

Využití modifikovaného magnetického plniva pro přípravu elastomerních kompozitů

Bc. Peter Klůčik

Diplomová práce
2013



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Peter Klůčik**

Osobní číslo: **T11775**

Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Využití modifikovaného magnetického plniva pro přípravu elastomerních kompozitů**

Zásady pro vypracování:

Student připraví literární rešerži k diplomové práci na dané téma. Provede modifikaci magnetického plniva. Připraví různé typy kompozitů. Změří mechanické a dielektrické vlastnosti. Dále provede reologická měření pod vlivem magnetického pole.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Handbook of thermoplastic elastomers; Jiri George Drobny (2007) E. ISBN 978-0-8155-1776-4
2. Handbook of plastics, elastomers, and composites; Charles A. Harper (2002) ISBN 0-07-1384766-6
3. Handbook of fillers for plastics; Harry S. Katz, John V. Milewski (1987) ISBN 0-442-26024-5

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Michal Sedlačík

Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

11. února 2013

Termín odevzdání diplomové práce:

17. května 2013

Ve Zlíně dne 11. února 2013



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan



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

Příjmení a jméno:

Obor:

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně

.....

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Táto diplomová práca je zameraná na modifikáciu magnetického plniva a jeho využitie v magnetoreologických elastoméroch. Karbonylové železo bolo modifikované tetraetyl ortosilikátom. Jeho prítomnosť na časticách bola skúmaná pomocou FTIR spektroskopie. Vplyv modifikácie na magnetické vlastnosti častíc bol meraný pomocou vibračnej magnetometrie. Chemická stabilita častíc bola stanovená pomocou pH merania v roztoku kyseliny. Nemodifikované i modifikované častice boli použité pre prípravu kompozitov. Ako matrice boli použité dva typy elastomérov, a to na báze propylénu a silikónu. Na pripravených kompozitoch boli merané dielektrické, magnetické, a tieniace vlastnosti, kde boli porovnávané kompozity obsahujúce nemodifikované a modifikované častice. Nakoniec boli merané viskoelastické vlastnosti kompozitov obsahujúce rozdielne objemové zastúpenia častíc modifikovaného a nemodifikovaného plniva pre oba typy elastomérov pri rôznych intenzitách magnetického poľa.

Kľúčové slová: Karbonylové železo, termoplastický elastomér, kompozit, magnetoreológia, tieniace vlastnosti

ABSTRACT

This work is focused on the modification of magnetic particles and their use as a filler in the class of smart materials called magnetorheological elastomers. Carbonyl iron particles were modified by tetraethyl orthosilicate. The presence of the tetraethylorthosilicate was confirmed using FTIR spectroscopy. Influence of particle modification on the magnetic properties was measured by vibration magnetometry. Chemical stability of particles was performed by measurement of pH in the presence of acids solution. Unmodified as well as modified particles were used for the composite preparation. Elastomers based on propylene and silicon were utilized as a matrix. The dielectric, magnetic, and shielding properties were measured on the composites and the comparison between composites containing unmodified and modified particles was performed. Finally the measurement of viscoelastic properties of composites containing different particle volume fraction of modified and unmodified particles under various external magnetic field strengths for both types of elastomers was performed.

Keywords: Carbonyl iron, thermoplastic elastomer, composite, magnetorheology, shielding properties

Chcel by som sa poďakovať vedúcemu diplomovej práce Ing. Michalovi Sedlačíkovi, Ph.D. za jeho pedagogickú a odbornú pomoc pri problémoch súvisiacich s touto prácou a ochotu pomôcť mi ich riešiť.

Prehlasujem, že odovzdaná verzia diplomovej práce a verzia elektronická nahraná do IS/STAG sú totožné.

V Zlíne, 20. 5. 2013

.....

Peter Klúčik

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČASŤ	11
1 MAGNETICKÉ PLNIVÁ	12
1.1 VLASTNOSTI MAGNETICKÝCH MATERIÁLOV	13
1.1.1 Rozdelenie magnetických materiálov	15
1.2 JEMNÉ MAGNETICKÉ PRÁŠKY	16
2 KOMPOZITY	19
2.1 ČLENENIE KOMPOZITOV	19
2.2 KOMPOZITY S ČASTICOVÝMI PLNIVAMI.....	20
2.3 MRE AKO KOMPOZITY	21
3 ELASTOMÉRNE MATRICE	22
3.1 SILIKÓNOVÝ KAUČUK AKO MATRICA.....	23
3.2 TERMOPLASTICKÉ ELASTOMÉRY AKO MATRICA	24
3.2.1 Zmesi elastomérov s termoplastami.....	24
3.2.2 Výhody a nevýhody TPE	25
3.2.3 Aplikácie TPE	25
4 SKÚŠOBNÉ METÓDY MRE	27
4.1 VIBRAČNÁ MAGNETOMETRIA	27
4.2 VISKOELASTICKÉ MERANIE MRE.....	28
4.3 DIELEKTRICKÉ MAGNETICKÉ VLASTNOSTI	29
4.4 TIENIACE VLASTNOSTI	32
5 APLIKÁCIE MRE	33
6 CIELE PRÁCE	34
II PRAKTICKÁ ČASŤ	35
7 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	36
7.1 PRÍPRAVA MODIFIKOVANÉHO MAGNETICKÉHO PLNIVA	36
7.2 PRÍPRAVA KOMPOZITOV	37
7.2.1 Kompozity s maticou silikónového elastoméru.....	37
7.2.2 Kompozity s maticou TPE.....	37
7.3 CHARAKTERIZÁCIA MODIFIKOVANÝCH ČASTÍC	38
7.3.1 FTIR spektroskopia	38
7.3.2 Meranie chemickej odolnosti	38
7.3.3 Magnetické vlastnosti.....	38
7.4 CHARAKTERIZÁCIA KOMPOZITOV	38
7.4.1 Dielektrické vlastnosti.....	38
7.4.2 Magnetické vlastnosti.....	39
7.4.3 Tieniace vlastnosti.....	39
7.4.4 Reologické vlastnosti v magnetickom poli	39
8 VÝSLEDKY A DISKUZIE	40

8.1	FTIR SPEKTROSKOPIA	40
8.2	MERANIE CHEMICKEJ ODOLNOSTI	41
8.3	MAGNETICKÉ VLASTNOSTI ČASTÍC	42
8.4	DIELEKTRICKÉ VLASTNOSTI KOMPOZITOV	43
8.5	MAGNETICKÉ VLASTNOSTI KOMPOZITOV	45
8.6	TIENIACE VLASTNOSTI	47
8.7	MAGNETOREOLÓGIA	49
ZÁVER		58
ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY		59
ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK.....		63
ZOZNAM OBRÁZKOV		65
ZOZNAM TABULIEK		67

ÚVOD

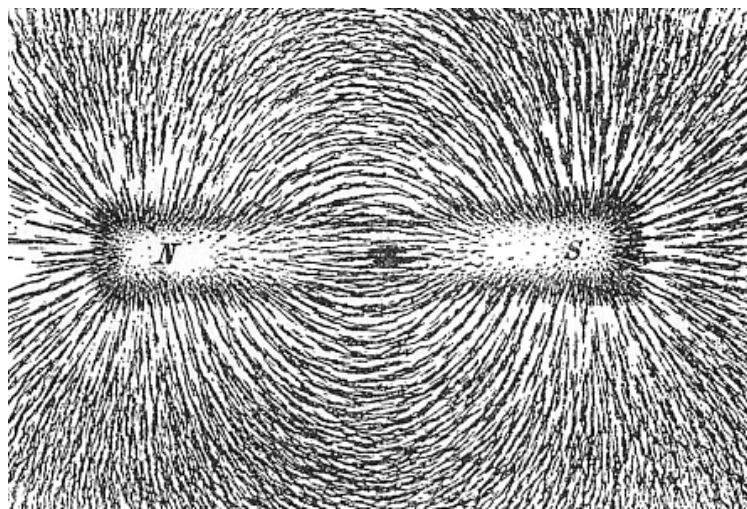
Polyméry sú často zvýhodnené materiály pre výrobu rôznych výrobkov a komponentov. Na rozdiel od iných materiálov ponúkajú jedinečné vlastnosti, vďaka ktorým sú v niektorých oblastiach výroby nenahraditeľné. Ich výhodou je tvárnosť a formovacie vlastnosti s dobrými izolačnými vlastnosťami, a práve preto sa plasty a elastoméry hodia na mnohé účely. Na dosiahnutie požadovaných vlastností daných výrobkov sú polyméry miešané s radou prísad, ktoré prispievajú k zlepšeniu ďalších vlastností. Do tejto skupiny prísad patria práve plnivá, ktoré zlepšujú hlavne mechanické vlastnosti výrobku a spracovateľské vlastnosti. Medzi najčastejšie používané plnivá patria sadze a svetlé plnivá, práve vďaka ich stužujúcim účinkom. Menej známe sú magnetické plnivá, ktoré sa používajú hlavne pri výrobe magnetoreologických kvapalín a elastomérov, ktoré sa označujú ako inteligentné materiály. Nazývajú sa tak, pretože sú schopné meniť svoje vlastnosti na základe vonkajších podnetov. Hoci sú inteligentné materiály známe už dlhú dobu, ich intenzívny vývoj začal až na konci dvadsiateho storočia. V poslednej dobe sa zvýšil záujem práve o takéto elastoméry, ktorých uplatnenie je v mnohých aplikáciách. Takýto elastomerný kompozit môže mať ako matricu termoplastický elastomér alebo klasicky sieťovaný elastomér. Dôležitý je aj správny výber magnetického plniva, ktoré kompozitu dodá špecifické magnetické, dielektické, tieniace a viskoelastické vlastnosti. Plnivá sa však môžu aj modifikovať, čím sa dosiahne zmena vlastností samotného plniva, a takisto sa tým ovplyvní aj interakcia medzi matricou a plnivom. Praktická časť diplomovej práce je zameraná práve na modifikáciu magnetického plniva a jeho využitie v spomínaných typoch elastomérov.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 MAGNETICKÉ PLNIVÁ

Kovové prášky, ako napríklad zlato, meď a bronz, ale aj mnohé práškové oxidy železa, boli používané od dávnych čias ako základné zložky pre farby a atramenty na dekoratívne účely v kozmetike a keramike. Práškové zlato bolo použité pre niektoré ilustrácie z prvých rukopisov a dodnes nie je známe, ako boli takéto prášky vyrábané. Pravdepodobne sa vyrábali granuláciou po roztavení materiálu. Nízka teplota tavenia a odolnosť proti oxidácii uprednostňovali na tieto účely najmä zlatý prášok. Postupom času a technologickým vývojom sa začali kovové prášky a ich vlastnosti využívať na mnohé aplikácie, a tak vznikli magnetické plnivá [1].

Magnetické materiály sú látky, ktoré po ich vložení do magnetického poľa toto pole viac či menej pozmenia. Príčina zmeny magnetického poľa spočíva v tom, že obsahujú trvalé alebo poľom indukované elementárne magnetické momenty, ktoré sú v magnetickom poli čiastočne orientované. Materiály, ktoré môžu vytvárať magnetické pole sa nazývajú magnety. Môžu mať formu permanentného magnetu alebo elektromagnetu. Permanentné magnety nepotrebujú k vytváraniu magnetického poľa žiadnu vonkajšiu energiu. Vyskytujú sa prirodzene v niektorých nerastoch, ale dajú sa tiež vyrobiť. Elektromagnety potrebujú k vytvoreniu magnetického poľa elektrickú energiu [1, 2].



Obrázok 1. Železné piliny v magnetickom poli [3].

Magnetické plnivá patria do skupiny plnív, ktoré nie sú v plastikárskom a gumárenskom priemysle používané v takej veľkej miere ako bežné plnivá. Magneticky aktívne častice plniva sú charakterizované hlavne magnetickou permeabilitou, magnetickou saturáciou

a remanenciou. V prípade, že je magnetická saturácia týchto častíc dostatočná, po zamiešaní do polymérnej matrice zvýšia medzičasticovú príťažlivosť a zaisťujú tak možnosť ovládať tuhosť pripraveného kompozitu zmenou intenzity magnetického poľa. Také požiadavky na plnivo sú splnené v prípade železa, čo je najviac používané magnetické plnivo pre magnetoreologické kvapaliny a elastoméry (MRE). Je to vďaka jeho vysokej permeabilite, nízkej remanencii a vysokej saturácii. Dôležitým faktorom u všetkých plnív je tvar a veľkosť častíc, morfológia a polydisperzita. Častice môžu byť sférické, ale môžu mať aj tvar jednoduchých kryštalických polygonálnych doštičiek, tyčiniek, listov, drôtov, túb alebo dendritov. Pre praktické aplikácie je najdôležitejší sférický tvar, ktorý ponúka praktické výhody ako ľahká manipulácia a kontinuálny proces separácie. Tak je to aj v prípade magnetických plnív. Najväčší vplyv na magnetoreologický efekt majú častice nepravidelných tvarov a veľkosti niekoľko desiatok mikrometrov, ktoré sú však citlivejšie na mechanické opotrebenie, a tým dochádza k rozpadu na drobný materiál. Pri porovnaní častíc so širokou distribúciou veľkosti a úzkou distribúciou, poskytujú monodisperzné sférické mikroútvary väčšie výhody, pretože vykazujú rovnaké chemické a fyzikálne vlastnosti. Veľké častice majú nevýhodu v ich malom mernom povrchu, ktorý je užitočný pre väznosť funkčných skupín. Naopak veľmi malé častice, ktoré majú veľký merný povrch môžu prestať reagovať na magnetické pole. Syntézami magnetických častíc o mikro až nano rozmeroch sa dnes darí vyvíjať a modifikovať materiály s lepšími chemickými, elektrickými a magnetickými vlastnosťami, ktoré môžu byť použité práve v kompozitoch. Tu môžu byť pridávané a zamiešané do tekutých alebo pevných matric [4-8, 10, 23].

1.1 Vlastnosti magnetických materiálov

Magnetizácia: Je celkový magnetický moment materiálu. Po aplikovaní dostatočne silného magnetického poľa už magnetizácia ďalej nerastie, pretože všetky momenty sú už orientované do rovnakého smeru. Magnetizácia môže byť dočasná, ktorá trvá len pri pôsobení vonkajšieho magnetického poľa alebo trvalá.

Permeabilita: Jedná sa o pomer magnetickej indukcie a intenzity magnetického poľa. Dá sa povedať, že je to schopnosť materiálu "viesť" magnetický tok (magnetická vodivosť). Celková permeabilita je vztiahnutá k permeabilite vákua pomocou relatívnej permeability.

Saturácia: Je stav, kedy materiál nemôže absorbovať silnejšie magnetické pole. Zvyšovanie magnetizácie neprinesie významnú zmenu v magnetickej hustote toku. Saturácia /polarizácia - maximálna možná hodnota magnetizácie pre určitý materiál.

Remanencia: Ide o zvyškovú magnetizáciu po odstránení magnetizujúceho poľa. Korešponduje s pomerom doménových momentov, ktoré zostali orientované v jednom smere.

Koercivita: Tiež sa nazýva koercívna sila. Je to schopnosť permanentného magnetu odolávať demagnetizácii externým magnetickým poľom a tiež vlastným demagnetizačným poľom. Existujú dva typy koercivity:

1. "skutočná" koercivita, jednoducho nazývaná koercivita - znamená magnetické pole pri ktorom je celková indukcia v magnete nulová.

2. "vnútorná" koercivita - znamená pole, pri ktorom je celková polarizácia nulová (vektory polarizácie individuálnych magnetických domén sa vzájomne rušia).

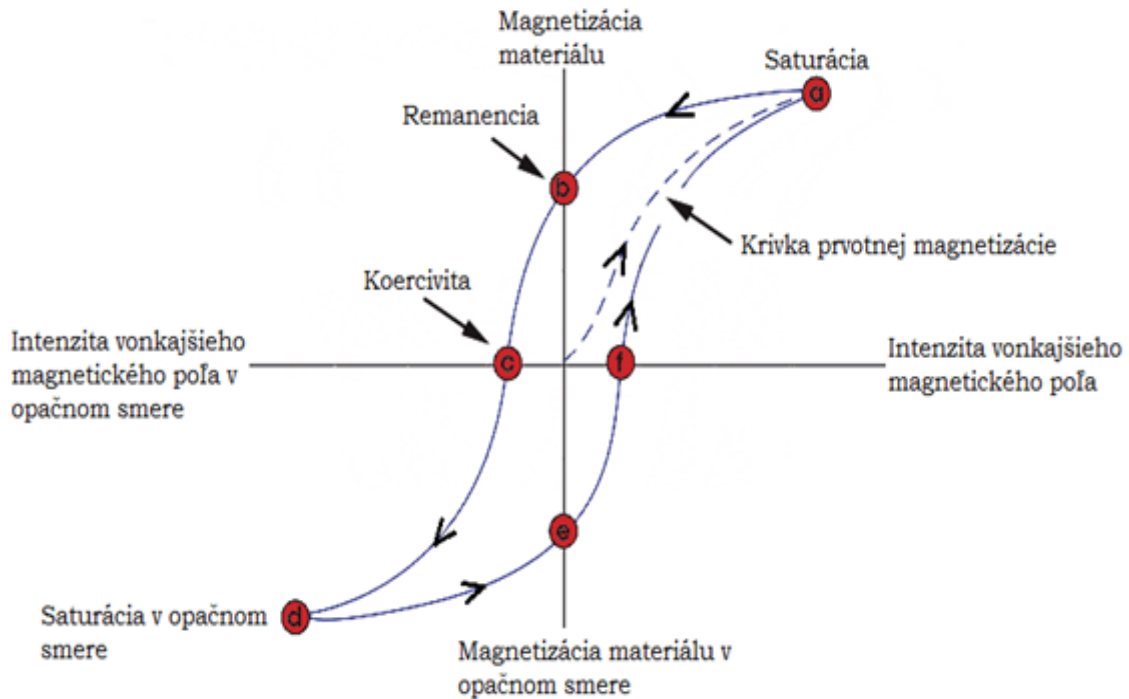
Anizotropia: Fyzikálna vlastnosť, ktorá v prípade permanentných magnetov spôsobuje rozdiely v množstve magnetickej energie nevyhnutnej na magnetizáciu magnetu v rôznych smeroch.

Curieho teplota: Prechodová teplota, nad ktorou feromagnetické alebo ferimagnetické materiály strácajú spontánnu magnetizáciu a stávajú sa paramagnetickými.

Hysterézná slučka: Závislosť magnetickej indukcie alebo magnetizácie/polarizácie od intenzity magnetického poľa. Magnetické pole cykluje od nuly do plus maxima a potom zas do mínus maxima. Hysterézná slučka materiálov s nelineárnou permeabilitou vykazuje nelineárny charakter. Krivky sú obyčajne symetrické vzhľadom na počiatok súradnicového systému. Hysterézná slučka charakterizuje základné vlastnosti permanentných magnetov.

Intenzita magnetického poľa, H : Vyjadruje hustotu magnetického poľa. Jednotkou v sústave SI je Ampér na meter (A/m).

Magnetická indukcia, B : Je silové pôsobenie magnetov. V SI sústave je jednotkou $\text{kg}/\text{A}\cdot\text{s}^2$ a odvodenou jednotkou je Tesla (T). Magnety používané v praxi majú indukciu 0,01 T - 100 T [14-16].



Obrázok 2. Hysterézná slučka a krivka prvotnej magnetizácie [13].

1.1.1 Rozdelenie magnetických materiálov

Magnetické vlastnosti materiálov sú vyvolané magnetickými momentmi pohybujúcich sa elektrónov. Výsledný magnetický moment atómu je daný vektorovým súčtom dráhových a spinových magnetických momentov jednotlivých elektrónov. Magnetické materiály môžeme rozdeliť podľa ich chovania v magnetickom poli do týchto skupín:

Paramagnetické: Látky, ktoré majú nevykompenzované výsledné magnetické momenty atómov a v štruktúre vzájomne neusporiadané. Sú slabo magnetické a len v prítomnosti vonkajšieho poľa. Vykazujú relatívnu magnetickú permeabilitu väčšiu ako 1. Ide napríklad o kovy ako hliník, chróm, platina a iné. Nedokážu udržať magnetizmus bez poľa, a tak je výsledný magnetický moment nulový.

Diamagnetické: Sú látky, ktorých atómy majú magnetické momenty vykompenzované. Pri vložení do vonkajšieho magnetického poľa dôjde v látke k zoslabeniu tohto poľa, pretože vznikajú magnetické dipóly, ktorých magnetické pole pôsobí proti vonkajšiemu. Ich hodnota permeability je menšia ako 1. Ide napríklad o inertné a iné plyny, kovy ako meď, striebro, organické látky a iné. Diamagnetické a paramagnetické látky nie sú vhodné pre prípravu magnetických materiálov, pretože ich magnetické chovanie je slabé. Magnetická susceptibilita, ktorá popisuje správanie látky v magnetickom poli je u diamagnetických

látok v malých záporných hodnotách. U paramagnetických materiálov sa hodnota susceptability pohybuje okolo 0-0,01.

Feromagnetické: Ide o látky s kovovou väzbou kryštalickej štruktúry, ktoré majú výsledné magnetické momenty atómov dané nevykompenzovanými spinovými magnetickými momentmi elektrónov vnútorných plne neobsadených vrstiev, pričom vplyvom vnútorných síl sú v určitých oblastiach (doménach) paralelne orientované. Sú silno magnetické so spontánnou magnetizáciou a vysokou permeabilitou. Do tejto skupiny patria látky ako železo, nikel, kobalt a iné. Feromagnetiká majú schopnosť získať v magnetickom poli magnetické vlastnosti a ponechať si ich, aj keď sú z poľa vybrané. Táto ich vlastnosť sa využíva pri zhotovovaní stálych magnetov a nazýva sa magnetická hysterézia.

Superparamagnetické: Je kombináciou paramagnetického a feromagnetického chovania. Magnetizácia je však na rozdiel od paramagnetických látok po dosiahnutí magnetickej saturácie konštantná. Voči feromagnetickým látkam nevykazujú superparamagnetické žiadnu hysteréziu a nulovú remanenciu.

Ferimagnetické = ferity: Látky zlúčenín oxidov kovov s nekovovou väzbou, ktoré majú v polykryštalickej štruktúre podmriežok nevykompenzované vzájomne antiparalelne orientované rôzne veľké magnetické momenty. Rôzne kryštalicke podmriežky môžu mať inú magnetizáciu, ktorá im zostáva. Ide predovšetkým o zlúčeniny oxidu železitého s oxidmi iných kovov ako sú mangán, bárium, olovo, zinok a iné.

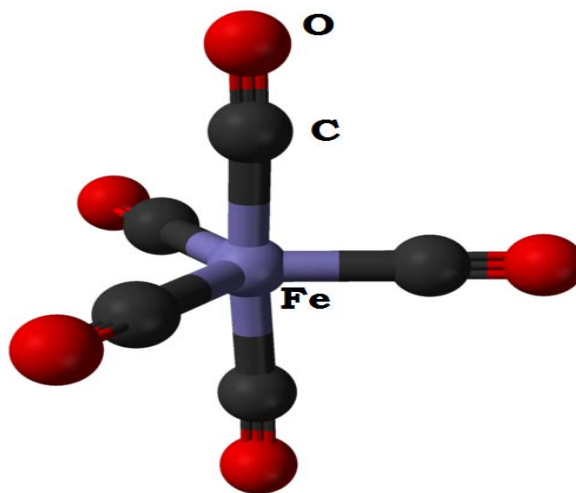
Magnetické materiály sa delia aj podľa ich tvrdosti, a to na mäkké a tvrdé. Mäkké materiály majú úzku hysteréznu slučku a dajú sa ľahko zmagnetizovať aj demagnetizovať. Tvrdé materiály majú širokú hysteréznu slučku, teda veľkú koercivitu. Dajú sa ťažko zmagnetizovať aj demagnetizovať, a tak sa používajú na výrobu trvalých magnetov [4, 7, 9-13].

1.2 Jemné magnetické prášky

Jemné prášky sú zvyčajne definované distribúciou veľkostí ich častíc a tvarom. Ekvivalentné priemery jemných kovových práškov sa pohybujú v rozmedzí od jedného až desiatok mikrometrov, pričom ultra jemné prášky majú veľkosti nanometrov. V polyméroch plnených magnetickými materiálmi je magnetický moment úmerný ich obsahu. Najčastejšie používané magnetické plnivá sú rôzne oxidy kovov a ferity. Oxidy kovov sú látky ktoré sa dajú vyjadriť vzorcom Fe_xO_y alebo v prípade hydroxidov $Fe_xO_yH_z$. Závisí podľa spôsobu ich prípravy, pričom väčšinou býva index „z“ nulový. Ferity sa dajú

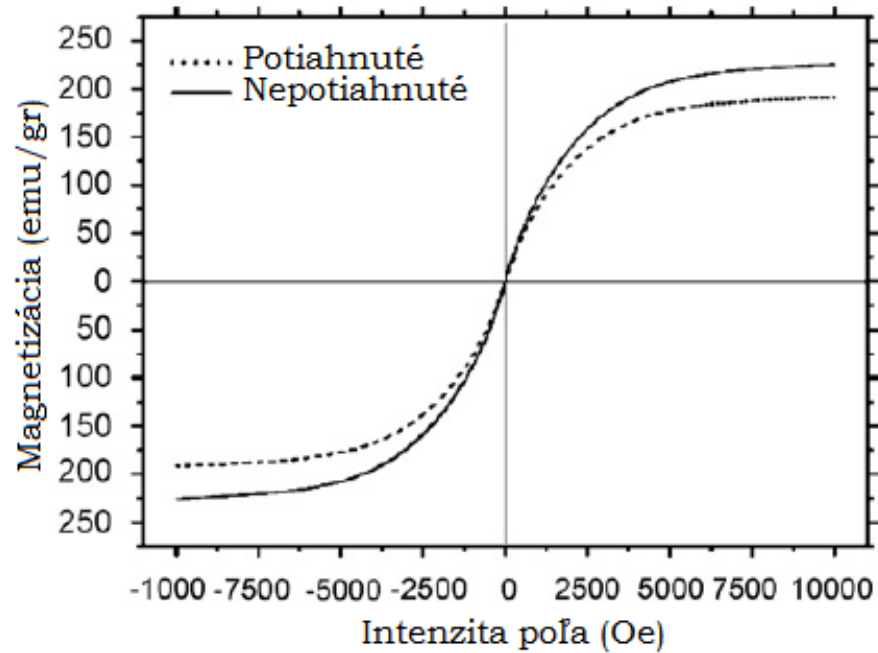
vyjadriť vzorcom $MO \cdot Fe_2O_3$, kde ako M sú prechodové kovy ako Zn, Mn, Co, Ni. Do skupiny feritov sú radené aj magnetit Fe_3O_4 (oxid železnato-železitý), maghemit Fe_2O_3 , ktoré majú o dva rady vyššie hodnoty magnetickej saturácie ako ostatné ferity. Pokiaľ sú veľkosti ich kryštálov menšie ako 30 nanometrov, dochádza k superparamagnetickému chovaniu, a tieto častice sa potom nazývajú supermagnetické nanočastice oxidy železa [4, 17, 18, 23, 25].

V tejto práci sa ako jemné magnetické plnivo používa karbonylové železo (CI), čo je vysoko čistý kov pripravený tepelným rozkladom pentakarbonylu železa $Fe(CO)_5$ (Obrázok 3).



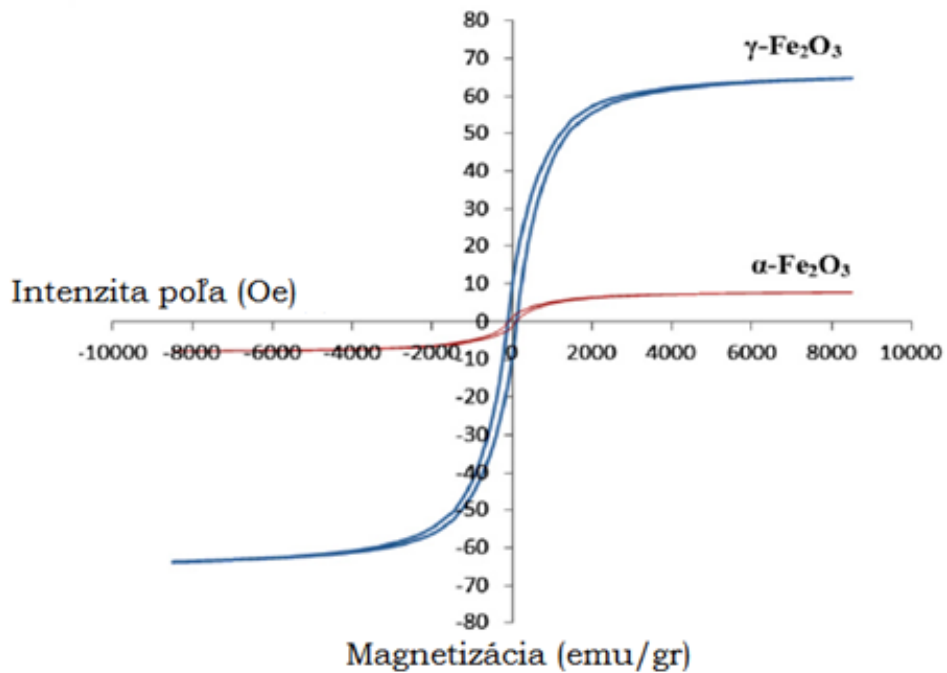
Obrázok 3. Pentakarbonyl železa [19].

Karbonylové železo je prášok šedej farby, ktorého sférické častice majú veľkosť mikrometrov. Modifikáciou práškov sa dajú pripraviť častice typu core-shell (jadro-obal), ktorých jadrá sú tvorené magnetickými časticami a obal je polymérna vrstva. Obal stabilizuje a zabraňuje nežiaducim interakciám jadra s okolitým prostredím. Polymérna vrstva mení pôvodné magnetické vlastnosti železa, tak ako je to na Obrázku 4, kedy sa použil ako obal polysiloxán. Nevýhodou CI je jeho vysoká hustota, pretože po zamiešaní do nízkoviskóznnej matrice veľmi rýchlo sedimentuje [20, 24].



Obrázok 4. Tvar magnetizačnej krivky čistých častíc karbonylového železa a potiahnutých polysiloxánom [21].

Jedným z dôležitých faktorov práškových materiálov, ktoré výrazne menia magnetické vlastnosti materiálov je veľkosť častíc. To platí aj v prípade feritov ako maghemit [22].



Obrázok 5. Magnetizačná krivka α -maghemitu a γ -maghemitu [22].

2 KOMPOZITY

Sú heterogénne materiály, ktoré môžu byť zložené z dvoch alebo viac fáz. Tie sa vzájomne líšia svojimi mechanickými, chemickými a fyzikálnymi vlastnosťami. Pre tieto materiály je charakteristické, že sa väčšinou vyrábajú mechanickým miešaním jednotlivých zložiek. Tým sa líšia od zliatin, ktoré sú tiež heterogénne zmesi. Jednotlivé fáze sú oddelené rozhraním a takmer vždy v tuhom stave. Polymérna fáza, ktorá je spojitá má funkciu matrice, do ktorej sa zamiešava ako plnivo sekundárna nespojitá fáza. Nespojitá fáza je tvorená časticami o rôznych tvaroch (guľovité, doštičkové, vláknité). Kvalita rozhrania medzi matricou a plnivom má veľký vplyv na vlastnosti výsledného kompozitu, pričom vrstva matrice na rozhraní fáz má inú morfológiu ako vnútorná oblasť matrice. Prejavuje sa to zníženou pohyblivosťou molekulárnych segmentov v hraničnej vrstve, hlavne keď sa makromolekula matrice pevne zakotví na povrchu plniva. V takom prípade sa hovorí o imobilizovanej vrstve. Táto vrstva sa vyznačuje väčšou tuhosťou a má menšiu schopnosť vytvárať rozsiahlejšie lokálne plastické deformácie. Predpokladá sa, že na rozhraní fáz je zvýšená úroveň voľnej entalpie, ktorej následkom je ľahšia difúzia (najčastejšie voda). Kvôli obmedzeniu difúzie a lepšej súdržnosti matrice a plniva, sa plnivo upravuje tzv. apretáciou. Ide o nanosenie vhodnej chemickej látky na povrch plniva. Najčastejšie sa používajú rôzne typy silanov a organické zlúčeniny titanu. Nanášaná látka musí obsahovať funkčné skupiny matrice aj plniva. Dokonalejšia súdržnosť medzi fázami nemusí vždy zlepšovať všetky mechanické vlastnosti vzniknutého kompozitu. Ku zvýšeniu tuhosti a pevnosti kompozitu dochádza pri použití anorganických časticových a vláknitých plnív, avšak časticové plniva zhoršujú húževnatosť. Pričom k disipácii, ktorá je potrebná na dosiahnutie dobrej húževnatosti dochádza najľahšie pri menej dokonalej vzájomnej súdržnosti časticových plnív a matrice. Kompozity majú tzv. synergizmus, čo znamená, že vlastnosti vzniknutých kompozitov sú vyššie ako sčítanie vlastností jednotlivých zložiek. Takto sa dajú vyrobiť lacné materiály, ktorých vlastnosti môžu konkurovať drahým materiálom. Príkladom synergického chovania môže byť kompozit vyrobený z keramickej matrice a keramických vlákien. Aj keď sú tieto zložky krehké, ich kombináciou vznikne kompozit s určitou mierou húževnatosti [26-28].

2.1 Členenie kompozitov

Pri rozširujúcich sa možnostiach kombinovania zložiek, ktoré kompozit vytvárajú, sa členenie kompozitov stáva problémom. Kompozity si môžeme rozdeliť podľa ich zloženia:

Podľa materiálu vytvárajúceho maticu:

- polyména matrica (polymer matrix composites - PMCs)
- kovová matrica (metal matrix composites - MMCs)
- keramická matrica (ceramic matrix composites - CMCs)
- sklenená matrica
- uhlíková matrica

Podľa geometrického tvaru sekundárnej fázy:

- časticové
- vláknité (krátke a dlhé vlákna)
- kombinované hybridné systémy



Obrázok 6. Rozdelenie kompozitov podľa plniva [28].

2.2 Kompozity s časticovými plnivami

U polymérnych kompozitov s časticovými plnivami sú okrem tvaru častíc dôležité ich termomechanické vlastnosti ako teplotná rozťažnosť, tuhosť, deformačné vlastnosti. Niektoré anorganické plnivá (napr. uhličitan vápenatý, oxidy kremíka, malé sklenené guľôčky o priemere 5 až 500 μm a hlavne jemne mletá sľuda a mikroskopické častice kovov) sú tuhšie a pevnejšie ako polyména matrica. Sú však málo plastické (okrem častíc kovov), a preto i nimi vytvorené kompozity sú tuhšie než matrice a získavajú podľa typu plniva

niektoré špeciálne mechanické a fyzikálne vlastnosti (väčšiu elektrickú a tepelnú vodivosť, menšiu teplotnú rozťažnosť, lepšie klzné vlastnosti a iné). Vlákňité plnivá v kompozite dosahujú väčšie zvýšenie tuhosti ako časticové, ak sú vhodne orientované k pôsobiacemu silovému toku. Časticové plnivá s malými rozmermi, ale veľkým povrchom častíc tzv. aktívne plnivá (napr. sadze) zvyšujú pevnosť matrice. To neplatí pre časticové materiály s malým povrchom, ktoré nezvyšujú pevnosť a často znižujú aj húževnatosť matrice [27].

2.3 MRE ako kompozity

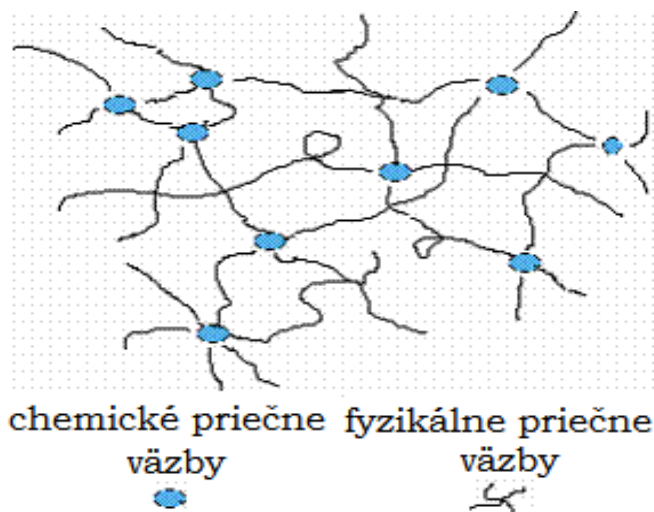
Typický MRE sa skladá z elastomérskej matrice a magnetického práškového alebo vlákňitého plniva. Interakcie medzi fázami majú vplyv na reologické a mechanické vlastnosti kompozitu. Reologické experimenty ukazujú, že hranica lineárnej viskoelasticity kompozitu sa stráca s rastúcim obsahom plniva, čo je charakteristické pre väčšinu kaučukových zmesí. Nad určitým obsahom plniva sa lineárne chovanie stráca a kompozity vykazujú pokles podobný Payne efektu. Payne efekt je definovaný ako pokles elastického (fázového) modulu so zvyšujúcou sa amplitúdou kmitov, a tento efekt sa zvyšuje s rastúcou koncentráciou plniva kompozitu. Najdôležitejším parametrom ovplyvňujúcim správanie magnetických kompozitov je priemerná veľkosť častíc plniva. Zosilnenie štruktúry kompozitu je jednoduché získať s časticami o veľkosti menšej ako 100 nm, ale aj tak je pre mechanické správanie rozhodujúcim faktorom geometria častíc plniva. Častice plniva by mali byť rovnomerne distribuované, pretože aglomeráty sú potenciálne miesta pre vznik iniciácie porušenia. Dobré zmáčanie častíc polymérnymi reťazcami je potrebné pre vytvorenie kontinuálnej kompozitnej štruktúry, čo môže byť v prípade kovových častíc problém. Preto sa magnetické plnivá musia pre niektoré polymérne matrice modifikovať. V niektorých prípadoch sa magnetické pole aplikuje už pri samotnom sieťovaní polyméru, a tak sa vytvorí kompozit, ktorý má po zosieťovaní anizotropnú štruktúru. Keď nie je magnetické pole aplikované v priebehu sieťovania, tak má daný kompozit izotropnú štruktúru [45, 46].

3 ELASTOMÉRNE MATRICE

Elastoméry sú polyméry, ktoré majú pri normálnych teplotách vysokú zložku elastickej deformácie, ale sú schopné tiecť pri vysokých šmykových napätiach. Po vytvorení priečných väzieb medzi makromolekulami dochádza k potlačeniu plastického toku a polymér sa stáva vysoko elastický, ktorý je potom odolný voči plastickej deformácii. Sú vysoko ohybné a odolné voči oderu. Priečne väzby majú chemický alebo fyzikálny charakter. Pokiaľ sú priečne väzby chemické, tak hovoríme o sieťovaní elastomérov (napr. vulkanizácia kaučuku), ale ak sú priečne väzby vytvorené fyzikálnou cestou (napr. kryštalizácia jednotiek v molekule elastoméru) ide o termoplastické elastoméry. Chemicky zosieťovaný kaučuk už nie je možné fyzikálnou cestou vrátiť do pôvodného plastického stavu, zatiaľ čo termoplastický elastomér po zahriatí nad teplotu topenia kryštalickej fázy áno [26, 29, 30].

Elastoméry majú veľkú dĺžku reťazcov, ktoré umožňujú dostatočné zapletenie makromolekúl, a tak zabraňujú viskóznemu toku. Majú amorfnú štruktúru v nedeformovanom tvare v dôsledku zníženej symetrie a menších medzimolekulárnych síl, čo má za následok veľkú pohyblivosť segmentov. Ich T_g sa pohybuje pod $-40\text{ }^\circ\text{C}$. Musia mať možnosť riedkeho nasieťovania, ktoré zabráni plastickej deformácii pri zaťažení, a tým umožní prechod od čiastočne plastickej k čisto elastickej deformácii. Elastomér by mal mať na viac tieto špecifické vlastnosti [26]:

- odolnosť voči poveternostným podmienkam
- odolnosť voči vysokým teplotám
- odolnosť voči určitej skupine rozpúšťadiel



Obrázok 7. Priečne väzby elastomérov [26].

3.1 Silikónový kaučuk ako matrica

Silikónové kaučuky sú také kaučuky, ktoré majú v hlavnom reťazci väzbu $-Si-O-$. Môžu byť rozdelené do troch skupín:

- polydimethylsiloxany (označenie **MQ** alebo **VMQ** - pre všeobecné využitie)
- polydimethylsiloxany s fenolovými substituentami (**PMQ** alebo **PVMQ** – zlepšená ohybnosť za nízkych teplôt)
- polydimethylsiloxany s 1, 1, 1 – trifluoropropylovými substituentami (**FVMQ** alebo fluorosilikóny – vynikajúca odolnosť proti olejom)

Písmeno „V“ označuje prítomnosť malého množstva vinylmethylsiloxanu, ktoré sa pri polymerizácii pridáva k lepšiemu sieťovaniu. Pevnosť silikónov je pomerne nízka a v širokom rozmedzí teplôt sa mení len málo. Bežne sa používajú od -60 až 180 °C a maximálna hranica pre dlhodobé použitie je 205 °C. Majú vynikajúcu odolnosť voči ozónu, poveternosti, výborné elektroizolačné vlastnosti a zlepšenú odolnosť proti horeniu, a tak je ich cena pomerne vysoká. Odolnosť proti kyslinám, zásadám a iným kvapalinám nie je dobrá, a pri vysokých teplotách môže spôsobiť hydrolýzu aj vzdušná vlhkosť. Preto je možné zlepšiť odolnosť voči kvapalinám zavedením fluórových atómov, ale zhorší sa tým spracovateľnosť. Silikóny sa používajú hlavne tam, kde sa požaduje vysoká tepelná odolnosť a veľká ohybnosť za nízkych teplôt. Majú veľmi nízku štruktúrnu pevnosť a nehodia sa pre aplikácie za dynamických podmienok. Ich uplatnenie je v letectve, kozmonautike, medicíne, kontakte s potravinami a automobilovom priemysle. Peroxidom sieťované fluorosilikó-

ny majú dobrú odolnosť voči kvapalinám a vynikajúce chovanie za nízkych teplôt, a preto sa používajú ako tesnenia a hadice [26, 29].

3.2 Termoplastické elastoméry ako matrica

Táto skupina elastických polymérov má pri izbovej teplote podobné vlastnosti ako z vulkanizovaná guma, avšak tieto materiály je možné opakovane spracovávať ako termoplasty. Ide o polyméry, ktoré obsahujú tvrdé a mäkké domény, charakterizované teplotami T_g a T_m . Zo spracovateľského hľadiska sú termoplastické elastoméry (TPE) výhodné, pretože prechod z taveniny k pevnému elastickému telesu je rýchly, vratný a nastáva iba ochladením taveniny. Uzly siete TPE tvorí obvykle určité množstvo nemiešateľných termoplastických domén, ktoré sú rozdispergované v kontinuálnej elastomérskej fáze. U konvenčných zmesí polymérov pôsobia na rozhraní pomerne malé sily, ale u TPE majú fyzikálne väzby energiu porovnateľnú s kovalentnými väzbami. Domény v TPE sú samozrejme ďaleko väčšie ako chemické väzby, ktoré tvoria uzly v klasickej gume. Domény tvrdej fázy teda v TPE pôsobia aj ako plnivo a môžu mať priaznivý stužujúci účinok na mechanické vlastnosti, najmä pri vysokých deformáciách. Domény, ktoré tvoria uzly sú pri izbovej teplote tuhé a spájajú elastomérske reťazce do trojrozmiernej siete. TPE sú schopné tiecť, keď sa zvýši teplota a tvrdé bloky zmäknú. Viacfázová doménová štruktúra je niekedy stála aj v tavenine a komplikuje tak reologické vlastnosti TPE. Vlastnosti TPE závisia na vlastnostiach elastickej fázy a na pomere obsahu oboch fáz. Spracovateľské vlastnosti ovplyvňujú aj molekulová hmotnosť a stupeň miešateľnosti medzi fázami. Odolnosť voči olejom a rozpúšťadlám je lepšia, ak je tvrdá fáza kryštalická alebo sa do TPE môže primiešať polymér, ktorý je schopný kryštalizácie. Odolnosť voči starnutiu závisí od termooxidáčnej a svetelnej odolnosti oboch zložiek TPE. Je veľké množstvo polymérov, ktoré môžu tvoriť mäkké a tvrdé domény TPE a vytvárať tak nové materiály. Záleží od ich zloženia, štruktúry, vlastností a stupňa vzájomnej miešateľnosti [26, 29, 31].

3.2.1 Zmesi elastomérov s termoplastami

Tieto polymérne zmesi sa vyrábajú intenzívnym miešaním elastoméru a termoplastu. V niektorých prípadoch je elastomérska fáza vulkanizovaná pri intenzívnom šmykovom namáhaní. Vďaka tomu sa zaistí dobrá disperzia sieťovaného elastoméru v tvrdom termoplaste. Tento proces sa nazýva dynamická vulkanizácia a získané produkty sa nazývajú

termoplastické vulkanizáty (TPV). Najväčší význam tejto triedy majú zmesi EPDM a PP, ktoré sa nazývajú termoplastické olefiny (TPO). Ich prototypom je polymér s obchodným názvom Santopren od firmy Monsanto a Levalox od firmy Bayer. Táto trieda má široký rozsah tvrdosti od 55 do 85 Shore. Majú dobré elastické vlastnosti a vo vyšších stupňoch tvrdosti vyplňujú medzeru medzi elastomérom a termoplastom, pričom v najvyšších stupňoch tvrdosti konkurujú húževnatým termoplastom. Vysoké teploty mäknutia vyžadujú spracovanie na strojoch, na ktorých sa spracovávajú termoplasty. Z tejto triedy majú najväčší význam zmesi PP s EPDM, pretože majú mnoho aplikácií v automobilovom priemysle a v oblasti izolácií vodičov. Podmienky spracovania sú rovnaké ako u PP a produkty sú stabilné. Degradácia behom spracovania nebýva problém a odpad sa môže opäť spracovať [29, 31].

3.2.2 Výhody a nevýhody TPE

Pri kaučukových zmesiach sa musí behom spracovania kontrolovať maximálna povolená teplota, aby zmes nezačala navulkanizovávať, pričom u TPE musí technologický postup zaistiť určitú minimálnu teplotu taveniny, aby v budúcom výrobku nevznikli studené spoje. Preto sú TPE citlivejšie na rozdiely teplôt behom spracovania. Ďalší rozdiel medzi TPE a kaučukovými zmesami je ten, že kaučukové zmesi môžu prestupovať aj otvory, ktoré sú menšie ako 0,03 mm a vyžadujú si teda vysoko tesné formy. Formy, ktoré sa používajú pri spracovávaní TPE takú tesnosť nepotrebujú, pretože pretoky a iný technologický odpad sa dajú opäť použiť. Hlavnou výhodou TPE v porovnaní s klasickou gumou je nižšia cena výrobkov, širšia možnosť voľby farby materiálu podľa požiadaviek aplikácie a rovnomernejšia kvalita výrobkov. Najväčším nedostatkom TPE je vlhkosť pred začiatkom spracovania. Voda môže pri spracovaní vyvolať defekty na povrchu alebo vo vnútri materiálu už pri malých množstvách (0,2 až 0,3 %). U kaučukových zmesí takáto vlhkosť nevaďí. Pokiaľ sa TPE nespracuje hneď po otvorení originálneho obalu, musí sa materiál sušiť dve až štyri hodiny. Ďalšou nevýhodou TPE oproti kaučukom sú horšie vlastnosti za zvýšených teplôt a väčšie trvalé deformácie. Aj keď sú kaučukové zmesi nahradzované TPE, sú aplikácie, kedy sú nenahraditeľné [29, 31].

3.2.3 Aplikácie TPE

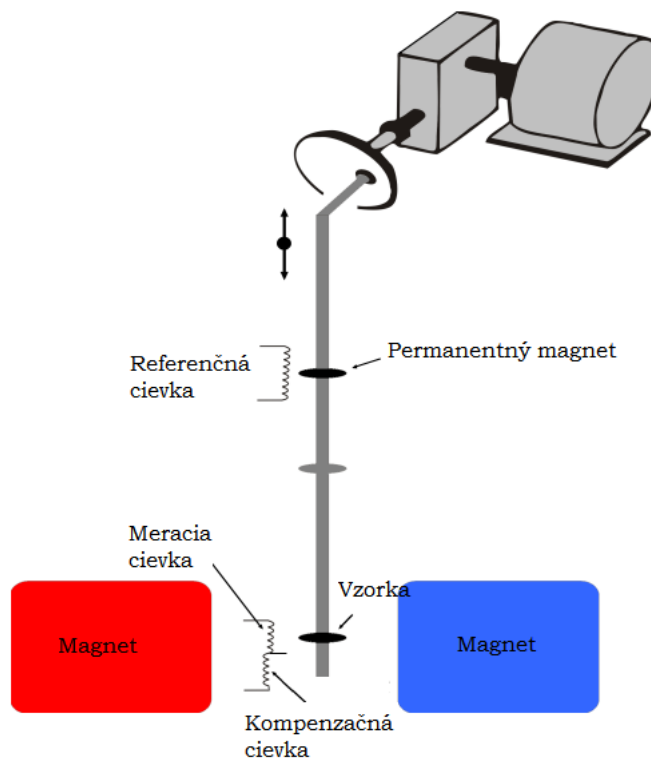
Vďaka svojej húževnatosti sú niektoré typy TPE používané k náhrade termoplastov. Prvá oblasť, kde sa TPE stali komerčne dôležité bola náhrada vulkanizovaných kaučukov. V tejto aplikácii sú aj značné ekonomické výhody, pretože sa môže vylúčiť príprava zmesi

kaučukov s ďalšími prísadami (vulkanizačné činidlo) a vyhnutie sa drahému procesu vulkanizácie, ktorá je pomerne pomalá, ireverzibilná a prebieha prakticky vždy za vyšších teplôt. Premena TPE z taveniny ku kaučukovitému výrobku je rýchla, reverzibilná a prebieha za chladenia. Preto táto schopnosť predurčuje a dáva výrobe možnosť produkovať výrobky podobné gume. Napomáha tomu aj možnosť rýchlych postupov výroby vyvinutých pre plastikársky priemysel (napr. vstrekovanie). Odpad môže byť vo väčšine prípadov TPE recyklovaný. Nevýhodou je, že mäkké TPE majú malú odolnosť voči rozpúšťadlám a olejom, a preto je ich oblasť použitia obmedzená. Mäkké TPE sa väčšinou používajú na oplášťovanie vodičov, ale používajú sa aj ako adhezíva. Tvrdšie produkty, ktoré sú založené na polyuretánoch, polyesteroch a polyamidoch, majú väčšiu odolnosť voči olejom a rozpúšťadlám. Sú preto používané na výrobky ako brzdové hadice alebo tesnenia [31].

4 SKÚŠOBNÉ METÓDY MRE

4.1 Vibračná magnetometria

Označenie VSM je bežne používané k označovaniu magnetometra s vibrujúcou vzorkou, ktoré vzniklo z počiatočných písmen anglického názvu Vibrating-Sample Magnetometer. Ide o indukčnú metódu merania magnetického toku, ktorá vychádza z Faradayovho zákona popisujúceho vznik elektromotorického napätia na cievke pri časovej zmene magnetického toku plochou cievkou [34].



Obrázok 8. VSM magnetometer [34].

Patrí medzi najviac rozšírené magnetometre a pracuje na rovnakom princípe ako magnetometer s vibrujúcou cievkou, kedy dochádza k zmenám polohy meracej cievky a magnetometer primárne určuje magnetizáciu skúmaného vzorku. Vo VSM však vibruje vzorka namiesto meracej cievky. To znamená, že VSM pracuje ako gradiometer merajúci rozdiel magnetickej indukcie v meracom priestore so vzorkou a bez nej. Výsledkom merania je bezprostredná informácia o magnetizácii skúmaného materiálu. Vyhradený priestor, ktorý je medzi pólmi elektromagnetu, obmedzuje maximálne rozmery vzorky, čo vo väčšine prípadov neľahčuje priame určenie vnútornej hodnoty magnetizácie alebo hysteréznej krivky meraného materiálu. Dôvodom je, že vzorka s menšími rozmermi naberá na výz-

namnosti demagnetizačného efektu, ktorý skresľuje výsledky merania. Na druhej strane je metóda veľmi vhodná pre určenie saturačnej magnetizácie. V súčasnosti sú VSM konštruované tak, aby bolo možné demagnetizačný efekt zanedbať a merať skutočnú hysteréznú krivku materiálu alebo vnútornú hodnotu magnetizácie. Výstupným signálom na meracej cievke VSM je striedavé napätie s konštantnou frekvenciou, ktoré sa detekuje synchronným zosilovačom. Referenčný signál, ktorý je potrebný pre zosilovač, sa získava pomocou permanentného magnetu [34].

4.2 Viskoelastické meranie MRE

Viskoelastická látka (polymérny materiál) sa pod vplyvom mechanického namáhania chová súčasne ako pružná (elastická) látka a viskózna kvapalina. Takáto látka reaguje na mechanické namáhanie vždy s oneskorením (Obrázok 9). Pre štúdium a porovnanie viskoelastických vlastností skúmaných materiálov sa na reometroch používajú jednoduché oscilačné testy, kedy osciluje jedna časť meracej geometrie konštantnou hodnotou deformácie, a tak je vzťah medzi rýchlosťou a napätím lineárny. Meranými veličinami sú viskoelastické moduly G' a G'' , ktoré sa dajú vyjadriť komplexným šmykovým modulom:

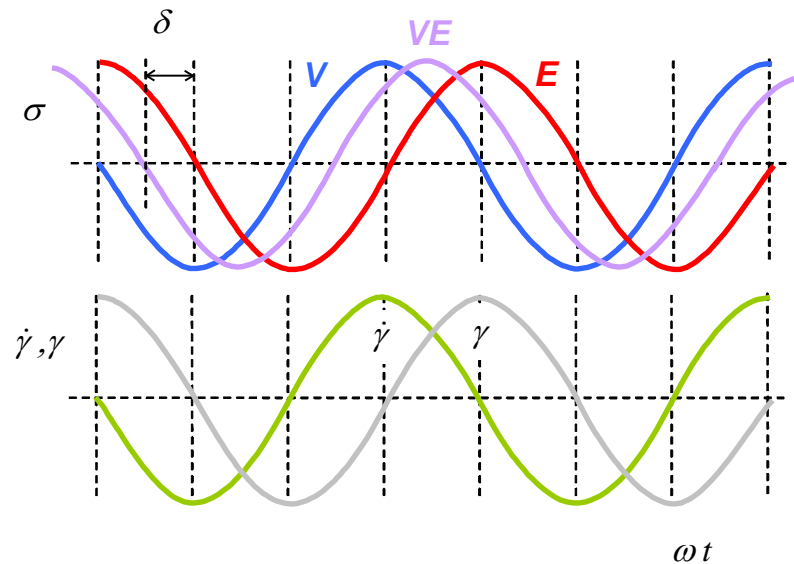
$$G^* = G' + iG'' \quad [1]$$

kde G' označuje reálnu zložku (fázový modul - elastická časť), ktorá súvisí s konzerváciou energie vo vnútri materiálu a je vo fáze so šmykovým napätím σ . G'' označuje imaginárnu zložku (stratový modul - viskózna časť), ktorá súvisí s disipáciou energie vo vnútri materiálu a je vo fáze so šmykovou rýchlosťou $\dot{\gamma}$. V oblasti lineárnej viskoelasticity sú obe zložky (elastická a viskózna) nezávislé na pôsobení uhlovej frekvencie ω . Veličina, ktorá vyjadruje pomer medzi viskóznym a elastickým chovaním skúmaného materiálu sa nazýva stratový uhol δ (faktor tlmenia), ktorý je definovaný vzťahom:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad [2]$$

Obecne platí, že viskoelastické materiály s viskóznym charakterom majú hodnotu stratového uhla vyššiu ako 45° a naopak materiály s elastickým charakterom majú hodnotu stratového uhla nižšiu ako 45° . Ideálne viskoelastický materiál má hodnotu stratového uhla presne 45° . Z hodnôt dynamických modulov v závislosti na uhlovej frekvencii sa dá definovať komplexná šmyková viskozita [27, 30, 35]:

$$\eta^* = \sqrt{\left(\frac{G'}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{G''}{\omega}\right)^2} \quad [3]$$



Obrázok 9. Odozva napätí pri oscilovaní: V - Newtonská kvapalina (G''), E – Hookovo teleso (G'), VE – viskoelastický materiál [30].

4.3 Dielektrické magnetické vlastnosti

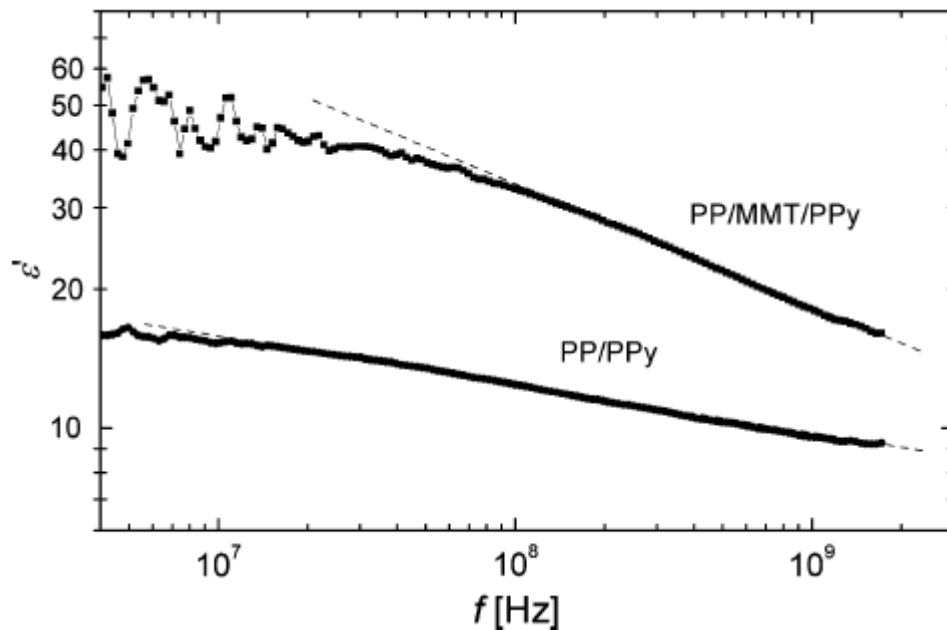
Ako sa bude látka chovať po vložení do elektrického poľa, závisí na druhu nosiča náboja a na ich koncentrácii. Dá sa povedať, že elektrické pole spôsobí pohyb nábojov. Závisí to od ich hodnoty mernej elektrickej vodivosti (konduktivity), ktorá popisuje schopnosť látky viesť elektrický prúd. Ďalšou dôležitou veličinou je permitivita, ktorá popisuje izolačné vlastnosti dielektrika v prípade statického poľa a v prípade striedavého poľa vzťah medzi vektormi elektrického poľa a elektrickej indukcie. Celkovú permitivitu dielektrika v statickom elektrickom poli môžeme vyjadriť vzťahom:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \quad [4]$$

kde ε_0 je permitivita vákua a ε_r je relatívna permitivita. Relatívna permitivita nahradzuje permitivitu vákua, pretože priestor vákua je vyplnený dielektrikom. Pri dielektriku, ktoré je umiestené v striedavom poli je popis dejov náročnejší, pretože sa musí brať ohľad na kinetické vlastnosti častíc, konkrétne ich zotrvačnosť. Na výpočet permitivity v striedavom poli je možné použiť vzťah frekvenčne závislej komplexnej permitivity:

$$\varepsilon^*(j\omega) = \varepsilon'(\omega) - j \cdot \varepsilon''(\omega) \quad [5]$$

kde $\varepsilon'(\omega)$ a $\varepsilon''(\omega)$ sú reálna a imaginárna časť komplexnej permitivity a obe sú frekvenčne závislé [36]. Obrázok 10. popisuje frekvenčnú závislosť permitivity dvoch kompozitov, kde je ako matrica polypropylén (PP). Jeden z kompozitov má primiešaný polypyrol (PPy) a druhý minerálne častice montmorillonitu (MMT) potiahnuté PPy.



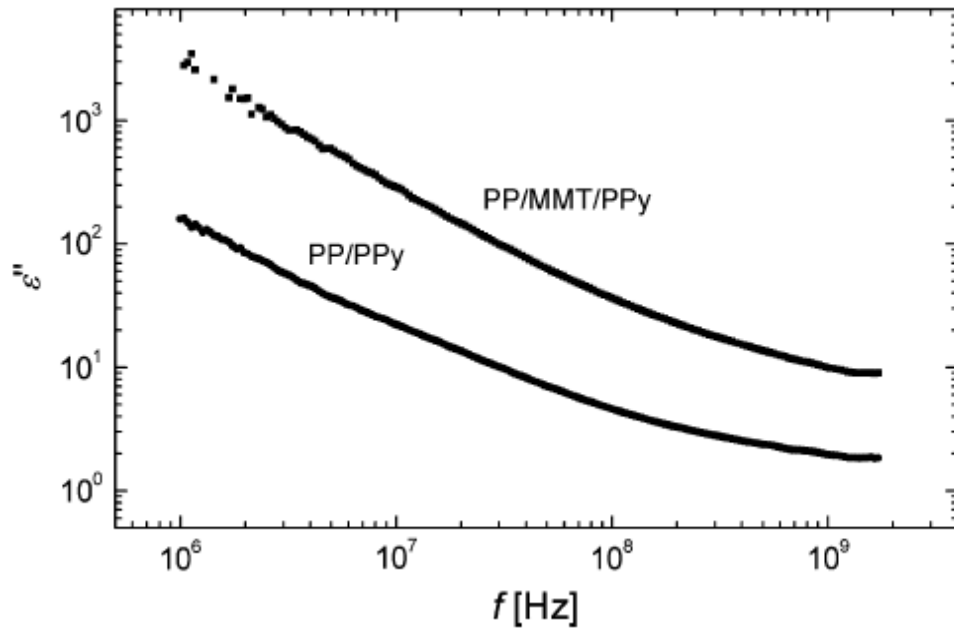
Obrázok 10. Frekvenčná závislosť permitivity [48].

U polymérnych materiálov je pri striedavom prúde z dôvodov viskoelastických vlastností nemožné sledovať zmeny elektrického poľa okamžite, ale s určitým fázovým oneskorením (stratový činiteľ $\text{tg}\delta$). Stratový činiteľ sa dá vyjadriť vzťahom:

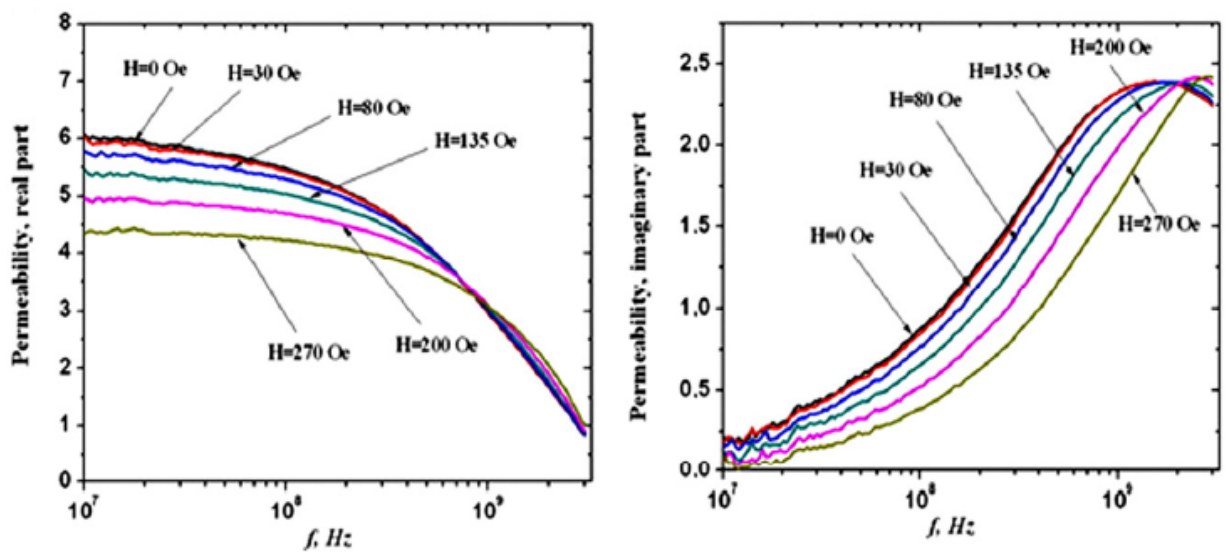
$$\text{tg } \delta = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon''(\omega) \cdot E_m}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon'(\omega) \cdot E_m} = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad [6]$$

kde E_m je amplitúda vektoru. Dielektrikum je teda látka, ktorá je schopná polarizácie, čo znamená, že po vložení do elektrického poľa vytvára vlastné vnútorné elektrické pole. Pokiaľ dielektrikum neobsahuje voľné nosiče náboja (alebo ich obsahuje veľmi málo), označuje sa ako izolant. Izolant je materiál, ktorý má zabrániť priechodu prúdu medzi dvomi miestami s rôznym elektrickým potenciálom. Každý izolant je dielektrikum, ale každé dielektrikum nie je izolant. Keďže samotné polyméry majú prakticky všetky valenčné elektróny viazané v kovalentných väzbách, sú dobrými izolantmi. Základné elektrické veličiny

dielektrík a izolantov sú: permitivita, vnútorná rezistivita, povrchová rezistivita, stratový činiteľ a elektrická pevnosť [36].



Obrázok 11. Frekvenčná závislosť stratového činiteľa [48].



Obrázok 12. Frekvenčná závislosť reálnej zložky permeability μ' , a imaginárnej zložky permeability μ'' , pre kompozit obsahujúci magnetické plnivo, pri aplikácii rôznych magnetických polí [49].

V prípade kompozitov obsahujúcich magnetické plnivo je meranie permeability dôležitým parametrom charakterizujúcim daný materiál. Permeabilita je vlastnosť analogická k dielektrickým vlastnostiam a charakterizuje chovanie materiálov v magnetickom poli (Obrázok 12). Frekvenčná závislosť reálnej a imaginárnej zložky permeability sa neskôr využíva na spočítanie tieniacich vlastností [49].

4.4 Tieniace vlastnosti

Na určenie tieniacich vlastností slúži vektorový analyzátor s príslušenstvom, ktorý umožňuje meranie odrazu alebo prenosu signálu cez materiál a spolu s jeho rozmermi nám poskytuje informácie o permitivite a permeabilite materiálu. Tento analyzátor sa skladá zo zdroja signálu, prijímača a displeja. Zdroj vysiela signál pri jednej frekvencii do testovaného materiálu. Prijímač je nastavený tak, aby frekvencie zisťoval odrazený a pohltený signál z materiálu. Zmeraná odozva poskytuje rozsah a fázové údaje v tejto frekvencii, pričom je zdroj odstupňovaný o ďalšie frekvencie a meranie je zopakované. Na displeji sa zobrazí meraný odraz a prenos signálu ako funkcia frekvencie. Tieto dáta slúžia k výpočtu strát spôsobených odrazom žiarenia v danom frekvenčnom rozsahu. Vstupná impedancia, ktorá charakterizuje zdanlivý odpor a fázový posun napätia na rozhraní vzduch kompozit, je daná vzťahom:

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu^*}{\varepsilon^*}} \tanh\left(j \frac{\omega}{c} \sqrt{\mu^* \varepsilon^*} d\right) \quad [7]$$

kde c je rýchlosť svetla, ω je uhlová frekvencia ($\omega = 2\pi f$), μ^* a ε^* sú permeabilita respektíve permitivita. Účinnosť tienenia je daná absorpčnou zložkou, ktorá silno prevyšuje útlm odrazu na vysokých frekvenciách. Absorpčná schopnosť materiálu danej hrúbky d sa udáva pomocou hodnoty strát spôsobených odrazom žiarenia od absorbéru [37, 38]:

$$R_L(dB) = 20 \log \left| \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \right| \quad [8]$$

5 APLIKÁCIE MRE

Elastoméry s obsahom plnív, ktoré sú citlivé na vonkajšie magnetické pole umožňujú takýmto kompozitom použitie na aplikácie, kde sa dá variabilne kontrolovať ich tuhosť. Medzi výhody týchto aplikácií patrí bezkontaktná kontrola pomocou vonkajšieho magnetického poľa, rýchla odozva na vonkajší stimul a ich stálosť za vyšších napätí. Aplikácie pre takéto materiály sa dajú využiť vo viacerých odvetviach, napríklad na tlmiace účinky. Spoločnosť Ford Motor, ktorá je v USA lídrom v automobilovom priemysle má patentované púzdro ložiska, ktoré je založené na magnetickom elastoméry. Tuhosť púzdra sa upraňuje podľa aktuálnej hmotnosti vozidla. Takéto púzdro pomáha kontrolovať odpruženie vozidla, a tak zlepšovať pohodlie cestujúcich. Takisto sú vyvinuté púzdra na uloženie motora (silen bloky), ktoré môžu svojou kontrolovanou tuhosťou ovplyvniť vibrácie motora, ktoré sa prenášajú v celom automobile, a tak opäť zvýšiť komfort cestujúcich. Takéto komponenty môžu tiež minimalizovať rezonancie spôsobené opotrebovaním brzdových kotúčov. Pre vysoké pracovné teploty sa u týchto komponentov používa ako matrica silikónový elastomér, a ako plnivo slúžia častice železa. Toyota vyvinula pre automobily podobné komponenty, avšak namiesto silikónových elastomérov používa silikónové gely [41, 42].

Ako bolo spomenuté, významné zmeny v tuhosti v dôsledku aplikovaného magnetického poľa môžu slúžiť na ovládanie tlmiacich vlastností. MR efekt je významný aj na vysokých frekvenciách, a to až do rozsahu kHz. Preto sa MRE môžu používať aj konštruovanie zariadení na kontrolu hluku a vibrácií [43, 44]. Ďalšie využitie MRE je napríklad v medicíne, kde sa používajú na navrhovanie aktuátorov napodobujúcich činnosť svalov pri tvorbe sily a pohybu [47].

6 CIELE PRÁCE

Podľa zadania diplomovej práce boli stanovené tieto ciele:

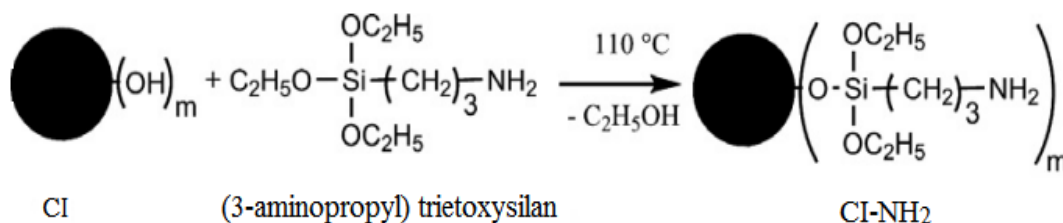
- Výber vhodných materiálov pre prípravu magnetických elastomérnych kompozitov
- Modifikácia magnetického plniva
- Príprava kompozitov a charakteristika ich mechanických, magnetických, dielektrických a tieniacich vlastností
- Stanovenie viskoelastických vlastností kompozitov v magnetickom poli
- Vyhodnotenie získaných výsledkov

II. PRAKTICKÁ ČASŤ

7 EXPERIMENTÁLNÁ ČASŤ

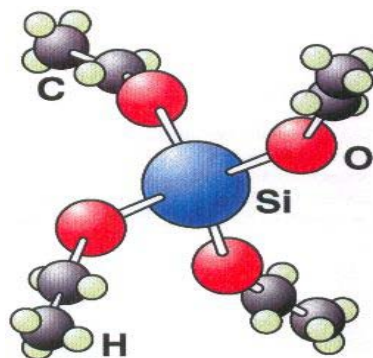
7.1 Príprava modifikovaného magnetického plniva

Pre prípravu modifikovaného magnetického plniva bolo použité čisté karbonylové železo (CI) typu ES od firmy BASF, ktorého mikročastice guľovitého tvaru majú veľkosť 2-3 μm . Modifikácia začala aktiváciu povrchu CI, a to tak, že sa nechalo pôsobiť 100 ml 0,1 M HCl s 200 g CI po dobu 10 minút za pomalého miešania. Po tejto dobe sa kyselina odstránila pomocou magnetu a CI sa premývalo destilovanou vodou, etanolom a acetónom. Premyté CI sa nechalo vysušiť vo vákuovej sušiarňi pri teplote 60 °C po dobu 12 hodín. Takto vysušené a nadržtené CI sa spolu so 150 ml toluénu dali do trojhrdlej varnej banky a za neustáleho miešania zahrievali vo varnej sústave so spätným chladičom. Po dosiahnutí teploty 110 °C sa v priebehu 20 minút postupne pridávalo 10 ml (3-aminopropyl) trietoxysilanu od firmy Sigma-Aldrich. Táto reakčná zmes sa potom udržiavala na teplote 110 °C po dobu 8 hodín za neustáleho miešania (200 ot./min⁻¹). Po tejto dobe sa CI opäť oddelilo pomocou magnetu a premývalo sa destilovanou vodou, etanolom a acetónom. Modifikované CI sa nechalo vysušiť pri teplote 50 °C po dobu 10 hodín.



Obrázok 13. Modifikácia CI s (3-aminopropyl) trietoxysilanom [40].

Rovnaký postup sa opakoval aj v prípade druhej modifikácie CI, ale ako modifikátor sa namiesto (3-aminopropyl) trietoxysilanu použil tetraetyl ortosilikát (TEOS) od rovnakej firmy.



Obrázok 14. Tetraetyl ortosilikát [39].

7.2 Příprava kompozitov

Kompozity boli pripravené z dvoch typov matric, a to silikónového elastoméru Sylgard 184 od firmy Dow Corning a termoplastického elastoméru Vistamaxx 6102FL od firmy ExxonMobil. Ako plnivo bolo pre kompozity použité čisté a modifikované CI s obsahom 5, 10 a 40 obj. %.

7.2.1 Kompozity s matricou silikónového elastoméru

Silikónový elastomér sa zmiešal spolu so sieťovacím činidlom v pomere 10:1. Následne sa do tejto zmesi zamiešalo CI a pripravená zmes sa naliala do štvorcových foriem o hrúbke 0,5 mm. Po odliatí sa forma umiestnila do vákuovej sušiarne, kde sa pri izbovej teplote a 300 mbar nechala 10 minút, aby sa odstránili vzduchové bubliny. Potom sa zmes nechala sieťovať pri teplote 40 °C po dobu 3,5 hodiny. Z takto pripravených fólií sa následne vysekávali vzorky pre jednotlivé skúšobné metódy.

Tabuľka 1. Zloženie a označenie kompozitov s matricou silikónového elastoméru.

Kompozit:	Plnenie: čisté CI [obj. %]	Plnenie: čisté CI [obj. %]
Sylgard1	5	0
Sylgard2	10	0
Sylgard3	40	0
Sylgard4	0	5
Sylgard5	0	10
Sylgard6	0	40

7.2.2 Kompozity s matricou TPE

Samotné miešanie TPE s CI prebiehalo na hnetiči (Brabender) pri teplote 170 °C po dobu 5 minút. Zo získanej zamiešanej zmesi sa lisovali dosky (fólie) o hrúbke 0,5 mm. Lisovanie dosiek prebiehalo v ručnom lise, a to tiež pri teplote 170 °C a čase 5 minút. Po vylisovaní sa dosky chladili 5 minút v studenom ručnom lise. Z takto pripravených dosiek sa následne vysekávali vzorky pre jednotlivé skúšobné metódy.

Tabuľka 2. Zloženie a označenie kompozitov s maticou TPE.

Kompozit	Plnenie: čisté CI [obj. %]	Plnenie: čisté CI [obj. %]
Vistamax1	5	0
Vistamax2	10	0
Vistamax3	40	0
Vistamax4	0	5
Vistamax5	0	10
Vistamax6	0	40

7.3 Charakterizácia modifikovaných častíc

7.3.1 FTIR spektroskopia

Chemická štruktúra modifikovaných častíc bola meraná pomocou ATR-FTIR spektroskopie (Thermo Scientific, Nicolet iS5, USA). Táto metóda je založená na identifikácii rôznych chemických skupín obsiahnutých v skúmanom práškovom materiáli.

7.3.2 Meranie chemickej odolnosti

K nemodifikovanému a modifikovanému CI sa prilialo 300 ml 0,1 M HCl a bola pozorovaná zmena pH v čase. Na meranie pH kyseliny pôsobiacej na častice CI bol použitý pH meter (WTW 330i).

7.3.3 Magnetické vlastnosti

Magnetické vlastností modifikovaných častíc boli merané pri izbovej teplote na vibračnom magnetometri (Lake Shore, USA) v magnetickom poli o rozsahu -15 000 až 15 000 Oe.

7.4 Charakterizácia kompozitov

7.4.1 Dielektrické vlastnosti

Dielektrické vlastnosti kompozitov boli merané na prístroji E 4991A (Agilent, Japan) s frekvenčným rozsahom 1 MHz až 3 GHz. Na prístroj bola pripojená cela 16453A (Agilent, Japan). Všetky vzorky boli merané pri izbovej teplote.

7.4.2 Magnetické vlastnosti

Magnetické vlastnosti kompozitov boli merané rovnako ako dielektrické, s tým rozdielom, že bola použitá cela 16454A (Agilent, Japan).

7.4.3 Tieniace vlastnosti

Na vyhodnotenie tieniacich vlastností boli použité hodnoty permeability a permitivity z predchádzajúcich meraní. Samotné vyhodnotenie sa robilo v programe Matlab.

7.4.4 Reologické vlastnosti v magnetickom poli

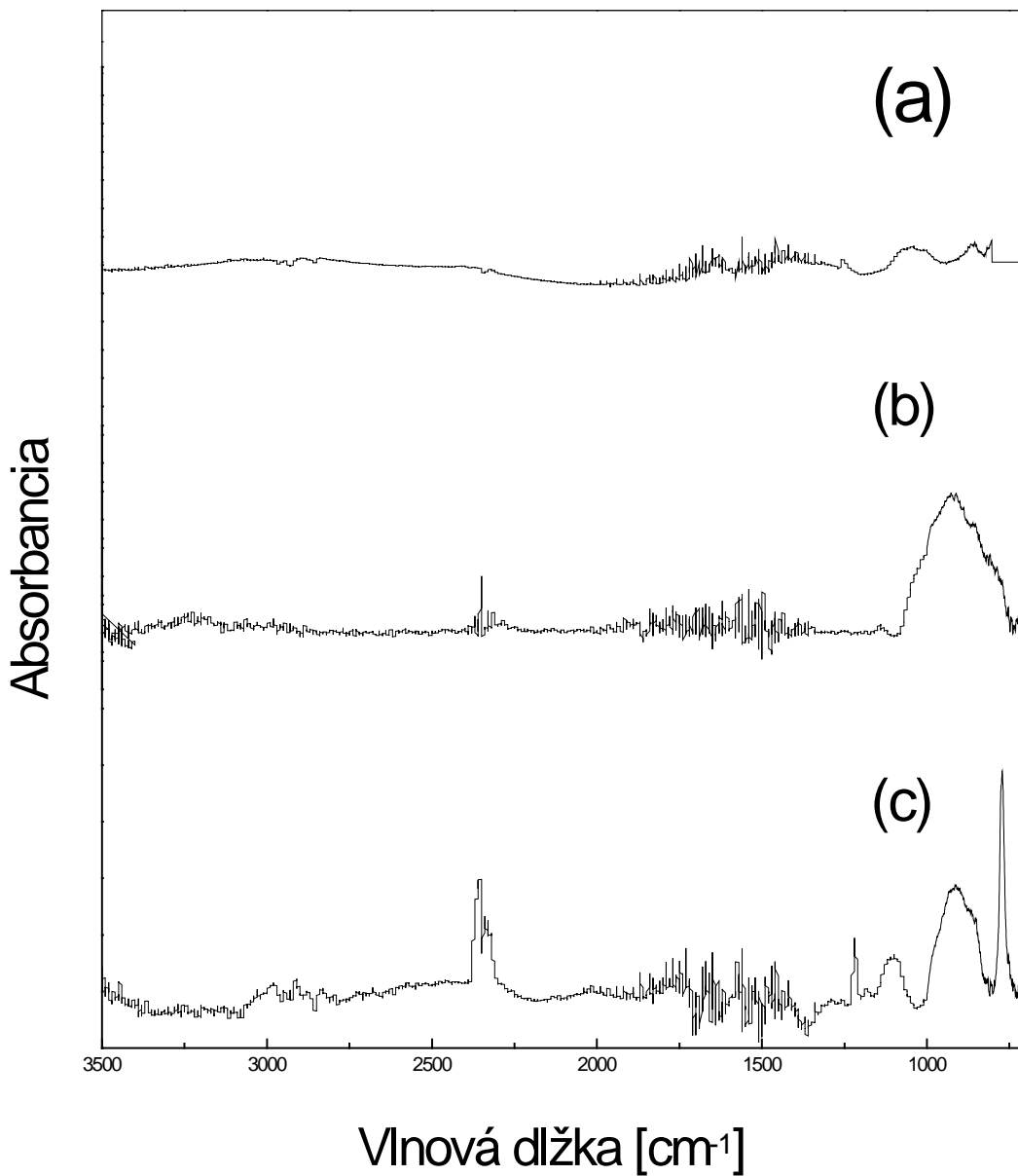
Magnetoreologické chovanie pripravených kompozitov bolo merané v oscilačnom režime reometra Anton Paar (Rakúsko) MCR502 vybaveným magnetickým zdrojom PS-MRD170. Pre meranie bola použitá geometria PP20/MRD/TI typu doska-doska o priemere 20 mm. Výška medzi doskami bola nastavená tak, aby bol dosiahnutý dostatočný kontakt medzi spodnou doskou, vzorkou a hornou doskou. Každý kompozit bol meraný bez poľa a s magnetickým poľom, a to o intenzite 171, 343, 464, 691 (kA/m). Hodnoty intenzity magnetického poľa H boli merané pomocou teslametra (). Oscilačné merania boli robené prostredníctvom tzv. sweepu, čo je meranie závislosti viskoelastických modulov na postupnom narastaní nezávislej veličiny. Pre získanie oblasti lineárnej viskoelasticity sa najskôr meral deformačný sweep v rozsahu 0,01-1 % pri konštantnej frekvencii 1 Hz. Po zistení oblasti nasledoval frekvenčný sweep v intervale frekvencií 0,1-10 Hz, zisťujúci závislosť viskoelastických modulov na frekvencii pri konštantnej amplitúde deformácie 0,1 % z oblasti lineárnej viskoelasticity. Všetky merania prebiehali pri izbovej teplote.

8 VÝSLEDKY A DISKUZIE

V nasledujúcej kapitole sú vyhodnotené charakteristiky oboch modifikovaných CI častíc, ale na prípravu kompozitov boli použité len častice modifikované pomocou TEOS. Dôvod, prečo neboli použité častice modifikované (3-aminopropyl) trietoxysilanom je ten, že pri sieťovaní silikónového elastoméru terminovali sieťovacia reakciu a materiál sa nedal zosieťovať ani pri vyšších teplotách.

8.1 FTIR spektroskopia

Na Obrázku 15. je možné vidieť FTIR spektrum samotných CI častíc (b), ktoré v meranom rozsahu nevykazujú žiadnu významnú absorpciu. Iba pri nízkych kmitočtoch je značný peak, ktorý v tomto prípade vyzerá ako nežiaduci artefakt merania a zobrazuje sa tiež v (c). Pre modifikáciu CI častíc modifikovaných (3-aminopropyl) trietoxysilanom (c) je vidieť charakteristicky široký absorbný pás v rozmedzí kmitočtov $3100-2800\text{ cm}^{-1}$ pre väzbu N-H. Pre väzbu Si-O je viditeľný pás pri kmitočte 1200 cm^{-1} a Si-CH₂ pri 1290 cm^{-1} potvrdzujúci prítomnosť silanu. V prípade modifikácie TEOS (a) sú viditeľné charakteristické absorbné pásy, podobne ako u predošlého silanu, Si-O pri 1150 cm^{-1} a pomerne malý absorbný peak u kmitočtu 1320 cm^{-1} . V tomto prípade môžeme hodnotiť, že modifikácia železa pomocou reaktívnych silanov bola úspešná.

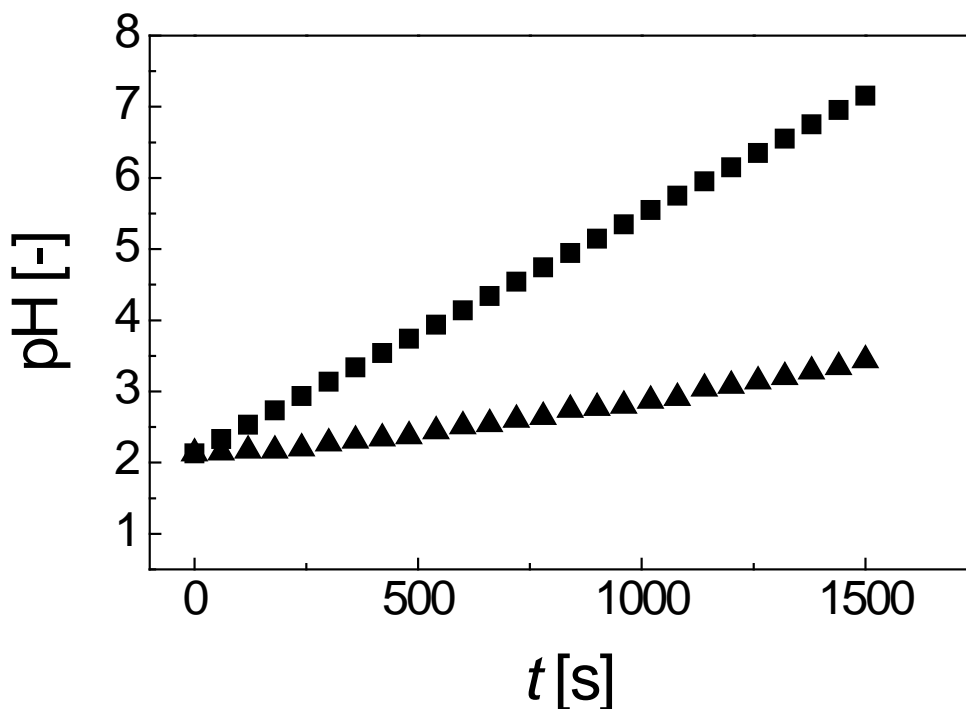


Obrázok 15. FTIR spectra: (a) modifikovaných CI častíc TEOS-om, (b) samotných CI častíc, (c) CI častíc modifikovaných (3-aminopropyl) trietoxysilanom.

8.2 Meranie chemickej odolnosti

Na Obrázku 16. je možno vidieť závislosť zmeny pH na nemodifikovaných a modifikovaných častíc CI v čase. Tu je viditeľné, že povrch nemodifikovaných častíc reaguje s prostredím, čo sa prejavuje výraznou zmenou pH v čase. Naproti tomu modifikované častice tenkou vrstvou TEOS, rozptýlené v kyseline vykazujú menšiu interakciu povrchu

s prostredím, tzn. pH sa mení pozvoľna. Takto modifikované častice majú lepšiu chemickú stabilitu, a tým pádom sa zvyšuje ich použiteľnosť v reálnych aplikáciách.



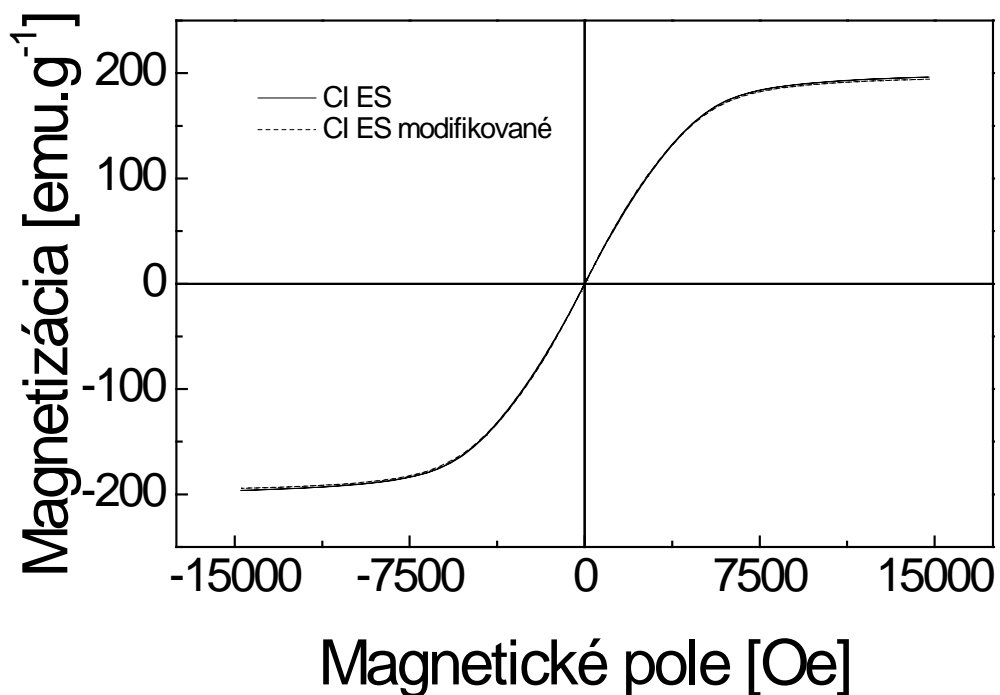
Obrázok 16. Stabilita pH pôsobiacej kyseliny na nemodifikované (■) a modifikované (▲) CI častice.

8.3 Magnetické vlastnosti častíc

Z magnetizačnej krivky (Obrázok 17) oboch typov CI častíc môžeme vidieť, že pootiahnutie CI častíc tenkou vrstvou TEOS skoro vôbec nezmenilo charakteristické vlastnosti, koercivitu, remanenciu a magnetickú saturáciu. Z týchto vlastností je najdôležitejšia magnetická saturácia, ktorá určuje schopnosť MRE meniť svoju tuhosť v závislosti na intenzite magnetického poľa H . Hodnoty magnetickej saturácie pri okrajových hodnotách magnetického poľa sú znázornené prehľadne v Tabuľke 3.

Tabuľka 3. Hodnoty magnetizačnej krivky oboch typov CI častíc.

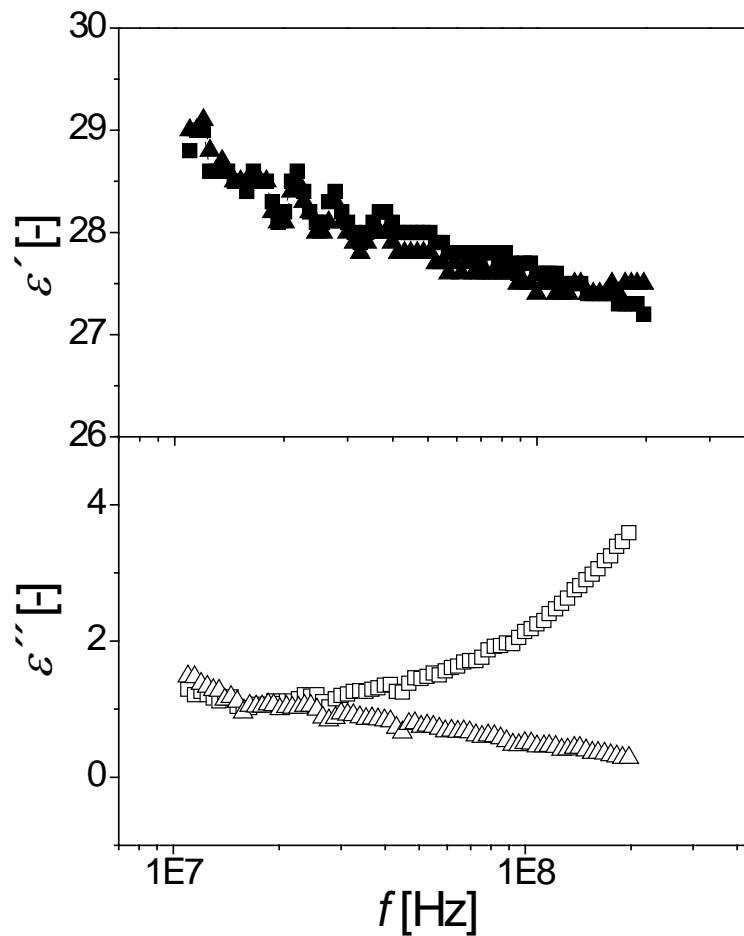
Vzorka:	Záporné magnetické pole [Oe]	Magnetická saturácia [$\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$]	Kladné magnetické pole [Oe]	Magnetická saturácia [$\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$]
Nemodifikované častice CI	-15 000	196,2	15 000	196,3
Modifikované častice CI	-15 000	194,2	15 000	194,3



Obrázok 17. Magnetizačná krivka pre nemodifikované a modifikované CI častice.

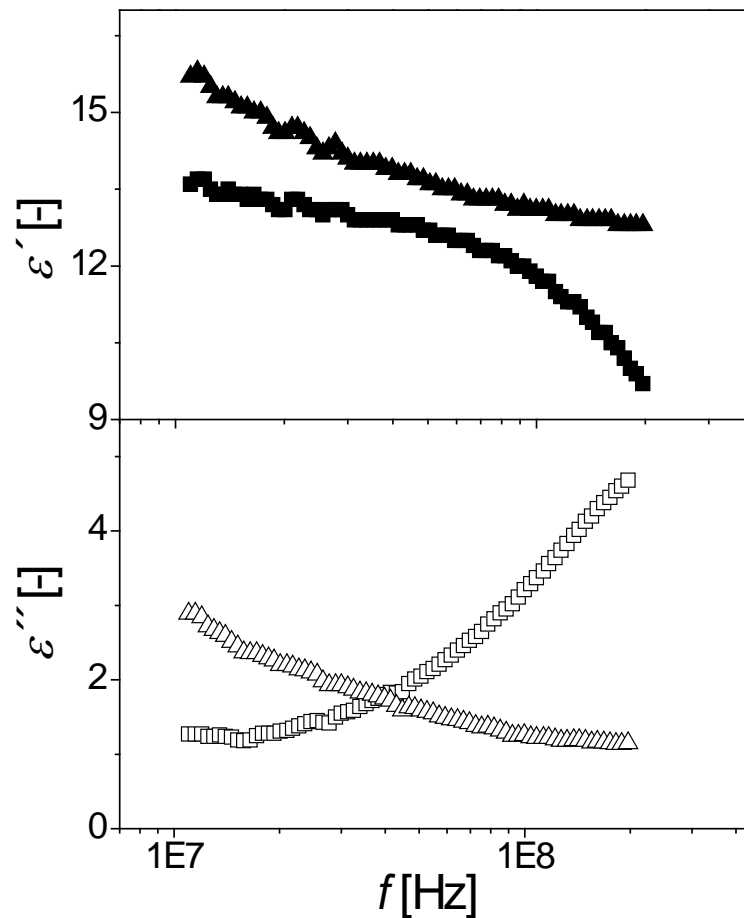
8.4 Dielektrické vlastnosti kompozitov

Reálna zložka permitivít pre oba pripravené kompozity sa príliš nelíši v meranom frekvenčnom rozsahu. V tomto prípade s rastúcou frekvenciou klesá. Naproti tomu, frekvenčná závislosť imaginárnej zložky permitivity vykazuje rozdielny charakter ako pre vzorku Sylgard 6, čo môže byť do značnej miery ovplyvnené modifikáciou častíc TEOS. Hodnoty permitivít sú ďalej dôležitým parametrom, ktorý vplýva na konečné tieniace vlastnosti pripravených materiálov.



Obrázok 18. Frekvenčné závislosti: Sylgard 3 (reálna ϵ' (■) a imaginárna ϵ'' (□) permitivita), Sylgard 6 (reálna ϵ' (▲) a imaginárna ϵ'' (△) permitivita).

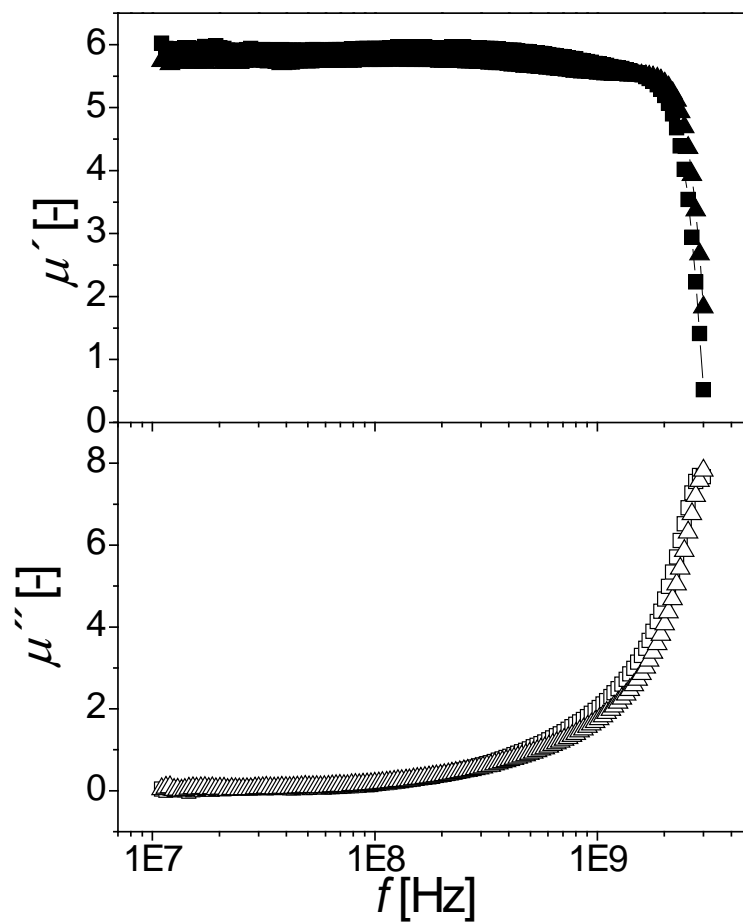
Podobne ako tomu bolo u kompozitov obsahujúcich silikonovú maticu, tento typ vykazuje veľmi podobné charakteristiky reálnej zložky permitivity, posunutých do vyšších frekvencií pre kompozit obsahujúci modifikované častice. Opäť je imaginárna zložka permitivít v tomto prípade obdobná ako u predošlých kompozitov. Aj v tomto prípade sa potvrdilo, že modifikácia mala významný vplyv na výsledné dielektrické charakteristiky.



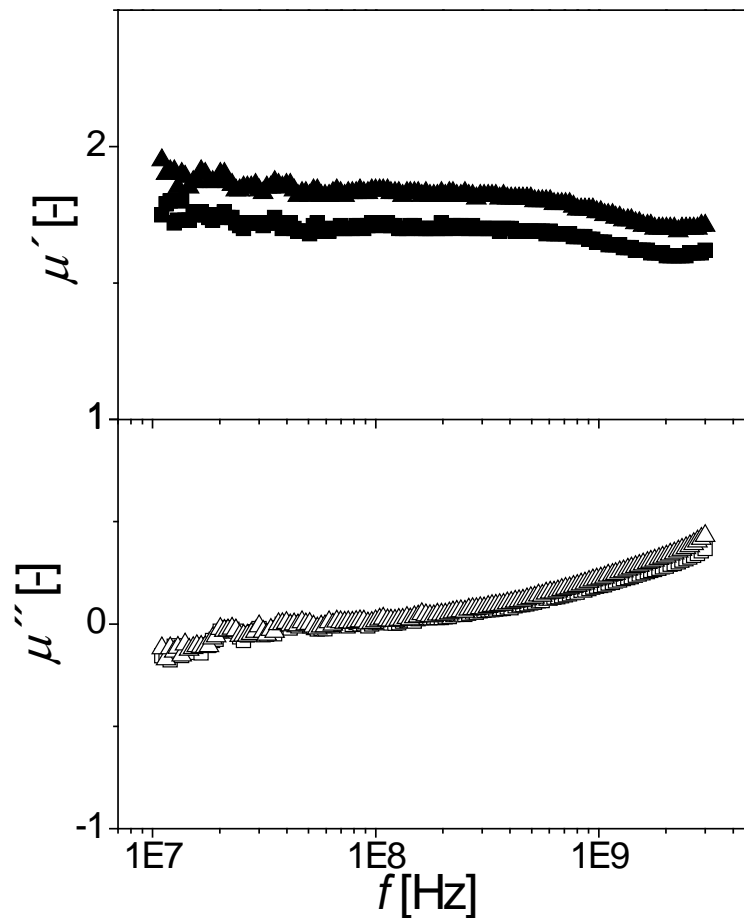
Obrázok 19. Frekvenčné závislosti: Vistamax 3 (reálna ϵ' (■) a imaginárna ϵ'' (□) permitivita), Vistamax 6 (reálna ϵ' (▲) a imaginárna ϵ'' (Δ) permitivita).

8.5 Magnetické vlastnosti kompozitov

V prípade magnetických charakteristík, sa nedá povedať, že by ich modifikácia príliš ovplyvnila, či už v prípade kompozitu obsahujúceho elastomér Sylgard (Obrázok 20), alebo elastomér Vistamax (Obrázok 21). V tomto prípade sa však ukázalo, že kompozity v silikónovom elastomere vykazujú vyššie hodnoty reálnej a imaginárnej zložky permeability, čo sa môže neskôr prejaviť v tieniacich schopnostiach pripravených materiálov. Z frekvenčnej závislosti permeabilit sme potom schopní spočítať podľa rovníc [9, 8] konečné tieniace vlastnosti pripravených kompozitov.



Obrázok 20. Frekvenčné závislosti: Sylgard 3 (reálna μ' (■) a imaginárna μ'' (□) permeabilita), Sylgard 6 (reálna μ' (▲) a imaginárna μ'' (Δ) permeabilita).

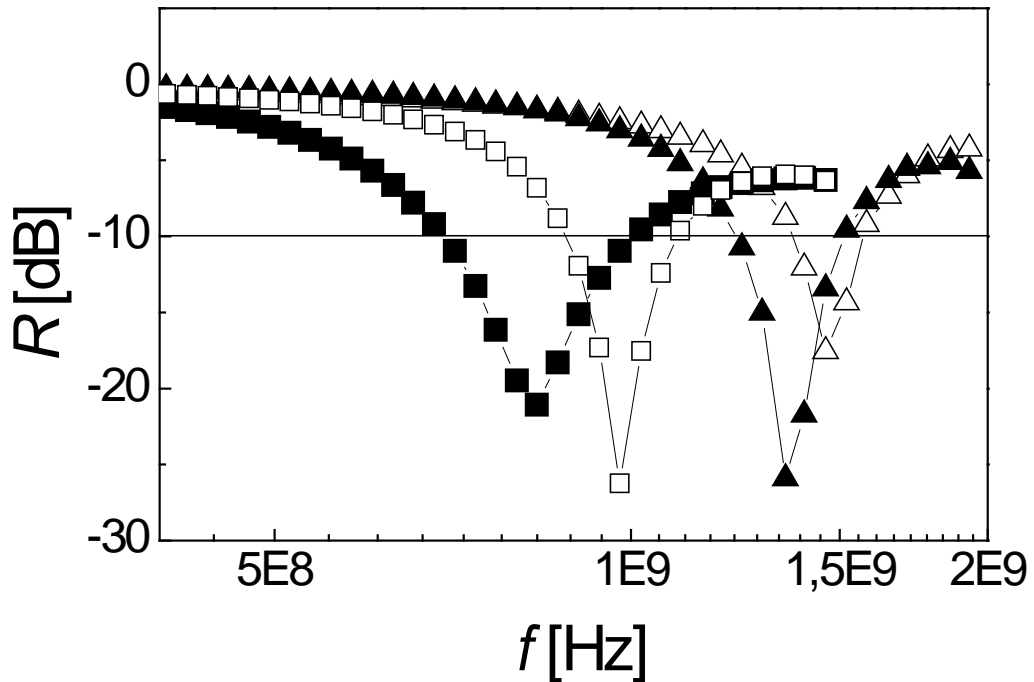


Obrázok 21. Frekvenčné závislosti: Vistamax 3 (reálna μ' (■) a imaginárna μ'' (□) permeabilita), Vistamax 6 (reálna μ' (▲) a imaginárna μ'' (Δ) permeabilita).

8.6 Tieniace vlastnosti

Na základe znalosti reálnych zložiek a imaginárnych zložiek permitív a permeabilít boli spočítané u pripravených kompozitov ich tieniace vlastnosti. Z Obrázku 22. môžeme vidieť, že v prípade silikónového elastoméru sa modifikáciou častíc dosiahlo zlepšenie týchto vlastností, oproti kompozitu obsahujúceho nemodifikované častice. Pravdepodobne, jednak z dôvodu lepšej dispergácie plniva v matrici, ktorú umožňuje práve modifikácia TEOS, ale aj preto, že modifikácia zlepšuje interakciu medzi plnivom a matricou. Taktiež hrúbka tieniacej vrstvy, ktorá je potrebná, sa znížila o 0.2 mm (Tabuľka 4). Podobného výsledku bolo dosiahnuté i v prípade kompozitu s matricou Vistamax, kde modifikácia

taktiež zlepšila tieto vlastnosti. V tomto prípade sa hrúbka vrstvy znížila o 0.02 mm. Ďalšie veličiny prehľadne určujúce tieniacu schopnosť sú znázornené v Tabuľke 4.



Obrázok 22. Závislosi reflektancie R , na frekvencii f , pre kompozity s obsahom 40 obj. % : Sylgard 6 (■), Sylgard 3 (□), Vistamax 6 (▲), Vistamax 3 (Δ).

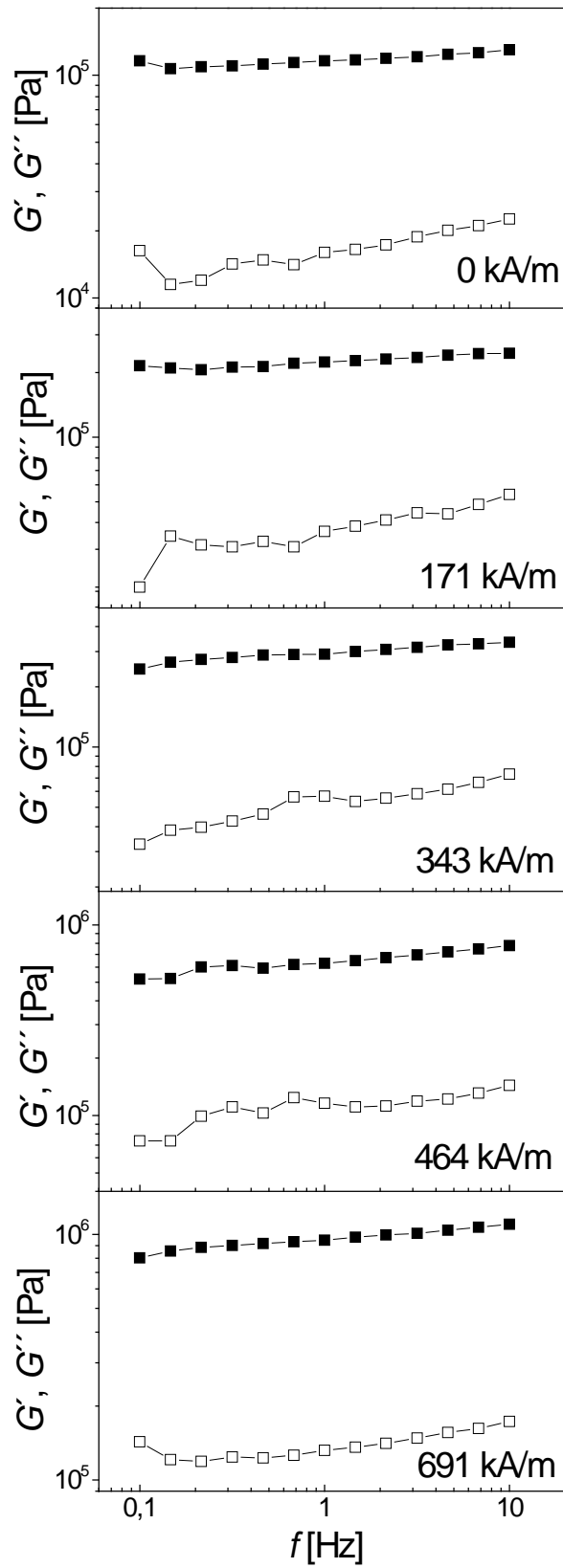
Tabuľka 4. Hodnoty tieniacich vlastností.

Vzorky	f_{\max} [Hz]	f_{\min} [Hz]	f_0 [Hz]	d [cm]	f_{\max}/f_{\min}
Sylgard 3	1,10E+09	8,81E+08	9,77E+08	0,70	1,25
Sylgard 6	9,98E+08	6,91E+08	8,25E+08	0,50	1,45
Vistamax 3	1,57E+09	1,37E+09	1,46E+09	0,98	1,15
Vistamax 6	1,51E+09	1,22E+09	1,35E+09	0,96	1,24

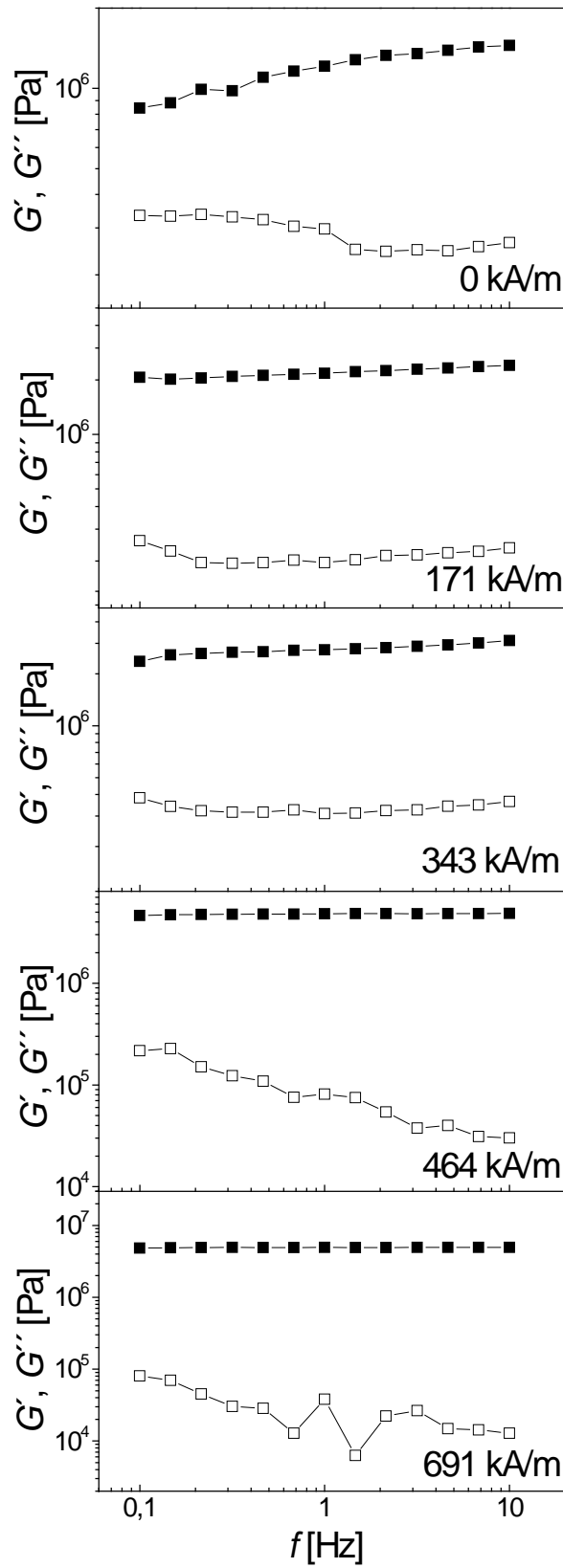
Kde f_{\min} je minimálna hodnota frekvencie pretínajúca čiaru -10 dB, f_{\max} je maximálna hodnota frekvencie pretínajúca čiaru -10 dB, f_0 je hodnota frekvencie kde je reflektancia najmenšia, d je hrúbka vzorky, ktorá odpovedá materiálu s takýmito tieniacimi charakteristikami, f_{\max}/f_{\min} vyjadruje vhodnosť materiálu ako tieniča, čím väčšie číslo, tým lepší tienič.

8.7 Magnetoreológia

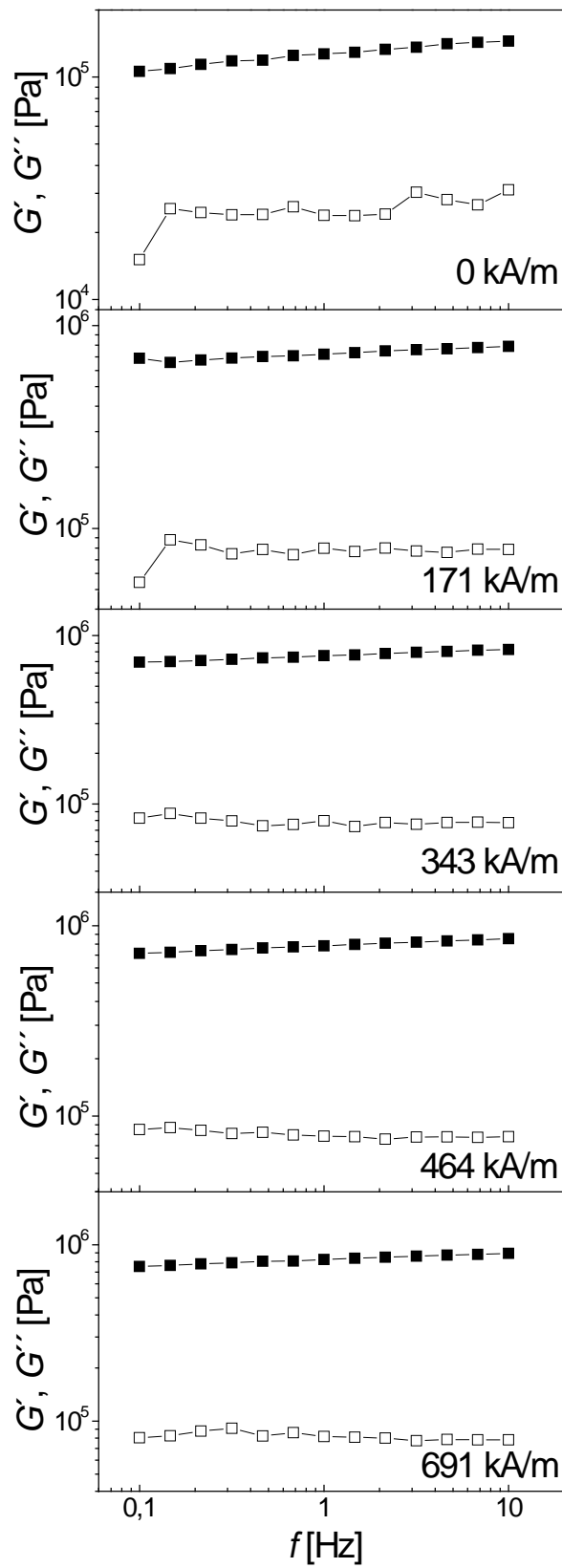
Pri najvyššom plnení nemodifikovaného a modifikovaného plniva v silikónovom elastomére (Obrázok 23, 24), je vidieť rozdiel pri porovnaní elastických modulov G' , kedy na vzorku nepôsobilo žiadne magnetické pole. Z toho vyplýva, že modifikácia CI výrazne zvyšuje interakciu medzi plnivom a matricou. Pri pôsobení magnetického poľa (171-691 kA/m), sa u kompozitu Sylgard 3 pravidelne zvyšoval elastický modul G' podľa narastajúcej intenzity magnetického poľa, zatiaľ čo viskózný modul G'' pomaly klesal. U kompozitu Sylgard 6, dosahoval elastický modul G' najviac pri prvej magnetizácii a ďalším zvyšovaním intenzity magnetického poľa sa postupne mierne zvyšoval. Viskózný modul G'' u tohto kompozitu so zvyšujúcou intenzitou takisto klesal. U kompozitov s propylénovým elastomérom (Obrázok 25, 26), kedy nepôsobilo žiadne magnetické pole, sa moduly G' oboch kompozitov líšil menej, ako v prípade silikónových kompozitov, tzn. modifikácia nemala tak významný vplyv na interakciu plniva a matrice. Pri aplikácii magnetického poľa nie je rozdiel až taký významný. Toto je pravdepodobne spôsobené prítomnosťou tuhých fyzikálnych väzieb, ktoré zabraňujú časticiam vytvoriť tuhší systém po aplikácii magnetického poľa. Kompozity obsahujúce silikónový elastomér, obsahujúci chemické priečne väzby toto, umožňujú. Pri vyšších intenzitách magnetického poľa sa správanie modulov G' a G'' oboch kompozitov líši len málo, čo napovedá, že modifikácia TEOS, nemá tak významný vplyv na elastomér na báze propylénu ako na silikónový elastomér.



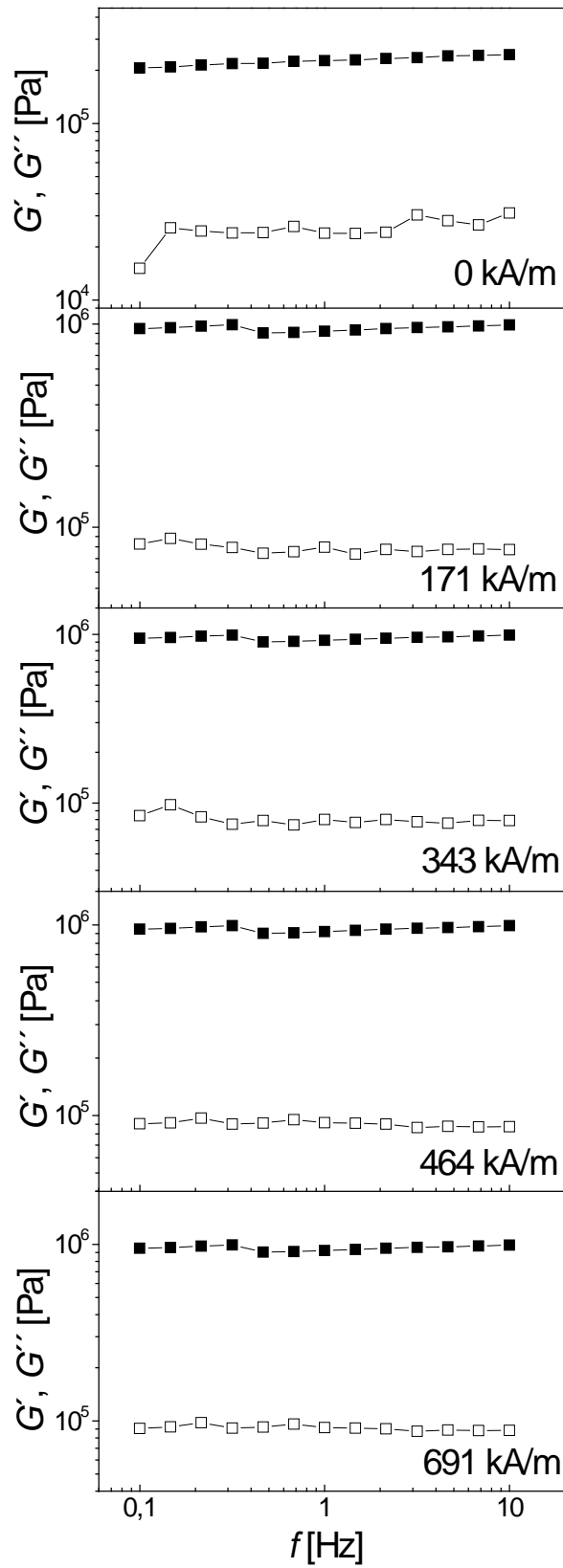
Obrázok 23. Frekvenčná závislosť viskoelastických modulov G' (■) a G'' (□), pre kompozit Sylgard 3.



Obrázok 24. Frekvenčná závislosť viskoelastických modulov G' (■) a G'' (□), pre kompozit Sylgard 6.

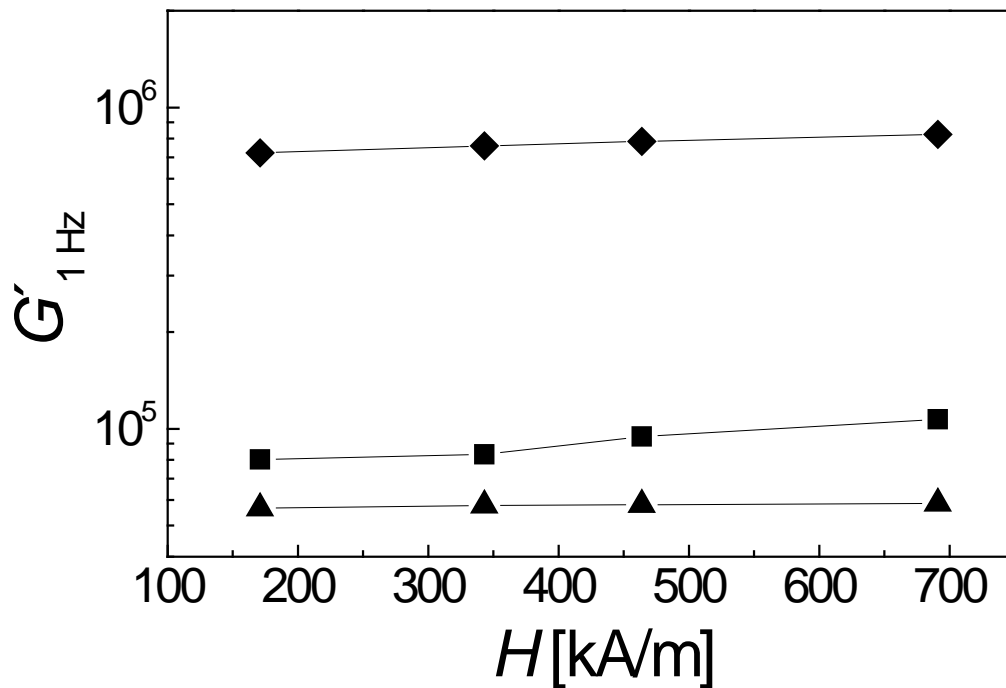


Obrázok 25. Frekvenčná závislosť viskoelastických modulov G' (■) a G'' (□), pre kompozit Vistamax 3.



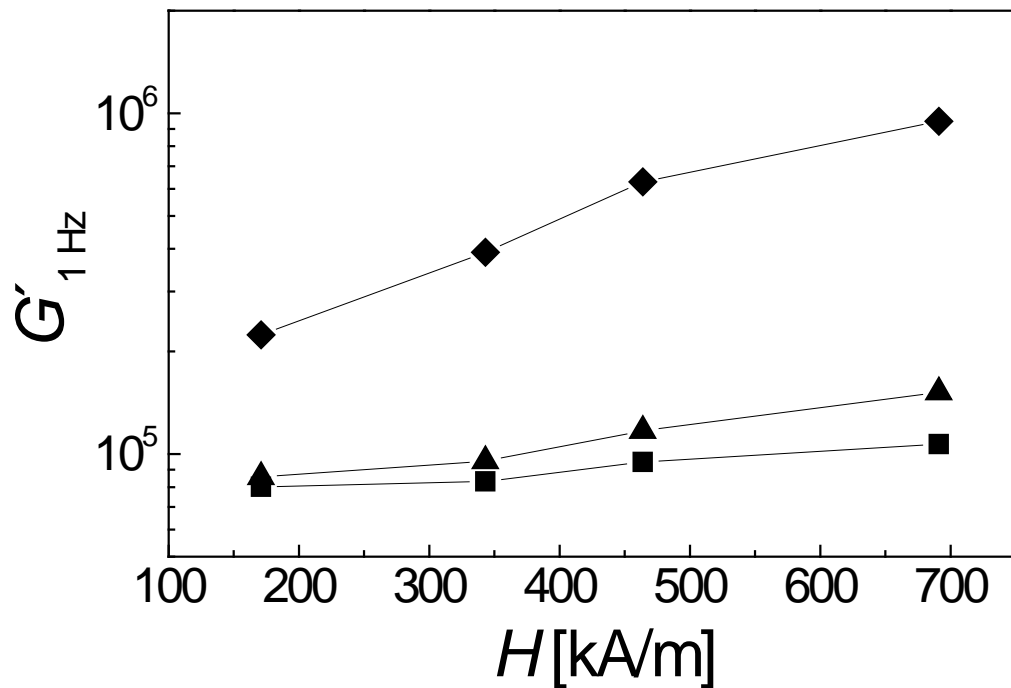
Obrázok 26. Frekvenčná závislosť viskoelastických modulov G' (■) a G'' (□), pre kompozit Vistamax 6.

V prípade kompozitu obsahujúceho nemodifikované častice v propylénovom elastomére, môžeme z Obrázku 27. vidieť, že závislosť elastickeho modulu na intenzite magnetického poľa H , je nízka. Dá sa teda očakávať, že častice nie sú v dobrej interakcii s matricou. Ďalej s rastúcim plnením častíc v kompozite, sa zvyšuje tuhosť matrice po aplikácii magnetického poľa a elastickeý modul rastie.



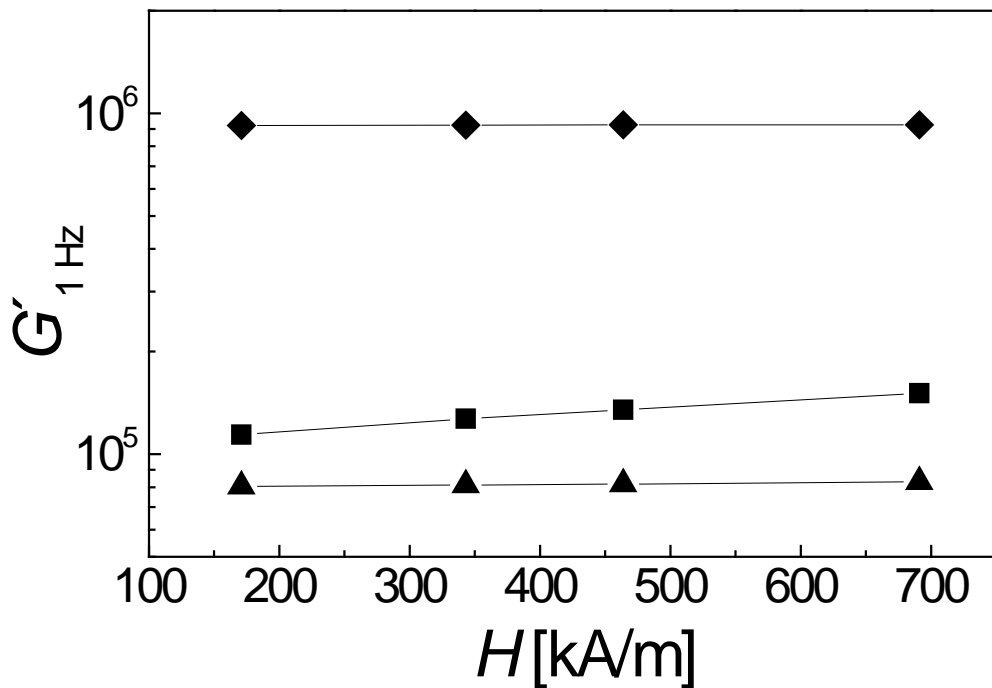
Obrázok 27. Závislosť elastickeho modulu, G' , na intenzite magnetického poľa, H , pri 1 Hz: Vistamax 1 (\blacktriangle), Vistamax 2 (\blacksquare), Vistamax 3 (\blacklozenge).

V prípade kompozitu obsahujúceho nemodifikované častice v silikónovom elastomére (Obrázok 28) je zrejmé, že závislosť na intenzite magnetického poľa je výraznejšia. Podobne, ako v predošlom prípade, s rastúcou koncentráciou častíc elasticke chovanie pripravených kompozitov rastie.



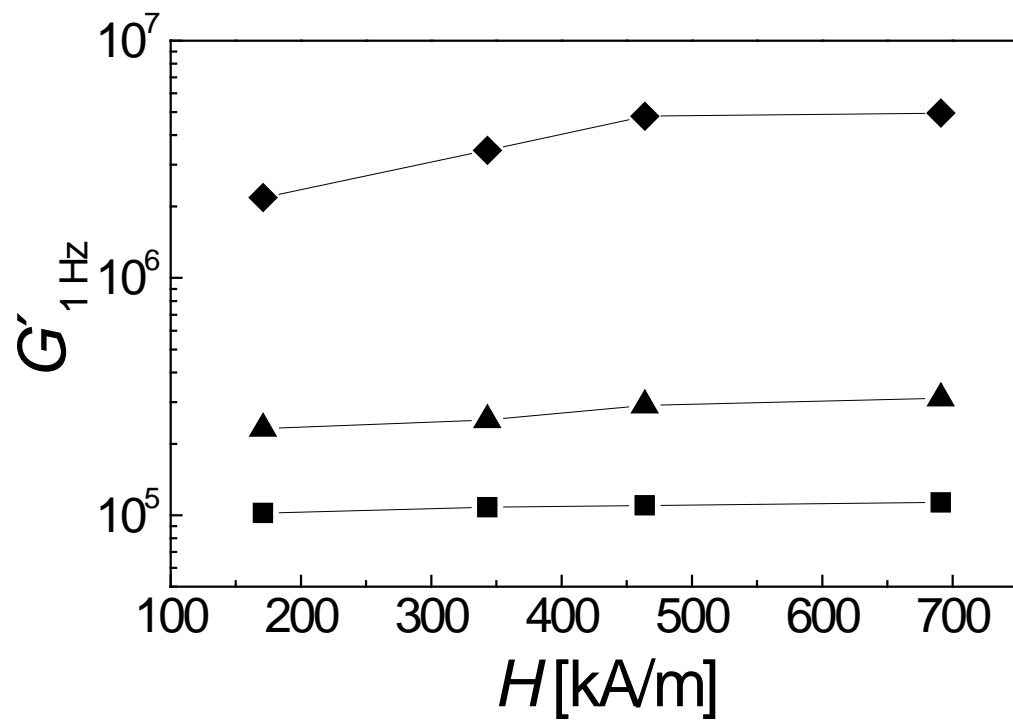
Obrázok 28. Závislosť elastickeho modulu, G' , na intenzite magnetického poľa, H , pri 1 Hz: Sylgard 1 (\blacksquare), Sylgard 2 (\blacktriangle), Sylgard 3 (\blacklozenge).

V prípade kompozitov obsahujúcich modifikované častice v propylénovom elastomére (Obrázok 29), je závislosť na intenzite podobná ako v prípade kompozitu s nemodifikovanými časticami, teda minimálna. Absolútna hodnota elastickeho modulu po aplikácii magnetického poľa je však väčšia u kompozitu s modifikovanými časticami (Obrázok 28).



Obrázok 29. Závislosť elastickeho modulu, G' , na intenzite magnetického poľa, H , pri 1 Hz: Vistamax 4 (\blacktriangle), Vistamax 5 (\blacksquare), Vistamax 6 (\blacklozenge).

Nakoniec najväčšiu zmenu a závislosť na intenzite magnetického poľa, vykazovali kompozity obsahujúce modifikované častice v silikónovom elastomére (Obrázok 30). V tomto prípade, boli aj absolútne hodnoty pri rôznych koncentráciách najväčšie. Tu sa teda potvrdilo, že kompozit obsahujúci modifikované častice, má lepšiu interakciu medzi plnivom a maticou, čo sa pozitívne prejavilo vo výsledných vlastnostiach.



Obrázok 30. Závislosť elastickeho modulu, G' , na intenzite magnetického poľa, H , pri 1 Hz: Sylgard 4 (■), Sylgard 5 (▲), Sylgard 6 (◆).

ZÁVER

Cieľom práce bolo pripraviť modifikované magnetické plnivo, ktoré spolu s elastomérnou maticou vytvorí magnetoreologický elastomér, ktorý je schopný meniť svoje vlastnosti v magnetickom poli. Častice karbonylového železa boli modifikované dvoma silanmi (3-aminopropyltriethoxy silan a tetraortho silikát). V prípade prvého silanu dochádzalo pri sieťovacej reakcii k jej terminácii a nebolo možné dosiahnuť dostatočného zosieťovania. V druhom prípade už modifikácia poskytla častice, ktoré po zamiešaní do silikónového elastoméru umožnili dostatočné zosieťovanie. Úspešnosť modifikácie bola potvrdená FTIR spektroskopiou. Meranie magnetických vlastností častíc pomocou magnetometrie preukázalo, že modifikácia príliš nezmenila výsledné vlastnosti. Chemická odolnosť častíc po modifikácii sa výrazne zlepšila. Z modifikovaných častíc tetraorthosilikátom ako aj s nemodifikovaných častíc boli pripravené kompozity za použitia dvoch druhov elastomérov. Na pripravených kompozitoch boli zmerané dielektrické a magnetické vlastnosti, z ktorých boli vypočítané tieniace vlastnosti. Kompozity obsahujúce modifikované častice v silikónovom elastoméry vykazovali najlepšie tieniace vlastnosti. Taktiež, viskoelastické vlastnosti merané v magnetickom poli boli najlepšie pre kompozit obsahujúci 40 obj. % modifikovaných častíc karbonylového železa.

ZOZNAM POUŽITÉJ LITERATURY

- [1] EISEN, W. B., FERGUSON, B. L., GERMAN, R. *ASM Handbook Volume 7: Powder Metal Technologies and Applications*. ASM International, 1998, s.175. ISBN 978-087170-387-3.
- [2] CULLITY, B. D., GRAHAM, C. D. *Introduction to Magnetic Materials*. 2nd ed. Wiley, 2009, s.359. ISBN 978-0-471-47741-9.
- [3] WEST, A. R. *Solid State Chemistry and Applications*. Wiley and Sons, 2003.
- [4] HORÁK, D., BABIČ, M., MACÍKOVÁ, H. *Preparation of Magnetic Nano and Microsized Particles for Biological and Environmental Separations Science*, č.30, s. 1751-1772.
- [5] TALPIN, D. V., SCHEVCHENKO, E. V., WELLER, H. *Syntheses and Charakterization of Magnetic nanoparticles*. Weinheim, ISBN 978-3-527-30507-0.
- [6] WANG, W. W., ZHU, Y., RUAN, M. *Microwave Assisted Synthesis and Magnetic Properties of Magnetite and Hematite Nanoparticles*. Journal of Nanoparticle Research, 2007, č. 9, s. 419-426.
- [7] BANIN, U., MILLO, O. *Properties of Magnetic Nanoparticles*. Weinheim, ISBN 978-3-527-30507-0.
- [8] SVOBODA, E. a kol. *Přehled Fyziky*. SPN Praha, 1991, ISBN 80-7196-088-9.
- [9] LEPIL, O., ŠEDIVÝ, P. *Fyzika: Elektřina a Magnetismus*. Prométheus Praha, 1992, ISBN 80-7196-088-9.
- [10] AYCHMULLER, A. *Organization of Magnetic Nanoparticles*. Wienheim, ISBN 978-3-527-30507-0.
- [11] BOSSIS, G., VOLKOVA, O., LACIS, S., MEUNIER, A. *Magnetorheology: Fluids, Structures and Rheology*. Berlín. Stefan Odenbach, 2002, č. 594, s. 202-230.
- [12] PHULÉ, P. P. *Magnetorheological (MR) fluids: Principles and Applications*. *Smart Materials Bulletin*, 2001, s. 7-10.
- [13] *Magnetism-Iron Oxide Magnetite*. [online]. [cit. 2013-05-11]. Dostupné z: <http://electrons.wikidot.com/magnetism-iron-oxide-magnetite>.
- [14] *Magnetismus*. [online]. [cit. 2013-05-11]. Dostupné z: <http://www.klasici.sk/n-ode/> 193.

- [15] Magnetizácia látky a intenzita magnetického poľa. [online]. [cit. 2013-05-11]. Dostupné z: http://kf.elf.stuba.sk/~ballo/STU_online/Fyzika%20II/10%20kapitola/_10.4.2.htm.
- [16] Magnetické materiály. [online]. [cit. 2013-05-11]. Dostupné z: <http://www.senzorika.leteckafakulta.sk/?q=node/283>.
- [17] LIAO, X., ZHU, J., ZHONG, W. Synthesis of Amorphous Fe₂O₃ Nanoparticles by Microwave Irradiation. *Material Letters*, 2001, č. 201, s. 341-344.
- [18] DRÁŇOVÁ, R. *MW syntéza Fe_xO_y(OH)_z částic*. Zlín. 2008, s. 19-21. Diplomová práce. UTB ve Zlíně.
- [19] SAMSON, S., STEPHENSON, G. R. *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis: Pentacarbonyl iron*. New York. Wiley and Sons, 2004.
- [20] CHOI, J. S., PARK, B. J., CHO, M. S., CHOI, H. J. Preparation and magnetorheological characteristics of polymer coated carbonyl iron suspensions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, č. 304, s. 374-376.
- [21] GARCÍA, A. A., GOMÉZ, A. A., LINDSAY, S. A. Magnetic movement of biological fluid droplets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, č. 311, s. 238-243.
- [22] FARBOD, M., MOVAHED, A., KAZEMINEZHAD, I. An investigation of structural phase transformation of monosize γ – Fe₂O₃ nanoparticles fabricated by arc discharge method. *Material Letters*, 2012, č. 89, s. 140-142.
- [23] XANTHOS, M. *Functional Fillers for Plastics*. Wiley, 2006, s. 351-367. ISBN 978-3-527-32361-6.
- [24] KATZ, H. S., MILESKI, J. V. *Handbook of Fillers for Plastics*. Springer, 1987, s. 271-277. ISBN 978-0-442-26024-8.
- [25] WYPYCH, G. *Handbook of Fillers*. 3rd ed. ChemTec Publishing, 2010, ISBN 978-1-895198-41-6.
- [26] HARPER, CH. A. *Handbook of Plastics, Elastomers and Composites*. 4th ed. McGraw Hill Professional, 2002, s. 109-187. ISBN 978-1-60119-495-4.
- [27] MEISSNER, B., ZILVAR, V. *Fyzika polymeru: Struktura a Vlastnosti Polymerních Materiálu*. [online]. [cit. 2013-05-11]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/pol/Fyzika%20polymeru/Fyzika%20polymeru.htm>.

- [28] Kompozity. [online]. [cit. 2013-05-11]. Dostupné z: <http://delta.fme.vutbr.cz/mikromechanika/kompozityA4.pdf>.
- [29] MALÁČ, J. *Gumárenské Technologie*. [online]. [cit. 2013-05-11]. Dostupné z: <http://www.home.karneval.cz/0323339201/text/kaucuky.pdf>.
- [30] LIPTÁKOVÁ, T., ALEXY, P., GONDÁR, E., KHUNOVÁ, V. *Polymérne Technické Materiály*. 2009, [online]. [cit. 2013-05-11]. Dostupné z: http://kmi2.uni-za.sk/wp-content/uploads/2010/10/polymerne_konstrucne_materialy.pdf.
- [31] DUCHÁČEK, V. *Termoplastické Elastomery – Moderní Polymerní Materiály*. Chemické Listy, 1997, č. 91, s. 23-29.
- [32] Infračervená spektroskopie. [online]. [cit. 2013-05-11]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/ktk/www_324/lab/texty/ana/IC.pdf.
- [33] Vibrational Frequencies of Ethylene. [online]. [cit. 2013-05-11]. Dostupné z: <http://shodor.org/succeed-1.0/compchem/labs/vibrations/>.
- [34] Fyzikální princip měření magnetického pole. [online]. [cit. 2013-05-11]. Dostupné z: <http://atmilab.upol.cz/texty/squid.pdf>.
- [35] MALKIN, A. Y., ISAYEV, A. I. *Rheology: Concepts, Methods and Applications*, ChemTec Publishing, 2006, s. 553, ISBN 1-895198-33-X.
- [36] MENTLÍK, V. *Dielektrické Prvky a Systémy*. 1 vyd. Praha, 2006, s. 235. ISBN 80-7300-189-6.
- [37] KAISER, K. L. *Elektromagnetic Shielding*. Taylor and Francis, 2006, ISBN 0-8493-6372-1.
- [38] CHEN, L. F., ONG, C. K., NEO, C. P. *Microwaves Electronics*. Wiley, 2004, ISBN 0-470-84492-2.
- [39] Plasma Technology. [online]. [cit. 2013-05-11]. Dostupné z: http://www.oxfordplasma.de/process/sio_teos.htm.
- [40] MRLÍK, M., ILČÍKOVÁ, M., PAVLÍNEK, V., MOSNÁČEK, J. Improved thermooxidation and sedimentation stability of covalently – coated carbonyl iron particles with cholesteryl groups and their influence on magnetorheology. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, č. 396, s. 146-151.
- [41] CARLSON, J. D., JOLLY, M. R. MR fluid, foam and elastomer devices. *Mechatronics*, 2000, č. 10, s. 555-569.

- [42] WATSON, J. R. *U. S. Patent 5609353, EPO0784163*. Ford Motor Company, GB.
- [43] JOLLY, M. R., CARLSON, J. D., MUNOZ, B. C. A model of the behaviour of magnetorheological materials. *Smart Material Structure*, č. 5, s. 607-614.
- [44] DAVIS, L. C. Model of magnetorheological elastomers. *Journal of Applied Physics*, 1999, č. 85, s. 3348-3351.
- [45] LEBLANC, J. L. Rubber – filler interactions and rheological properties in filled compounds. *Progress in Polymer Science*, č. 27, s. 627-687.
- [46] PAYNE, A. R., WHITTAKER, R. E. Low strain Dynamics properties of filled rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, č. 44, s. 440-478.
- [47] KHOO, M., LIU, C. Micro magnetic silicone elastomer membrane actuator. *Sensors and Actuators:Physical*, 2001, č. 89, s. 259-266.
- [48] MOUČKA, R., MRAVČÁKOVÁ, M., VILČÁKOVÁ, J., OMASTOVÁ, M., SÁHA, P. Electromagnetic absorption efficiency of polypropylen / montmorillonite /polypyrrole nanocomposites. *Materials and Design*, 2011, č. 32, s. 2006-2011.
- [49] BABAYAN, V., KAZANTSEVA, N. E., MOUČKA, R., SAPURINA, I. Combined effect of demagnetizing field and induced magnetic anisotropy on the magnetic properties of manganese – zinc ferrite composites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2012, č. 324, s. 161-172.

ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK

MRE	Magnetoreologický elastomér
CI	Karbonylové železo
H	Intenzita magnetického poľa
B	Magnetická indukcia
T	Tesla
Oe	Oersted
PMCs	Polymérna matrica
MMCs	Kovová matrica
CMCs	Keramická matrica
T_g	Teplota skleného prechodu
T_m	Teplota topenia
TPE	Termoplastický elastomér
TPO	Termoplastický olefin
TPV	Termoplastický vulkanizát
EPDM	Etylén propylén dién monomér
PP	Polypropylén
VSM	Vibračná magnetometria
G'	Elastický modul
G''	Viskóznny modul
G^*	Komplexný šmykový modul
$\tan \delta$	Faktor tlmenia
η^*	Komplexná viskozita
γ	Šmyková rýchlosť
σ	Šmykové napätie

ω	Uhlová frekvencia
ε	Permitivita
E_m	Amplitúda vektora
f	Frekvencia
μ	Permeabilita
c	Rýchlosť svetla
TEOS	Tetraetyl ortosilikát
FTIR	Infračervená spektroskopia
R	Reflektancia
dB	Decibel
d	Hrúbka vzorky

ZOZNAM OBRÁZKOV

Obrázok 1. Železné piliny v magnetickom poli [3].	12
Obrázok 2. Hysterézna slučka a krivka prvotnej magnetizácie [13].	15
Obrázok 3. Pentakarbonyl železa [19].	17
Obrázok 4. Tvar magnetizačnej krivky čistých častíc karbonylového železa a potiahnutých polysiloxánom [21].	18
Obrázok 5. Magnetizačná krivka α -maghemit a γ -maghemitu [22].	18
Obrázok 6. Rozdelenie kompozitov podľa plniva [28].	20
Obrázok 7. Priečne väzby elastomérov [26].	23
Obrázok 8. VSM magnetometer [34].	27
Obrázok 9. Odozva napätí pri oscilovaní: V - Newtonská kvapalina (G'), E – Hookovo teleso (G'), VE – viskoelastický materiál [30].	29
Obrázok 10. Frekvenčná závislosť permitivity [48].	30
Obrázok 11. Frekvenčná závislosť stratového činiteľa [48].	31
Obrázok 12. Frekvenčná závislosť reálnej zložky permeability μ' , a imaginárnej zložky permeability μ'' , pre kompozit obsahujúci magnetické plnivo, pri aplikácii rôznych magnetických polí [49].	31
Obrázok 13. Modifikácia CI s (3-aminopropyl) trietoxysilanom [40].	36
Obrázok 14. Tetraetyl ortosilikát [39].	36
Obrázok 15. FTIR spectra: (a) modifikovaných CI častíc TEOS-om, (b) samotných CI častíc, (c) CI častíc modifikovaných (3-aminopropyl) trietoxysilanom.	41
Obrázok 16. Stabilita pH pôsobiacej kyseliny na nemodifikované (■) a modifikované (▲) CI častice.	42
Obrázok 17. Magnetizačná krivka pre nemodifikované a modifikované CI častice.	43
Obrázok 18. Frekvenčné závislosti: Sylgard 3 (reálna ε' (■) a imaginárna ε'' (□) permitivita), Sylgard 6 (reálna ε' (▲) a imaginárna ε'' (Δ) permitivita).	44
Obrázok 19. Frekvenčné závislosti: Vistamax 3 (reálna ε' (■) a imaginárna ε'' (□) permitivita), Vistamax 6 (reálna ε' (▲) a imaginárna ε'' (Δ) permitivita).	45
Obrázok 20. Frekvenčné závislosti: Sylgard 3 (reálna μ' (■) a imaginárna μ'' (□) permeabilita), Sylgard 6 (reálna μ' (▲) a imaginárna μ'' (Δ) permeabilita).	46
Obrázok 21. Frekvenčné závislosti: Vistamax 3 (reálna μ' (■) a imaginárna μ'' (□) permeabilita), Vistamax 6 (reálna μ' (▲) a imaginárna μ'' (Δ) permeabilita).	47

Obrázok 22. Závislosť reflektancie R , na frekvencii f , pre kompozity s obsahom 40 obj. % : Sylgard 6 (■), Sylgard 3 (□), Vistamax 6 (▲), Vistamax 3 (Δ).....	48
Obrázok 23. Frekvenčná závislosť viskoelastických modulov G' (■) a G'' (□), pre kompozit Sylgard 3.	50
Obrázok 24. Frekvenčná závislosť viskoelastických modulov G' (■) a G'' (□), pre kompozit Sylgard 6.	51
Obrázok 25. Frekvenčná závislosť viskoelastických modulov G' (■) a G'' (□), pre kompozit Vistamax 3.....	52
Obrázok 26. Frekvenčná závislosť viskoelastických modulov G' (■) a G'' (□), pre kompozit Vistamax 6.....	53
Obrázok 27. Závislosť elastického modulu, G' , na intenzite magnetického poľa, H , pri 1 Hz: Vistamax 1 (■), Vistamax 2 (▲), Vistamax 3 (◆).....	54
Obrázok 28. Závislosť elastického modulu, G' , na intenzite magnetického poľa, H , pri 1 Hz: Sylgard 1 (■), Sylgard 2 (▲), Sylgard 3 (◆).	55
Obrázok 29. Závislosť elastického modulu, G' , na intenzite magnetického poľa, H , pri 1 Hz: Vistamax 4 (▲), Vistamax 5 (■), Vistamax 6 (◆).....	56
Obrázok 30. Závislosť elastického modulu, G' , na intenzite magnetického poľa, H , pri 1 Hz: Sylgard 4 (■), Sylgard 5 (▲), Sylgard 6 (◆).	57

ZOZNAM TABULIEK

Tabuľka 1. Zloženie a označenie kompozitov s matricou silikónového elastoméru.	37
Tabuľka 2. Zloženie a označenie kompozitov s matricou TPE.	38
Tabuľka 3. Hodnoty magnetizačnej krivky oboch typov CI častíc.	43
Tabuľka 4. Hodnoty tieniacich vlastností.	48