEKT	14
2.2.1 Elektroforéza	15
2.2.2 Quinckeho rotace	16
3 SLOŽENÍ ELEKTROREOLOGICKÝCH KAPALIN	17
3.1 DISPERGOVANÁ FÁZE	17
3.1.1 Anorganické materiály	17
3.1.2 Organické a polymerní materiály	18
3.2 KONTINUÁLNÍ FÁZE.....	19
3.3 ADITIVA	21
4 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ ELEKTROREOLOGICKÝ EFEKT	22
4.1 INTENZITA ELEKTRICKÉHO POLE	22
4.2 FREKVENCE ELEKTRICKÉHO POLE	22
4.3 TEPLOTA	23
4.4 KONCENTRACE ČÁSTIC.....	24
4.5 VLIV TVARU A VELIKOSTI ČÁSTIC.....	26
4.6 POVRCH ELEKTROD	32
5 VLASTNOSTI ELEKTROREOLOGICKÝCH SYSTÉMŮ	33
5.1 REOLOGICKÉ VLASTNOSTI.....	33
5.2 VISKOELASTICKÉ VLASTNOSTI	35
5.3 DIELEKTRICKÉ VLASTNOSTI	37
6 APLIKACE ELEKTROREOLOGICKÝCH KAPALIN	40
7 SHRUTÍ TEORETICKÉ ČÁSTI	43
II PRAKTICKÁ ČÁST	44
8 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE	45
9 EXPERIMENT	46
9.1 PŘÍPRAVA ČÁSTIC.....	46
9.2 POVRCHOVÁ ÚPRAVA ČÁSTIC	46
9.4 PŘÍPRAVA SUSPENZE	47
9.5 MĚŘENÍ ELEKTROREOLOGICKÝCH VLASTNOSTÍ	47

9.6	MĚŘENÍ DIELEKTRICKÝCH VLASTNOSTI	48
10	VÝSLEDKY A DISKUZE	49
10.1	MORFOLOGIE ČÁSTIC	49
10.2	ELEKTROREOLOGICKÉ VLASTNOSTI	50
10.3	DIELEKTRICKÉ VLASTNOSTI	60
ZÁVĚR		62
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....		63
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....		69
SEZNAM OBRÁZKŮ		72
SEZNAM TABULEK.....		75

ÚVOD

Elektroreologické (ER) kapaliny, jenž patří do skupiny inteligentních materiálů, jsou suspenze složené z elektricky polarizovatelných částic v izolační nosné kapalině. V přítomnosti elektrického pole vykazují ER tekutiny výrazný nárůst smykového napětí v důsledku tvorby mechanicky odolných řetězcových struktur polarizovaných částic podél siločar působícího elektrického pole. Vlivem elektrického pole se tedy mění skupenství materiálu z kapalného do pevného. Tato proměna, jež se běžně označuje jako ER efekt, probíhá ve velmi krátkém čase v řádu milisekund a je zcela vratná. Mezi základní faktory ovlivňující ER efekt patří intenzita a frekvence elektrického pole, koncentrace, tvar a velikost částic. Díky tomuto efektu jsou ER kapaliny často využívány v mnoha průmyslových aplikacích, jako jsou brzdy, spojky, tlumiče, hydraulické ventily anebo robotické řídicí systémy uchopovacích zařízení.

Elektroaktivní kapalina se skládá z kontinuální fáze, někdy označované jako disperzní, a dispergované fáze. Kontinuální fáze je nejčastěji tvořena silikonovými, rostlinnými nebo minerálními oleji. Mezi běžné dispergované materiály patří dielektrické anorganické látky a vodivé organické látky a polymery, které mají v mnoha ohledech rozdílné vlastnosti.

Mezi anorganické materiály lze zařadit sloučeniny železa, jako jsou například ferity s obsahem zinku a hořčíku. Všeobecně dosahují tyto materiály vysoké ER účinnosti. Na druhou stranu se organické materiály vyznačují vysokou tvrdostí, jež může vést k poškození zařízení vlivem abraze a jejich vysoká hustota urychluje sedimentaci částic v kontinuální fázi.

Mezi nejčastěji zkoumané organické materiály v oblasti elektroreologie patří bezpochyby polyanilín. Organické materiály jsou měkké, díky čemuž nepoškozují zařízení a velmi často mají podobnou hustotu jako kontinuální fáze. To vede k menší míře usazování částic. Polyanilín má však stále určité nevýhody týkající se nízké meze kluzu a koloidní nestability.

Lze tedy podotknout, že ani organické, ani anorganické materiály nejsou zcela dokonalé a mají celou řadu nedostatků. Možností, jak se těmto problémům vyhnout, je kombinace těchto materiálů pomocí kompozitní struktury jádro-obal, čímž lze využít pozitivních vlastností obou materiálů.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 ELEKTROREOLOGICKÝ SYSTÉM

Významnou oblast materiálového inženýrství tvoří inteligentní materiály, někdy nazývané jako inteligentní systémy. Tyto systémy jsou schopny měnit své vlastnosti v čase v důsledku vnějšího vlivu. Důležitým požadavkem na tyto systémy je reverzibilita. To znamená, že změna vlastností je vratná a snadno ovladatelná opětovnou změnou vnějších vlivů. Vnější vlivy mohou zahrnovat mechanické napětí, teplotu, elektrické nebo magnetické pole, fotonové ozařování nebo chemikálie.

Existují dva základní typy inteligentních systémů reagujících změnou svých vlastností na vnější fyzikální pole. Magnetoreologické (MR) kapaliny a ER kapaliny. Magnetoreologické kapaliny reagují na účinky magnetického pole, zatímco ER kapaliny reagují na účinky elektrického pole. Oba tyto systémy mohou procházet kontrolovaným přechodem z kapalného do pevného skupenství během několika milisekund. [1]

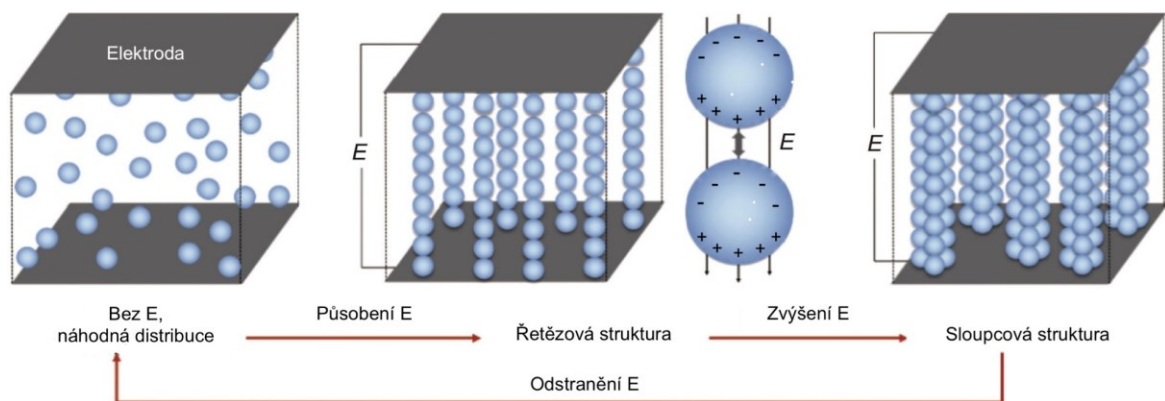
Elektroreologická kapalina je suspenze vyrobená z nevodivého kapalného média obsahujícího buď polovodivý a dielektrický částicový materiál, nebo polovodivý kapalný materiál (obvykle materiál z tekutých krystalů). Pod vlivem vnějšího elektrického pole (síla několika kV mm^{-1}) lze měnit reologické vlastnosti (viskozitu, smykové napětí aj.) o několik řádů. Dochází nejen ke změně reologických vlastností materiálu, ale také akustických, optických a elektrických vlastností materiálu. Vzhledem k tomu, že její mechanické vlastnosti lze snadno ovládat v širokém rozsahu (téměř od čisté kapaliny po pevnou látku), ER kapalina může být použita jako elektrické a mechanické rozhraní v různých průmyslových oblastech. Díky nastavitelné intenzitě elektrického pole se snadno mění mez kluzu. To dává ER kapalinám několik výhod právě v průmyslovém využití, jako je odolnost vůči vnějším silám nebo tlakům, dobrá stabilita (plynulá změna) a spolehlivý výkon. [2] [3]

2 ELEKTROREOLOGICKÝ EFEKT

Elektroreologický efekt byl poprvé popsán Winslowem v roce 1949. [4] Jedná se o fyzikální jev umožňující plynule a rychle upravovat reologické chování ER kapalin pomocí vnějšího elektrického pole v důsledku mezifázové polarizace částic. Principem je tedy změna uspořádání částic materiálu v systému, což má za následek změnu konzistence nebo pevnosti. Rozpoznáváme dva typy ER efektu: pozitivní a negativní.

2.1 Pozitivní elektroreologický efekt

V nepřítomnosti vnějšího elektrického pole se polarizovatelné částice pohybují v prostředí zcela nahodile a kapalný systém se chová podobně jako newtonská tekutina. Po zavedení elektrického pole dochází ke změnám mikrostruktury. Rozptýlené částice jsou polarizovány a vzájemně se přitahují. Částice mají tendenci se shlukovat a vytvářet fibrilární struktury (řetězce) podél směru aplikovaného elektrického pole. Se zvyšující se intenzitou elektrického pole se zvyšuje intenzita polarizace částic a částice začínají vytvářet strukturu sloupcovou, která je pevnější než struktura podobná řetězcům. Tvorba sloupců je důvodem, proč ER kapaliny při působení elektrického pole vykazují zvýšenou viskozitu nebo dokonce chování podobné pevné látce, schopné udržet smyk ve směru kolmém k aplikovanému elektrickému poli. [5] [6]

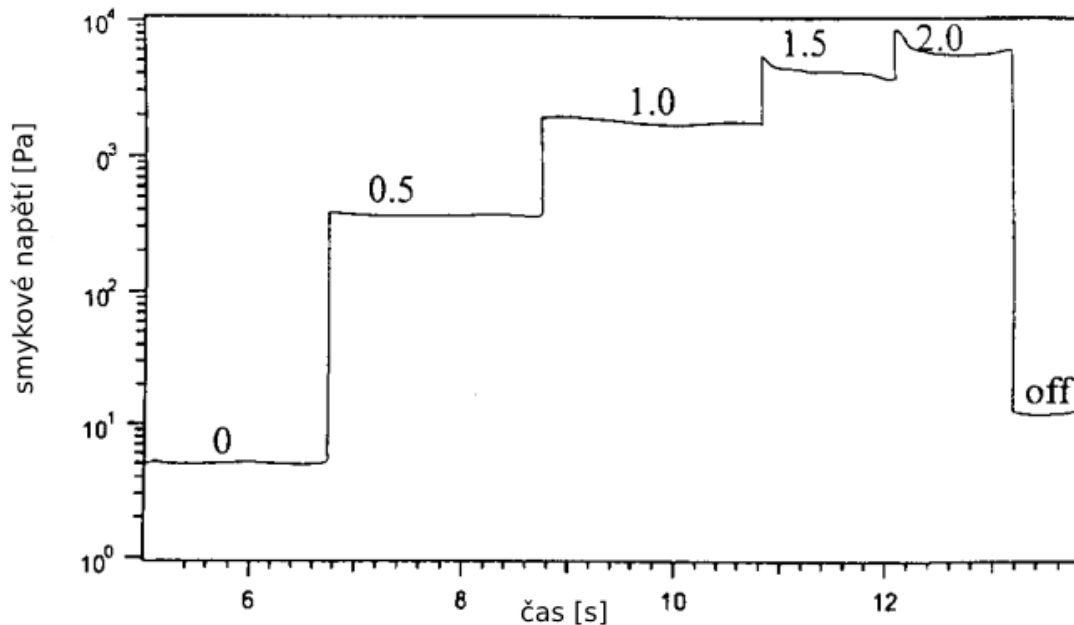


Obrázek 1 Uspořádání částic podle dielektrického modelu [5]

Pokud dojde k odstranění elektrického pole působícího na částice, smykové napětí okamžitě klesne na hodnotu o něco málo vyšší, než byla hodnota původní. Tedy na hodnotu před působením elektrického pole.

I když je aplikované elektrické pole odstraněno, část fibrilované struktury jistou dobu zůstává, což má za následek relativně vyšší smykové napětí v důsledku uspořádané struktury částic ve srovnání s náhodně rozloženou strukturou částic před aplikací elektrického pole.

Příklad pozitivního ER efektu může být suspenze zeolit/silikonový olej. V tomto případě smykové napětí suspenze vykazuje skokový nárůst při postupném zvyšování elektrického pole z 0 kV mm^{-1} na $2,0 \text{ kV mm}^{-1}$ v kroku $0,5 \text{ kV mm}^{-1}$. [7]



Obrázek 2 Pozitivní ER efekt suspenze zeolit/silikonový olej [7]

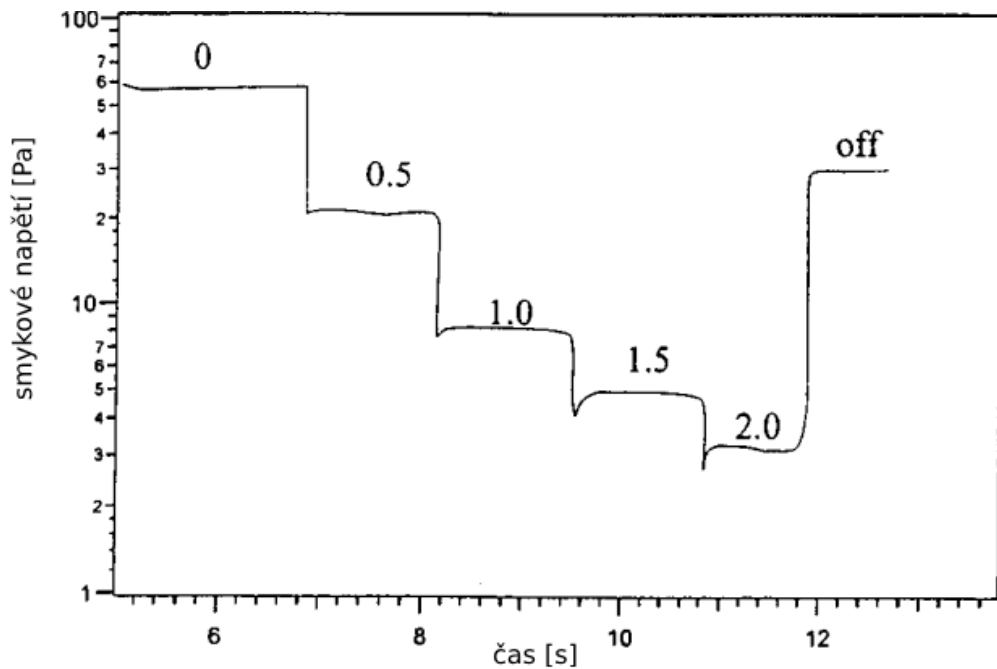
Pro praktickou aplikaci ER kapalin musí kapalina splňovat:

- proudová hustota menší než $10 \mu\text{A cm}^{-2}$,
- mez kluzu rovna nebo větší 3 kPa pro elektrické pole 4 kV mm^{-1} ,
- rozsah provozních teplot $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ až $+125 \text{ }^\circ\text{C}$,
- pevnost dielektrického průrazu větší než 50 kV mm^{-2} ,
- doba odezvy kapaliny 10^{-3} s a menší,
- chemická a fyzikální stabilita ER kapaliny. [6]

2.2 Negativní elektoreologický efekt

Negativní elektoreologický efekt je opakem efektu pozitivního. Při tomto ději zdánlivá viskozita klesá s rostoucím vnějším elektrickým polem. Příkladem negativního ER efektu je suspenze oxid křemičitý/silikonový olej. Pokud se aplikované elektrické pole zvyšuje z 0 kV mm^{-1} na $2,0 \text{ kV mm}^{-1}$ v kroku $0,5 \text{ kV mm}^{-1}$, hodnota smykového napětí se pohybuje směrem dolů. Po odstranění působícího elektrického pole se smykové napětí vrací

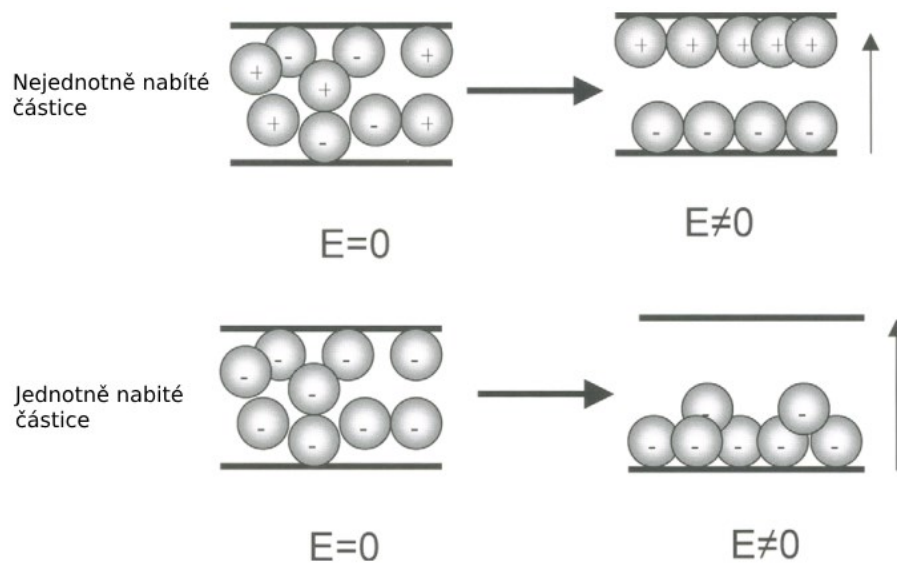
na původní hodnotu. Předpokládá se, že fungování negativního ER efektu způsobují dva mechanismy: a) elektroforéza, b) Quinckeho rotace. [8] [9]



Obrázek 3 Negativní ER efekt suspenze oxid křemičitý/silikonový olej [7]

2.2.1 Elektroforéza

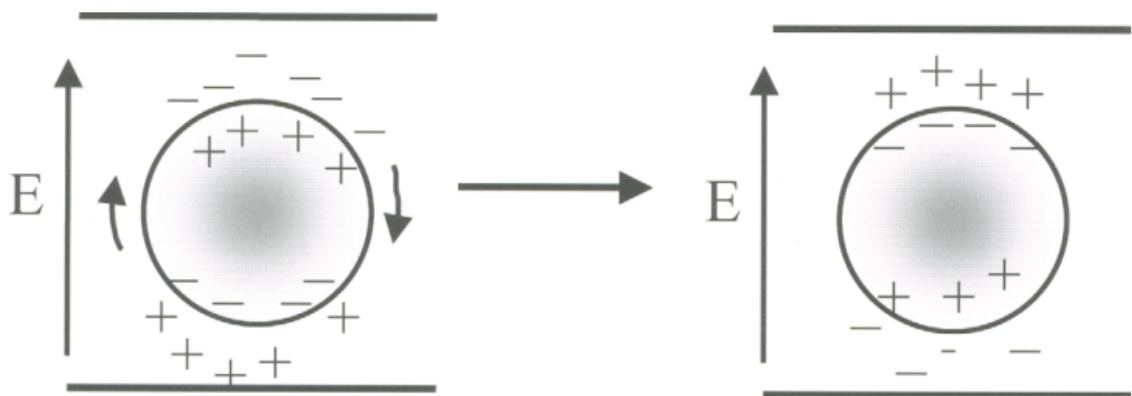
Částice jsou buď nabitě nejednotně, tedy některé částice jsou nabitě kladně a některé záporně. Vlivem elektrického pole částice putují směrem k opačně nabitým elektrodám, díky čemuž dochází k oddělení fází v suspenzi. U jednotně nabitých částic se nachází pouze částice s jedním typem náboje, které putují k opačně nabitě elektrodě.



Obrázek 4 Fáze separace pod vlivem elektrického pole díky elektroforéze [8]

2.2.2 Quinckeho rotace

Ke snížení viskozity dochází také v důsledku Quinckeho rotace. Jedná se o spontánní rotaci částic v kapalině pod vlivem dostatečně vysokého elektrického pole. Při pohybu částic se volné záporné a kladné náboje kapaliny dostávají do kontaktu s touto částicí. Volné náboje se hromadí na povrchu částice jako na obrázku 5. Náboje na horní straně povrchu částice mají stejné znaménko jako horní elektroda a náboje na spodní straně částice mají stejné znaménko jako spodní elektroda. Tato rovnováha je nestabilní a částice se začne otáčet, aby změnila orientaci indukovaného dipólu. Odpuzivá síla mezi náboji kolem povrchu částice a elektrod vytváří na částici rotační sílu, která způsobuje, že se částice otáčí. Po rotaci částice mezičásticová síla slábne, protože vnější povrchové náboje na částici vytvářejí místní elektrické pole právě opačné k vnějšímu elektrickému poli, což vede k negativnímu ER efektu. [8] [10]

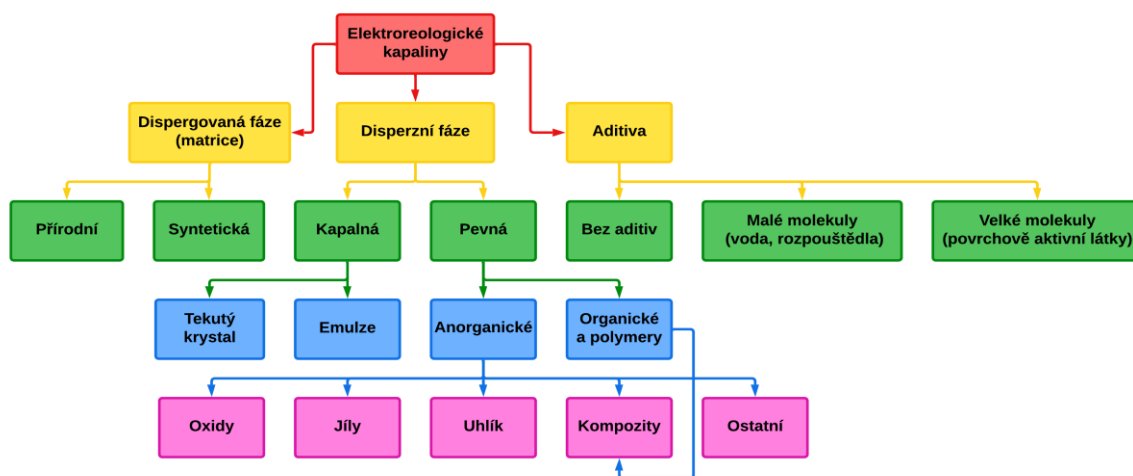


Obrázek 5 Quinckeho rotace [8]

3 SLOŽENÍ ELEKTROREOLOGICKÝCH KAPALIN

3.1 Dispergovaná fáze

Dispergovaná fáze se skládá z kapalných nebo pevných plniv tvořených částicemi o velikosti v rozmezí 0,1–10 μm . Tato plniva musí mít vysokou dielektrickou konstantu, vhodnou vodivost (obecně mezi 10^{-6} a 10^{-9} S m^{-1}), vhodnou hustotu a relativně stabilní fyzikálně-chemické vlastnosti. Jako plniva pro ER kapaliny se používají snadno polarizovatelné mikro- a nanočástice různé chemické povahy. Mezi běžné dispergované materiály patří dielektrické anorganické látky, vodivé organické látky a polymery, biopolymery a tekuté krystaly. Elektroreologický efekt lze také pozorovat v systémech s kapalnou dispergovanou fází, konkrétně v některých emulzích, jako je například směs ricinového oleje a silikonového polymeru nebo roztok poly-n-hexyl isokyanátu v para-xylenu. Výhodou kapalných plniv je odstranění problému sedimentace částic, ale kvůli vysokým nákladům a špatnému výkonu se tento typ plniv běžně nepoužívá. [11] [12]



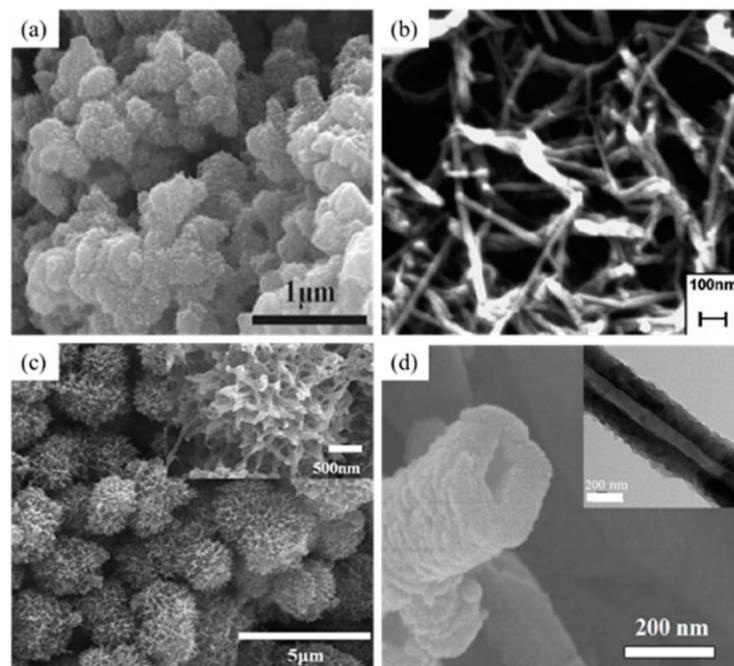
Obrázek 6 Rozdělení ER kapalin [12]

3.1.1 Anorganické materiály

Mezi běžně zkoumaná anorganická plniva patří materiály na bázi oxidů křemíku, hliníku, titanu, manganu, sloučeniny železa, antimonu, bizmutu, cínu, uhlíkaté materiály a jíly. Materiály na bázi kovů mají dobré ER účinky, ale jejich proudová hustota je relativně vysoká v důsledku pohybu kovových kationtů. Většina těchto materiálů má vysokou tvrdost, což může vést k velkému poškození zařízení účinkem abraze. Vysoká hustota navíc způsobuje značný problém ve smyslu sedimentace částic. Dalším výrazným nedostatkem zmíněných oxidů je jejich vlastnost vázat na sebe vodu. [13]

3.1.2 Organické a polymerní materiály

Vzhledem k celé řadě nedostatků anorganických plniv se stále více klade důraz na vývoj organických a polymerních materiálů. Tyto materiály jsou měkké a neabrazivní pro ER zařízení. Hustota polymeru je často velmi podobná hustotě nosné kapaliny, díky tomu lze snížit sedimentaci částic a tím zvýšit stabilitu suspenze. Další výhodou je možnost snadno upravit dielektrické vlastnosti částic (vodivost, dielektrická konstanta) řízenou chemickou syntézou. Nejčastěji dnes využívanými polymerními plnivy jsou polyanilín (PANI), polypyrol (PPy), poly-fenylendiamin, poly-p-fenylen, a jejich deriváty. Společnými vlastnostmi těchto polymerů jsou elektronová vodivost v důsledku přítomnosti konjugovaného π -systému, tepelná stabilita a také snadná syntéza. Nejslibnějšími polymerními plnivy se zdají být PANI a PPy. Pro svou snadnou syntézu, dobrou stabilitu vůči životnímu prostředí, nízkým nákladům na materiál a snadnou kontrolu vodivosti jsou využívány v mnoha studiích. Široká možnost přípravy částic PANI umožňuje dosáhnout různé morfologie částic (nanočástice, nanovlákná, nanotrubičky). [14] [15]

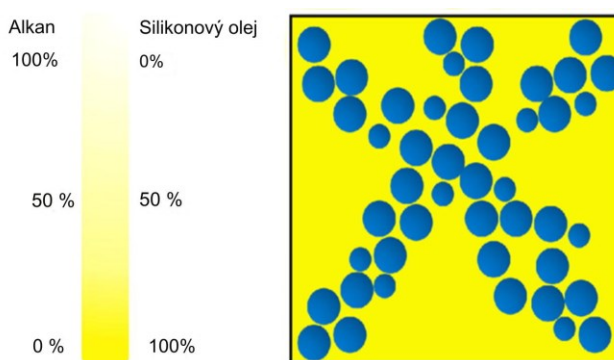


Obrázek 7 SEM snímky syntetizovaného polyanilínu a) koule, b) vlákna, c) ježci, d) nanotrubičky [15]

V posledních letech je patrný všeobecný trend směrem k zaměření se na ekologii. Díky tomuto trendu se začínají objevovat speciální biokompatibilní, biodegradovatelné a obnovitelné přírodní polymery patřící do třídy polysacharidů. Do této skupiny lze zařadit chitin, chitosan, celulózu a škrob. Jako nejperspektivnější se zdá být celulóza a její kompozity (hydroxypropylcelulóza a fosfát celulózy). [16]

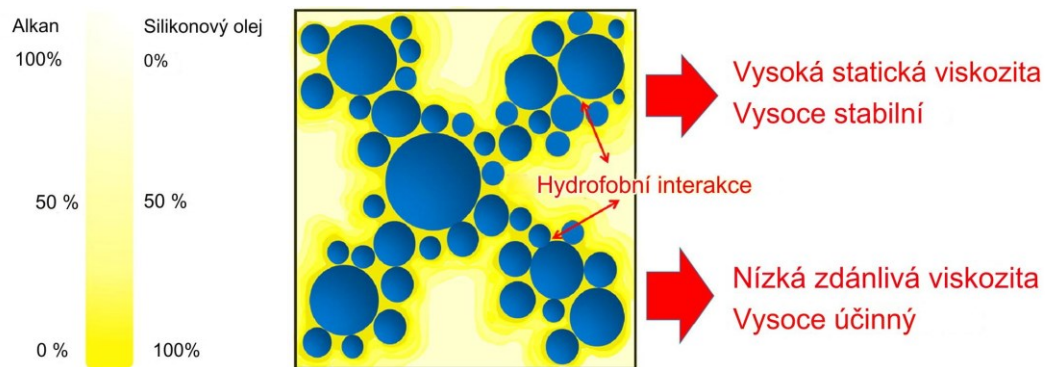
3.2 Kontinuální fáze

Kontinuální fáze, někdy označovaná jako disperzní, je obvykle tvořena nepolárními nebo nízko polárními dielektrickými kapalinami. Do této kategorie patří oleje (minerální, silikonové, potravinářské), uhlovodíky (petrolejové, parafíny, aj.) a estery. Ideální kontinuální fáze by měla mít nízkou těkavost, nízkou viskozitu a vysokou chemickou stabilitu. Existují dva základní typy nosných kapalin: jednosložková kapalina (SLP z anglického single-liquid-phase) a dvousložková kapalina (BLP z anglického binary-liquid-phase). [5]



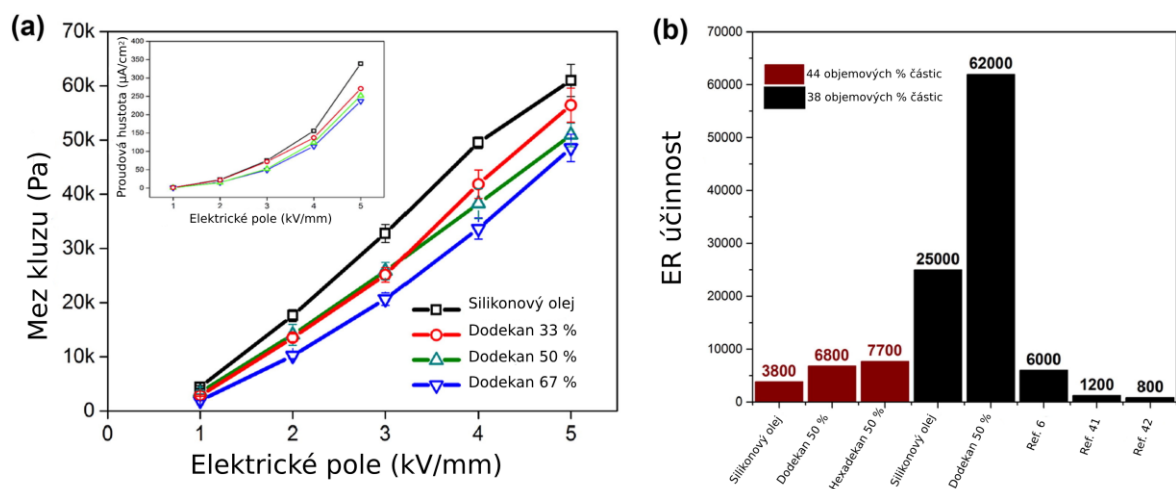
Obrázek 8 Schématický diagram struktury částic v SLP s distribucí silikonového oleje a alkanu ve spojité fázi [17]

Nejrozšířenějším SLP jsou silikonové oleje jako je například dimethylsilikonový olej. Tyto oleje mají široký rozsah provozních teplot, dobrou chemickou odolnost, nízkou dielektrickou permitivitu a mají široké rozmezí možných viskozit. Kvůli vazbě Si-O a nepřítomnosti vodíkových vazeb mají vysokou tepelnou stabilitu. Stálým problémem ovšem zůstává sedimentace dispergované fáze v ER kapalině důsledkem rozdílných hodnot hustoty částic a hustoty kontinuální fáze. Kontinuálním prodlužováním délek řetězců nebo změnou ukončujících funkčních skupin silikonových olejů lze získat široký rozsah dostupných viskozit. Pokud je zvolen olej s vysokou hodnotou viskozity, je tím do jisté míry omezeno usazování částic v nosném médiu, ale zároveň se tím snižuje účinnost ER systému kvůli vysoké viskozitě v nulovém elektrickém poli. Nízko viskózní oleje mají dobrou účinnost a jejich nízká viskozita umožňuje snadný pohyb tekutiny v zařízení a rychlou regeneraci suspenze po odstranění elektrického pole. Dochází v nich ale k usazování částic, to způsobuje špatnou redispergovatelnost, což ovlivňuje výkon ER kapalin. Na základě těchto důvodů je zapotřebí při výběru nosné kapaliny zvolit kompromis. Tento problém se vědci pokouší vyřešit pomocí BLP. Příkladem může být směs alkanu (parafínu) a silikonového oleje. [18] [19]



Obrázek 9 Schématický diagram struktury částic v BLP s distribucí silikonového oleje a alkanu ve spojité fázi [17]

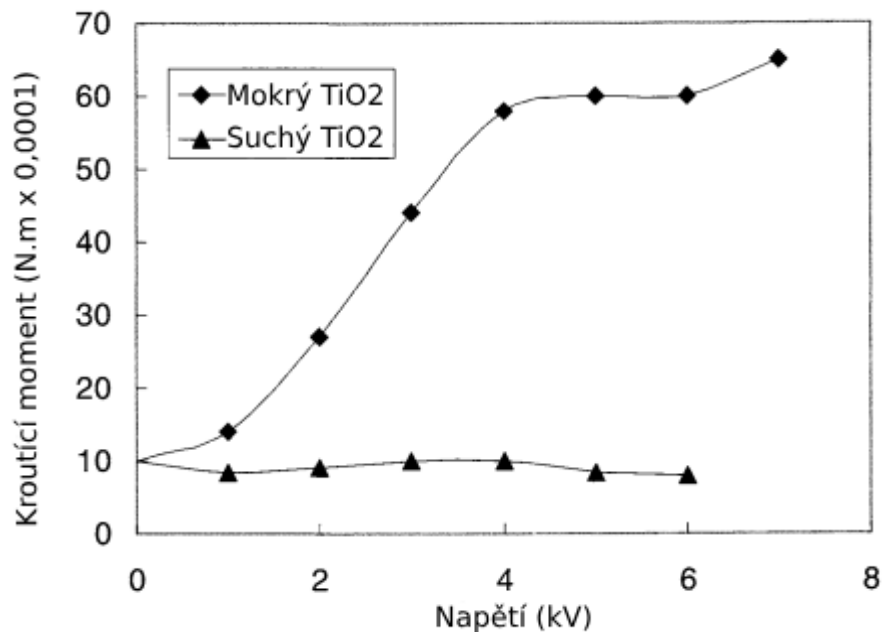
Byly syntetizovány nanočástice baryum titanyl oxalátu potaženého močovinou (BTRU) a následně byly částice smíchány s dodekanem a silikonovým olejem. Bylo využito efektu povrchové smáčivosti mezi polární molekulou (močovinou a vodou) a mísitelným sekundárním kapalným alkanem k řízení reologických vlastností a výkonu ER kapaliny. Suspenze BLP mají staticky pevnější síťovou strukturu rozprostírající se mezi částicemi a vyšší účinnost plnění díky částicím s širší distribucí velikosti než suspenze SLP. Při vysoké smykové rychlosti je struktura sítě částic rychle zničena. Malé částice a molekuly alkanů, které slouží jako maziva, vedou k ještě nižší zdánlivé viskozitě BLP. Přidání alkanů v kontinuální fázi zlepšilo stabilitu a homogenitu ER kapalin snížením rychlosti sedimentace. Přestože mez kluzu pod vlivem elektrického pole byla mírně snížena, účinnost ER kapaliny byla mnohem vyšší. I tak je hodnota meze kluzu 48,5 kPa daleko nad prahem průmyslové aplikace. [17]



Obrázek 10 (a) Mez kluzu a proudová hustota s frakcemi dodekanu 33 obj.%, 50 obj.% a 67 obj.% při různých aplikovaných intenzitách elektrického pole, (b) Elektroeologická účinnost SLP v porovnání s 50 obj.% dodekanu, 50 obj.% hexadekanu a dalšími dříve uváděnými ER materiály [17]

3.3 Aditiva

Aditiva jsou polární materiály, které se mohou adsorbovat na povrchu dispergovaných částic. Množství aditiva je velmi důležité. Méně než 0,01 hm.% by neposkytlo žádné zlepšení a více než 5 hm.% by poskytlo velký elektrický proud. Povrchově aktivní látky mají v ER tekutině dvě role: zlepšují sedimentační vlastnosti částic a zvyšují účinek ER kapalin. Mezi polární aditiva patří alkoholy, aminy, kyseliny a zásady. Nejběžnějším aditivem je voda. Ta se v ER systémech vyskytuje záměrně anebo jako součást některé ze složek ER kapaliny. Přítomnost vody vede ke zvýšení proudové hustoty a k omezení elektrického pole v důsledku elektrického průrazu. Nevýhodou vody v ER kapalinách je možná koroze zařízení. Pokud je ovšem voda odstraněna může dojít k přerušení ER efektu. Příkladem může být suspenze částic TiO_2 v parafinovém oleji, kdy částice TiO_2 byly vysušeny, poté se suspenze chovala jako newtonská látka. [11] [20]



Obrázek 11 Krouťicí moment vysušené a mokré suspenze TiO_2 v elektrickém poli [11]

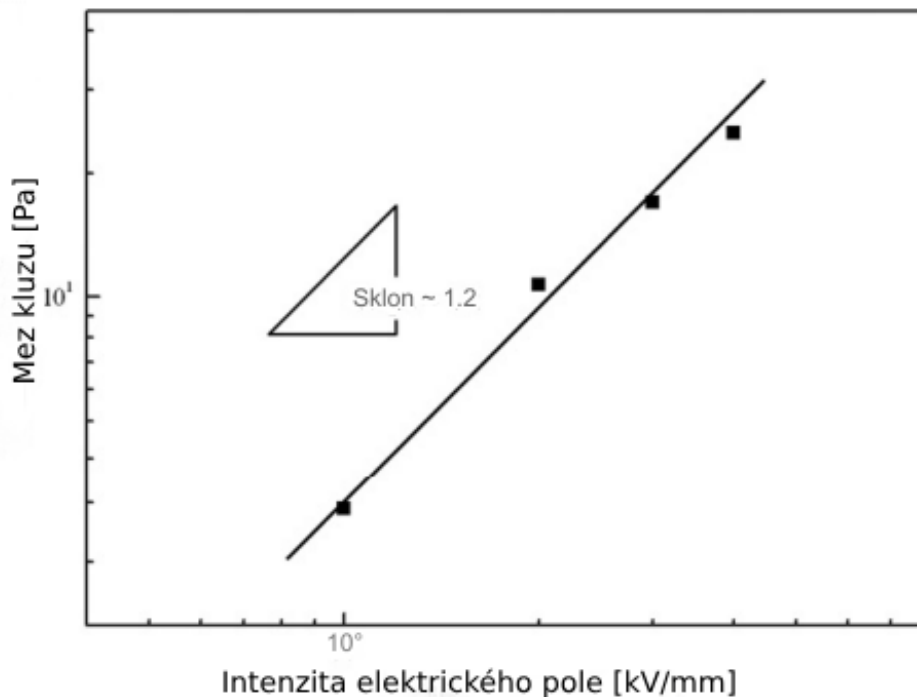
4 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ ELEKTROREOLOGICKÝ EFEKT

4.1 Intenzita elektrického pole

Zásadní faktor ovlivňující ER kapaliny je elektrické pole o určité intenzitě. Elektoreologická kapalina se při nulovém poli chová jako newtonská kapalina, a při překročení kritické hodnoty intenzity E_c začíná mít chování binghamovo pseudoplastické, čímž vykazuje ER odezvu. Závislost τ_y na intenzitě elektrického pole lze vyjádřit pomocí mocninového zákona:

$$\tau_y = q \cdot E^\alpha \quad (1)$$

kde τ_y znázorňuje mez kluzu, q je konstanta určující tuhost celého systému, E je intenzita elektrického pole, α je sklon lineární křivky odpovídající datům. Hodnota α se však pro různé materiály ER liší s empirickým rozdělením v rozmezí 1,0 – 2,0. [21] [22]

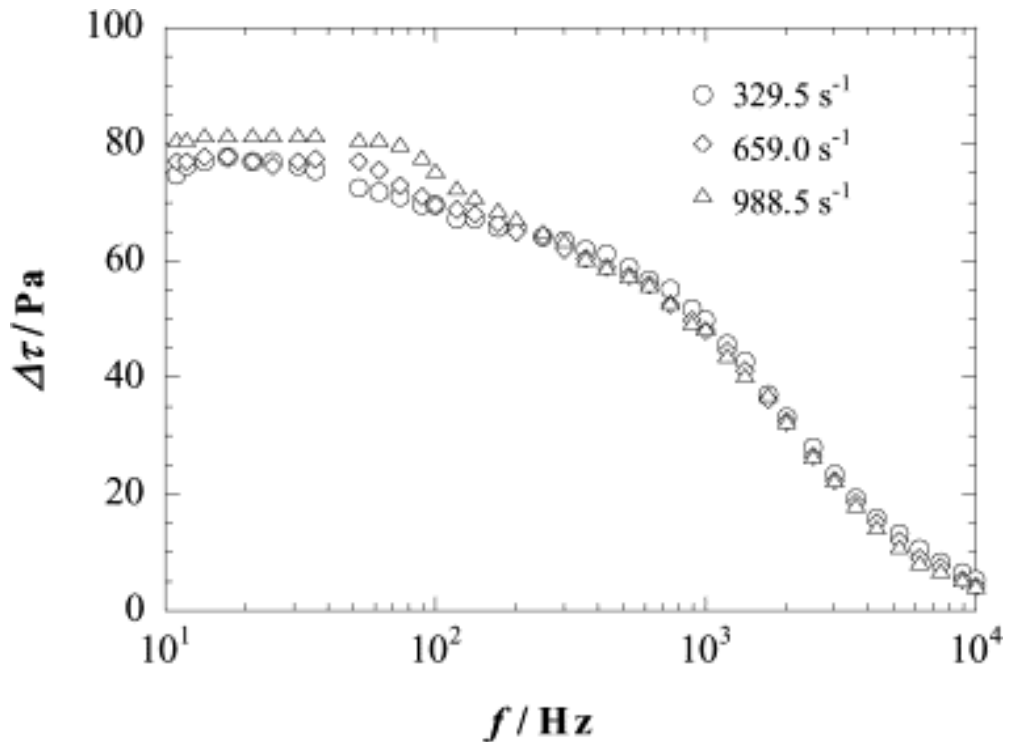


Obrázek 12 Mez kluzu jako funkce intenzity elektrického pole pro ER tekutinu nanočástic PS/laponitu. [22]

4.2 Frekvence elektrického pole

Běžně se pro generování ER efektu využívá stejnosměrné elektrické pole. V případě zkoumání mechanismu efektu nebo pro stanovení odezvy je ale vhodnější pole střídavé. V případě střídavého pole můžeme tedy uvažovat o ovlivnění efektu pomocí jeho frekvence.

Doba odezvy ER kapalin se pohybuje v řádech milisekund. Proto viskozita a mez kluzu bude klesat se zvyšující se frekvencí elektrického pole, protože částice nejsou schopny reagovat na rychlost oscilace elektrického pole. [8] [23]



Obrázek 13 Závislost indukovaného smykového napětí na frekvenci (1 kV mm^{-1}). [23]

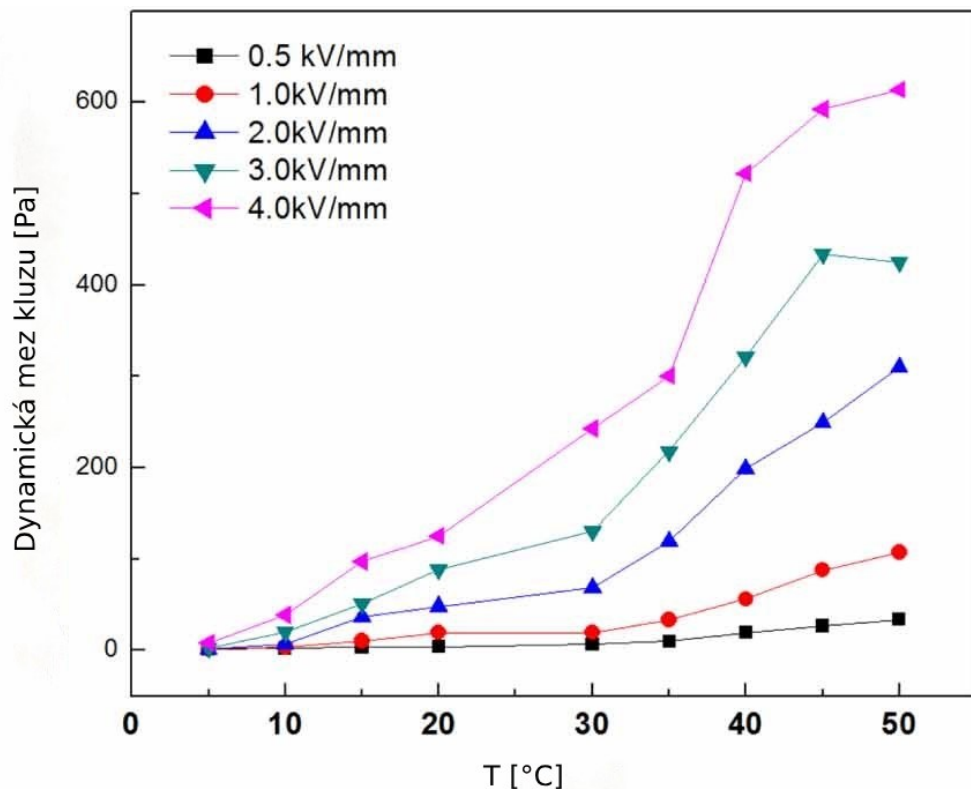
4.3 Teplota

Teplota ovlivňuje několik faktorů najednou. Prvním z faktorů je polarizace částic. Se zvyšující se teplotou se zvyšuje dielektrická konstanta nebo vodivost a zvyšuje se polarizace, díky čemuž se zvyšuje ER účinnost. Druhým faktorem je pohyb částic (tzv. Brownův pohyb). Se zvyšující se teplotou se zintenzivňuje termodynamický pohyb suspenze, tím se snižuje stabilita a klesá ER výkon. Záleží také na materiálové stránce ER kapaliny. V případě vodou aktivované ER suspenze způsobuje zvýšení teploty vypařování adsorbované vody a následně se ER účinek snižuje s rostoucí teplotou suspenze. Dalším příkladem vlivu tepla na použitý materiál může být silikonový olej, protože zvýšená teplota snižuje jeho viskozitu. Vysoká viskozita a vyšší koncentrace ER kapaliny způsobují velkou třecí sílu, která znesnadňuje otáčení rozptýlených částic ve směru aplikovaného elektrického pole a vytváření fibrilárních řetězců. Snížení viskozity média za pomoci zvýšení teploty proto umožňuje relativně snadnou tvorbu řetězce a vede tak ke zlepšení pevnosti ER kapaliny. Je nutné opět poznamenat, že se snižující se viskozitou dochází k zrychlení sedimentace částic, a tím se ER účinnost snižuje. Pro praktickou aplikaci ER tekutin je potřeba trvalá ER aktivita

v rozmezí teplot. Finální ER účinnost tedy závisí na rovnováze mezi těmito faktory. K vyjádření vlivu teploty na výkon ER kapalin lze použít vztah:

$$e = \frac{(\tau_E - \tau_0)}{\tau_0} \quad (2)$$

kde e je účinnost ER suspenze, τ_E je smykové napětí za přítomnosti elektrického pole, τ_0 je smykové napětí za nepřítomnosti elektrického pole. [24] [25]



Obrázek 14 Dynamické meze kluzu ER kapaliny jako funkce teploty měřené při různých intenzitách elektrického pole [26]

4.4 Koncentrace částic

Velmi důležitým faktorem ovlivňujícím ER kapalinu je koncentrace dispergovaných částic. Vztah meze kluzu na objemovém podílu částic udává rovnice:

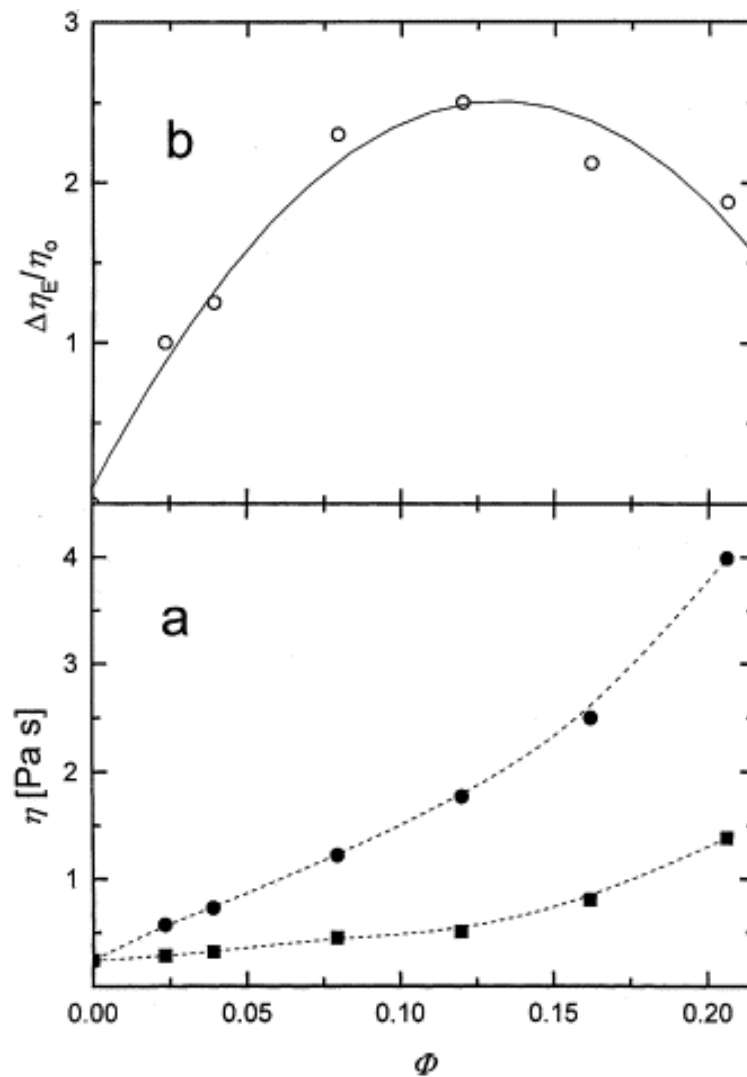
$$\tau_y = Ae^{C\varphi} \quad (3)$$

kde τ_y je mez kluzu, A a C jsou konstanty závislé na elektrostatických vlastnostech částic, φ je objemový podíl částic. S rostoucí koncentrací dispergované fáze se zmenšuje vzdálenost mezi částicemi a částice snáze vytváří fibrilární (řetězcovou strukturu). Díky tomu roste viskozita v elektrickém poli a vzrůstá ER účinnost. V určitém bodě dochází k přesycení,

tvorba řetězců se sníží a viskozita v přítomnosti elektrického pole již neroste. Zvyšováním koncentrace ovšem roste i viskozita v nepřítomnosti elektrického pole. Proto při překročení kritické meze koncentrace dochází ke snižování celkové účinnosti, která je dána vztahem:

$$e_{\tau} = \frac{\eta_E - \eta_0}{\eta_0} \quad (4)$$

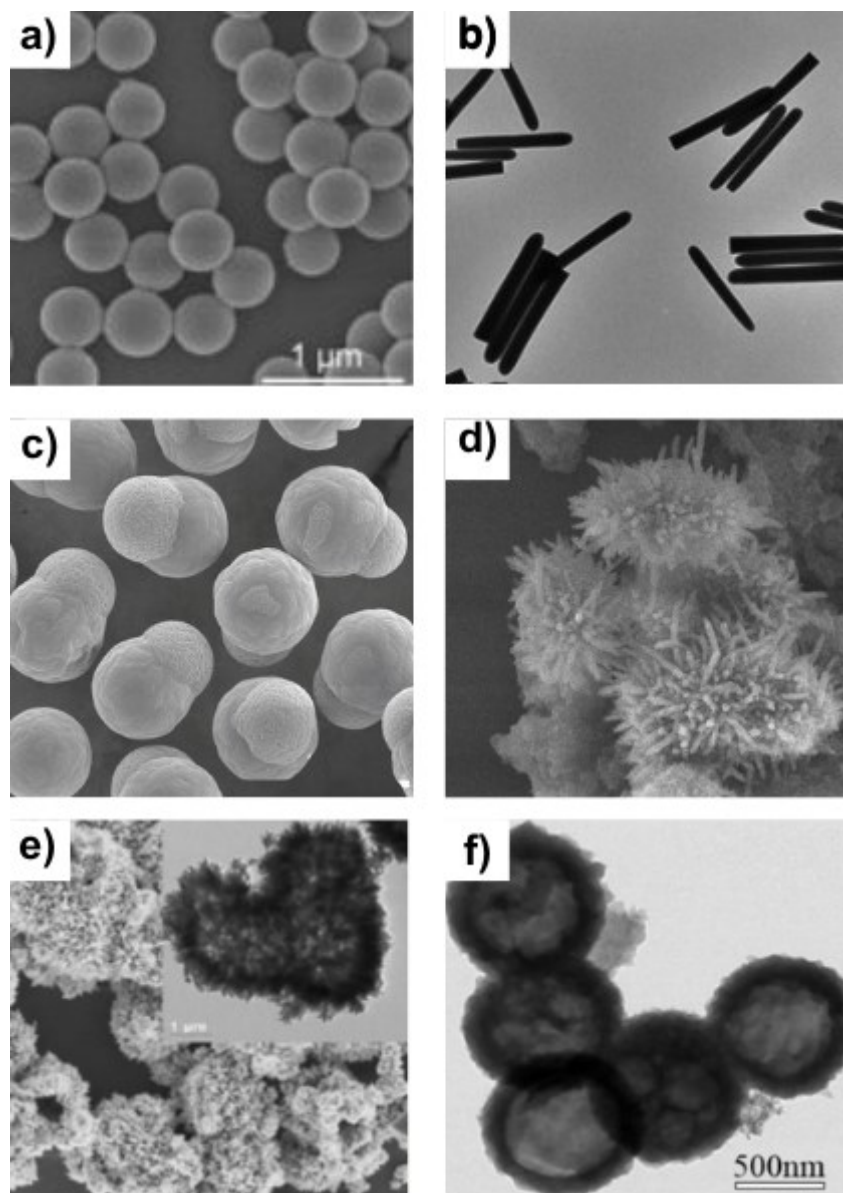
kde e_{τ} je účinnost, η_E je viskozita suspenze v přítomnosti elektrického pole, η_0 je viskozita v nepřítomnosti elektrického pole. Optimální koncentrace obvykle leží v rozmezí 10–40 obj.%. [5] [27] [28]



Obrázek 15 (a) Závislost viskozit za nepřítomnosti elektrického pole η_0 (■) a v přítomnosti elektrického pole η_E (●), (b) účinnost ER v závislosti na objemovém zlomku částic Φ . [28]

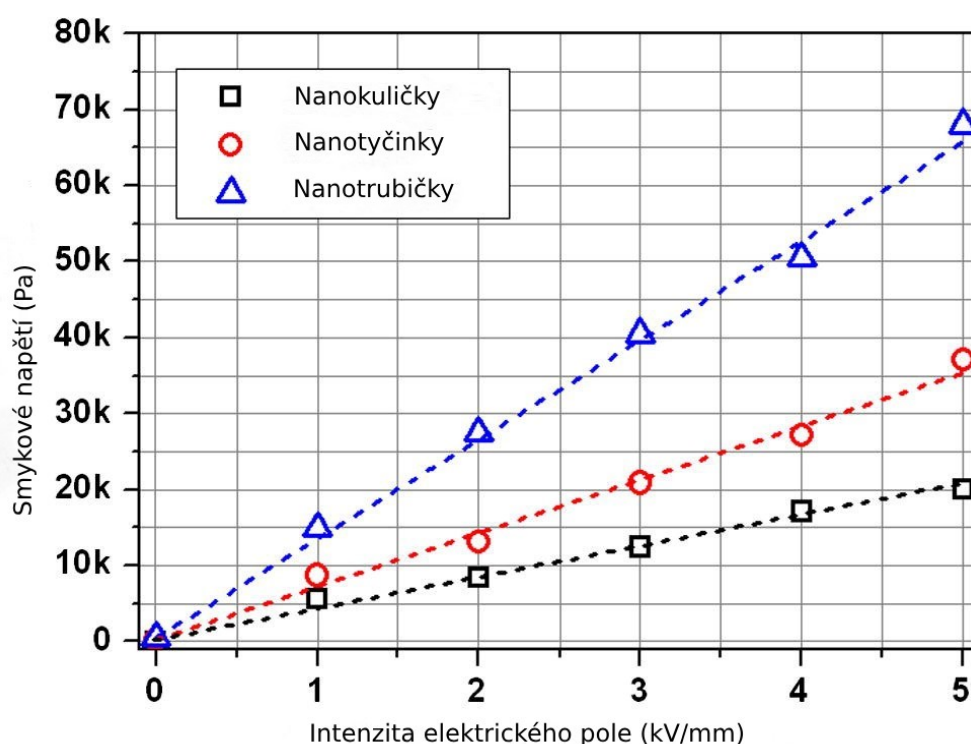
4.5 Vliv tvaru a velikosti částic

Nejdůležitějším a nejvíce zkoumaným faktorem je morfologie částic (tvar, velikost, poměr stran). Tento faktor totiž ovlivňuje celou řadu vlastností ER suspenze, jako je účinnost, mez kluzu nebo sedimentaci. Existuje celá řada studií, jež se tímto tématem zabývá a v níž se objevuje široká škála všemožných tvarů částic dispergované fáze. Kromě běžných částic kulového (sférického) tvaru, také částice ve tvaru válečků, trubiček [29], tyčinek [30] ale i více speciální jako sněhulák [31], mořský ježek [32] a kaktus [33]. Unikátní morfologie zvětšují povrch, což vede ke zlepšení mezifázové polarizace a ER aktivity.



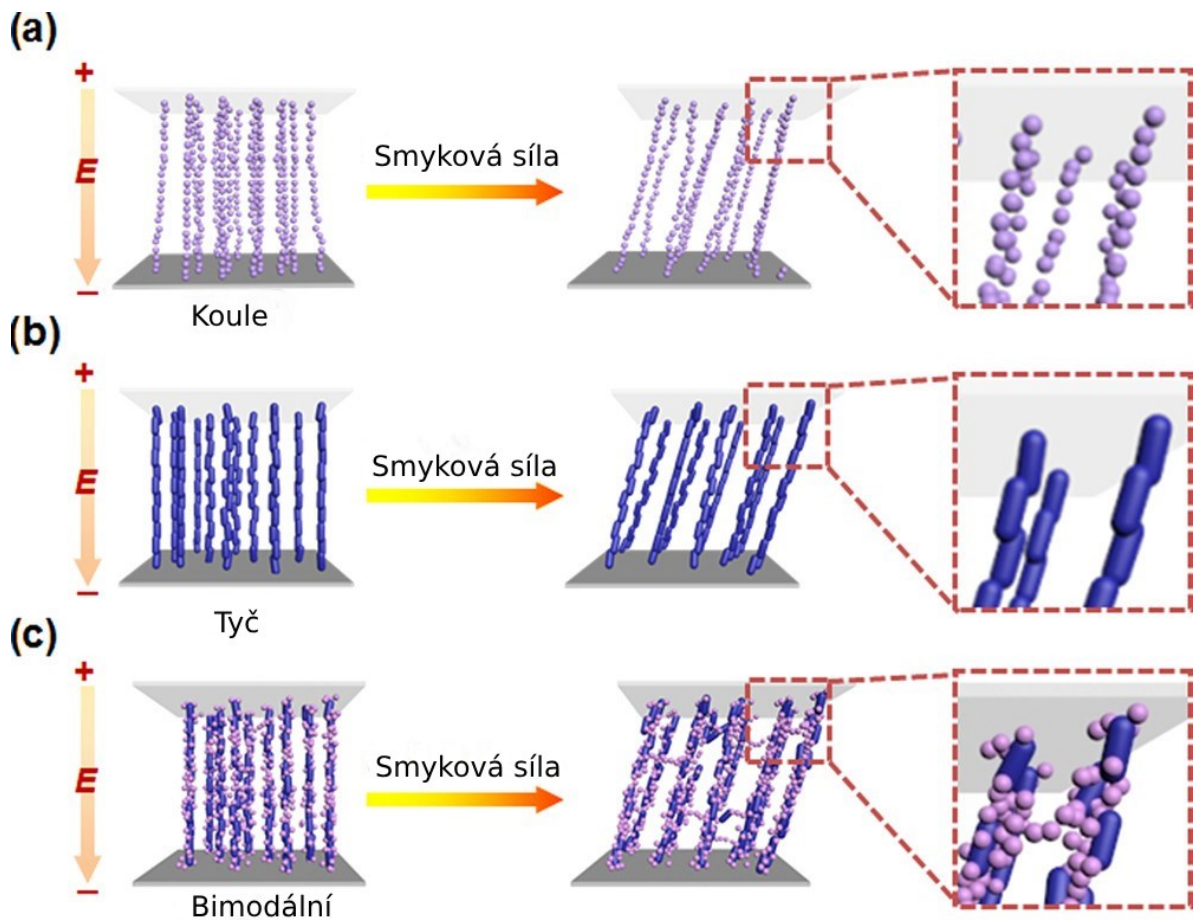
Obrázek 16 TEM a SEM snímky různých morfologií částic a) sférické [34], b) tyčinky [30], c) sněhulák [31], d) kaktus [33], e) mořský ježek [32], f) dutá struktura [35]

Mezi nejčastěji studovanou morfologickou vlastností patří anizotropie. Bylo zjištěno, že účinnost tyčinek, válečků a trubiček roste se zvyšujícím se poměrem L/D . Vzhledem k velkému poměru stran tyčinek bude pod vnějším elektrickým polem generován vyšší dipólový moment než u kulových částic. Tyčovité materiály mohou vytvářet vysoce propojené struktury podobné fibrilám, což má za následek vysokou mechanickou pevnost a zvýšenou odolnost vůči smykovým silám generovaných v ER zařízeních. Podlouhlé částice také vykazují kratší dobu relaxace pro mezifázovou polarizaci. Příkladem může být částice s tyčinkovitou strukturou titanyl oxalátu vápenatého, jež vykazuje dvakrát větší mez kluzu než zrnité částice. [36]



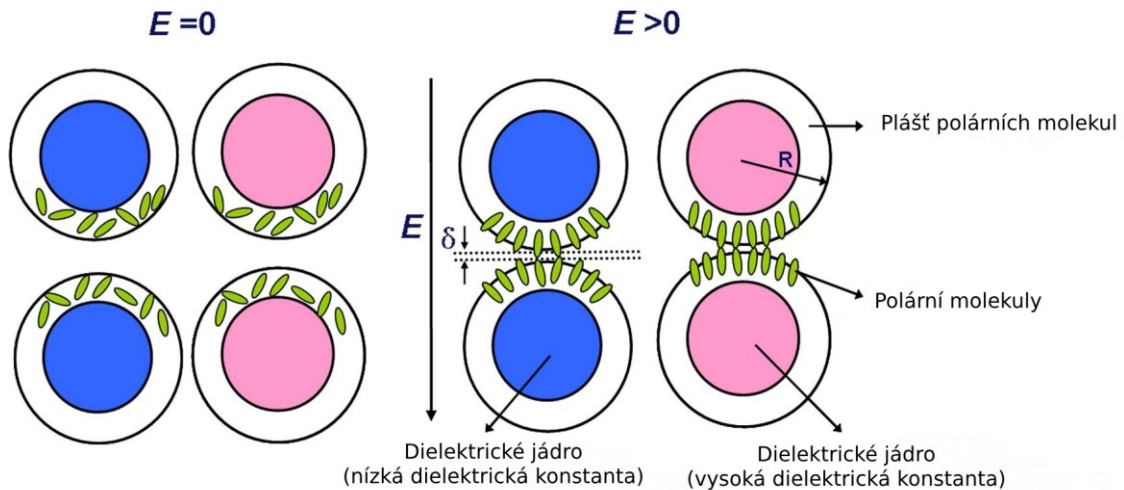
Obrázek 17 Závislost smykového napětí na intenzitě elektrického pole [29]

Další možností, jak zvýšit ER účinnost suspenze, je kombinace různých tvarů. V rozsáhlé studii bylo dokázáno, že bimodální ER kapaliny složené z malých kuliček SiO_2 velikosti 50–100 nm a tyčinek s vysokým poměrem stran L/D vede ke zvýšení účinnosti až o 23 % ve srovnání s ER suspenzí tvořenou jen tyčinkami. Efekt je vyvolán vyztužujícím účinkem malých kuliček na seskupené vláknité struktury tyčinek, což má za následek zvýšenou mechanickou pevnost. Studie také potvrdila, že ER suspenze na bázi SiO_2 tyčinek vykazují až dvacetkrát větší aktivitu ve srovnání s kuličkami SiO_2 . U všech zkoumaných suspenzí tvořených kombinací částic nebyl detekován žádný smíšený geometrický efekt v nepřítomnosti elektrického pole. [37]



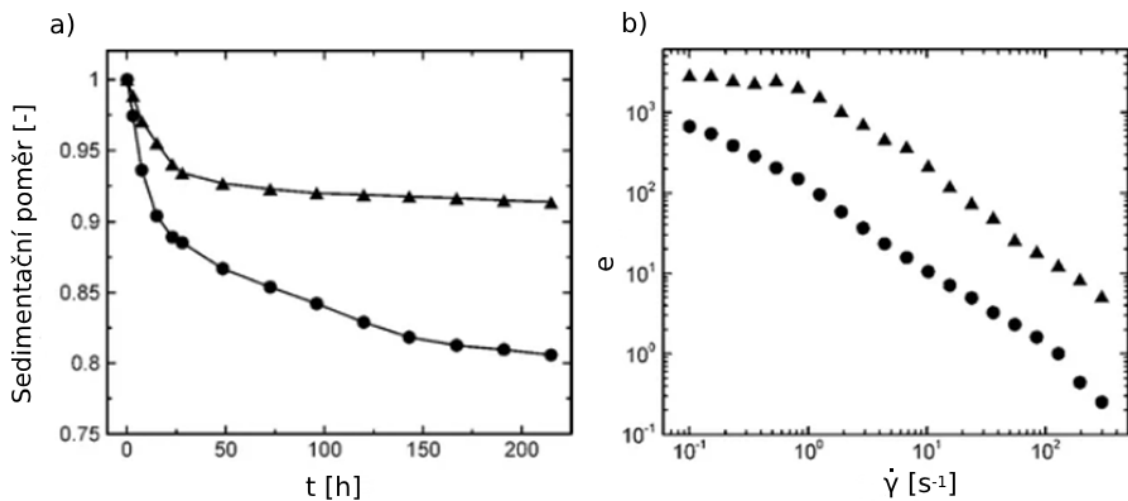
Obrázek 18 Mechanismus tvorby vláknitých struktur z (a) kulatých ER tekutin, (b) tyčinkových ER tekutin a (c) bimodálních ER tekutin se zvýšeným výkonem pod aplikovaným elektrickým polem [37]

Struktura jádro-obal, také označovaná jako kompozitní, patří mezi nejčastěji zmiňované. Protože ani organické ani anorganické materiály nejsou dokonalé, je struktura jádro-obal dobrým kandidátem na zlepšení výsledných vlastností ER kapaliny, neboť tato struktura kombinuje kladné vlastnosti obou materiálů. Obecně mají tyto částice vyšší ER účinnost a lepší vlastnosti proti usazování, než běžné nekompozitní částice. Jako jádro bývají nejčastěji využity anorganické materiály na bázi oxidů, jež vynikají svou vysokou dielektrickou konstantou. Nejběžněji SiO_2 a TiO_2 . Vnější obal tvoří nejčastěji polymerní materiály. Ty předávají systému lepší sedimentační účinky. Často uváděnými zástupci jsou dříve uvedené PANI a PPy. Vnější povlak by měl být materiál s vysokou dielektrickou konstantou, vysokou elektrickou průraznou pevností a přiměřenou úrovní vodivosti. Je třeba poznamenat, že povlak nemůže být příliš silný, protože saturační polarizace jádra neustále klesá se zvyšující se tloušťkou povlaku. [5] [8]



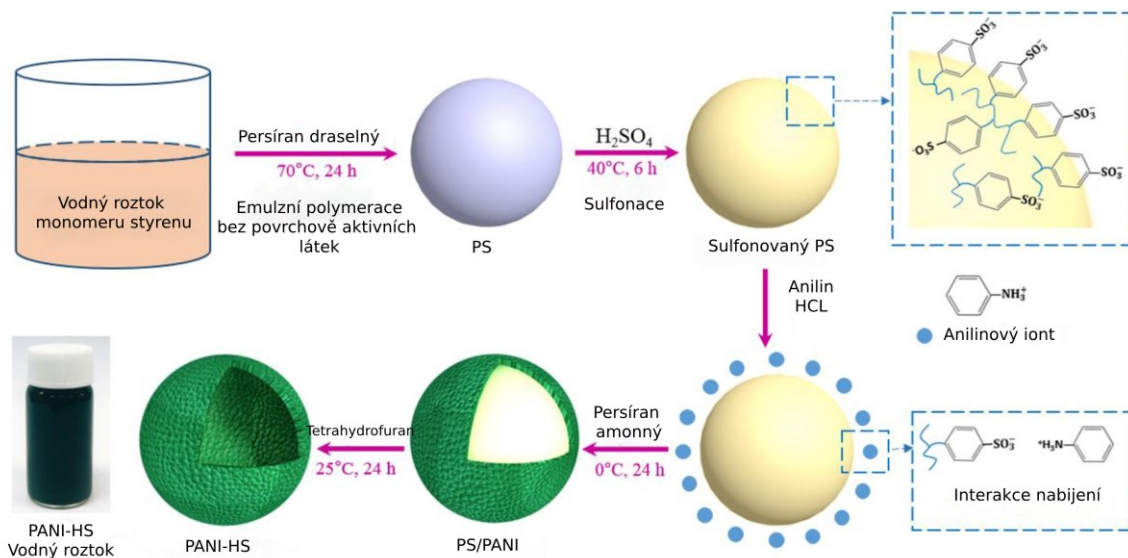
Obrázek 19 Schematické znázornění různých dielektrických jader potažených stejným materiálem polární molekuly.

Příkladem může být kompozitní částice TiO_2/PPy v silikonovém oleji. Měření ukázalo, že ER účinnost potažených částic je výrazně vyšší než u nepotažených částic. Důvodem je vyšší viskozita v oblasti nízké smykové rychlosti při aplikovaném elektrickém poli a nižší viskozita mimo pole. Suspenze také vykazuje vyšší sedimentační stabilitu než nepotažené částice ve stejném časovém období, zásluhou lepší kompatibility částic s olejovým médiem díky povlaku PPy. [38]



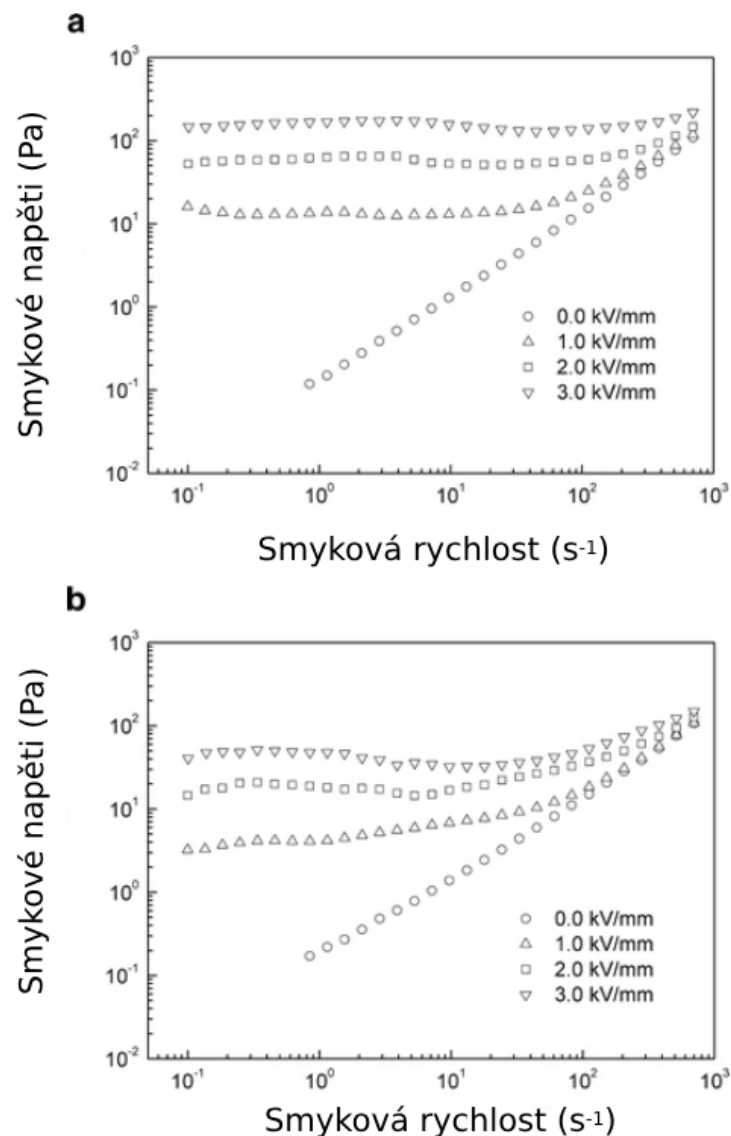
Obrázek 20 a) závislost sedimentačního poměru na čase v silikonovém oleji b) závislost ER efektivity e na smykové rychlosti nepotažených částic TiO_2 (plný kruh) a potažených částic TiO_2/PPy (plný trojúhelník) [38]

Jak již bylo zmíněno, velkou nevýhodou ER kapalin tvořených anorganickými částicemi je sedimentační jev, který vzniká v důsledku relativně velkých rozdílů hustot dispergované a kontinuální fáze. Z tohoto důvodu byla vyvinuta dutá struktura částic. Ta poskytuje nižší hustotu, vysoký specifický povrch, vyšší mez kluzu a lepší stabilitu usazování v porovnání s běžnou strukturou. Proces syntézy dutých částic je však komplikovaný a částice jsou náchylné k aglomeraci. [35]



Obrázek 21 Schématický diagram k výrobě duté struktury PANI-HS [35]

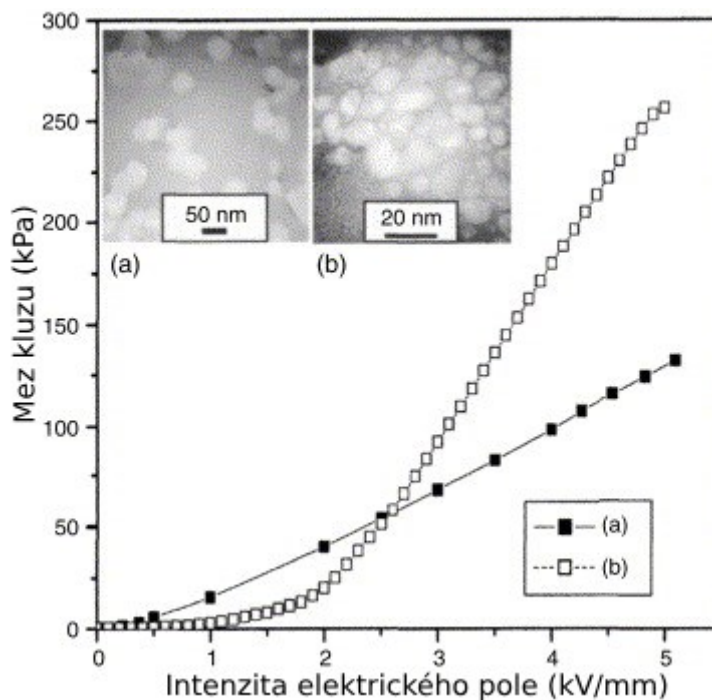
Ve studii bylo dokázáno, že suspenze dutých TiO_2 částic v silikonovém oleji má trojnásobně vyšší mez kluzu než částice plné. Dutý vnitřní prostor částic snižuje nesoulad hustot fází, díky čemuž je ER suspenze obsahující duté částice stabilnější. Po jednom týdnu byl sedimentační poměr (výška fáze bohaté na částice vzhledem k celkové výšce suspenze) dutých částic 87 % ve srovnání s 46 % plných částic. [32]



Obrázek 22 Tokové křivky pro a) duté částice TiO₂, b) plné částice TiO₂ [32]

Nepříliš prozkoumaným faktorem ovlivňující ER efekt je velikost částic dispergované fáze. Doposud nebyl prokázán vztah mezi velikostí částic a účinností ER efektu. V posledních letech se objevily studie, ve kterých se mez kluzu ER kapalin zvyšuje se snižující se velikostí částic. Tyto studie zkoumaly částice v řádech nanometrů. Dispergovaná fáze v nano měřítku má vyšší specifickou plochu, což umožňuje vyšší polarizaci. Také smáčivost menších částic v kontinuální fázi vykazuje lepší efekt. Nevýhodou je usazování disperzních částic v nepřítomnosti elektrického pole. To způsobuje nerovnoměrný rozptyl narušující tvorbu hustých řetězcových struktur v ER tekutinách za přítomnosti elektrického pole, čímž se snižuje ER účinnost. [39] [40] [41]

Objevily se ovšem i studie prokazující opačný jev. Tedy, že se zvyšující se velikostí částic roste ER účinnost ER kapalin, protože mez kluzu je úměrná průměru částic. Také u tohoto jevu se účinnost snižuje v důsledku sedimentace. Větší částice se rychleji usazují. [42] [43] [44]



Obrázek 23 Závislost meze kluzu na intenzitě elektrického pole pro různé velikosti částic [41]

4.6 Povrch elektrod

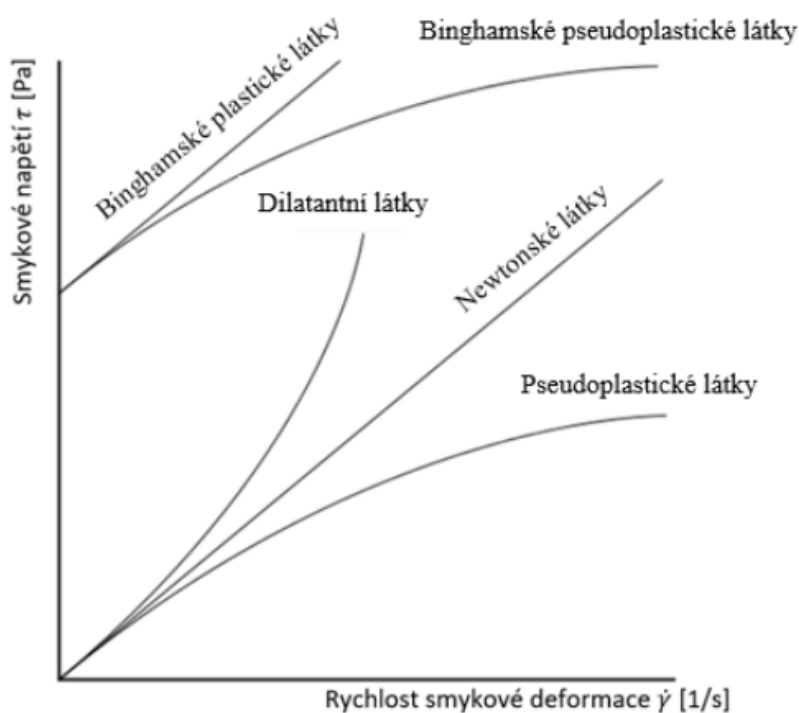
Zajímavým a opomíjeným faktorem je povrch elektrod. Měření reologických vlastností ER kapalin se běžně provádí pomocí reometru s geometrií plochých desek. Avšak bylo pozorováno, že při změně struktury povrchu dochází k ovlivnění ER efektu. Místo plochých desek lze využít elektrody s kovovou síťovou strukturou ve tvaru voštin a různých kruhových konfigurací. V důsledku toho ER odezva pro elektrodu se změněnou strukturou byla přibližně 1,8–2,3 krát větší než u hladké elektrody. [45]

Současně je tento faktor ovlivněn koncentrací dispergované fáze. Bylo pozorováno, že ER efekt suspenze obsahující 5–10 hm.% částic byl při použití vzorovaných elektrod zvýšen, zatímco u hustých suspenzí obsahujících přibližně 30 hm.% částic byl ER efekt oslaben. [46]

5 VLASTNOSTI ELEKTROREOLOGICKÝCH SYSTÉMŮ

5.1 Reologické vlastnosti

Mezi základní reologické vlastnosti patří smykové napětí, smyková viskozita nebo mez kluzu. Tyto vlastnosti se zkoumají jak v přítomnosti, tak v nepřítomnosti elektrického pole. Bylo zavedeno mnoho matematických rovnic pro vysvětlení chování ER kapalin. Mezi nimi jsou běžně dohodnuté a přijímané rovnice Bingham, Herschel-Bulkley a Cho–Choi–Jhon (CCJ). [47]



Obrázek 24 Reogram časově nezávislých neneutonských látek [48]

V nepřítomnosti vnějšího elektrického pole se ER suspenze chová jako newtonská kapalina. Newtonské chování je charakteristické smykovým napětím, jenž je lineárně úměrné smykové rychlosti. Vztah popisuje Newtonův zákon:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (5)$$

kde τ je smykové napětí [Pa], η je smyková viskozita [Pa s], $\dot{\gamma}$ je smyková rychlost [s^{-1}]. V přítomnosti vnějšího elektrického pole se v řádech milisekund mění reologické vlastnosti a systém přechází z newtonského chování do neneutonského. Děj je zcela vratný. Hodnota meze kluzu a viskozity se zvyšuje až o několik řádů v důsledku vytvoření řetězové struktury.

Tento efekt je možné popsat pomocí Binghamského modelu:

$$\tau = \tau_y + \eta_{pl} \cdot \dot{\gamma} \quad (6)$$

kde τ je smykové napětí [Pa], τ_y je mez kluzu [Pa], η_{pl} je plastická viskozita [Pa·s], $\dot{\gamma}$ je smyková rychlost [s^{-1}].

Pro přesnější hodnoty lze využít model Herschel-Bulkley:

$$\tau = \tau_y + \eta_{pl} \cdot \dot{\gamma}^n \quad (7)$$

kde navíc n je parametr charakterizující nenewtonské chování systému. Pokud je index toku $n < 1$, systém vykazuje zřednutí při aplikaci vnějšího elektrického pole, a tedy pseudoplastické chování. Když je index toku $n > 1$, je pozorováno zhuštění tekutiny, a tedy diletantní chování. [49] [50]

V zásadě jsou oba předchozí modely vhodné pro ER kapaliny. Často je však pozorováno snížení smykového napětí při nízkých smykových rychlostech v rámci tokové křivky (obrázek 25). Tento rys souvisí s časově prodlouženou tvorbou struktury částic dispergované fáze pod elektrickým polem a rovnováhou mezi hydrodynamickými a polarizačními elektrostatickými silami. Binghamský model tedy takovou odchylku dostatečně nepopisuje. Proto byl navržen speciální model CCJ:

$$\tau = \frac{\tau_y}{1 + (t_1 \dot{\gamma})^\alpha} + \eta_\infty \left(1 + \frac{1}{(t_2 \dot{\gamma})^\beta} \right) \dot{\gamma} \quad (8)$$

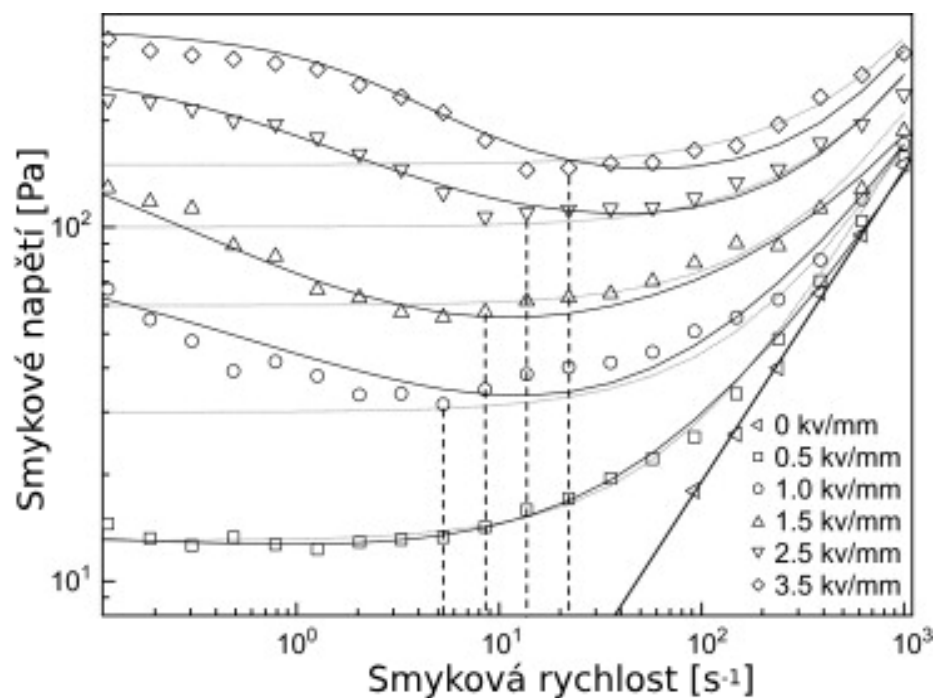
kde t_1 a t_2 jsou časové konstanty, η_∞ je limitní viskozita při nekonečné smykové rychlosti a je interpretována jako viskozita v nepřítomnosti vnějšího elektrického pole, α souvisí s poklesem napětí při nízkých smykových rychlostech, β je konstanta v rozsahu hodnot 0–1 protože $d\tau/d\dot{\gamma} > 0$. První člen v rovnici CCJ implikuje chování smykového napětí v oblasti nízké smykové rychlosti a druhý člen dobře popisuje chování smykového napětí v oblasti vysoké smykové rychlosti. [51] [52]

Alternativou pro CCJ může být model Seo-Seo. Model je dostatečně flexibilní a obsahuje jen čtyři parametry místo šesti:

$$\tau = \tau_y \left(1 - \frac{(1 - \exp(-a\dot{\gamma}))}{(1 + (a\dot{\gamma})^\alpha)} \right) + \eta_\infty \dot{\gamma} \quad (9)$$

kde a je převrácená hodnota smykové rychlosti, α je parametr přizpůsobení. [53]

Ve studii zkoumající chitosan jako materiál pro dispergovanou fázi bylo demonstrováno, že ani jeden z výše uvedených modelů není univerzální. Binghamův model nebyl vhodný pro studovanou kapalinu, protože nebere v úvahu strukturální změny v suspenzích v přítomnosti elektrického pole. Seo-Seo model vykazoval dobrou shodu při nízké intenzitě elektrického pole, ale byly pozorovány významné odchylky při vysoké intenzitě elektrického pole. Model CCJ nejlépe popsal chování vzorků při nízkých smykových rychlostech ve srovnání s Binghamovým modelem a při středních smykových rychlostech ve srovnání s modelem Seo–Seo. Dostatečně však nevyhovoval křivkám tečení studovaných vzorků v oblasti středních smykových rychlostí, zejména při vyšších elektrických polích. [54]



Obrázek 25 Závislost smykového napětí na rychlosti smykové deformace pro ER kapaliny na bázi PANI. Slabě zvýrazněná čára je pro model Bingham, plná tučná čára pro model CCJ a svislá přerušovaná čára pro kritickou rychlost smyku. [24]

5.2 Viskoelastické vlastnosti

Ke studiu komplexních viskoelastických vlastností ER kapalin se používají dynamické testy oscilačním smykem za přítomnosti vnějšího elektrického pole. Obecně jsou viskoelastické modely specifikovány ve frekvenční oblasti definicí komplexního modulu. Reálná část tohoto modulu se nazývá akumulací modul nebo modul pružnosti a popisuje elastickou část viskoelastického chování, které popisuje chování vzorku v kvazi pevné fázi. Imaginární část se označuje jako viskózní nebo ztrátový modul a charakterizuje viskózní část viskoelastického chování, které lze považovat za chování vzorku v kapalném stavu. Tyto

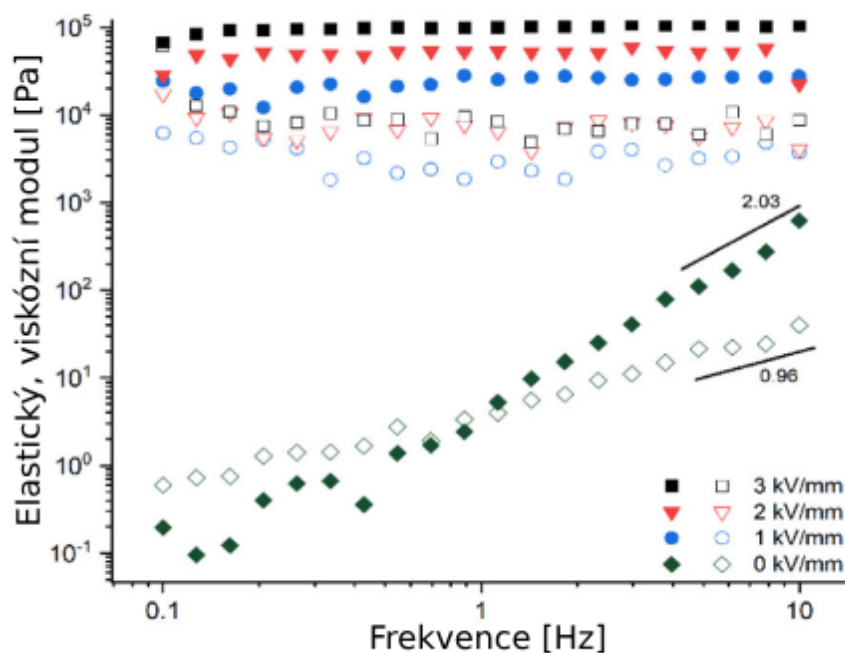
složky zahrnují charakteristiky odezvy (deformace nebo napětí) viskoelastického materiálu na vnější vstup (sílu nebo napětí). Proto:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (10)$$

$$\tau(t) = G' \cdot \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) + G'' \cdot \gamma_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (11)$$

$$G^* = G' + jG'' \quad (12)$$

kde γ je smyková deformace [–], indexem 0 je značena její amplituda, G^* je komplexní modul [Pa], G' je elastický modul, G'' je viskózní modul. Elastický modul G' představuje uloženou deformační energii a viskózní modul G'' charakterizuje ztrátu (disipaci) deformační energie vnitřním třením při proudění. Když je hodnota elastického modulu vyšší než hodnota viskózního modulu, převládá elastické chování a materiál vykazuje charakteristiky pevné látky. Naopak, pokud je hodnota viskózního modulu vyšší než hodnota elastického modulu, materiál se chová spíše jako kapalina. [49] [55]

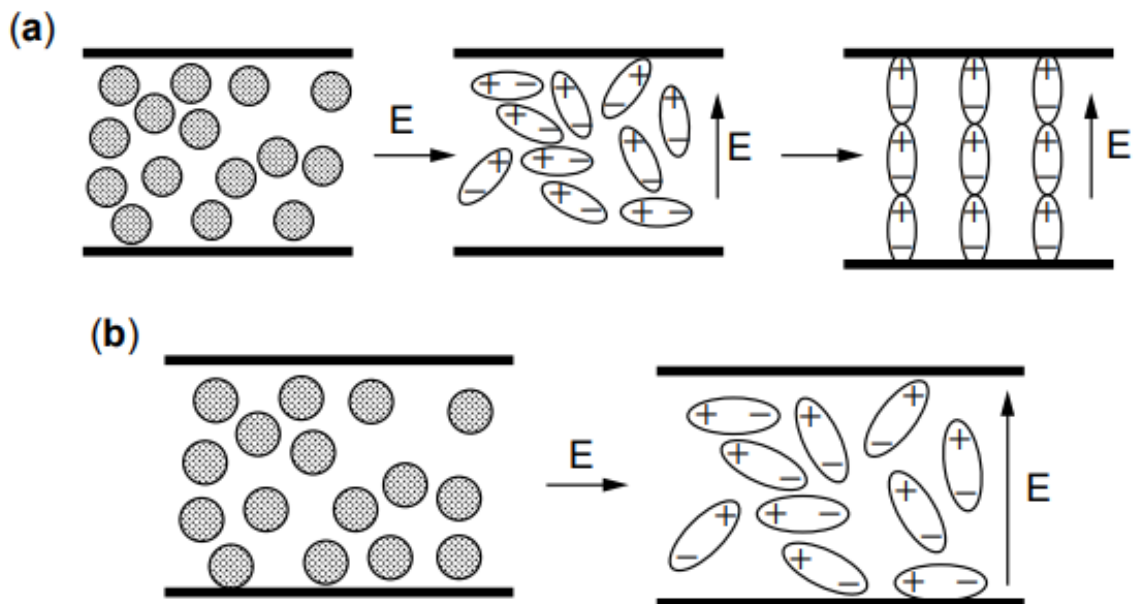


Obrázek 26 Elastický (plný symbol), viskózní (prázdný symbol) modul jako funkce frekvence při různých intenzitách elektrického pole ZF/PANI-B. [56]

V nepřítomnosti elektrického pole se obvykle oba moduly zvyšují úměrně s rostoucí frekvencí a vyšší hodnota viskózního modulu oproti elastickému nasvědčuje tomu, že ER suspenze je v kapalném stavu. V přítomnosti elektrického pole hodnoty obou modulů vzrostou o několik řádů, začne převládat hodnota elastického modulu a ER kapalina přechází do tuhého stavu. [56]

5.3 Dielektrické vlastnosti

Elektroreologický efekt je úzce spojen s dielektrickými vlastnostmi ER kapalin, protože se předpokládá, že mezifázová polarizace suspenze hraje jednu z dominantních rolí v jejich ER výkonu. Částice jsou polarizovány působením vnějšího elektrického pole, čímž vzniká dipólový jev. Částice s dipólovým momentem vytvářejí směrové uspořádání, které mění částice z neuspořádaného stavu do uspořádaného stavu a tím tvoří řetězovou strukturu. Mezi různými typy polarizací se předpokládá, že za ER efekt je zodpovědná hlavně mezifázová Maxwell-Wagnerova polarizace. Čím vyšší je dipól-dipólová interakce, tím vyšší ER efekt je pozorován. [57]



Obrázek 27 Schematické znázornění chování částic před a po aplikaci vnějšího elektrického pole a) částice podléhající ER efektu, b) částice nepodléhající ER efektu.

Důležitým faktorem není jenom samotná polarizace, ale také rychlost, s jakou se částice polarizují. Rychlost polarizace souvisí s dielektrickým relaxačním vrcholem, který je definován relaxačním časem:

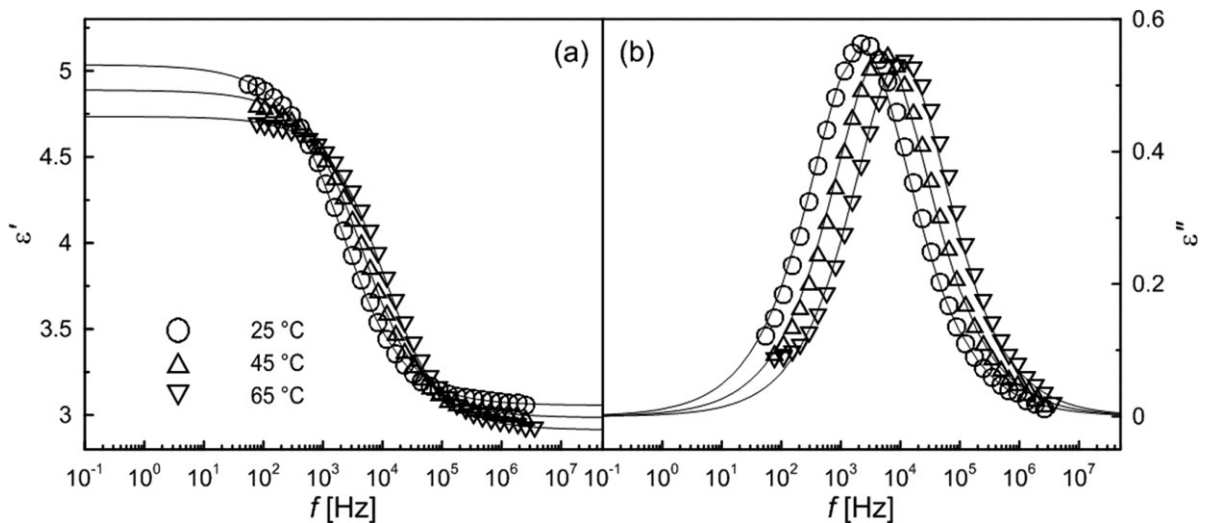
$$t_{rel} = \frac{1}{2\pi f_{max}} \quad (13)$$

kde f_{max} je relaxační frekvence definovaná lokálním maximem dielektrické ztráty. K polarizaci na rozhraní dochází ve frekvenční oblasti $10^2 - 10^5$ Hz. Proto by relaxační doba měla ležet v tomto frekvenčním rozsahu a dielektrická relaxační síla by měla být v této oblasti velká pro vysoký ER efekt. Příliš rychlá nebo příliš pomalá rychlost polarizace způsobuje obtížné udržení stabilní mezi částicové interakce. [58]

K popisu dielektrických vlastností ER kapalin se běžně používá Cole-Cole rovnice.

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon'}{(1 + i\omega t_{rel})^{1-\alpha}} \quad (14)$$

kde ε^* je komplexní dielektrická konstanta, ε' představuje dielektrickou konstantu, ε'' představuje dielektrickou ztrátu. Rozdíl dielektrické konstanty $\Delta\varepsilon' = \varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty$ indikuje sílu interakce a polarizačních efektů mezi částicemi rozptýlenými v ER kapalině za přítomnosti vnějšího elektrického pole, ε'_s a ε'_∞ jsou relativní permitivity při nulové a nekonečné frekvenci. Parametr ω je úhlová frekvence, t_{rel} je relaxační čas, exponent $1 - \alpha$ značí šířku rozložení relaxační doby. [59]



Obrázek 28 Dielektrická spektra (a) relativní permitivity ε' a (b) činitele dielektrických ztrát ε'' , čáry odpovídají modelu Cole-Cole [60]

Cole-Cole rovnice není zcela přesná a nelze použít, pokud vrchol relaxace není symetrický. Pro tyto případy je nutné použít model Havriliak-Negami obsahující další parametr, popisující asymetrii relaxačních píků.

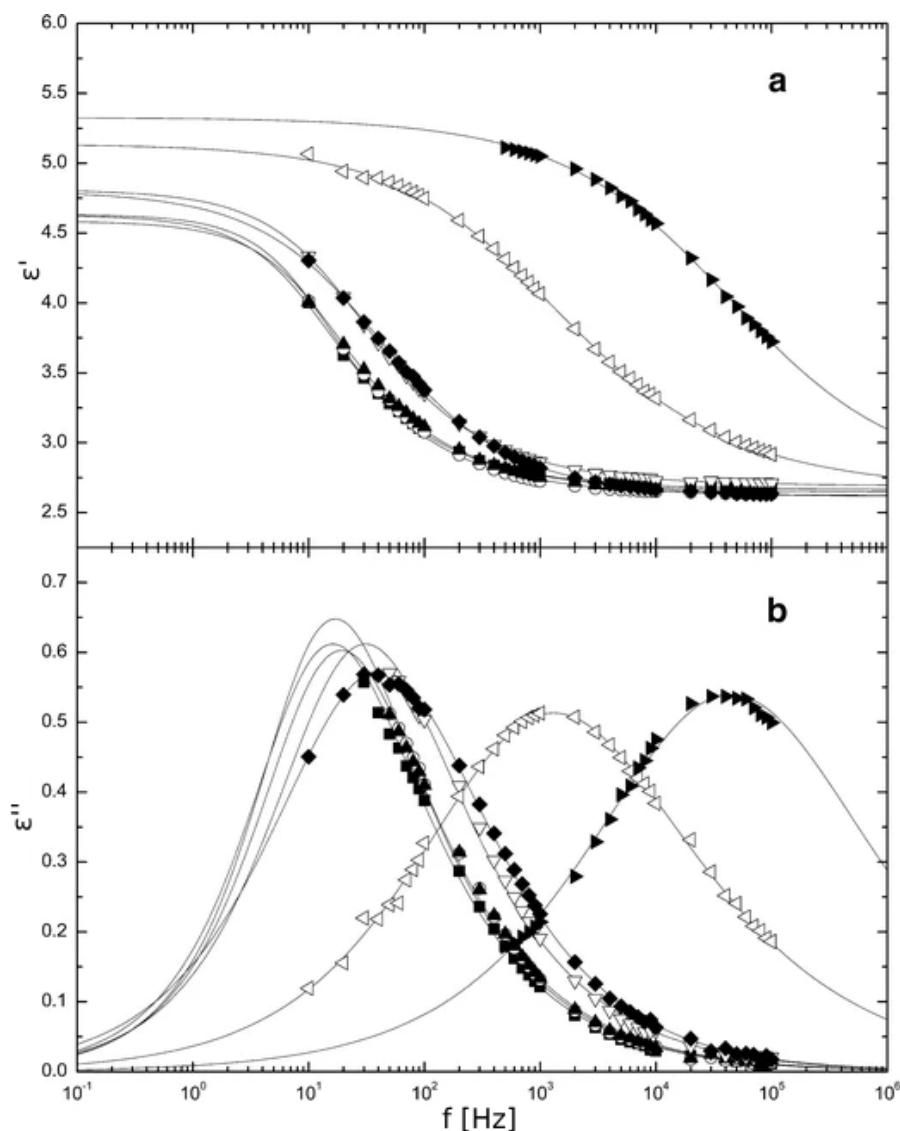
$$\varepsilon^* = \varepsilon'_\infty + \frac{\Delta\varepsilon'}{(1 + (i\omega t_{rel})^a)^b} \quad (15)$$

kde $\Delta\varepsilon' = \varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty$ je dielektrická relaxační síla, ε'_s a ε'_∞ jsou relativní permitivity při nulové a nekonečné frekvenci, ω je úhlová frekvence, t_{rel} je relaxační čas, a a, b jsou tvarově závislé parametry, které umožňují přizpůsobit asymetrické relaxační vrcholy. Parametr a určuje šířku píku relaxace a parametr b jeho asymetrii. [61]

V některých systémech však materiály vykazují elektrodovou polarizaci, a proto typickou mezifázovou polarizaci nelze snadno rozpoznat přizpůsobením Havriliak-Negamiho modelu. Frekvenční závislost elektrického modulu (M^*) lze aproximovat kombinací dvou Havriliak-Negamiho dielektrických funkcí:

$$M^* = M_\infty + \frac{\Delta M}{(1 + (i\omega t_{rel})^\alpha)^\beta} \quad (16)$$

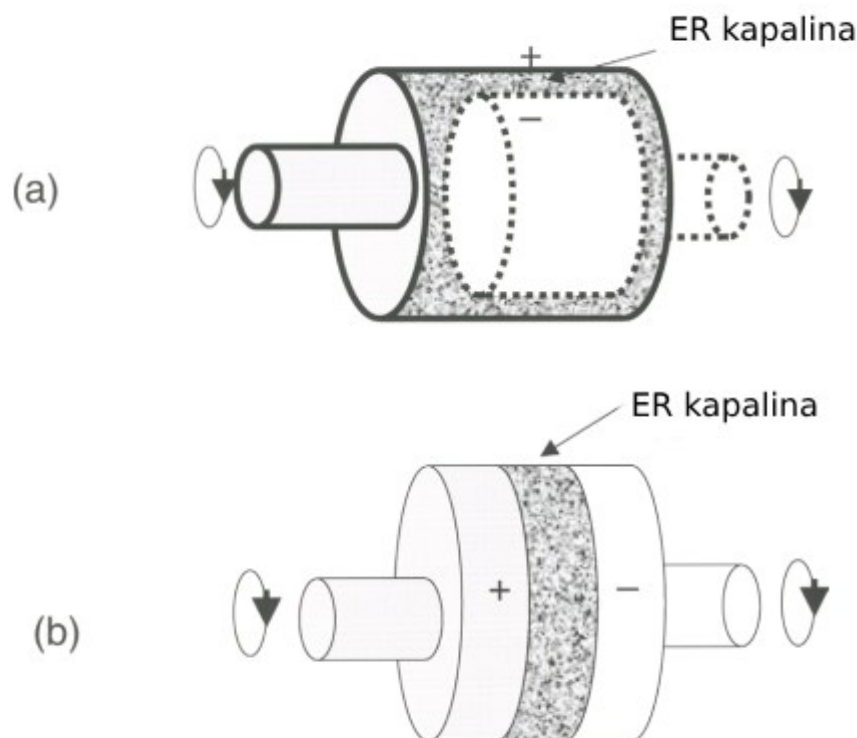
kde t_{rel} je relaxační čas, ΔM je dielektrická relaxační síla, M_∞ je neuvolněná hodnota elektrického modulu, parametry α a β představují šířku a šikmost relaxace. [62]



Obrázek 29 Frekvenční spektra relativní permitivity ϵ' (a), činitele dielektrické ztráty ϵ'' (b), čáry odpovídají modelu Havriliak-Negami [61]

6 APLIKACE ELEKTROREOLOGICKÝCH KAPALIN

Elektroreologické kapaliny jsou široce využívány pro svou schopnost plynule a reverzibilně měnit své skupenství z kapalného na pevné a zpět. Pro jejich úspěšné využití v praxi by měly být netoxické pro člověka a životní prostředí, chemicky odolné, fyzikálně stabilní, použitelné v širokém rozmezí pracovních teplot (-40 až 200 °C), kompatibilní s těsníci materiály, neabrazivní a nekorozivní k zařízení. Mezi základní oblasti, ve kterých se ER efekt využívá, je strojírenský průmysl a automobilový průmysl. Obecně jde o zařízení schopná přenášet a řídit mechanickou sílu, jako jsou spojky, brzdy, tlumicí zařízení, hydraulické ventily anebo robotické řídicí systémy uchopovacích zařízení. Tato zařízení jsou dobře zdokumentovaná a v praxi se běžně používají. [8]



Obrázek 30 Ilustrace koncentrické spojky ER (a) a spojky s paralelními lamelami (b). [8]

Obecný princip ER efektu je základem pro úpravu nebo vytvoření nových možných technologických postupů pro separaci těžkých emulzí, dopravu ropy, výrobu čokolády a optimalizaci procesu spouštění dieselových motorů v chladném počasí. V případě ropy jde o dočasné snížení její viskozity (původní hodnota je obnovena po osmi hodinách) vlivem agregace částic, jež je dosaženo aplikací elektrického pole. Díky snížené viskozitě ropných produktů, lze docílit zvýšení účinnosti při její přepravě pomocí ropovodů. Stejného efektu

lze využít i při vstřikování motorové nafty. Nafta je směs několika druhů molekul obsahující také některé další nanočástice včetně síry. Naftu lze tedy považovat za kapalnou disperzi a její smyková viskozita může být snížena pulzem elektrického pole. Palivo může být rozprašeno na jemnější mlhu, čímž se zlepši spalování a účinnost motoru. [12] [63]



Obrázek 31 Schéma zařízení pro snížení viskozity a vstřikovače paliva [63]

Jedna z nejnovějších testovaných aplikací ER efektu je zlepšení účinnosti superkondenzátoru. Superkondenzátory jsou zařízení pro ukládání elektrické energie. Vykazují výhody ve formě dlouhé cyklické životnosti, vysoké rychlosti nabíjení a vybíjení. Aplikaci superkondenzátorů se však omezuje hlavně na krátkodobou akumulaci energie v důsledku procesů samovybíjení. Při přidání elektrocitlivých částic do pracovního média kondenzátoru se částice při samovybíjení (ER efekt) orientují podél siločar a ucpávají povrch jedné z elektrodových desek, čímž komplikují migraci iontů a únik náboje. [64]

Dalším možným využitím mohou být elektroaktivní nátěrové hmoty. Všeobecně nátěrové hmoty slouží k ochraně a k povrchové úpravě různých materiálů. Používají se k ochraně před poškozením, vylepšení vzhledu, označení, izolaci a ochraně proti korozi. V oblasti elektroaktivních nátěrových hmot jde hlavně o výzkum v oblasti antikorozi ochrany. Snahou je navrhnout ER kapalinu, jenž díky antikorozi vlastnostem bude prodlužovat životnost zařízení složeného z kovových součástí. V současné době je jednou z možností, jak dodat různým kovovým materiálům antikorozi vlastnosti, ošetřit je všestrannými organickými nebo polymerními povlaky. Velkou pozornost při vývoji antikorozi povlaků si získaly právě elektroaktivní polymery s konjugovanými chemickými strukturami, které vykazují reverzibilní elektrokatalytickou (redoxní) vlastnost, která může vyvolat tvorbu hustě pasivní vrstvy oxidu kovu, která zabraňuje poškození podkladu. Mezi tyto polymery patří hlavně PANI, PPY, polythiofen (PTH) nebo kompozity, jenž vykazují lepší antikorozi účinek. Příkladem může být PANI s feritem zinku. Díky ER vlastnosti těchto hmot je pak

dále teoreticky možné ovlivnit výslednou strukturu nátěru. Pokud nátěrová hmota schne za působení elektrického pole, výsledná struktura se liší od struktury nátěrové hmoty, jež schne mimo elektrické pole. Dochází ke změně uspořádání částic vlivem jejich pohybu v elektrickém poli. Výsledný nátěr tedy může mít odlišnou drsnost či může dojít ke změně odstínu změnou refrakčního indexu. [56] [65] [66]

7 SHRUTÍ TEORETICKÉ ČÁSTI

Teoretická část diplomové práce je zaměřena na popsání základních principů elektoreologických materiálů a jejich význam v moderních technologiích. První kapitola se zabývá pohledem na elektoreologický systém, jeho charakteristiky a chování. Druhá kapitola je věnována zkoumání elektoreologického efektu, konkrétněji jeho variantám, a popisuje, jak elektoreologické materiály reagují na elektrické pole. Třetí kapitola se zaměřuje na složení elektoreologických kapalin ve smyslu dispergované fáze, kontinuální fáze a případných aditiv. V této kapitole jsou popsány nejběžnější materiály používané k výrobě elektoreologických kapalin a jejich vlastnosti. Ve čtvrté kapitole jsou podrobně rozepsány faktory ovlivňující elektoreologický efekt, jako je intenzita elektrického pole, jeho frekvence, teplota a koncentrace částic, tvar a velikosti částic, povrch elektrod. Pátá kapitola se zabývá reologickými, viskoelastickými a dielektrickými vlastnostmi elektoreologických systémů. Poslední kapitola se zaměřuje na různé aplikace elektoreologických kapalin v průmyslu a technologii, včetně elektroaktivních nátěrových hmot.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

8 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem praktické části diplomové práce je připravit pigmenty na bázi feritu s rozdílným obsahem zinku, hořčíku a jejich variant potažených PANI. Morfologie pigmentů bude prozkoumána pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu. Následně se připraví elektoreologická suspenze, jejíž dispergovaná fáze bude složena z připravených feritů a kontinuální fáze bude tvořena silikonovým olejem. Budou analyzovány elektoreologické a dielektrické vlastnosti výsledných suspenzí. Pro ilustraci ER efektu a jeho závislosti na měnicím se poměru zinku a hořčíku bude zkoumána závislost smykového napětí na rychlosti smykové deformace pro měnicí se intenzitu elektrického pole. Pro potvrzení reverzibility suspenze je cílem provést krokový test s cyklickým zapnutím a vypnutím elektrického pole. K popisu komplexních viskoelastických vlastností pigmentů budou provedeny dynamické testy oscilačním smykem.

9 EXPERIMENT

9.1 Příprava částic

Výchozími surovinami pro syntézu feritů s obsahem Zn a Mg byly zvoleny ZnO, MgCO₃ a Fe₃O₄. Ty byly homogenizovány ve třecí misce, převedeny do žíhacích kelímků a vypáleny na teplotu 1050 °C s ohřevem 5 °C/min a výdrží po dobu 2 hodin. Pro dosažení maximální homogenizace surovin byl po ochlazení na laboratorní teplotu proveden druhý výpal při teplotě 1150 °C, ohřevem 5 °C/min a výdrží taktéž 2 hodiny. Díky tomu došlo k úplnému proreagování jednotlivých oxidů. Z důvodu odstranění co nejvíce ve vodě rozpustných látek byly produkty po ochlazení rozetřeny ve třecí misce a dispergovány v 1 litru destilované vody a následně zfiltrovány. V planetárním mlýnu bylo provedeno mletí za mokra s mlecími tělesy ve čtyřech cyklech hodinového mletí a desetiminutové přestávky. Po mletí byly produkty promyty 2 litry destilované vody a zfiltrovány. Následně byly produkty ponechány schnout po dobu 24 hodin při laboratorní teplotě a následně vysušeny po dobu 1 hodiny na 105 °C v sušárně.

9.2 Povrchová úprava částic

Pro zvýšení ER aktivity připravených pigmentů byly dále připraveny jejich modifikované varianty spočívající v potažení původních feritů pomocí polyanilínu (PANI). Byly připraveny dva roztoky. Roztok A obsahoval 0,2 M anilínu a 0,8 M H₃PO₄ a byl připraven přikapáváním anilínu do roztoku H₃PO₄ za stálého míchání. Po rozpuštění veškerého anilínu bylo přidáno 50 g pigmentu. Roztok B obsahoval 0,25 M (NH₄)₂S₂O₈. Za intenzivního míchání lopatkovým míchadlem (700 rpm) bylo při teplotě 25 °C v 800ml kádince k 250 ml roztoku A se suspendovaným pigmentem přidáno stejné množství roztoku B. Po 1 hodině byla rychlost otáček snížena na 300 rpm a směs byla 2 hodiny ponechána k doreagování. Směs byla filtrována a promyta 2 litry destilované vody a 1 litrem acetonu. Filtrační koláč byl rozemlet v planetárním mlýnu po dobu 10 minut a 300 rpm v prostředí destilované vody. Proces filtrace a promývání byl zopakován. Zfiltrované částice obsahující studované ferity potažené PANI byly ponechány 24 hodin při laboratorní teplotě a následně vysušeny při 105 °C po dobu 1 hodiny v laboratorní sušárně.

9.3 Charakterizace částic

Pomocí konduktometru Cond 1970i (WTW, Německo) byla změřena měrná elektrická vodivost. Měření bylo provedeno pomocí Van der Pauwovy metody. Hustota pigmentů byla získána pomocí autopyknometru AutoPycnometer 1340 (Micromeritics, USA). Stanovení spotřeby lněného oleje bylo provedeno metodou tlouček-miska.

Tabulka 1 Charakteristické vlastností pigmentů

Vzorek	Měrná el. vodivost [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Hustota [g/cm^3]	Absorpce oleje [$\text{g}/100\text{g}$]
Pigment 1 - $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	834	4,6217	18,65
Pigment 2 - $\text{Zn}_{0,4}\text{Mg}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1034	4,7845	18,15
Pigment 3 - $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$	980	3,8532	36,02
Pigment 4 - $\text{Zn}_{0,4}\text{Mg}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$	857	3,8848	36,35

Morfologie částic byla zkoumána pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu NOVA NanoSEM 450 pro napětí 10 kV.

9.4 Příprava suspenze

Částice byly dispergovány v silikonovém oleji (Lukosiol M200) v koncentraci 10 obj.%. Před každou charakterizací byla suspenze míchána pomocí ultrazvukové lázně, aby došlo homogenizaci výsledné směsi.

9.5 Měření elektoreologických vlastností

Měření elektoreologických vlastností bylo provedeno pomocí reometru Physica MCR 502 (Anton Paar, Austria). Byla využita geometrie deska-deska (PP25/E/TI). Mezera mezi deskami byla nastavená na 0,5 mm. Pro zkoumání závislosti smykového napětí na rychlosti smykové deformace obou vzorků bylo změřeno vždy 30 hodnot pro rychlost smykové deformace v rozmezí $0,1 - 100 \text{ s}^{-1}$ v režimu řízené rychlosti smykové deformace (CSR). Hodnoty byly získány v elektrickém poli o intenzitě 0; 0,5; 1 a $1,5 \text{ kV mm}^{-1}$. Elektrické pole bylo generováno pomocí stejnosměrného zdroje. Aby se zabránilo ovlivnění výsledků vlivem sedimentace částic, byla suspenze před každým měření v přítomnosti elektrického pole smýkána po dobu jedné minuty konstantní smykovou rychlostí 50 s^{-1} . Všechna měření byla provedena při konstantní teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

9.6 Měření dielektrických vlastností

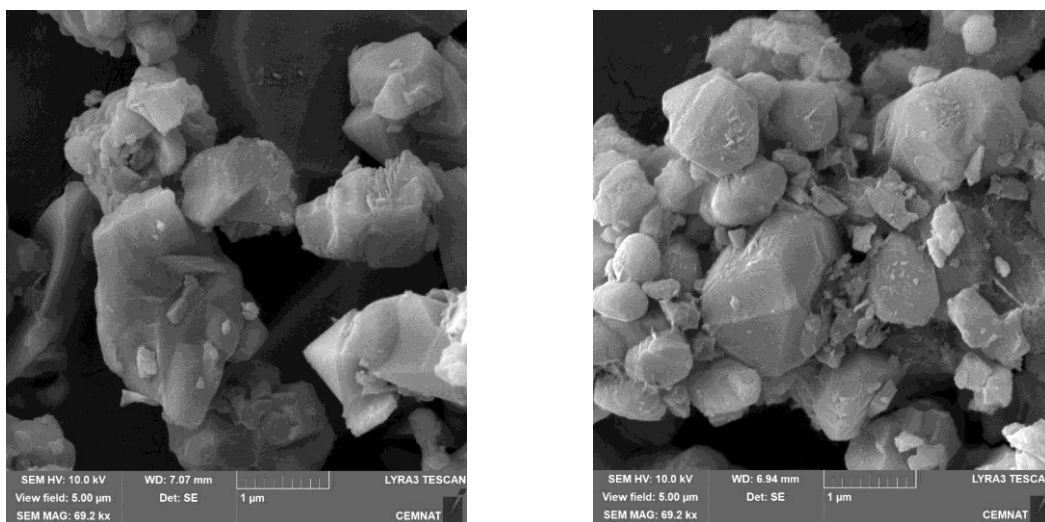
Dielektrické vlastnosti byly analyzovány za použití impedančního spektrometru Novocontrol Concept 50 (Novocontrol, Germany). Měření bylo provedeno ve frekvenčním rozsahu 0,01 Hz až 10 MHz pro nízkou hodnotu napětí 1 V při pokojové teplotě.

10 VÝSLEDKY A DISKUZE

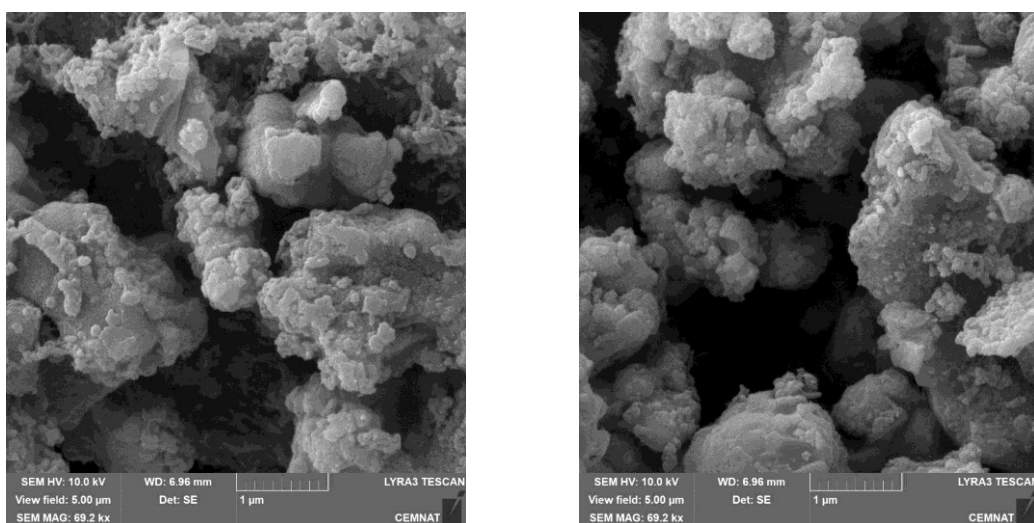
Tato kapitola se zabývá analýzou připravených částic a interpretací výsledků získaných z elektroeologických, viskoelastických a dielektrických měření.

10.1 Morfologie částic

Na obrázku 32 a 33 lze pozorovat mikrostrukturu částic zkoumaných pomocí SEM. Všechny typy připravených pigmentů vykazují podobnou morfologii částic. Jak lze vidět na obrázku 33 oba pigmenty, jež byly opatřeny vrstvou PANI, vykazují odlišnou strukturu povrchu. Velikost jednotlivých částic se výrazně liší a pohybuje se v rozmezí 1–5 μm .



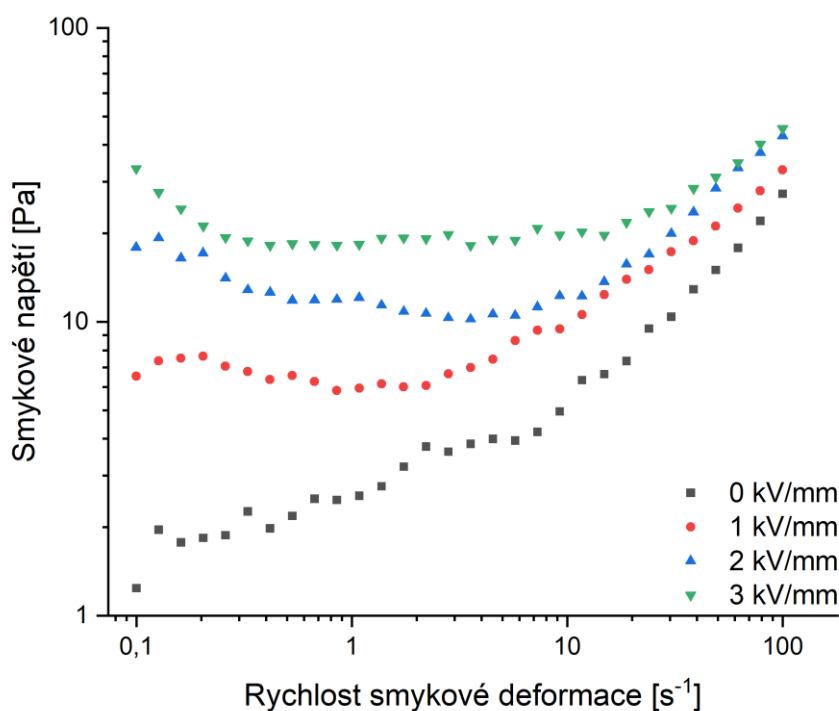
Obrázek 32 SEM snímky pigmentů $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (vlevo) a $\text{Zn}_{0,4}\text{Mg}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (vpravo)



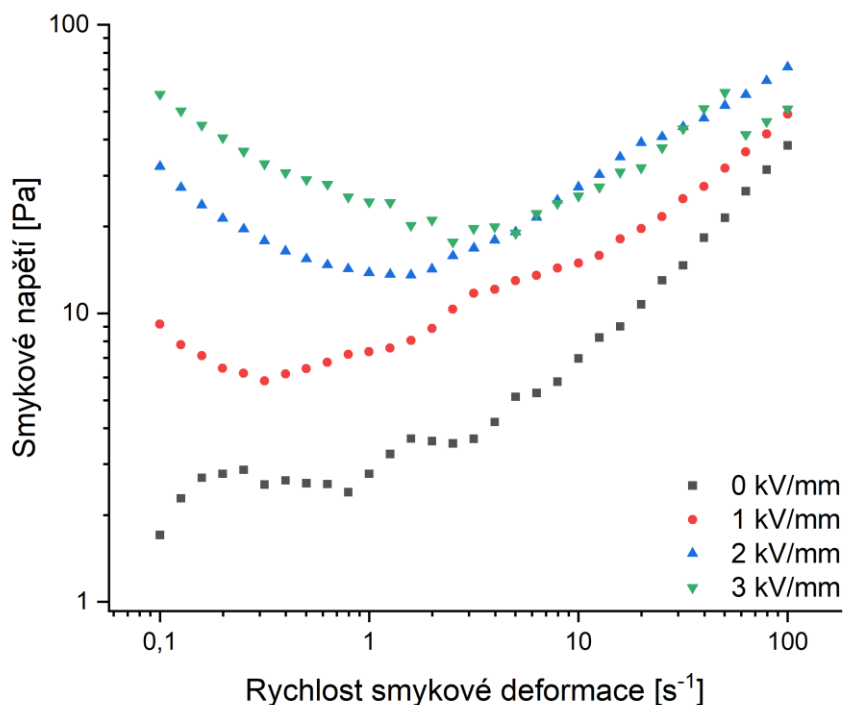
Obrázek 33 SEM snímky pigmentů $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$ (vlevo) a $\text{Zn}_{0,4}\text{Mg}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{PANI}$ (vpravo)

10.2 Elektoreologické vlastnosti

Obrázky 34 až 37 znázorňují grafy závislosti smykového napětí na rychlosti smykové deformace. Lze pozorovat, že při absenci elektrického pole vykazují všechny pigmenty téměř newtonské chování, jež je charakteristické pro nepolarizované částice v elektoreologických tekutinách. Po aplikaci elektrického pole se smykové napětí náhle zvýší přibližně o jeden dekadický řád a suspenze začne vykazovat chování pseudoplastické. To je zapříčiněno vznikem řetězové struktury ve směru působícího elektrického pole. V oblasti vysokých rychlostí smykové deformace začnou převládat hydrodynamické síly, vytvořená struktura se začne hroutit a suspenze začne téci. Ve všech případech je patrný pokles hodnoty smykového napětí při středních smykových rychlostech. Pokles lze rozpoznat převážně při vyšších intenzitách elektrického pole ($2\text{--}3\text{ kV mm}^{-1}$) a zvyšující se intenzitou elektrického pole je zmíněný jev patrnější. Tento jev je připisován změně vnitřní struktury. [52]



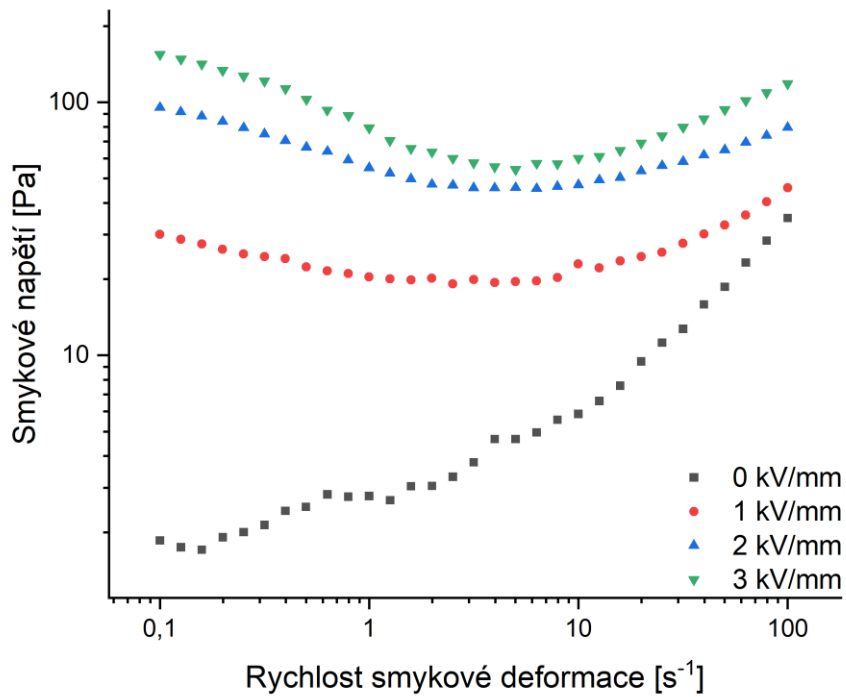
Obrázek 34 Závislost smykového napětí na rychlosti smykové deformace pro pigment $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pro jednotlivé intenzity elektrického pole



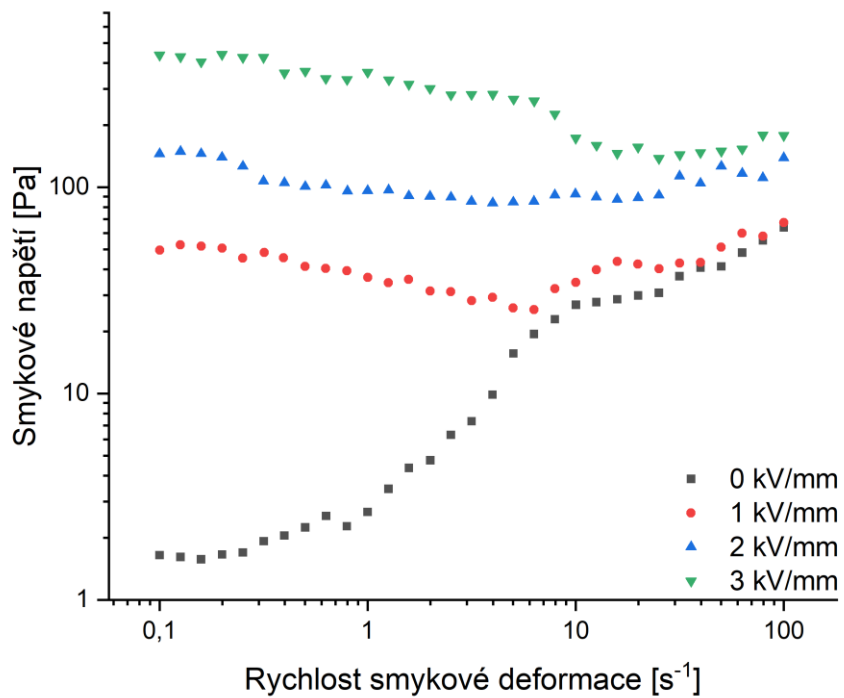
Obrázek 35 Závislost smykového napětí na rychlosti smykové deformace pro pigment $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$ pro jednotlivé intenzity elektrického pole

U nepotažených částic lze pozorovat, že smykové napětí pigmentu 2 (Obr. 35) nabývá nepatrně vyšších hodnot než u pigmentu 1 (Obr. 34). Také lze říci, že pigment 2 vykazuje nižší stabilitu vytvořených struktur díky výraznějšímu poklesu hodnot při středních rychlostech smykové deformace. Oba nepotažené vzorky dosahují hodnoty smykového napětí do 100 Pa a to i při vysoké intenzitě elektrického pole. Na druhou stranu kompozitní pigmenty obsahující vrstvu PANI (Obr. 36 a 37) tuto hodnotu překračují již při intenzitě 2 kV mm^{-1} . Nejvyšších hodnot dosahuje pigment 4, jehož hodnota prahového napětí činí 430 Pa.

U obou variant (potažená/nepotažená) je možné sledovat určitý trend, kdy hodnoty smykového napětí pro ferity s obecným složením $Zn_{x-1}Mg_xFe_2O_4$ mírně rostou se snižující se hodnou x .

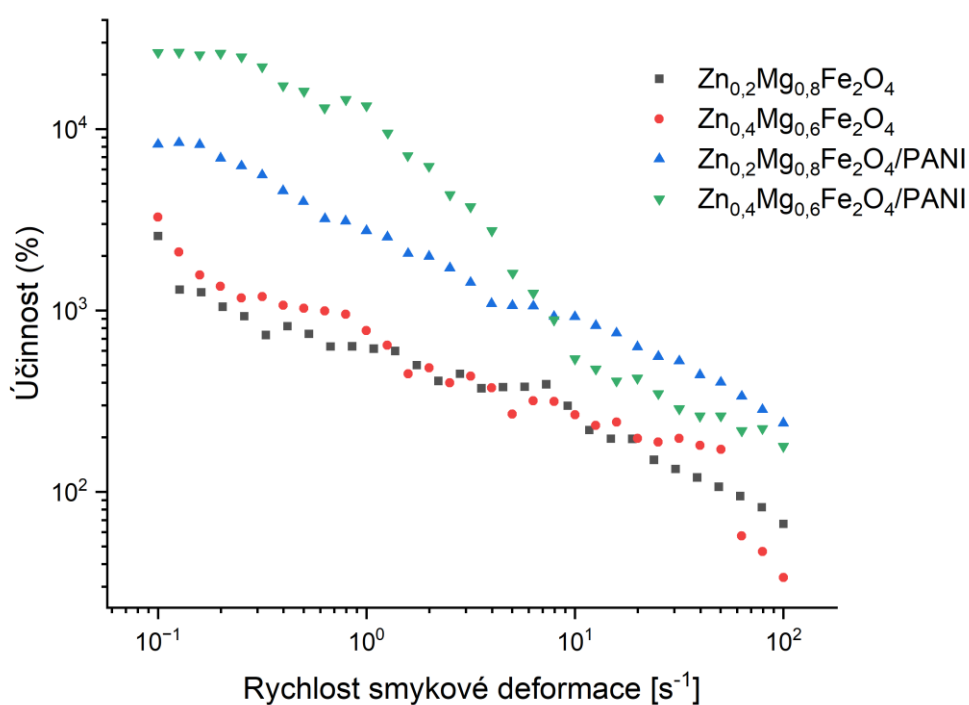


Obrázek 36 Závislost smykového napětí na rychlosti smykové deformace pro pigment $Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4/PANI$ pro jednotlivé intenzity elektrického pole



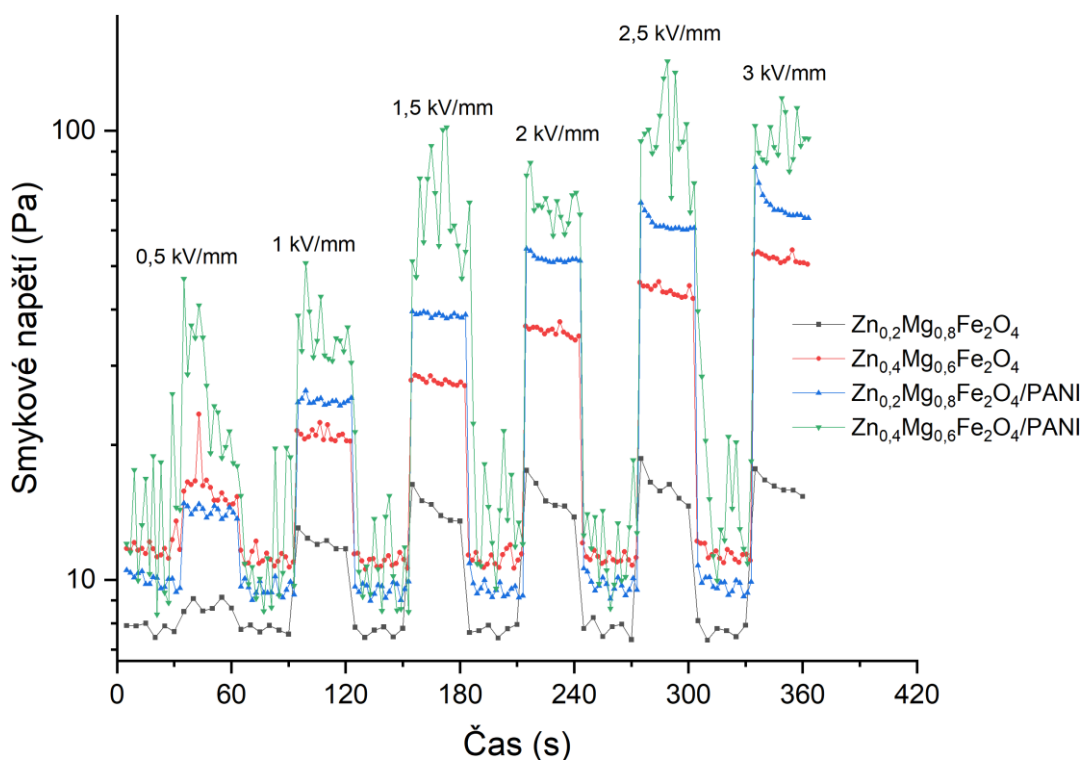
Obrázek 37 Závislost smykového napětí na rychlosti smykové deformace pro pigment $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4/PANI$ pro jednotlivé intenzity elektrického pole

Při výběru vhodného pigmentu pro praktické využití nehraje hlavní roli jen hodnota dosaženého smykového napětí, ale také celková účinnost systému. Účinnost je stanovena jako rozdíl smykového napětí (viskozity) v přítomnosti a nepřítomnosti elektrického pole a lze získat za pomoci vztahu (2) nebo (4). Hodnoty viskozity nebo smykového napětí za přítomnosti a nepřítomnosti elektrického pole byly získány pomocí CSR. Účinnost ER efektu všech zkoumaných pigmentů pro nejvyšší intenzitu elektrického pole (3 kV mm^{-1}) je znázorněná na obrázku 38. Lze pozorovat, že celková ER účinnost obou nepotažených pigmentů dosahuje přibližně stejných hodnot, zatímco účinnost kompozitních pigmentů výrazně vzrostla vlivem přítomnosti PANI. Pigmenty obsahující větší množství zinku vykazují vyšší účinnost při nižších rychlostech smykové deformace, ale zároveň je u těchto pigmentů možné sledovat strmější pokles. Při vyšších rychlostech se tedy jeví jako více účinné pigmenty s vyšším množstvím hořčíku.



Obrázek 38 Závislost účinnosti na rychlosti smykové deformace obou pigmentu pro hodnotu elektrické intenzity 3 kV mm^{-1}

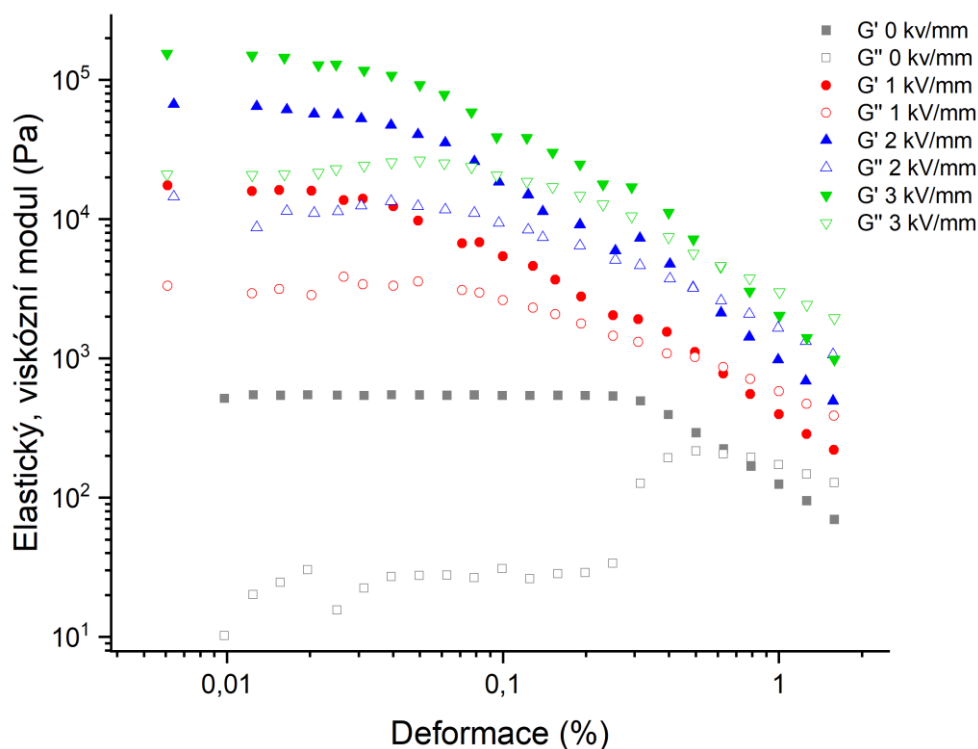
Pro ověření reverzibilní vlastnosti a citlivosti pigmentů byl proveden krokový test, jak lze vidět na obrázku 39. Ten spočívá v cyklickém vystavování pigmentů krokově rostoucímu elektrickému poli při konstantní smykové rychlosti. Bylo provedeno 6 cyklů měření v rozmezí $0,5 - 3 \text{ kV mm}^{-1}$. Elektrické napětí bylo postupně zapínáno a vypínáno v intervalu 30 s při konstantní smykové rychlosti 20 s^{-1} . S každým zapnutím byla intenzita elektrického pole zvýšena o $0,5 \text{ kV mm}^{-1}$. Je patrné okamžité zvýšení smykového napětí všech zkoumaných pigmentů při vystavení elektrickému poli. V nepřítomnosti pole polarizace částic mizí a smykové napětí se rychle vrací na původní hodnotu, což prokazuje reverzibilní elektoreologickou schopnost pigmentů. Pozvolnější pokles u pigmentu 4 je způsoben dosažením pevnějšího řetězcového uspořádání, jež vzniklo vlivem elektrického pole. To způsobuje pomalejší rozpad vnitřní struktury v porovnání s ostatními vzorky. I přes nízkou smykovou rychlost, jež byla zvolena (nízká hodnota oproti praxi), je přeměna dostatečně rychlá. Hodnoty smykového napětí ve všech cyklech v nepřítomnosti elektrického pole vykazují přibližně stejnou hodnotu, což nasvědčuje úplnému zhroucení vnitřní fibrilární struktury vzniklé v přítomnosti elektrického pole. U všech vzorků je zjevné, že smykové napětí v jednotlivých krocích roste úměrně intenzitě elektrického pole.



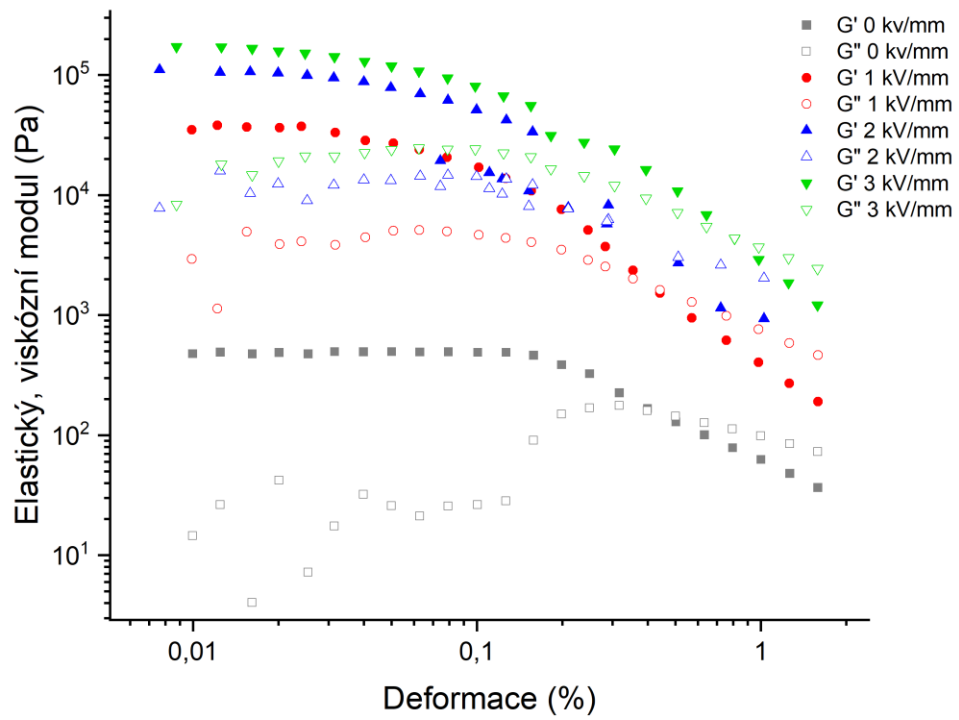
Obrázek 39 Časová závislost smykového napětí v režimu on/off (krokový test)

K popisu komplexních viskoelastických vlastností pigmentů byly provedeny dynamické testy oscilačním smykem za přítomnosti vnějšího elektrického pole. Obrázky 40 až 43 zobrazují závislost elastického (G') a viskózního (G'') modulu na deformaci pro všechny zkoumané pigmenty. Testy byly provedeny při malé konstantní úhlové frekvenci 10 rad s^{-1} s amplitudou deformace v rozmezí $0,01 - 1,5 \%$. Z grafů lze vyčíst, že oba moduly výrazně rostou se zvyšující se intenzitou elektrického pole. U pigmentů dominuje elastický modul nad viskózním přibližně o jeden řád, převládá elastické chování, a materiál vykazuje charakteristiky pevné látky. Tento stav se vyskytuje i v nepřítomnosti elektrického pole, což nasvědčuje přítomnosti tuhé gelové struktury. Bod křížení, ve kterém se křivky G' a G'' protínají, označuje hodnotu deformace, při které se vnitřní řetězová struktura částic zhroutí. Začne převládat viskózní modul a suspenze se začne chovat spíše jako kapalina. Pro zkoumané pigmenty se tento bod pohybuje v rozmezí $0,39 - 0,80 \%$ deformace v závislosti na velikosti intenzity elektrického pole.

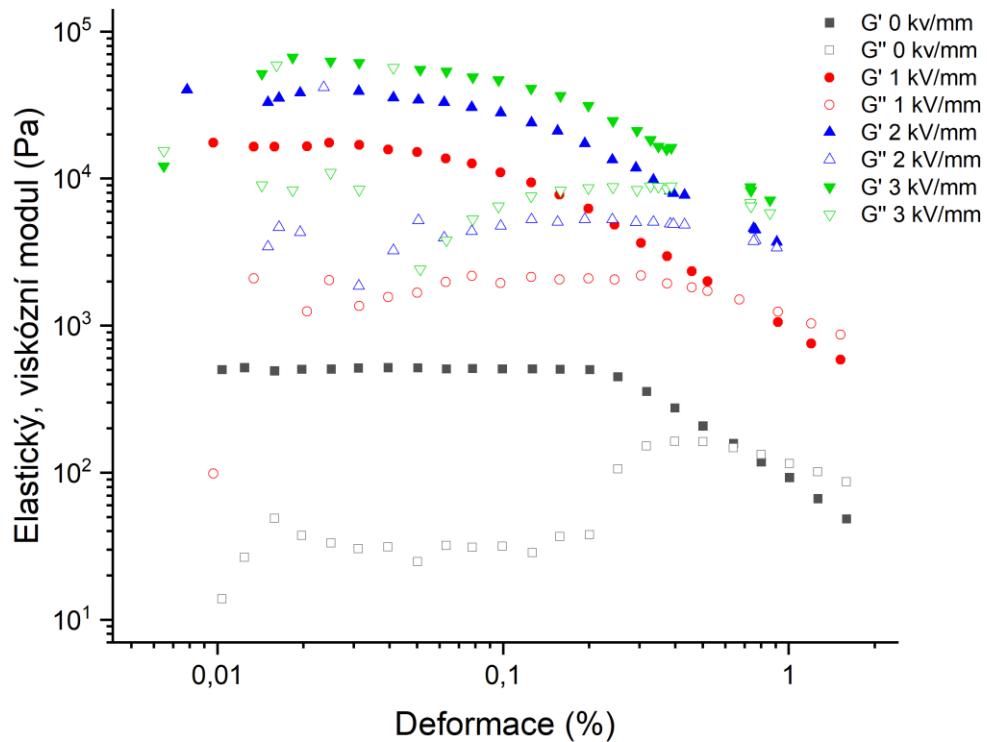
Oblast, ve které oba moduly vykazují relativně stabilní hodnotu, se označuje jako oblast lineární viskoelasticity (LVE). U všech vzorků se jedná o hodnoty deformace v rozmezí $0,01 - 0,1 \%$.



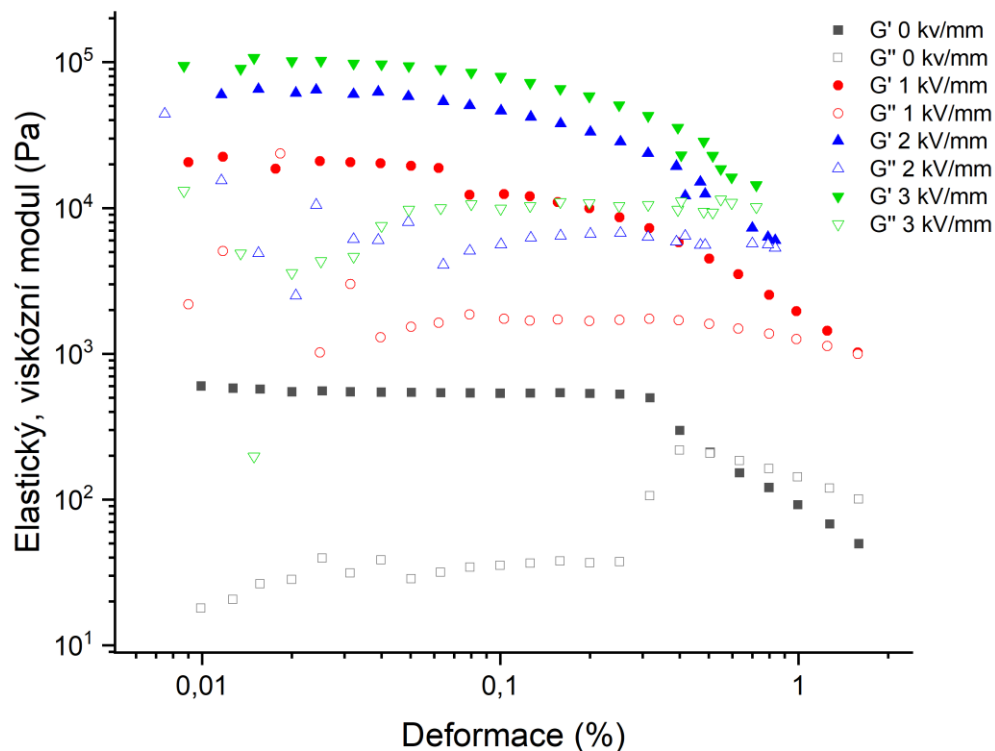
Obrázek 40 Závislost elastického (G') a viskózního (G'') modulu na deformaci pro pigment $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$



Obrázek 41 Závislost elastického (G') a viskózního (G'') modulu na deformaci pro pigment $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$

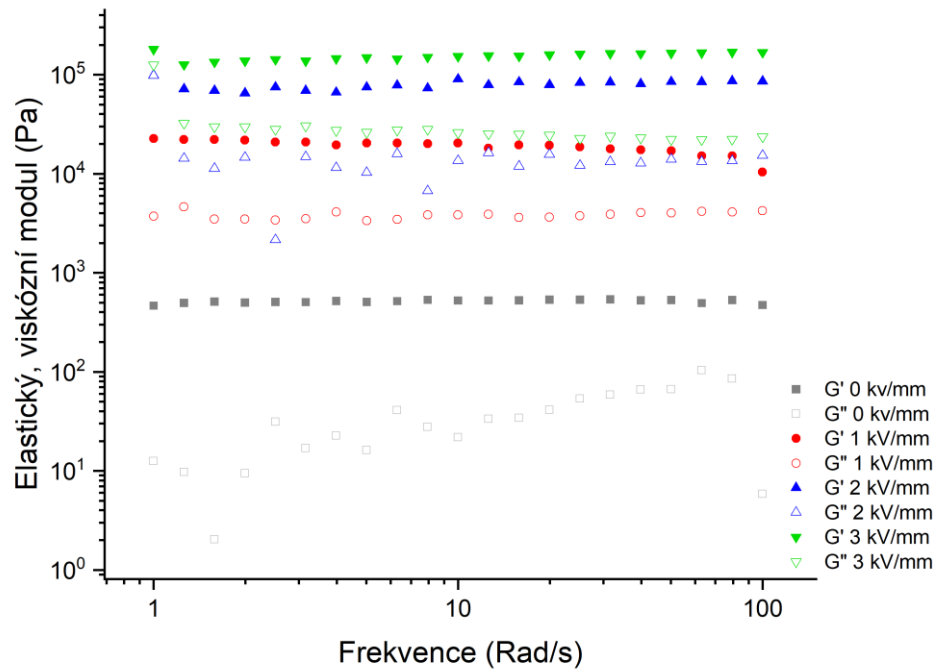


Obrázek 42 Závislost elastického (G') a viskózního (G'') modulu na deformaci pro pigment $Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4/PANI$

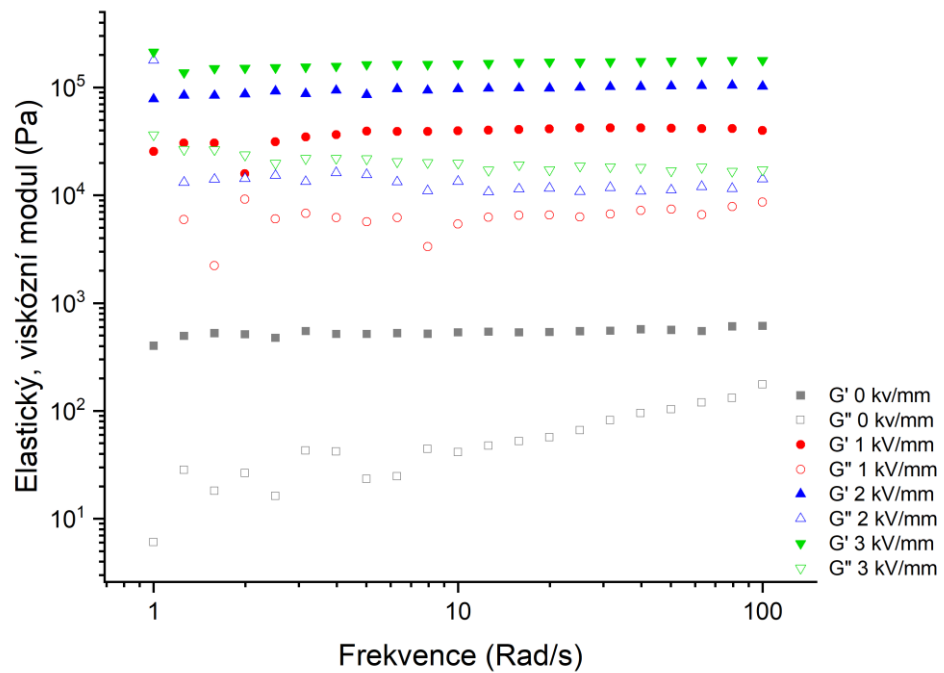


Obrázek 43 Závislost elastického (G') a viskózního (G'') modulu na deformaci pro pigment $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4/PANI$

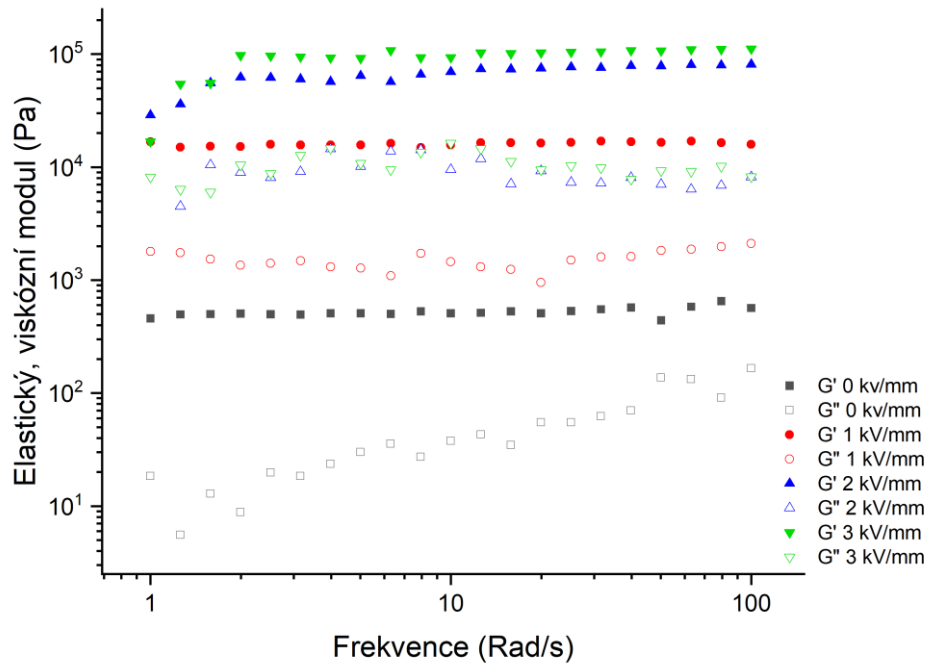
Pro praktické aplikace je důležité také pochopit závislost viskoelastických modulů na frekvenci. Proto byl uskutečněn test frekvenčního rozmítání, jak lze vidět na obrázcích 44 až 47. Test byl proveden pro zvolenou konstantní hodnotu deformace 0,03 %. Důležitým předpokladem je, aby tato hodnota ležela v oblasti LVE. V tomto případě se oblast shoduje pro všechny vzorky. Z obrázků lze vyčíst, že při aplikaci elektrického pole se hodnoty obou modulů zvýší přibližně o dva řády. Převládající G' nasvědčuje chování podobné pevné látce obou modelových pigmentů bez ohledu na jejich případnou povrchovou modifikaci pomocí PANI a to i v nepřítomnosti elektrického pole.



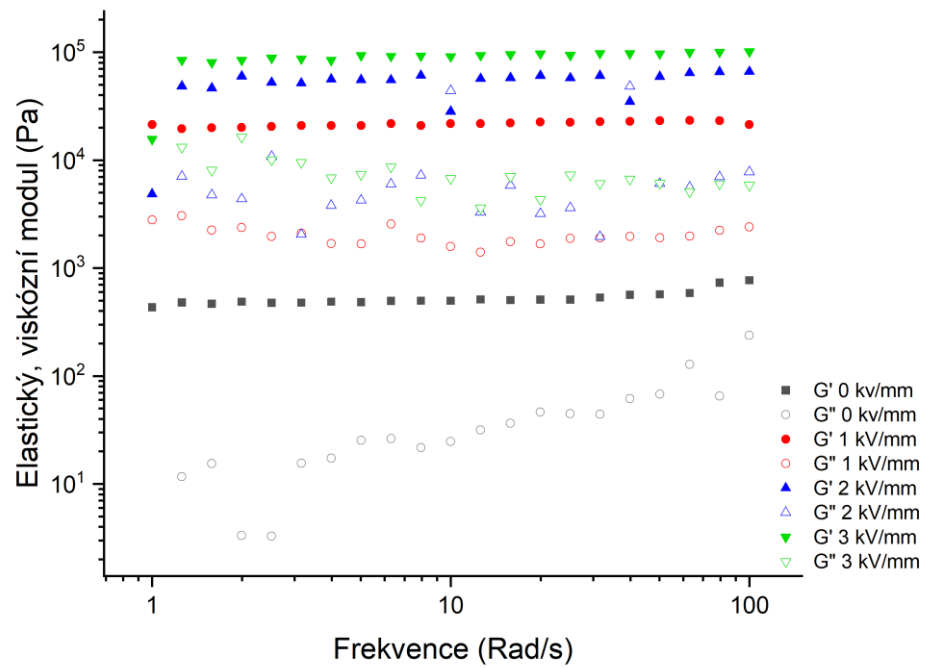
Obrázek 44 Závislost elastického (G') a viskózního (G'') modulu na frekvenci pro pigment $Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4$



Obrázek 45 Závislost elastického (G') a viskózního (G'') modulu na frekvenci pro pigment $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$



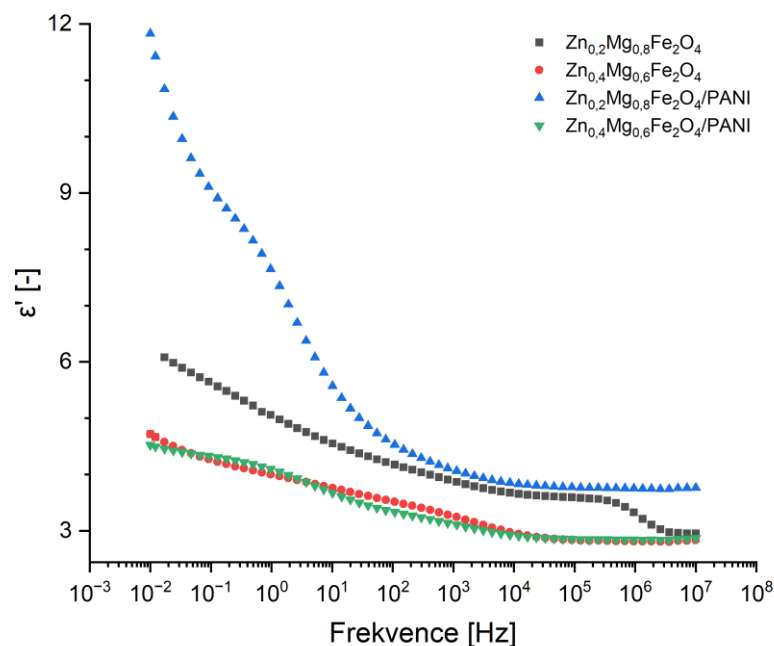
Obrázek 46 Závislost elastického (G') a viskózního (G'') modulu na frekvenci pro pigment $Zn_{0.2}Mg_{0.8}Fe_2O_4/PANI$



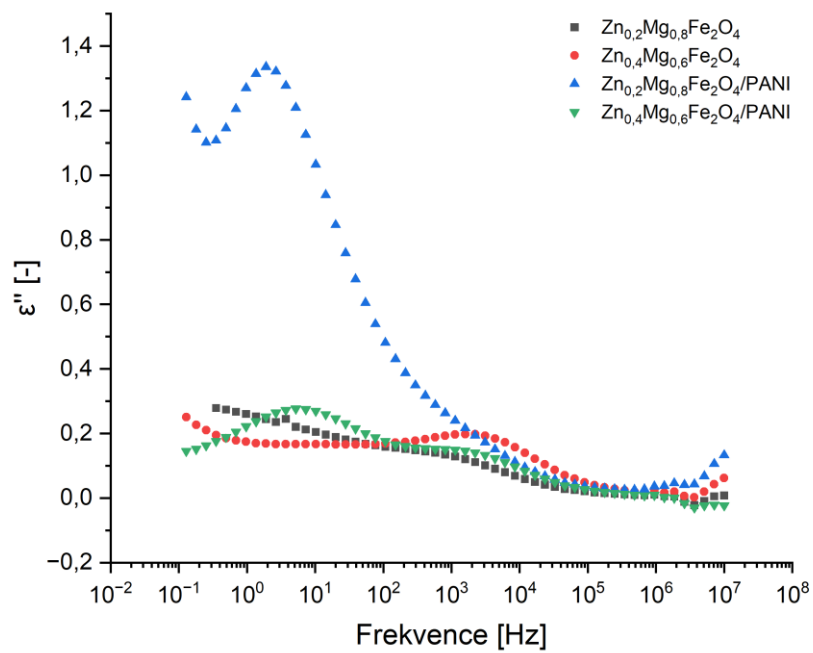
Obrázek 47 Závislost elastického (G') a viskózního (G'') modulu na frekvenci pro pigment $Zn_{0.4}Mg_{0.6}Fe_2O_4/PANI$

10.3 Dielektrické vlastnosti

Základní charakteristika elektoreologických materiálů úzce souvisí s jejich dielektrickými vlastnostmi. Proto byla pomocí dielektrické spektroskopie zkoumána závislost komplexní permitivity na frekvenci, jak lze vidět na obrázcích 48 a 49. Ta se skládá z reálné části (tzv. dielektrická konstanta) a imaginární části (tzv. dielektrická ztráta). Obecně řečeno, výkon elektoreologických materiálů závisí hlavně na dvou faktorech: na rozdílu dielektrické konstanty v nízkofrekvenčním a vysokofrekvenčním rozsahu a na poloze vrcholu dielektrické ztráty, se kterým souvisí relaxační čas t_{rel} (13). Čím větší je rozdíl dielektrické konstanty, tím silnější je polarizační síla rozhraní mezi dispergovanou fází a silikonovým olejem, a tím lepší je elektoreologický výkon. Elektoreologické kapaliny s disperzní fází tvořenou $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$ dosahují nižších hodnot ε' než kapaliny tvořené $Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4$ a to zejména v oblasti nízkých frekvencí. To je způsobeno vyšší permitivitou hořčíku v porovnání se zinkem. Dále lze pozorovat, že hodnota ε' pigmentů s vyšším obsahem zinku není ovlivněna přítomností PANI. Zatímco vrchol dielektrické ztráty ε'' pro pigmenty obsahující PANI leží v rozmezí $10^0 - 10^1$ Hz, vrchol pigmentu 2 má jasný vrchol dielektrické ztráty při 10^3 Hz, z toho plyne, že relaxační čas pigmentů obsahujících PANI bude vyšší než u pigmentu 2. Pro pigment 1 nelze vrchol dielektrické ztráty jasně pozorovat ve zvoleném rozmezí hodnot frekvence.



Obrázek 48 Závislost reálné části permitivity ε' na frekvenci pro zkoumané pigmenty



Obrázek 49 Závislost imaginární části permitivity ϵ'' na frekvenci pro zkoumané pigmenty

ZÁVĚR

Záměrem této diplomové práce bylo prozkoumat elektroaktivní nátěrové pigmenty na bázi feritu s obsahem zinku a hořčíku. Pro potvrzení ER vlastností byly připraveny 4 vzorky: pigment 1 ($Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4$), pigment 2 ($Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$), pigment 3 ($Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4/PANI$) a pigment 4 ($Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4/PANI$). Vzorky byly dispergovány v silikonovém oleji v koncentraci 10 obj.%. Následně byly zkoumány reologické, viskoelastické a dielektrické vlastnosti uvedených vzorků.

Provedená reologická měření prokázala přítomnost ER efektu u zkoumaných pigmentů. U všech suspenzí byla pozorována zvyšující se hodnota smykového napětí v přítomnosti elektrického pole. Částice potažené PANI dosahovaly mnohem vyšších hodnot smykového napětí v porovnání s nepotaženými částicemi. Zároveň pigmenty obsahující vyšší množství zinku dosahovaly vyšších hodnot smykového napětí oproti pigmentům obsahující vyšší množství hořčíku. Nejvyšších hodnoty smykového napětí dosáhl pigment 4, kdy jeho prahové napětí dosáhlo 430 Pa.

Vyšší ER účinnost, tedy rozdíl smykového napětí v přítomnosti a nepřítomnosti elektrického pole, byla sledována u pigmentu s vyšším obsahem zinku. Nicméně bylo zjištěno, že účinnost těchto pigmentů vykazuje strmější pokles se zvyšující se rychlostí smykové deformace než u pigmentů s vyšším zastoupením hořčíku. Při vyšších smykových rychlostech se tedy pigmenty s vyšším množstvím hořčíku jeví jako účinnější.

Prostřednictvím krokového testu byla ověřena reverzibilní vlastností všech zkoumaných vzorků. Pigment 4 vykazoval pozvolnější pokles smykového napětí po odpojení elektrického pole. Z toho lze usoudit, že pigment 4 dosahuje pevnější řetězcové struktury v přítomnosti elektrického pole než zbylé pigmenty.

Viskoelastické vlastnosti byly zkoumány pomocí dynamického testu oscilačním smykem a testu frekvenčního rozmítání. U všech pigmentů převládal elastický modul nad viskózním. Tento stav se vyskytuje i v nepřítomnosti elektrického pole, což nasvědčuje přítomnosti určité gelovité struktury.

Pomocí dielektrické spektroskopie byla zkoumána závislost komplexní permitivity na frekvenci. Pigmenty s vyšším obsahem zinku mají nižší dielektrickou konstantu. Pigmenty s obsahem PANI vykazují delší relaxační čas v porovnání s nepotaženými částicemi.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] RANKIN, PJ; GINDER, JM a KLINGENBERG, DJ. Electro- and magneto-rheology. online. *Current opinion in colloid & interface science*. 1998, roč. 3, č. 4, s. 1-9. ISSN 1359-0294. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(98\)80052-6](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(98)80052-6). [cit. 2023-11-29].
- [2] ZHANG, Wen a CHOI, Hyoung. Graphene/graphene oxide: A new material for electrorheological and magnetorheological applications. online. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 2015, roč. 26, č. 14, s. 1-2. ISSN 1045-389X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1177/1045389X15577655>. [cit. 2023-11-29].
- [3] OH, Jong-Seok; HAN, Young-Min; LEE, Sang-Rock a CHOI, Seung-Bok. A 4-DOF haptic master using ER fluid for minimally invasive surgery system application. online. *Smart Materials and Structures*. 2013, roč. 22, č. 4, s. 2-3. ISSN 1361-665X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/0964-1726/22/4/045004>. [cit. 2023-11-29].
- [4] WINSLOW, W. M. Induced Fibration of Suspensions. online. *Journal of Applied Physics*. 1949, roč. 20, č. 12, s. 1137-1140. ISSN 0021-8979. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.1698285>. [cit. 2024-02-22].
- [5] LIANG, Yudai; HUANG, Dongyang; ZHOU, Xuefeng; WANG, Ziqiu; SHI, Quan et al. Efficient Electrorheological Technology for Materials, Energy, and Mechanical Engineering: From Mechanisms to Applications. online. *Engineering*. 2023, roč. 24, s. 151-171. ISSN 20958099. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.01.014>. [cit. 2024-02-19].
- [6] DATTA, Sudipto a BARUA, Ranjit. A Review on Electro-Rheological Fluid (ER) and Its Various Technological Applications. online. In: NAJJARI, A a CHERIF, A. *Extremophilic Microbes and Metabolites - Diversity, Bioprospecting and Biotechnological Applications*. IntechOpen, 2021, s. 1-12. ISBN 978-1-83969-039-6. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/chapters/72010>. [cit. 2023-12-01].
- [7] HAO, Tian. Electrorheological Fluids. online. *Advanced Materials*. 2001, roč. 13, č. 24, s. 1-11. ISSN 0935-9648. Dostupné z: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/1521-4095%28200112%2913%3A24%3C1847%3A%3AAID-ADMA1847%3E3.0.CO%3B2-A?saml_referrer. [cit. 2023-12-01].
- [8] HAO, Tian. *Electrorheological Fluids The Non-aqueous Suspensions*. online. 1. ELSEVIER B.V., 2005. ISBN 978-0-444-52180-4. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/bookseries/studies-in-interface-science/vol/22/suppl/C>. [cit. 2023-12-02].
- [9] RAMOS-TEJADA, M.M.; ARROYO, F.J. a DELGADO, A.V. Negative Electrorheological Behavior in Suspensions of Inorganic Particles. online. *Langmuir*. 2010, roč. 26, č. 22, s. 1-8. ISSN 1520-5827. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/la1029036>. [cit. 2023-12-02].
- [10] PANNACCI, N a LEMAIRE, E. Rheology and structure of a suspension of particles subjected to Quincke rotation. online. *Rheologica Acta*. 2007, s. 1-6. ISSN 1435-1528. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00397-007-0182-y>. [cit. 2023-12-02].
- [11] SCHWARTZ, Mel. *The Encyclopedia of Smart Materials*. online. John Wiley & Sons, Inc., 2002. ISBN 0-471-17780-6. Dostupné z: www.interscience.wiley.com/reference/esm. [cit. 2024-02-17].

- [12] KUZNETSOV, N.M.; KOVALEVA, V.V.; BELOUSOV, S.I. a CHVALUN, S.N. Electrorheological fluids: from historical retrospective to recent trends. online. *Materials Today Chemistry*. 2022, roč. 26. ISSN 24685194. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101066>. [cit. 2024-02-17].
- [13] ZHAO, X. a YIN, J. Advances in Electrorheological Fluids based on Inorganic Dielectric Materials. online. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2006, roč. 12, č. 2, s. 184-198. ISSN 1226086X. Dostupné z: <https://www.cheric.org/research/tech/periodicals/view.php?seq=529741>. [cit. 2024-02-17].
- [14] AKHAVAN, J. Electro-rheological polymers. online. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering*. 2007, roč. 221, č. 4, s. 577-587. ISSN 0954-4100. Dostupné z: <https://doi.org/10.1243/09544100JAERO142>. [cit. 2024-02-17].
- [15] LU, Qi; HAN, Wen a CHOI, Hyoung. Smart and Functional Conducting Polymers: Application to Electrorheological Fluids. online. *Smart and Functional Polymers*. 2018. ISSN 1420-3049. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/molecules23112854>. [cit. 2024-02-17].
- [16] CHOI, Kisuk; GAO, Chun; NAM, Jae a CHOI, Hyoung. Cellulose-Based Smart Fluids under Applied Electric Fields. online. *Materials*. 2017, roč. 10, č. 9. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma10091060>. [cit. 2024-02-17].
- [17] LIANG, Yudai; YUAN, Xin; WANG, Lijuan; ZHOU, Xuefeng; REN, Xiaojun et al. Highly stable and efficient electrorheological suspensions with hydrophobic interaction. online. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2020, roč. 564, s. 381-391. ISSN 00219797. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.12.129>. [cit. 2024-02-19].
- [18] GONG, Xiuqing; WU, Jinbo; HUANG, XianXiang; WEN, Weijia a SHENG, Ping. Influence of liquid phase on nanoparticle-based giant electrorheological fluid. online. *Nanotechnology*. 2008, roč. 19, č. 16. ISSN 0957-4484. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/16/165602>. [cit. 2024-02-19].
- [19] MA, Ning a DONG, Xufeng. Effect of carrier liquid on electrorheological performance and stability of oxalate group-modified TiO₂ suspensions. online. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed*. 2017, roč. 32, č. 4, s. 854-861. ISSN 1000-2413. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11595-017-1679-6>. [cit. 2024-02-19].
- [20] QIU, Zhaohui; HUANG, Jing; SHEN, Rong; WANG, Ying; WU, Xiaoyi et al. The role of adsorbed water on TiO₂ particles in the electrorheological effect. online. *AIP Advances*. 2018, roč. 8, č. 10. ISSN 2158-3226. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.5053165>. [cit. 2024-02-19].
- [21] RAMOS-TEJADA, María; RODRÍGUEZ, José a DELGADO, Ángel. Electrorheology of clay particle suspensions. Effects of shape and surface treatment. online. *Rheologica Acta*. 2018, roč. 57, č. 5, s. 405-413. ISSN 0035-4511. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00397-018-1086-8>. [cit. 2024-02-19].
- [22] KIM, Young; LIU, Ying; CHOI, Hyoung a PARK, Soo-Jin. Facile fabrication of Pickering emulsion polymerized polystyrene/laponite composite nanoparticles and their electrorheology. online. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2013, roč. 394, s. 108-114. ISSN 00219797. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.12.040>. [cit. 2024-02-19].
- [23] NEGITA, K.; MISONO, Y.; YAMAGUCHI, T. a SHINAGAWA, J. Dielectric and electrical properties of electrorheological carbon suspensions. online. *Journal of*

- Colloid and Interface Science*. 2008, roč. 321, č. 2, s. 452-458. ISSN 00219797. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.01.054>. [cit. 2024-02-24].
- [24] KIM, Seong; LIM, Jae; SUNG, Jun; CHOI, Hyung a SEO, Yongsok. Emulsion polymerized polyaniline synthesized with dodecylbenzene-sulfonic acid and its electrorheological characteristics: Temperature effect. online. *Polymer*. 2007, roč. 48, č. 22, s. 6622-6631. ISSN 00323861. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.09.013>. [cit. 2024-02-20].
- [25] LI, Xin; YAN, Guiyang; WANG, Jiwei; KONG, Weiwei; et al. Effect of a temperature threshold on the electrorheological performance of ionic liquid crystal polyanilines. online. *Journal of Molecular Liquids*. 2021, roč. 326. ISSN 01677322. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115299>. [cit. 2024-02-20].
- [26] PAN, Jun; JIN, Xiao; ZHANG, Zhenlin; WANG, Li-Min; LIU, Ying et al. Temperature-dependent electrorheology of a suspension based on copolymeric P(NIPAM-co-[AMIm]Cl) colloidal particles. online. *Smart Materials and Structures*. 2020, roč. 29, č. 12. ISSN 0964-1726. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/1361-665X/abbff7>. [cit. 2024-02-20].
- [27] SONG, Zhenyang; CHENG, Yuchuan; WU, Jinghua; GUO, Jianjun a XU, Gaojie. Influence of volume fraction on the yield behavior of giant electrorheological fluid. online. *Applied Physics Letters*. 2012, roč. 101, č. 10. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.4751264>. [cit. 2024-02-21].
- [28] LENGÁLOVÁ, Anežka; PAVLÍNEK, Vladimír; SÁHA, Petr; QUADRAT, Otakar; KITANO, Takeshi et al. Influence of particle concentration on the electrorheological efficiency of polyaniline suspensions. online. *European Polymer Journal*. 2003, roč. 39, č. 4, s. 641-645. ISSN 00143057. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00281-1](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00281-1). [cit. 2024-02-21].
- [29] HONG, Jin-Yong; CHOI, Moonjung; KIM, Chanhoi a JANG, Jyongsik. Geometrical study of electrorheological activity with shape-controlled titania-coated silica nanomaterials. online. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010, roč. 347, č. 2, s. 177-182. ISSN 00219797. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.03.054>. [cit. 2024-02-24].
- [30] LEE, Seungae; YOON, Chang-Min; HONG, Jin-Yong a JANG, Jyongsik. Enhanced electrorheological performance of a graphene oxide-wrapped silica rod with a high aspect ratio. online. *Journal of Materials Chemistry C*. 2014, roč. 2, č. 30. ISSN 2050-7526. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C4TC00635F>. [cit. 2024-02-24].
- [31] LIU, Ying; FANG, Fei a CHOI, Hyung. Core-Shell Structured Semiconducting PMMA/Polyaniline Snowman-like Anisotropic Microparticles and Their Electrorheology. online. *Langmuir*. 2010, roč. 26, č. 15, s. 12849-12854. ISSN 0743-7463. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/la101165k>. [cit. 2024-02-24].
- [32] CHENG, Qilin; PAVLINEK, Vladimir; HE, Ying; YAN, Yanfang; LI, Chunzhong et al. Synthesis and electrorheological characteristics of sea urchin-like TiO₂ hollow spheres. online. *Colloid and Polymer Science*. 2011, roč. 289, č. 7, s. 799-805. ISSN 0303-402X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00396-011-2398-8>. [cit. 2024-02-24].
- [33] WANG, Zhaobo; SONG, Xianfen; WANG, Baoxiang; TIAN, Xiaoli; HAO, Chuncheng et al. Bionic cactus-like titanium oxide microspheres and its smart electrorheological activity. online. *Chemical Engineering Journal*. 2014, roč. 256, s. 268-279. ISSN 13858947. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.115>. [cit. 2024-02-24].

- [34] WU, Jinghua; XU, Gaojie; CHENG, Yuchuan; LIU, Fenghua; GUO, Jianjun et al. The influence of high dielectric constant core on the activity of core-shell structure electrorheological fluid. online. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012, roč. 378, č. 1, s. 36-43. ISSN 00219797. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.04.044>. [cit. 2024-02-25].
- [35] GAO, Chun; MENG, Long-Yue; PIAO, Shang a CHOI, Hyoung. Hollow submicron-sized spherical conducting polyaniline particles and their suspension rheology under applied electric fields. online. *Polymer*. 2018, roč. 140, s. 80-88. ISSN 00323861. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.02.033>. [cit. 2024-02-24].
- [36] WU, Jinghua; JIN, Ting; LIU, Fenghua; GUO, Jianjun; CUI, Ping et al. Preparation of rod-like calcium titanyl oxalate with enhanced electrorheological activity and their morphological effect. online. *Journal of Materials Chemistry C*. 2014, roč. 2, č. 28. ISSN 2050-7526. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/c4tc00691g>. [cit. 2024-02-24].
- [37] YOON, Chang-Min; JANG, Yoonsun; NOH, Jungchul; KIM, Jungwon; LEE, Kisu et al. Enhanced Electrorheological Performance of Mixed Silica Nanomaterial Geometry. online. 2017, roč. 9, č. 41, s. 36358-36367. ISSN 1944-8244. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsami.7b08298>. [cit. 2024-02-24].
- [38] SEDLAČÍK, M.; MRLÍK, M.; PAVLÍNEK, V.; SÁHA, P. a QUADRAT, O. Electrorheological properties of suspensions of hollow globular titanium oxide/polypyrrole particles. online. *Colloid and Polymer Science*. 2012, roč. 290, č. 1, s. 41-48. ISSN 0303-402X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00396-011-2521-x>. [cit. 2024-02-24].
- [39] WANG, Bao-Xiang; ZHAO, Yan a ZHAO, Xiao-Peng. The wettability, size effect and electrorheological activity of modified titanium oxide nanoparticles. online. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2007, roč. 295, č. 1-3, s. 27-33. ISSN 09277757. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.08.025>. [cit. 2024-02-25].
- [40] CHENG, Yuchuan; GUO, Jianjun; LIU, Xuehui; SUN, Aihua; XU, Gaojie et al. Preparation of uniform titania microspheres with good electrorheological performance and their size effect. online. *Journal of Materials Chemistry*. 2011, roč. 21, č. 13. ISSN 0959-9428. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/c0jm03378b>. [cit. 2024-02-25].
- [41] HUANG, Xianxiang; WEN, Weijia; YANG, Shihe a SHENG, Ping. Mechanisms of the giant electrorheological effect. online. *Solid State Communications*. 2006, roč. 139, č. 11-12, s. 581-588. ISSN 00381098. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2006.04.042>. [cit. 2024-02-25].
- [42] WU, C. a CONRAD, H. Influence of mixed particle size on electrorheological response. online. *Journal of Applied Physics*. 1998, roč. 83, č. 7, s. 3880-3884. ISSN 0021-8979. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.366621>. [cit. 2024-02-25].
- [43] LEE, Seungae. Highly uniform silica nanoparticles with finely controlled sizes for enhancement of electro-responsive smart fluids. online. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2019, roč. 77, s. 426-431. ISSN 1226086X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.05.007>. [cit. 2024-02-25].
- [44] MCINTYRE, Ernest; YANG, Hengxi a GREEN, Peter. Electrorheology of Polystyrene Filler/Polyhedral Silsesquioxane Suspensions. online. 2012, roč. 4, č. 4, s. 2148-2153. ISSN 1944-8244. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/am300149u>. [cit. 2024-02-25].
- [45] HANAOKA, R.; MURAKUMO, M.; ANZAI, H. a SAKURAI, K. Effects of electrode surface morphology on electrical response of electrorheological fluids. online. *IEEE*

- Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 2002, roč. 9, č. 1, s. 10-16. ISSN 10709878. Dostupné z: <https://doi.org/10.1109/94.983878>. [cit. 2024-02-25].
- [46] HIROSE, Yuji. Electrorheological Behavior of Suspensions between Pattern Electrodes with Fine Projections. online. *Nihon Reoroji Gakkaishi*. 2015, roč. 43, č. 34, s. 113-117. ISSN 0387-1533. Dostupné z: <https://doi.org/10.1678/rheology.43.113>. [cit. 2024-02-25].
- [47] DONG, Yu; ESMAEILNEZHAD, Ehsan a CHOI, Hyoung. Core–Shell Structured Magnetite-Poly(diphenylamine) Microspheres and Their Tunable Dual Response under Magnetic and Electric Fields. online. *Langmuir*. 2021, roč. 37, č. 7, s. 2298-2311. ISSN 0743-7463. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02951>. [cit. 2024-02-26].
- [48] CHHABRA, R. a RICHARDSON, J. *Non-Newtonian flow and applied rheology: engineering applications*. 2nd ed. Amsterdam: Butterworth-Heinemann, 2008. ISBN 978-0-7506-8532-0.
- [49] MOHAMMADI, N.; MAHJOOB, M.; KAFFASHI, B. a MALAKOOTI, S. An experimental evaluation of pre-yield and post-yield rheological models of magnetic field dependent smart materials. online. *Journal of Mechanical Science and Technology*. 2010, roč. 24, č. 9, s. 1829-1837. ISSN 1738-494X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s12206-010-0607-x>. [cit. 2024-02-26].
- [50] CHOI, Hyoung a JHON, Myung. Electrorheology of polymers and nanocomposites. online. *Soft Matter*. 2009, roč. 5, č. 8. ISSN 1744-683X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/b818368f>. [cit. 2024-02-26].
- [51] ZHANG, Wen; PIAO, Shang a CHOI, Hyoung. Facile and fast synthesis of polyaniline-coated poly(glycidyl methacrylate) core–shell microspheres and their electro-responsive characteristics. online. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2013, roč. 402, s. 100-106. ISSN 00219797. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.04.011>. [cit. 2024-02-26].
- [52] FANG, Fei; CHOI, Hyoung a CHOI, Woon. Phase transition of conducting polymer/clay nanocomposite suspensions under an electric field. online. *Philosophical Magazine*. 2010, roč. 90, č. 17-18, s. 2507-2517. ISSN 1478-6435. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/14786431003630793>. [cit. 2024-02-26].
- [53] SEO, Youngwook; HAN, Sangsok; KIM, Jihun; CHOI, Hyoung a SEO, Yongsok. Analysis of the flow behavior of electrorheological fluids containing polypyrrole nanoparticles or polypyrrole/silica nanocomposite particles. online. *Rheologica Acta*. 2020, roč. 59, č. 6, s. 415-423. ISSN 0035-4511. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00397-020-01205-9>. [cit. 2024-02-26].
- [54] KUZNETSOV, Nikita; ZAGOSKIN, Yuriy; BAKIROV, Artem; VDOVICHENKO, Artem; MALAKHOV, Sergey et al. Is Chitosan the Promising Candidate for Filler in Nature-Friendly Electrorheological Fluids?. online. *ACS Sustainable Chem*. 2021, roč. 9, č. 10, s. 3802-3810. ISSN 2168-0485. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c08793>. [cit. 2024-02-26].
- [55] MEZGER, Thomas. *The Rheology Handbook*. 2nd ed. Hannover: Vincentz, 2006. ISBN 3-87870-174-8.
- [56] MUNTEANU, Lenka; MUNTEANU, Andrei; SEDLACIK, Michal; KUTALKOVA, Erika; KOHL, Miroslav et al. Zinc ferrite/polyaniline composite particles: Pigment applicable as electro-active paint. online. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2022, roč. 115, s. 440-448. ISSN 1226086X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.08.030>. [cit. 2024-02-27].

- [57] HAO, Tian; KAWAI, Akiko a IKAZAKI, Fumikazu. Mechanism of the Electrorheological Effect: Evidence from the Conductive, Dielectric, and Surface Characteristics of Water-Free Electrorheological Fluids. online. *Langmuir*. 1998, roč. 14, č. 5, s. 1256-1262. ISSN 0743-7463. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/la971062e>. [cit. 2024-02-27].
- [58] HE, Ying; CHENG, Qilin; PAVLINEK, Vladimír; LI, Chunzhong a SAHA, Petr. Synthesis and electrorheological characteristics of titanate nanotube suspensions under oscillatory shear. online. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2009, roč. 15, č. 4, s. 550-554. ISSN 1226086X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2008.12.015>. [cit. 2024-02-27].
- [59] LI, Changhao; HE, Kai; SUN, Weijian; WANG, Baoxiang; YU, Shoushan et al. Synthesis of hollow TiO₂ nanobox with enhanced electrorheological activity. online. *Ceramics International*. 2020, roč. 46, č. 10, s. 14573-14582. ISSN 02728842. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.257>. [cit. 2024-02-27].
- [60] PLACHY, Tomas; SEDLACIK, Michal; PAVLINEK, Vladimír; STEJSKAL, Jaroslav; GRAÇA, Manuel et al. Temperature-dependent electrorheological effect and its description with respect to dielectric spectra. online. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 2016, roč. 27, č. 7, s. 880-886. ISSN 1045-389X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1177/1045389X15600801>. [cit. 2024-02-27].
- [61] STĚNIČKA, Martin; PAVLÍNEK, Vladimír; SÁHA, Petr; BLINOVA, Natalia; STEJSKAL, Jaroslav et al. The electrorheological efficiency of polyaniline particles with various conductivities suspended in silicone oil. online. *Colloid and Polymer Science*. 2009, roč. 287, č. 4, s. 403-412. ISSN 0303-402X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00396-008-1977-9>. [cit. 2024-02-27].
- [62] MRLÍK, M.; MOUČKA, R.; ILČÍKOVÁ, M.; BOBER, P.; KAZANTSEVA, N. et al. Charge transport and dielectric relaxation processes in aniline-based oligomers. online. *Synthetic Metals*. 2014, roč. 192, s. 37-42. ISSN 03796779. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.02.022>. [cit. 2024-02-27].
- [63] DONG, Yu; SEO, Yongsok a CHOI, Hyung. Recent development of electro-responsive smart electrorheological fluids. online. *Soft Matter*. 2019, roč. 15, č. 17, s. 3473-3486. ISSN 1744-683X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C9SM00210C>. [cit. 2024-02-28].
- [64] KIM, W.B.; LEE, S.J.; KIM, Y.J. a LEE, E.S. The electromechanical principle of electrorheological fluid-assisted polishing. online. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*. 2003, roč. 43, č. 1, s. 81-88. ISSN 08906955. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0890-6955\(02\)00143-8](https://doi.org/10.1016/S0890-6955(02)00143-8). [cit. 2024-02-28].
- [65] NOH, Jungchul; JEKAL, Suk; KIM, Jiwon; KIM, Ha-Yeong; CHU, Yeon-Ryong et al. Vivid-Colored Electrorheological fluids with simultaneous enhancements in color clarity and Electro-Responsivity. online. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2024, roč. 657, s. 373-383. ISSN 00219797. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.11.183>. [cit. 2024-04-02].
- [66] CHEN, Kuan-Ying; LAI, Yen-Shi; YOU, Jun-Kai; SANTIAGO, Karen a YEH, Jui-Ming. Effective anticorrosion coatings prepared from sulfonated electroactive polyurea. online. *Polymer*. 2019, roč. 166, s. 98-107. ISSN 00323861. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.01.037>. [cit. 2024-04-02].

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

MR	Magnetoreologické
ER	Elektroreologické
PANI	Polyanilín
PPy	Polypyrol
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
SLP	Jednosložková kapalina
BLP	Dvousložková kapalina
Si	Křemík
O	Kyslík
BTRU	Baryum tinanyl oxalát potažený močovinou
TiO	Oxid titaničitý
E_c	Kritická hodnota intenzity
τ_y	Mez kluzu
q	Konstanta určující tuhost systému
E	Intenzita elektrického pole
α	Sklon lineární křivky odpovídající datům
PS	Polystyren
e	Účinnost suspenze
τ_E	Smykové napětí za přítomnosti elektrického pole
τ_0	Smykové napětí za nepřítomnosti elektrického pole
A	Konstanta závislá na elektrostatických vlastnostech částic
C	Konstanta závislá na elektrostatických vlastnostech částic
φ	Objemový podíl částic
e_τ	Účinnost
η_E	Viskozita suspenze v přítomnosti elektrického pole

η_0	Viskozita v nepřítomnosti elektrického pole
TEM	Transmisní elektronový mikroskop
L/D	Štíhlostní poměr
SiO_2	Oxid křemičitý
CCJ	Cho–Choi–Jhon rovnice
τ	Smykové napětí
η	Smyková viskozita
$\dot{\gamma}$	Smyková rychlost
η_{pl}	Plastická viskozita
n	Parametr charakterizující neneutonské chování
t_1	Časová konstanta
t_2	Časová konstanta
a	Převrácená hodnota smykové rychlosti
γ	Smyková deformace
G^*	Komplexní modul
G'	Elastický modul
G''	Viskózní modul
ZF	Ferit zinku
t	Čas
ω	Uhlová frekvence
t_{rel}	Čas relaxace
f_{max}	Relaxační frekvence
ε^*	Komplexní dielektrická konstanta
ε'	Dielektrickou konstantu
ε''	Dielektrickou ztrátu
ε'_s	Relativní permitivita při nulové frekvenci

ε'_{∞}	Relativní permitivita při nekonečné frekvenci
ΔM	Dielektrická relaxační síla
M_{∞}	Neuvolněná hodnota elektrického modulu
PTH	polythiofen
Zn	Zinek
Mg	Hořčík
ZnO	Oxid zinku
MgCO ₃	Uhličitan hořečnatý
Fe ₃ O ₄	Magnetit
CSR	Řežim řízené smykové deformace
LVE	Oblast lineární viskoelasticity

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Uspořádání částic podle dielektrického modelu [5].....	13
Obrázek 2 Pozitivní ER efekt suspenze zeolit/silikonový olej [7]	14
Obrázek 3 Negativní ER efekt suspenze oxid křemičitý/silikonový olej [7]	15
Obrázek 4 Fáze separace pod vlivem elektrického pole díky elektroforéze [8].....	15
Obrázek 5 Quinckeho rotace [8].....	16
Obrázek 6 Rozdělení ER kapalin [12]	17
Obrázek 7 SEM snímky syntetizovaného polyanilínu a) koule, b) vlákna, c) ježci, d) nanotrubičky [15].....	18
Obrázek 8 Schématický diagram struktury částic v SLP s distribucí silikonového oleje a alkanu ve spojitě fázi [17].....	19
Obrázek 9 Schématický diagram struktury částic v BLP s distribucí silikonového oleje a alkanu ve spojitě fázi [17].....	20
Obrázek 10 (a) Mez kluzu a proudová hustota s frakcemi dodekanu 33 obj.%, 50 obj.% a 67 obj.% při různých aplikovaných intenzitách elektrického pole, (b) Elektroreologická účinnost SLP v porovnání s 50 obj.% dodekanu, 50 obj.% hexadekanu a dalšími dříve uváděnými ER materiály [17].....	20
Obrázek 11 Kroutící moment vysušené a mokré suspenze TiO ₂ v elektrickém poli [11]...	21
Obrázek 12 Mez kluzu jako funkce intenzity elektrického pole pro ER tekutinu nanočástic PS/laponitu. [22]	22
Obrázek 13 Závislost indukovaného smykového napětí na frekvenci (1 kV mm ⁻¹). [23] ..	23
Obrázek 14 Dynamické meze kluzu ER kapaliny jako funkce teploty měřené při různých intenzitách elektrického pole [26].....	24
Obrázek 15 (a) Závislost viskozit za nepřítomnosti elektrického pole η_0 (■) a v přítomnosti elektrického pole η_E (●), (b) účinnost ER v závislosti na objemovém zlomku částic Φ . [28]	25
Obrázek 16 TEM a SEM snímky různých morfologií částic a) sférické [34], b) tyčinky [30], c) sněhulák [31], d) kaktus [33], e) mořský ježek [32], f) dutá struktura [35]	26
Obrázek 17 Závislost smykového napětí na intenzitě elektrického pole [29]	27
Obrázek 18 Mechanismus tvorby vláknitých struktur z (a) kulatých ER tekutin, (b) tyčinkových ER tekutin a (c) bimodálních ER tekutin se zvýšeným výkonem pod aplikovaným elektrickým polem [37].....	28
Obrázek 19 Schematické znázornění různých dielektrických jader potažených stejným materiálem polární molekuly.	29
Obrázek 20 a) závislost sedimentačního poměru na čase v silikonovém oleji b) závislost ER efektivity e na smykové rychlosti nepotažených částic TiO ₂ (plný kruh) a potažených částic TiO ₂ /PPy (plný trojúhelník) [38]	29
Obrázek 21 Schématický diagram k výrobě duté struktury PANI-HS [35]	30
Obrázek 22 Tokové křivky pro a) duté částice TiO ₂ , b) plné částice TiO ₂ [32].....	31

Obrázek 23 Závislost meze kluzu na intenzitě elektrického pole pro různé velikosti částic [41].....	32
Obrázek 24 Reogram časově nezávislých neneutonských látek [48]	33
Obrázek 25 Závislost smykového napětí na rychlosti smykové deformace pro ER kapaliny na bázi PANI. Slabě zvýrazněná čára je pro model Bingham, plná tučná čára pro model CCJ a svislá přerušovaná čára pro kritickou rychlost smyku. [24]	35
Obrázek 26 Elastický (plný symbol), viskózní (prázdný symbol) modul jako funkce frekvence při různých intenzitách elektrického pole ZF/PANI-B. [56]	36
Obrázek 27 Schematické znázornění chování částic před a po aplikaci vnějšího elektrického pole a) částice podléhající ER efektu, b) částice nepodléhající ER efektu.	37
Obrázek 28 Dielektrická spektra (a) relativní permitivity ϵ' a (b) činitele dielektrických ztrát ϵ'' , čáry odpovídají modelu Cole-Cole [60]	38
Obrázek 29 Frekvenční spektra relativní permitivity ϵ' (a), činitele dielektrické ztráty ϵ'' (b), čáry odpovídají modelu Havriliak-Negami [61].....	39
Obrázek 30 Ilustrace koncentrické spojky ER (a) a spojky s paralelními lamelami (b). [8]	40
Obrázek 31 Schéma zařízení pro snížení viskozity a vstřikovače paliva [63].....	41
Obrázek 32 SEM snímky pigmentů $Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4$ (vlevo) a $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$ (vpravo).49	
Obrázek 33 SEM snímky pigmentů $Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4/PANI$ (vlevo) a $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4/PANI$ (vpravo).....	49
Obrázek 34 Závislost smykového napětí na rychlosti smykové deformace pro pigment $Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4$ pro jednotlivé intenzity elektrického pole.....	50
Obrázek 35 Závislost smykového napětí na rychlosti smykové deformace pro pigment $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$ pro jednotlivé intenzity elektrického pole.....	51
Obrázek 36 Závislost smykového napětí na rychlosti smykové deformace pro pigment $Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4/PANI$ pro jednotlivé intenzity elektrického pole	52
Obrázek 37 Závislost smykového napětí na rychlosti smykové deformace pro pigment $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4/PANI$ pro jednotlivé intenzity elektrického pole	52
Obrázek 38 Závislost účinnosti na rychlosti smykové deformace obou pigmentu pro hodnotu elektrické intenzity 3 kV mm^{-1}	53
Obrázek 39 Časová závislost smykového napětí v režimu on/off (krokový test)	54
Obrázek 40 Závislost elastického (G') a viskózního (G'') modulu na deformaci pro pigment $Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4$	55
Obrázek 41 Závislost elastického (G') a viskózního (G'') modulu na deformaci pro pigment $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$	56
Obrázek 42 Závislost elastického (G') a viskózního (G'') modulu na deformaci pro pigment $Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4/PANI$	56
Obrázek 43 Závislost elastického (G') a viskózního (G'') modulu na deformaci pro pigment $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4/PANI$	57
Obrázek 44 Závislost elastického (G') a viskózního (G'') modulu na frekvenci pro pigment $Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4$	58

Obrázek 45 Závislost elastického (G') a viskózního (G'') modulu na frekvenci pro pigment $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$	58
Obrázek 46 Závislost elastického (G') a viskózního (G'') modulu na frekvenci pro pigment $Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4/PANI$	59
Obrázek 47 Závislost elastického (G') a viskózního (G'') modulu na frekvenci pro pigment $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4/PANI$	59
Obrázek 48 Závislost reálné části permitivity ε' na frekvenci pro zkoumané pigmenty	60
Obrázek 49 Závislost imaginární části permitivity ε'' na frekvenci pro zkoumané pigmenty	61

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Charakteristické vlastností pigmentů.....	47
---	----