

Recyklace magnetoreologických elastomerů

Bc. Martin Šín

Diplomová práce
2019



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav výrobního inženýrství
akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Martin Šín**
Osobní číslo: **T17379**
Studijní program: **N3909 Procesní inženýrství**
Studijní obor: **Výrobní inženýrství**
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Recyklace magnetoreologických elastomerů**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na téma magnetoreologických systémů
2. Příprava vzorků magnetoreologických elastomerů
3. Analýza mechanických vlastností připravených vzorků (magnetoreologické charakteristiky, FTIR, GPC, index žlutosti apod.)
4. Opakování kroků 2. a 3. těchto zásad pro stejný materiál
5. Vyhodnocení a srovnání získaných výsledků

Rozsah diplomové práce: **cca 60 stran**
Rozsah příloh: **dle pokynů VDP**
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. Shuib R.K., Pickering K.L., Mace B.R.: Dynamic Properties of Magnetorheological Elastomers Based on Iron Sand and Natural Rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 132 (2015) 41506.
2. Sedlačík M., Mrlík M., Babayan V., Pavlínek V.: Magnetorheological elastomers with efficient electromagnetic shielding. *Composite Structures*, 135 (2016) 199–204.
3. Datta S., Naskar K., Bhardwaj Y.K., Sabharwal S.: A study on dynamic rheological characterisation of electron beam crosslinked high vinyl styrene butadiene styrene block copolymer. *Polymer Bulletin*, 66 (2011) 637–47.

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Michal Sedlačík, Ph.D.**
Ústav výrobního inženýrství
Datum zadání diplomové práce: **2. ledna 2019**
Termín odevzdání diplomové práce: **17. května 2019**

Ve Zlíně dne 7. února 2019

L.S.

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

prof. Ing. Berenika Hausnerová, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby 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 nevýdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(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 vzdělávacímu 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 výtěžku 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 přihlídně k výši výtěžku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tato diplomová práce představuje studii chování magnetoreologických elastomerů tvořených maticí z termoplastických elastomerů (TPE) po opakované recyklaci se 100% materiálovým využitím. Zkušební vzorky byly připraveny technologií vstřikování a následně znovu zpracovány několika cykly přepracování. Byla studována degradace TPE pomocí infračervené spektroskopie, indexu žlutosti, gelové permeační chromatografie a reologie polymerní taveniny, což odhalilo vzrůstající obsah skupin obsahující kyslík, klesající průměrnou molekulovou hmotnost a viskozitu. Na závěr byly charakterizovány magnetoreologické vlastnosti po každém recyklačním cyklu a následně provedena korelace získaných výsledků.

Klíčová slova: magnetoreologický elastomer, termoplastický elastomer, vstřikování, přepracování, degradace, recyklace

ABSTRACT

This diploma work is a study of magnetoreological elastomer behavior consisting of thermoplastic elastomer matrix (TPE) after repeated recycling with 100% material utilization. Test samples were prepared by injection molding and subsequently reprocessed with several reprocessing cycles. The degradation of this TPE investigated via infrared spectroscopy, yellowness index, gel permeation chromatography, and polymer melt rheology revealed the increasing content of oxygen-containing groups, decreasing average molecular weight, and the viscosity of the matrix, respectively. Finally, the magnetoreological performance was characterized after each recycling cycle and obtained data were adequately correlated.

Keywords: magnetoreological elastomer, thermoplastic elastomer, injection molding, reprocessing, degradation, recycling

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych poděkovat vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Michalu Sedláčikovi, Ph.D. za jeho odborné vedení a pomoc při řešení problémů souvisejících s touto prací. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Martinu Cvekovi, Ph.D. za odbornou pomoc při laboratorních měřeních. Také děkuji své manželce a rodině za trpělivost a podporu po celou dobu mého studia.

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 KOMPOZITY	12
1.1 REAKTOPLASTICKÉ MATRICE	13
1.2 TERMOPLASTICKÉ MATRICE.....	14
1.3 ELASTOMERNÍ MATRICE	15
1.3.1 Pryžové matrice	15
1.3.2 Termoplastické elastomerní matrice.....	15
1.4 APLIKACE KOMPOZITŮ	17
2 VSTŘIKOVÁNÍ.....	18
2.1 VSTŘIKOVACÍ CYKLUS.....	19
2.2 VADY VÝSTŘIKŮ	20
3 REOLOGIE.....	21
3.1 NEWTONSKÉ TEKUTINY	21
3.2 NE-NEWTONSKÉ TEKUTINY	22
3.3 VISKOELASTICITA	25
4 INTELIGENTNÍ MATERIÁLY	27
5 MAGNETOREOLOGICKÉ MATERIÁLY.....	28
5.1 MAGNETOREOLOGICKÉ SUSPENZE.....	28
5.1.1 Aplikace MR suspenzí.....	29
5.2 MAGNETOREOLOGICKÉ PĚNY.....	30
5.2.1 Aplikace MR pěn.....	30
5.3 MAGNETOREOLOGICKÉ ELASTOMERY	31
5.3.1 Aplikace MRE	32
5.3.2 Izotropní a anizotropní MRE	33
6 EKOLOGICKÁ MYŠLENKA	34
7 SHRUTÍ TEORETICKÉ ČÁSTI.....	37
II PRAKTICKÁ ČÁST	38
8 CÍLE PRAKTICKÉ ČÁSTI	39
9 MATERIÁLY VZORKŮ.....	40
10 VÝROBA A PŘEPRACOVÁNÍ MAGNETOREOLOGICKÝCH ELASTOMERŮ	41
10.1 PŘÍPRAVA MRE A TPE VZORKŮ	42
11 TESTOVÁNÍ VZORKŮ MAGNETOREOLOGICKÝCH ELASTOMERŮ	44
11.1 SPEKTRÁLNÍ ANALÝZA DEGRADAČNÍCH PROCESŮ.....	44
11.1.1 Analýza infračervených spekter	44
11.1.2 Test indexu žlutosti.....	45
11.1.3 Analýza molekulové hmotnosti.....	45
11.1.4 Reologie taveniny	46

11.2	VISKOELASTICKÉ A MAGNETOREOLOGICKÉ CHARAKTERISTIKY	47
12	VÝSLEDKY A VYHODNOCENÍ.....	50
12.1	DEGRADACE TPE MATRICE	50
12.1.1	Analýza infračervených spekter	50
12.1.2	Test indexu žlutosti.....	50
12.1.3	Analýza molekulové hmotnosti.....	52
12.1.4	Reologie taveniny	53
12.2	MAGNETOREOLOGICKÁ ÚČINNOST.....	55
ZÁVĚR	58
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	59
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	68
SEZNAM OBRÁZKŮ	70
SEZNAM TABULEK	72

ÚVOD

V současné době je obecně kladen velký důraz na ochranu životního prostředí, třídění odpadů a jejich následnou likvidaci, nebo recyklaci. Celý svět je postupně zaplavován různým druhem odpadu, který zaplavuje a znečišťuje přírodu okolo nás.

Magnetoreologické elastomery (MRE) jsou speciální kompozity, které se řadí mezi inteligentní materiály, a běžně jsou složeny z feromagnetického plniva dispergovaného v elastomerní matrici. Tyto materiály působením přesně definovaného vnějšího magnetického pole dokáží měnit své fyzikální vlastnosti. Velké množství komerčních magnetoreologických elastomerů je založeno na chemicky zesíťované polymerní matrici, která má omezené možnosti při recyklaci. Výhodou MRE s termoplastickou elastomerní matricí (TPE) je přítomnost příčných vazeb mezi makromolekulami řetězci, které vznikají u TPE fyzikálně a nikoliv chemicky, jako je tomu u běžných elastomerů. Přítomnost fyzikálních mezimolekulových vazeb poté zajišťuje možnost tyto TPE materiály opakovaně tepelně zpracovávat jako běžné termoplasty.

Z důvodu, že jsou již tradiční materiály v mnoha zařízeních nahrazovány magnetoreologickými (MR) systémy, dochází k výraznému nárůstu těchto inteligentních materiálů v praktických aplikacích. Co se týká ochrany životního prostředí před kontaminací polymerem, recyklace těchto MR systémů se může stát důležitým aspektem v příštích desetiletích.

Cílem diplomové práce tedy bude ověření přípravy MRE na bázi TPE pomocí technologie vstřikování a následné zhodnocení vlivu recyklace těchto materiálů na jejich užitné vlastnosti.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 KOMPOZITY

Kompozity jsou heterogenní materiálové systémy, které jsou tvořeny dvěma, nebo více složkami neboli fázemi. Tyto složky jsou odlišné svými mechanickými, chemickými a fyzikálními vlastnostmi. Jedna složka je nespojitá, bývá pevnější v tahu, má vyšší tvrdost, tuhost a nazývá se výztuž. Výztuž bývá z nejrůznějších materiálů a tvarů. Druhá složka je spojitá, bývá poddajnější, zastává pozici pojiva pro výztuž, a nazývá se matrice. Kompozity nachází uplatnění právě proto, že složky, které samostatně v odděleném stavu nemají tak dobré vlastnosti, po svém spojení vykazují jako celek v mnoha ohledech kvalitnější systém. Žádanou vlastností je většinou pevnost v tahu, proto je dobré volit pevná vlákna a zabezpečit, aby byla dobrá adheze mezi pojivem a výztuží ve formě těchto vláken, a tak aby docházelo k co nejlepšímu přenosu sil z matrice na vlákna. Abychom tyto materiály nazývaly kompozity, je třeba, aby byly dodrženy určité zásady. Jednotlivé složky musejí být smíchány tak, aby bylo dosaženo jejich rovnoměrného rozmístění. Matrice a výztuž mají ze svého principu rozdílné charakteristické vlastnosti. Podíl výztuže v celku přesahuje 5 obj. %. Na základě toho lze tvrdit, že například plast, který je tvořen malým množstvím různých příměsí pro jeho zkvalitnění, jako např. barvivo, plniva, nebo oxidy, se nenazývá kompozitem. [1, 2]

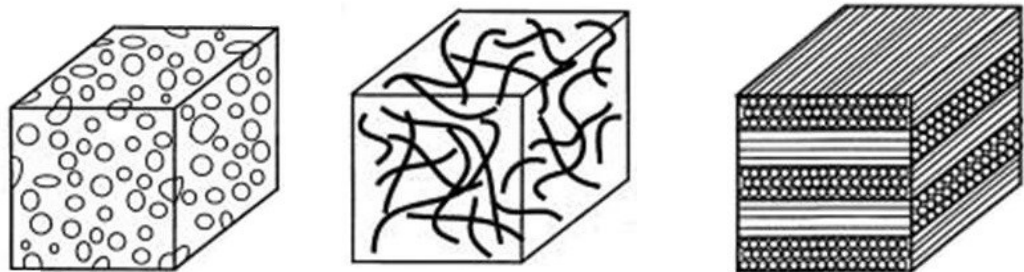
Důležitým aspektem pro izotropii systému je orientace výztuže. Pokud mají částice výztuže přibližně stejný tvar ve všech směrech, a tudíž i jeho vlastnosti nejsou závislé na směru působení zatěžujících sil, nazýváme tyto systémy izotropní. V opačném případě, kdy materiál vykazuje v různých směrech odlišné vlastnosti, je nazýván anizotropní. U vyztužených plastů je anizometrie materiálu cílená a vlákna jsou kladena ve směru namáhání. [1]

Podle rozměrů použité výztuže lze kompozity dělit na makrokompozity, mikrokompozity a nanokompozity. Makrokompozity se používají především ve stavebnictví a jejich výztuž dosahuje v příčném směru rozměrů 10^0 až 10^2 mm. U mikrokompozitů se rozměry výztuže pohybují v intervalu velikosti 10^0 až 10^2 μm a u nanokompozitů se pohybují v řádech nm. [2]

Mikrokompozity jsou v různých odvětvích průmyslu nejpoužívanějšími kompozity a podle druhu výztuže je můžeme dále dělit na vláknové, částicové a lamináty (Obr. 1).

Vláknové, jsou složeny z přírodních nebo syntetických vláken, které mohou být z různých materiálů, jako jsou např. vlákna skleněná, uhlíková, polymerní, keramická (SiC , Al_2O_3 ,

Si_3N_4), přírodní (hedvábí), borová, proteinová z živočišných vláken, nebo piezoelektrická. Částicové výztuže jsou obvykle tvořeny anorganickými částicemi a mohou být izometrické a anizometrické. Tyto dále dělíme na částice náhodně orientované, nebo s preferovanou orientací. [1, 3]



Obr. 1 Druhy kompozitů: zleva částicový, vláknový, laminátový [3]

Vyztužené plasty mohou obsahovat konečná, nebo nekonečná vlákna silná běžně v řádu jednotek mikrometrů z uhlíku, skla nebo aramidů. [1]

Vstříkované plasty, které jsou vyztuženy krátkými vlákny, jsou často řazeny mezi vyztužené plasty s izometrickou distribucí výztuže, a to z důvodu, že technologie výroby, která je obdobná jako u plastů nevyztužených, ovlivňuje požadovanou anizotropii pouze částečně. [1]

Samotná matrice má, jak již bylo výše zmíněno, funkci pojiva a zároveň chrání křehká vlákna před mechanickým, případně chemickým poškozením. Materiál matrice může být přírodní látka, kov, sklo, keramika, sklokeramika a polymer. Polymerní matrice je nejpoužívanější pro kompozity s kontinuálními vlákny, a obecně je lze rozdělit na reaktoplastickou, termoplastickou a elastomerní. Výhodou polymerních kompozitů je především jejich nízká hmotnost, vysoká tuhost a pevnost, směrově orientované vlastnosti, chemická a tepelná odolnost, nízká tepelná roztažnost, tepelná a elektrická vodivost. Mezi jejich nevýhody naopak patří cena, horší způsob oprav, případně otázky spojené s jejich recyklací. [1, 2]

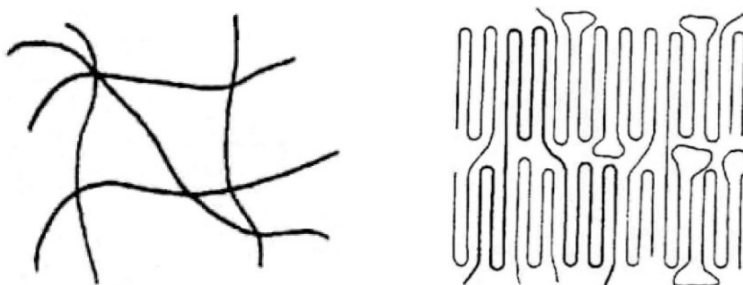
1.1 Reaktoplastické matrice

Obecně reaktoplasty, neboli také termosety, jsou zesíťované polymery, které vytvářejí trojrozměrnou prostorovou síť. Chemickou cestou dochází k nevratnému zesíťování, a již je nelze znovu tepelně zpracovat. Tyto materiály ztrácí procesem síťování termoplastický charakter. [2, 6]

Reaktoplasty se nejdříve vyskytují ve vysoce viskózním stavu, tj. v kapalném. Pomocí iniciátorů a katalyzátorů dochází k vytvrzení, a následně je reaktoplastický materiál změněn v tuhou hmotu s nízkým modulem pružnosti. Patří mezi ně např. fenoplasty, aminoplasty, epoxidové, polyesterové a silikonové pryskyřice. Výhodou reaktoplastů je, že mají po vytvrzení větší tepelnou a chemickou odolnost, za to však pro použití na matrice vykazují řadu nevýhod. Jednou z nich je již zmíněná neschopnost recyklace a podstatně delší čas pro vytvrzení, který může být až několik hodin, oproti standardním termoplastům. Kompozity s reaktoplastickou maticí nachází uplatnění především u vláknových výztuží, zatímco pro částicové výztuže má lepší využití matrice tvořená termoplastem. [4, 6]

1.2 Termoplastické matrice

Obecně jsou termoplasty polymery, které jsou složené z lineárních makromolekul tvořených dlouhými řetězci. Ty jsou k sobě přitahovány pouze mezimolekulárními interakcemi, tedy nejsou vázány vzájemně chemickými vazbami jako reaktoplasty, a proto je lze opakovaně tvářet, případně recyklovat. Tyto materiály jsou od určité vyšší teploty plastické a tvárné, po ochlazení přechází do pevného skupenství. Podle molekulární struktury je dělíme na amorfnní a semikrystalické (Obr. 2). [5, 7]



Obr. 2 Schematické znázornění pro amorfnní (vlevo) a semikrystalickou (vpravo) strukturu [6]

Termoplast, jako součást kompozitů nachází velké uplatnění v běžném průmyslu, kde pomocí běžných termoplastů, jako jsou např. polypropylen (PP), polyetylen (PE), polyvinylchlorid (PVC), polystyren (PS), lze vyrábět kvalitní materiály pro různé typy součástí. Možnou oblastí jejich využití je např. letecký a automobilový průmysl a stavebnictví, kde se očekává od konečných materiálů vysoká kvalita, pevnost, odolnost a bezpečnost. [4, 5]

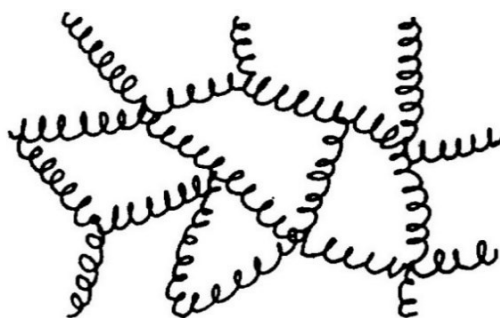
1.3 Elastomerní matrice

Elastomery patří do hlavní skupiny polymerů a mohou být přírodní nebo syntetické. Tyto materiály se vykazují nejen velkou pružnou deformací, ale díky viskoelasticitě umí pohlcovat kinetickou energii ve smyku a tlaku, mají vysokou pevnost, díky čemuž disponují fyzikální a mechanickou odolností. Avšak stejně jako u ostatních materiálů může dojít k materiálové únavě a následnému porušení struktury. Elastomery lze dále dělit na pryžové a termoplastické. [2, 7]

1.3.1 Pryžové matrice

Zásadním rozdílem mezi pryží a TPE jsou ve vlastnostech uzlů struktury sítě, které vznikají u TPE fyzikálně a u pryží chemicky. U pryží probíhá přechod k elastickému a pevnému produktu pomocí vulkanizace, avšak u TPE rychlým ochlazením taveniny, kde tyto změny jsou vratné, jako u všech termoplastů, zatímco u pryží nevratné, jako u všech reaktoplastů.

Uzly TPE sítě jsou tvořeny určitým množstvím termoplastických domén rozptýlených v kontinuální elastomerní fázi, které nejsou mísitelné a vytváří se tak silné fyzikální vazby, které jsou mnohem větší než chemické vazby vzniklé vulkanizací u pryží. Při těchto chemických procesech vznikají mezi makromolekulami příčné vazby, které způsobují po vzniklé deformaci návrat do původního stavu (Obr. 3). [6, 8]



Obr. 3 Příčné vazby mezi makromolekulami [6]

1.3.2 Termoplastické elastomerní matrice

Termoplastické elastomery jsou speciální polymerní materiály, které lze považovat za žádoucí alternativu k běžným vulkanizovaným pryžím, protože vykazují vysokou elasticitu, a současně mohou být zpracovány jako běžné termoplasty při zvýšených teplotách. [9]

Domény tvrdé fáze plní v TPE funkci plniva, a mají tedy příznivý vliv na mechanické vlastnosti, především při větších deformacích. Domény s uzly spojují elementární řetězce v trojrozměrnou síť. Za nízkých teplot jsou tvrdé bloky tuhé a za zvýšených teplot začnou měknout a potom je TPE schopen viskózního toku. Problémem je, že občas vícefázová struktura v TPE přetrvává i za vyšších teplot a ovlivňuje tak nepříznivě jeho reologické chování. [7]

Termoplastické elastomery mají tedy schopnost být zpracovávány v tavenině a tím být znovu použity a recyklovány na rozdíl od jejich chemicky zesíťovaných analogů, jako jsou pryže, což z nich činí vhodné kandidáty pro přípravu a vývoj tzv. "zelených" kompozitů. Tyto vlastnosti pocházejí z jejich mikrostruktury, která obsahuje fyzikální příčné vazby mezi tuhými segmenty s vysokou teplotou tání nebo vysokou teplotou skelného přechodu (T_g) a měkkými segmenty s nízkou T_g . Měkké segmenty se prodlužují pod účinky deformačního napětí, zatímco tvrdé představují tuhé bloky potřebné pro teplotní přetváření. [9]

Mezi elastomerní materiály patří např. termoplastické polyurethany, polyetherestery a kopolyamidy, nebo také polyolefinické termoplastické polymery, které jsou směsí polymerů. Předností kompozitů s termoplastickou elastomerní maticí není pouze jejich pružnost a elasticita, ale díky své viskoelasticitě umí dobře pohlcovat kinetickou energii a vykazují velkou pevnost v tlaku a smyku. Kompozity mají dobrou fyzikální (mechanickou) a chemickou odolnost. V praxi jsou fyzikální vlastnosti charakterizovány především pružností, pevností, tvrdostí, plasticitou, houževnatostí atd. [6, 7]

Do dnešního dne je množství článků věnovaných vývoji MRE na základě matic TPE poměrně limitovaný. [10, 11, 12] V těchto studiích byly zkoumány účinky modifikace povrchu magnetických částic oxidem křemičitým, podmínkami zpracování a koncentrací částic na vlastnosti MRE, avšak aspekty opětovného zpracování MRE zůstaly opomíjeny. Dalším obrovským přínosem TPE je jejich schopnost zpracování pomocí technologie vstřikování. Konečný tvar MRE byl dříve zajištěn hlavně odlitím nebo lisováním. [10, 13, 34, 35] Z právě uvedeného lze spatřovat dva cíle této diplomové práce, které lze rozlišit následovně. Za první, aby se zabránilo kontaminaci životního prostředí polymerním odpadem, a aby se snížila spotřeba surovin a energie, byla provedena výroba MRE na základě TPE matrice, po níž následovalo jejich testování po několika cyklech znovuzpracování. Za druhé je uvedena technologie zpracování pomocí vstřikování, jakožto nová alternativa zpracování připravování MRE umožňující vytvářet i komplikovanější tvary, což dále otevírá vývoj nových aplikací MRE.

1.4 Aplikace kompozitů

Kompozitní materiály nacházejí široké uplatnění v nejrůznějších průmyslových odvětvích, jako jsou např. automobilový průmysl, vodní doprava, stavební a strojní průmysl, letectví a kosmonautika, železniční doprava, energetický a chemický průmysl, odvětví sportu a zábavy, vojenský průmysl, zdravotnictví a mnoho dalších (Obr. 4). [2, 14]



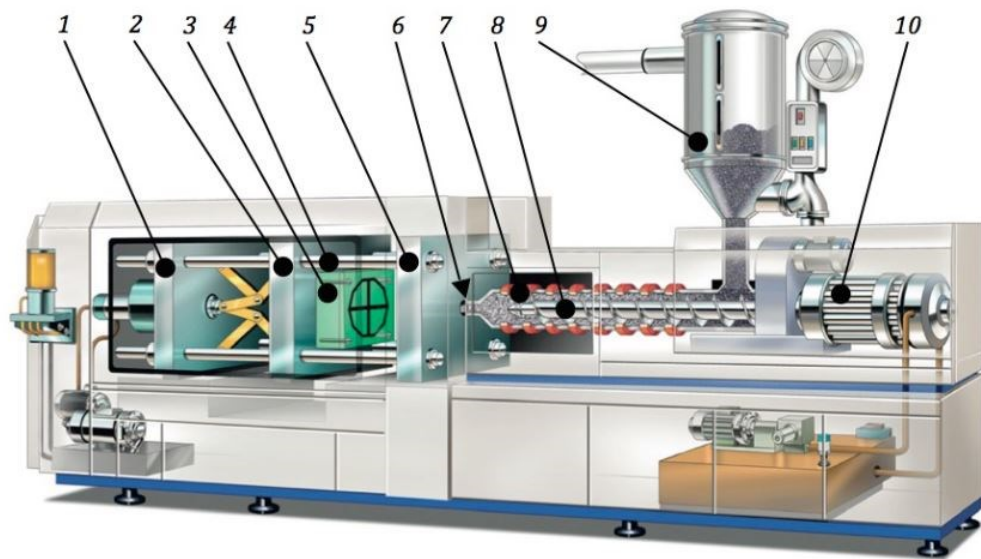
Obr. 4 Příklady aplikace kompozitních materiálů [14]

2 VSTŘIKOVÁNÍ

Jedná se o nejrozšířenější technologický proces zpracování plastů, při kterém je přesná dávka roztaveného materiálu vstříknuta z pomocné tlakové komory do uzavřené dutiny formy, kde po ztuhnutí vznikne finální výrobek. Dutina formy má shodný tvar s požadovaným koncovým výrobkem. Předností technologie vstřikování je vysoká rozměrová a tvarová přesnost, úzká výrobní tolerance a dobré fyzikální vlastnosti výrobků. Tuto technologii lze použít pro velmi velké výrobní série, kdy lze vyrábět výrobky o velmi rozdílných hmotnostech, které začínají přibližně na 1 g a končí přibližně na výrobcích o hmotnosti v řádech jednotek kilogramů. Zpracovávat lze téměř všechny termostatické materiály, zředka i některé druhy reaktoplastů a kaučuků. [15, 17]

Při vstřikování je třeba počítat se smrštěním výrobku, které je dané procentuálním rozměrovým rozdílem finálního výrobku a formy po určité době odležení. Toto smrštění je závislé na druhu materiálu, tj. zda se bude vstřikovat amorfni, nebo semikrystalický materiál a také na obsahu plniv, kdy platí, že čím vyšší obsah plniva, tím nižší smrštění. [15, 17]

Vstřikování nachází využití v mnoha oblastech, jako je např. ve strojírenství, automobilovém průmyslu, elektrotechnice a elektronice, optice, ve spotřebním průmyslu a další. Pro tento technologický proces se používá vstřikovací stroj (Obr. 5), mezi jehož základní části patří plastikační jednotka, kde je materiál převeden do plastického stavu, dále pak vstřikovací jednotka, která tvoří tlak taveniny a dopravuje materiál do formy, samotná forma, která zajišťuje výrobku tvar, vstřikovací tryska, pomocí které je dopraveno přesně dané množství do formy, a uzavírací jednotka zajišťující uzavření formy s vnitřním přetlakem. [16, 17]



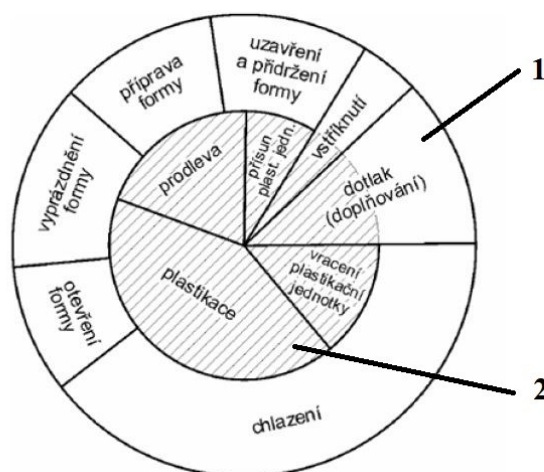
Obr. 5 Schéma vstřikovacího stroje: 1) uzavírací jednotka, 2) pohyblivá upínací deska vstřikolisu, 3) pohyblivá část vstřikovací formy, 4) vodící sloupky vstřikolisu, 5) pevná upínací deska vstřikolisu, 6) čelo špičky vstřikovací trysky vstřikolisu, 7) tavící komora, 8) šnek, 9) násypka pro plastový polotovar, 10) pohonná jednotka šneku [15]

2.1 Vstřikovací cyklus

Pracovní cyklus vstřikování je složen ze dvou spolujdoucích částí, viz obr. 6:

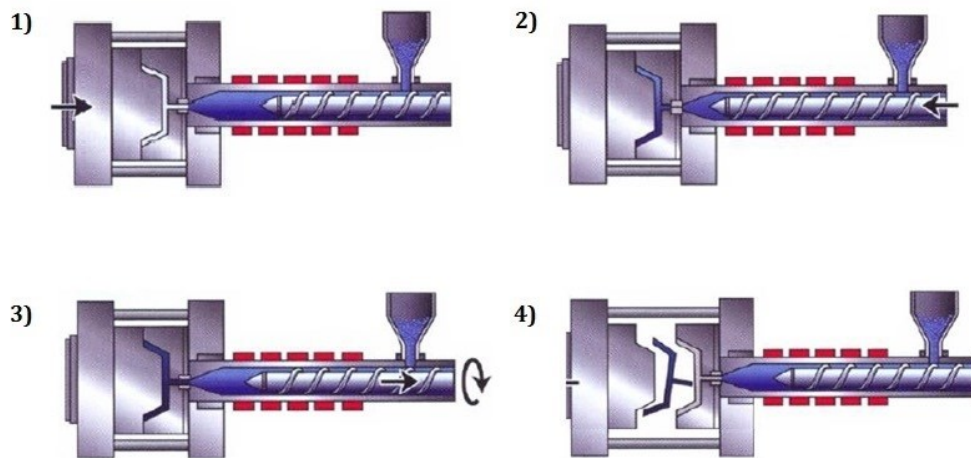
- cyklus formy,
- cyklus plastikační jednotky.

Díky tomu, že na vstřikovacím stroji probíhá současně více operací, zkracuje se zřetelně čas při sériové a hromadné výrobě. [6]



Obr. 6 Vstřikovací cyklus: 1) cyklus formy, 2) cyklus plastikační jednotky [6]

Postup vstřikovacího cyklu je zobrazen na obr. 7 a následně popsán níže.



Obr. 7 Postup vstřikovacího cyklu [16]

Nejprve dojde k uzavření vstřikovací formy. Vstřikovací jednotka, která byla ve výchozí poloze, je přisunuta a dosednuta na již uzavřenou formu a zplastikovaný materiál je tlačěn směrem k trysce. Poté následuje vstřiknutí taveniny do formy, dotlačení (šnek je posunut dopředu) z důvodu zabránění smrštění a rozměrových změn, nastává tuhnutí a po čase postupné doplňování formy. Tuhnutí probíhá přenosem tepla z materiálu do formy. Následuje ochlazení výrobku bez tlaku a odsun vstřikovací jednotky a zároveň plastikace hmoty pro další proces vstřiku. Po ochlazení dojde k otevření formy a vyhození finálního výrobku pomocí vyhazovače. Vstřikovací jednotka a forma jsou ve výchozí poloze připraveny pro opakování celého cyklu. [16, 17]

2.2 Vady výstřiků

Vady výrobků při procesu vstřikování mohou být způsobeny výchozím materiálem, vstřikovacím strojem, formou nebo jejich vzájemným nesladěním. Mezi vady patří např. neúplný výstřik, který může být způsoben nízkou teplotou, velkým odporem vtokového systému, nízkým vstřikovacím tlakem. Dále mohou vzniknout propadliny a zborceniny z důvodu nevhodného návrhu konstrukce výrobku, nebo špatné vyhazování výrobku, což může být způsobeno nevhodným návrhem formy. Mezi časté závady patří také zbarvení z důvodu nevhodného nastavení teplotního vstřikovacího režimu. [6]

3 REOLOGIE

Slovo reologie pochází z řeckého Rheos, neboli tok, proud, a nachází široké uplatnění v mnoha oborech, jako například ve strojírenství, fyziologii, geofyzice, biologii a farmacii, při výrobě průmyslově důležitých látek, jako je barva, cement, čokoláda, míchání krémů, mastí, past, a všeobecně na materiálech, které mají složité charakteristiky toku. Reologie je vědní obor, který se zabývá deformací a tokem materiálů a prvotně byla směřována k popisu toku kapalin a deformací pevných látek. Reologie je obecně zaměřena na fakt, že nejenom kapaliny tečou, ale i pevné látky. To znamená, že všechny materiály bez ohledu na jejich skupenství podléhají při působení sil určité deformaci. Pokud se tato deformace zvětšuje s časem působení síly, materiál teče. Vztah mezi působící silou a rychlostí změny deformace nám udává viskozita. Viskozita je vlastnost materiálu a říká nám, jak velký se v něm nachází vnitřní odpor vůči toku, a její velikost měříme viskozimetrem. Viskozita není konstantní, její jednotkou je Pa·s, a je závislá na teplotě, tlaku, rychlosti smykové deformace, čase, struktuře materiálu nebo např. na působení magnetického nebo elektrického pole. [18, 19, 21, 22]

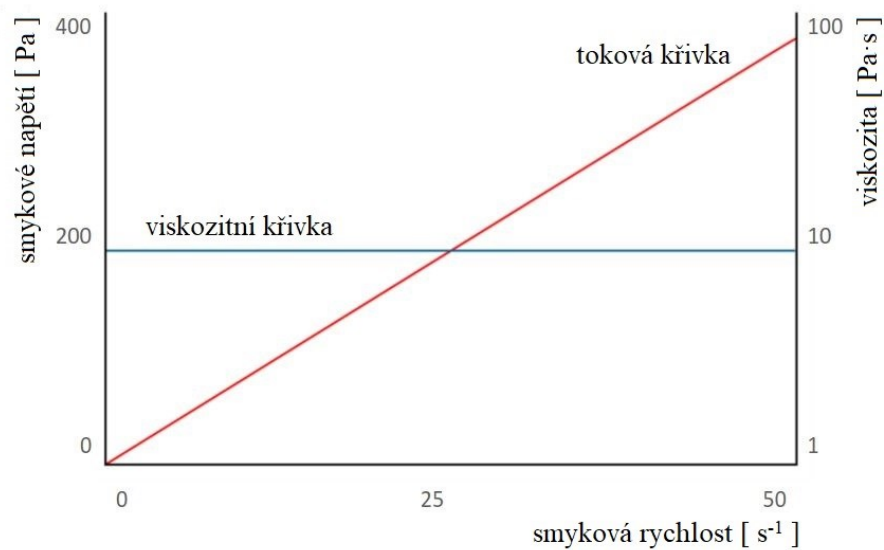
Obecně tekutiny můžeme dělit do dvou základních skupin, a to na Newtonské a neNewtonské.

3.1 Newtonské tekutiny

Tekutiny, u kterých nezávisí viskozita na rychlosti smykového napětí a lze pro jejich tokové chování tedy aplikovat Newtonův zákon (rovn. 1), se nazývají Newtonské tekutiny.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (1)$$

, kde τ odpovídá smykovému napětí, η dynamické viskozitě a $\dot{\gamma}$ rychlosti smykové deformace. Patří mezi ně např. voda, mléko, olej, roztok cukru, med atd. Závislost smykového napětí a viskozity na rychlosti smykové deformace můžeme pozorovat na obr. 8. [19]



Obr. 8 Schematické znázornění závislosti smykového napětí a viskozity na rychlosti smykové deformace pro Newtonskou tekutinu [19]

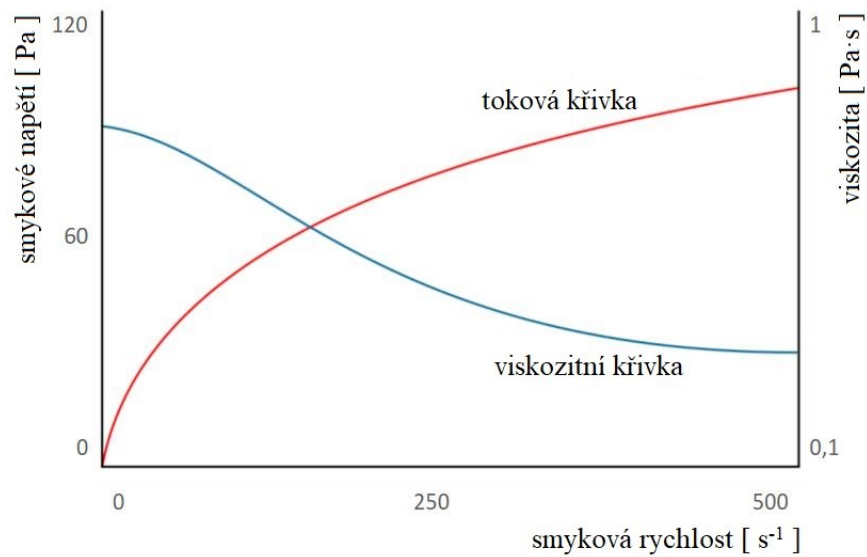
3.2 Ne-Newtonské tekutiny

Druhou základní skupinu látek z pohledu reologického chování tvoří ne-Newtonské tekutiny. Jsou to takové tekutiny, u kterých viskozita není závislá pouze na teplotě okolí a dříve vyjmenovaných faktorech, ale také na rychlosti smykové deformace, tj. velikosti síly, která způsobuje tok dané tekutiny. Pro tyto tekutiny neplatí Newtonův zákon jako u Newtonských tekutin, kde je dynamická viskozita konstantním parametrem. U ne-Newtonské tekutiny lze hovořit o viskozitě zdánlivé η_a , která je veličinou proměnnou a její okamžitá hodnota se podle velikosti napětí mění. [19, 21]

Patří mezi ně např. pasta na zuby, krémy, nátěrové hmoty, polymerní taveniny a další. U těchto materiálů je chování různorodé.

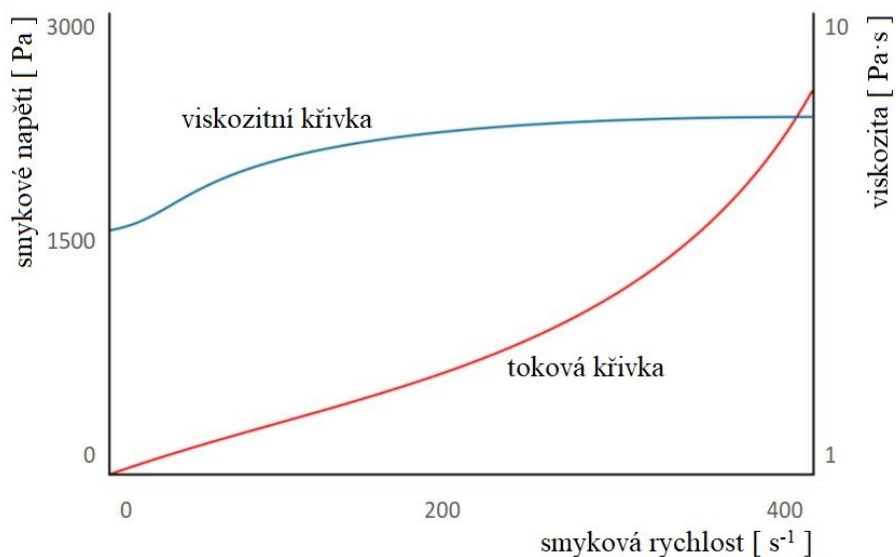
Ne-Newtonské tekutiny lze podle chování dále dělit na pseudoplastické, dilatantní, binghanské, tixotropní a reopexní. U prvních tří lze pozorovat závislost viskozity a smykového napětí na rychlostech smykové deformace, u zbylých dvou sledujeme závislost viskozity na čase při konstantní rychlosti smykové deformace. [19, 21]

Charakteristika pseudoplastických tekutin je dána poklesem zdánlivé viskozity při rostoucím smykovém napětí. Pseudoplasticitu je technologicky výhodná, neboť snižuje energetickou náročnost při míchání, nebo proudění tekutin potrubím. Příkladem pseudoplastických tekutin je např. polymerní tavenina. Závislost smykového napětí a viskozity na rychlosti smykové deformace pro pseudoplastické tekutiny je zobrazena na obr. 9. [19, 21]



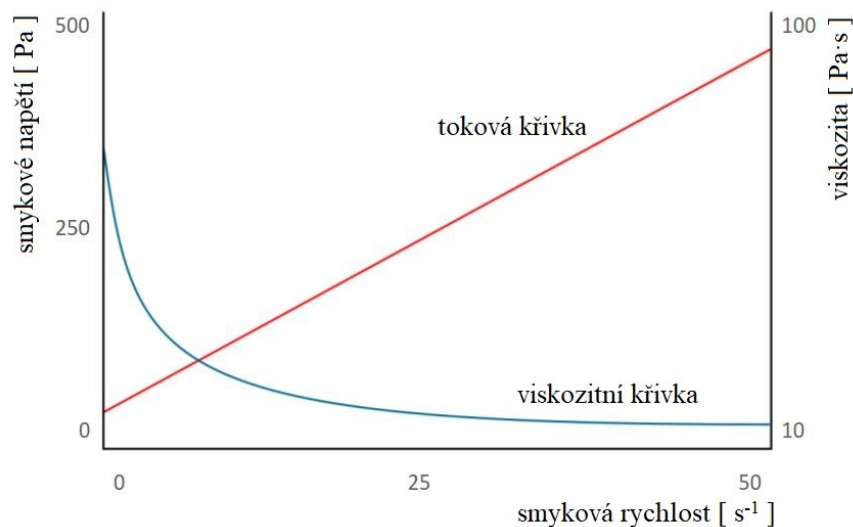
Obr. 9 Schéma závislosti smykového napětí a viskozity na rychlosti smykové deformace pro pseudoplastickou tekutinu [19]

Dilatantní tekutiny jsou oproti pseudoplastickým technologicky nevýhodné. Se zvyšujícím se tečným napětím roste i zdánlivá viskozita, tím se zvyšuje energetická náročnost, a komplikují se technologické procesy. Mezi tyto tekutiny patří např. PVC plastisol, bentonit nebo disperze jílu. Jejich schématické vyobrazení je na obr. 10. [19, 21]



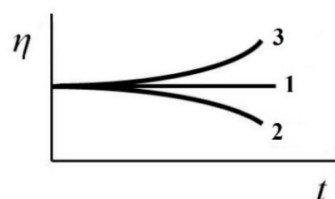
Obr. 10 Schéma závislosti smykového napětí a viskozity na rychlosti smykové deformace pro dilatantní tekutinu, např. PVC plastisol [19]

Binghamské tekutiny jsou tzv. ideálně plastické, v klidu je jejich struktura trojrozměrná, s vysokou tuhostí, a je schopna vzdorovat napětí menšímu než je mez toku. Po dosažení tohoto napětí dochází ke zborcení struktury a tekutina začne téci. Příkladem těchto tekutin jsou různé kaše, plastické gely nebo pasta na zuby. Schéma závislosti smykového napětí a viskozity na rychlosti smykové deformace je uvedeno na obr. 11. [19, 21]



Obr. 11 Schéma závislosti smykového napětí a viskozity na rychlosti smykové deformace pro Binghamské tekutiny, např. pasta na zuby [19]

Další skupinou jsou tekutiny tixotropní a reopexní, u kterých, jak již bylo zmíněno, lze sledovat závislost zdánlivé viskozity na čase při konstantní rychlosti smykové deformace, viz obr. 12. U tixotropních tekutin, které se vyskytují častěji než reopexní, klesá viskozita se zvyšujícím se časem působení napětí, a dochází k tzv. řidnutí. Patří mezi ně např. různé nátěrové hmoty. Opakem jsou tekutiny reopexní, kde můžeme vidět, že po určité době působení vnějšího napětí, se viskozita zvyšuje. Příkladem je např. suspenze bentonitu. Pokud tixotropní a reopexní tekutiny zachováme v klidovém stavu, jejich struktura se obnovuje a zdánlivá viskozita se vrací do původního stavu. [19, 21, 22]



Obr. 12 Závislost viskozity na čase při konstantní rychlosti smykové deformace u tekutin: 1-Newtonovských, 2-tixotropních, 3-reopexních [19]

3.3 Viskoelasticita

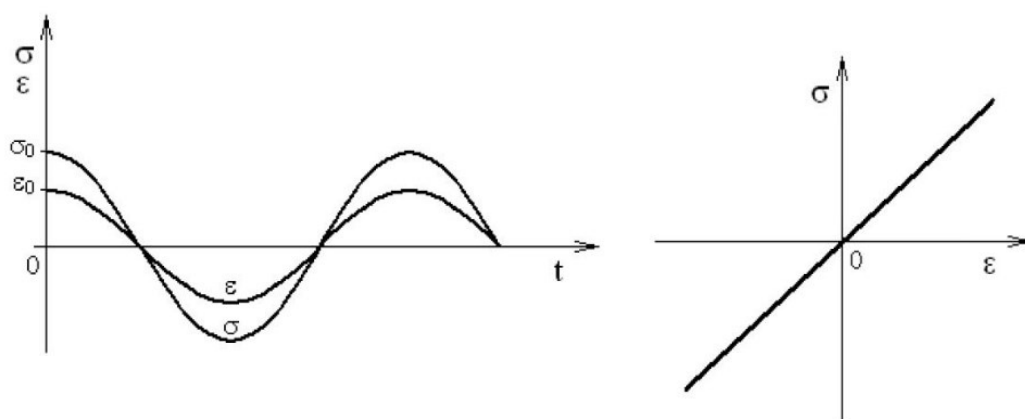
Kromě výše popsaných základních principů pro tokové chování materiálů při deformačním zatěžování se naopak některé látky chovají při deformačním zatěžování elasticky, jako by byly látky pevné, avšak částečně také vykazují tokové chování, a tyto se nazývají látky viskoelastické. Viskoelasticita je materiálová charakteristika, které popisuje mechanické chování těles při dynamickém zatěžování, a souvisí se schopností tlumit mechanické vibrace. [19, 20]

Měřítkem vnitřního, strukturálního tlumení je obecně množství přeměněné energie. Z tohoto hlediska je tedy možné při dynamickém namáhání materiály rozdělit na elastické, viskoelastické a viskózní. [19, 20]

Ideálně elastický materiál je určitý druh materiálu, u kterého veškerá energie, která byla do materiálu akumulovaná při jeho zatížení, je zpětně využita při jeho odlehčení. Nedochází tedy u těchto materiálů k žádné přeměně vložené mechanické energie v teplo. Mezi napětím a deformací není žádný fázový posun. U ideálně elastických materiálů platí Hookův zákon (rovn. 2), viz. obr. 13, a lineární závislost mezi napětím a poměrnou deformací je poté vyjádřena vztahem:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (2)$$

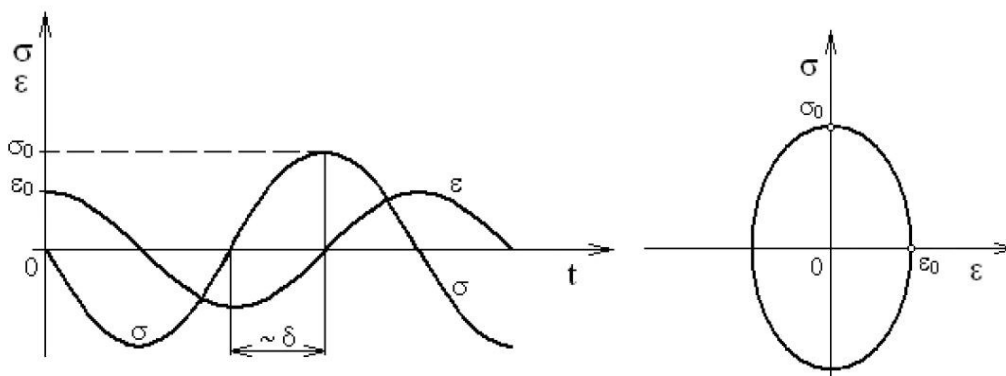
, kde σ je tahové napětí, E je konstanta úměrnosti, tzv. Youngův modul pružnosti v tahu materiálu, a ε je poměrné délkové prodloužení. [20]



Obr. 13 Časová závislost mezi napětím σ a poměrnou deformací ε při harmonickém namáhání ideálně elastických materiálů [20]

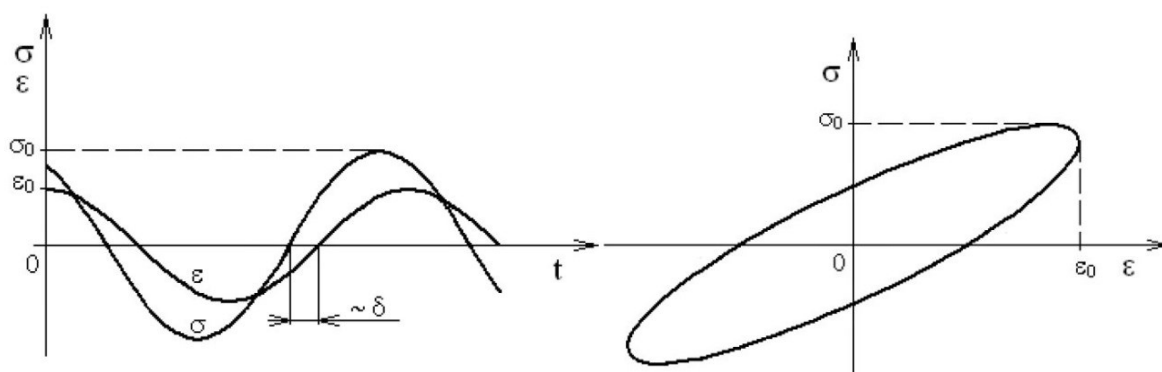
Naopak je tomu u ideálně viskózních materiálů, kde při harmonickém namáhání je veškerá energie daná do materiálu přeměněna na teplo, a nedochází zde k žádnému zpětnému využití mechanické energie po odlehčení tohoto materiálu. [20]

Z toho plyne, že oproti elastickým materiálům u viskózních neplatí Hookův zákon. Mezi napětím a deformací je fázový posun. Závislost mezi napětím σ a poměrnou deformací ε je dána křivkou ve tvaru elipsy, viz obr. 14. [20]



Obr. 14 Časová závislost mezi napětím σ a poměrnou deformací ε při harmonickém namáhání ideálně viskózních materiálů [20]

Přechodová část mezi ideálně elastickými a ideálně viskózními materiály se nazývá viskoelastická. Podobně jako v případě viskózních materiálů lze sledovat určitý fázový posun, kde napětí předbíhá poměrnou deformaci, viz obr. 15. U těchto materiálů je část vložené mechanické energie opět využita při jeho odlehčení a část přeměněna na teplo. [20]



Obr. 15 Časová závislost mezi napětím σ a poměrnou deformací ε při harmonickém namáhání viskoelastických materiálů [20]

4 INTELIGENTNÍ MATERIÁLY

Termín inteligentní materiály, neboli také světově používaný termín smart materials, označuje takové materiály, které jsou schopny reagovat změnou svých určitých vlastností na základě vnějšího podnětu ze svého okolí. Jinými slovy jsou schopny přijmout a zpracovat určitý podnět a efektivně na něj zareagovat. Tímto podmětem může být např. působení magnetického nebo elektrického pole, tlaku, teploty, napětí, různých druhů záření, chemické látky a další. Výslednou reakcí potom může být např. změna objemu, tvaru, tuhosti, rozdělení napětí a tlaku, ale také třeba změna barvy. [24, 25]

Důležitým kritériem, kdy materiál nazveme inteligentním je to, aby jeho vyprodukovaná změna byla zcela vratná neboli reverzibilní. Do této skupiny patří i materiály s tvarovou pamětí, ale nepatří do ní materiály, které se působením teploty nevratně deformují. Ve srovnání s konvenčními materiály tyto materiály často nepracují samostatně, ale jsou součástí systémů, a jejich koordinovanou činností dochází k určité akci. Nazýváme je inteligentní struktury. Takové materiály a struktury, nachází široké uplatnění v oblastech vědy a techniky, jako je robotika a lékařství, viz obr. 16, stavebnictví, automobilový průmysl, vojenské odvětví a mnoho dalších. [24, 25]

Mezi materiály, které můžeme označovat jako inteligentní, tedy sumárně můžeme řadit materiály piezoelektrické, termoresponzivní, materiály citlivé na pH nebo UV, inteligentní katalyzátory a slitiny s tvarovou pamětí, chytré polymery, inteligentní gely, suspenze a kapaliny, elektrostriční materiály, elektroeologické materiály a magnetoeologické materiály. Právě na MR materiály bude dále zaměřena tato diplomová práce. [24]



Obr. 16 Příklad využití inteligentních materiálů [25]

5 MAGNETOREOLOGICKÉ MATERIÁLY

Magnetoreologické materiály patří do skupiny již výše zmíněných inteligentních materiálů, u kterých pod aplikovaným působením magnetického pole dochází ke změně mechanických (reologických) vlastností a mohou být použity jako součást zařízení nebo kompozitních systémů za účelem získání inteligentních kompozitních struktur. Tyto materiály mají do nemagnetické matrice dispergovány magnetické částice o velikosti v řádu jednotek mikrometrů. Vzniklé kompozity mají mnoho výhod oproti čistě magnetickým materiálům a to především ve vyšším elektrickém odporu, dobré zpracovatelnosti a chemické odolnosti. [23, 25]

Podle skupenství disperzního podílu se MR materiály dělí na MR suspenze, gely, pěny a elastomery. [23]

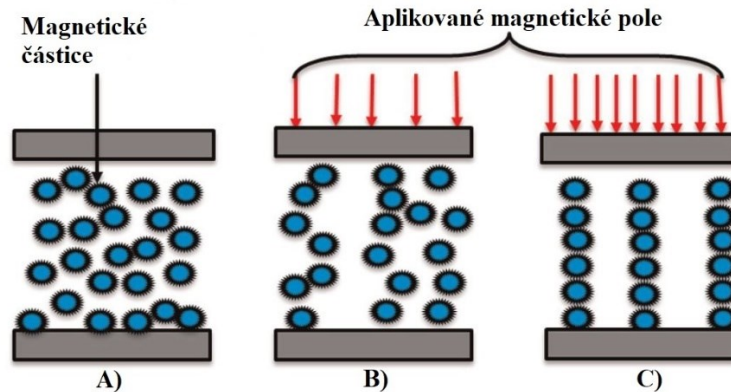
5.1 Magnetoreologické suspenze

Patří mezi nejběžnější MR materiály, u kterých lze ovládat aplikací magnetického pole jejich viskozitu. Materiály vykazují reverzibilní a velmi rychlý přechod z kapalného do téměř pevného stavu. Většinou jde o homogenní rozmístění velkého množství magnetických částic v nosné kapalině. Toto množství může být až 50 obj. %. Materiál pro magnetické částice se nejčastěji používá na bázi Fe, Ni, Co nebo jejich slitiny. Nosné kapaliny se vybírají podle jejich reologických vlastností a teplotní stability. Patří mezi ně například oleje na bázi ropy, minerální, syntetické a silikonové oleje, syntetické uhlovodíky, polyestery, polyétery nebo voda. Do suspenzí se mohou přidávat také přísady, např. pro zlepšení mazacích vlastností. [23, 27, 28] Jejich typické vlastnosti jsou shrnuty v tab. 1.

Tab. 1 Typické vlastnosti MR suspenzí [23]

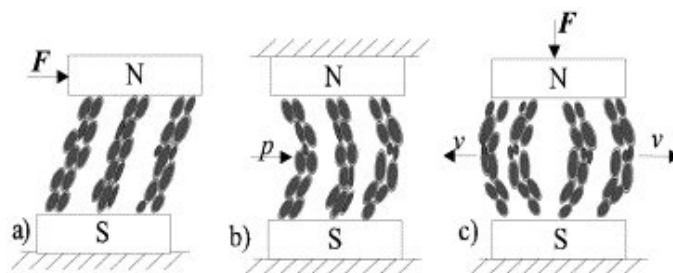
Vlastnost	Hodnota
Maximální prahové napětí, τ_y (pole)	50÷100 kPa
Maximální magnetické pole	~250 kA·m ⁻¹
Viskozita v neaktivním stavu, η_p	0,1÷1,0 Pa·s
Pracovní rozsah teplot	-40÷150 ° C (omezeno nosnou kapalinou)
Doba odezvy	jednotky milisekund
Hustota	3÷4 g·cm ⁻³
Maximální hustota energie	0,1 J·cm ⁻³
Typický napájecí zdroj	2÷25 V, 1÷2 A (2÷50 W)

Bez působení magnetického pole jsou magnetické částice statisticky rozmístěny v objemu. Pod vlivem působení vnějšího magnetického pole se magnetické částice orientují a uspořádávají do sloupcové struktury podobné řetízkům, viz obr. 17. [26]



Obr. 17 Struktura magnetických částic v nosné kapalině za různých režimů působení magnetického pole: A) bez působení, B) malé působení C) velké působení [26]

Při smykovém působení tyto sloupce odolávají posunutí hraničních desek, viz obr. 18a). V režimu kapilárního toku, viz obr. 18b), jsou vytvořené řetízkoité struktury postupně více a více deformovány. V režimu stačování, viz obr. 18c) řetízkoité struktury zabraňují úniku kapaliny. Bez ohledu na režim namáhání vzniklé řetízkoité struktury, které v tekutině vzniknou působením vnějšího magnetického pole, omezují tok daného systému, čímž dojde ke zvýšení jeho viskózní charakteristiky a ke zvýšení tuhosti celé struktury. Pokud nedochází k aplikaci magnetického pole, tekutiny se chovají podobně jako ne-Newtonovské. [23, 28]

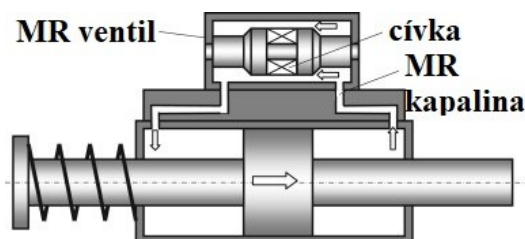


Obr. 18 Režimy namáhání MRF [28]

5.1.1 Aplikace MR suspenzí

Magnetoreologické suspenze se nejčastěji používají v zařízeních pro přenos točivého momentu, nebo ke tlumení vibrací. Velké uplatnění nachází v automobilovém a leteckém průmyslu, stavebnictví a medicíně, a to na různé typy silenbloků, brzd, spojek, regulačních ventilů, lineárních klapek pro řízení vibrací sedadel automobilů, sekundárních závěsů

a upevněních motorů, tlumení rotorů vrtulníku, nebo průmyslové tlumiče nárazů s MR suspenzí. Např. principem tlumiče na obr. 19 je, že za běžných podmínek suspenze protéká kanály z jedné komory do druhé bez působení magnetického pole. Na základě impulsu začne cívka indukovat vnější magnetické pole, což způsobí brždění protékající MR suspenze a následnou změnu tuhosti tlumiče. To vše se děje ve velmi krátkém časovém úseku v řádech jednotek milisekund. [23, 29]



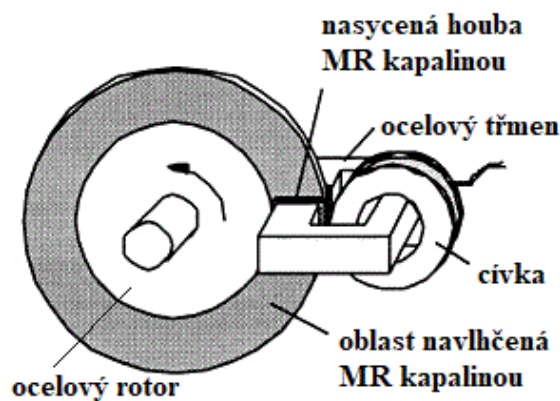
Obr. 19 Průmyslový tlumič nárazů s MR suspenzí [29]

5.2 Magnetoreologické pěny

Jedná se o suspenze-pěnová zařízení obsahující MR suspenzi, která je držena v absorpční matrici kapilárním účinkem. Tato matrice, která může být pěna s otevřenými póry, plst', tkanina, nebo houba, má za úkol udržet kapalinu v aktivní oblasti mezi póly v místě, kde dochází k působení magnetického pole. Tato matrice je obvykle pevně spojena k jednomu z pólů. Velkou výhodou je, že matrice nepotřebuje pro správnou činnost velké množství MR suspenze. Aplikace magnetického pole způsobí, že MR suspenze vytvoří v matrici mez kluzu a nedojde ke smykovému pohybu. Použití nachází jak u zařízení lineárních, tak i oscilačních. Další výhodou, oproti standartním systémům na bázi MR suspenzí, je velká variabilita tvaru, která vzniká vlivem své otevřené struktury. MR suspenze-pěnová zařízení, i když jsou velkých rozměrů, vykazují nízké statické síly. Využití nachází u aplikací s malou až střední silou s požadavkem vysokého dynamického rozsahu. [23, 30]

5.2.1 Aplikace MR pěn

Magnetoreologické pěny lze využít u lineárních zařízení, jako jsou např. tlumiče, které mohou být ploché, rovinné nebo trubkovité; zařízení s rotačním pohybem, jako je např. kotoučová brzda (Obr. 20), která je řešena formou magnetického třmenu bez uložení. Další výhodou u systémů na bázi MR pěn je malé množství kapaliny, lehká a jednoduchá konstrukce a neomezenost tvaru, dlouhá životnost zařízení. Z pohledu průmyslového využití nachází, stejně jako MR suspenze, lze tyto systémy nacházet v mnoha odvětvích, jako je např. automobilní a letecký průmysl, stavebnictví atd. [23]



Obr. 20 Jednoduché pěnové zařízení-kotoučová brzda [23]

5.3 Magnetoreologické elastomery

Inteligentní kompozitní systémy obsahující magnetické mikročástice dispergované v elastomerní matici jsou známé jako MRE. Tyto systémy se vyznačují přesným řízením jejich viskoelastických modulů, jakmile jsou vystaveny účinkům definovaného vnějšího magnetického pole. V posledních letech byla tato schopnost popsána v mnoha studiích ilustrujících enormní potenciál MRE ve stavebnictví, automobilovém průmyslu, medicíně nebo vojenských oblastech. [31, 32, 33, 34] Tyto systémy reagující na vnější magnetické pole musí splňovat určitá kritéria, aby spolehlivě fungovaly za daných provozních podmínek. Pro návržení vysoce výkonných MRE by se měly zvážit aspekty týkající se magnetických částic, jako jsou jejich vlastní magnetické vlastnosti, průměrná velikost nebo prostorová orientace ve výsledném kompozitu. [35] Nedávno bylo prokázáno, že výběr matrice představuje neméně důležitou roli při dosažení vysokého výkonu MRE. [36] V současnosti je velká většina MRE vyrobena na bázi chemicky zesíťovaných matic zahrnujících přírodní kaučuk, nebo jeho syntetické alternativy, např. silikonový, cis-polybutadien nebo nitrilové kaučuky. [37, 38] Rovněž byly použity polyurethany (PUR) buď ve své surové formě, nebo se změkčovadly jako maticový materiál MRE. [39] Jako termosetové polymery je tedy prakticky nemožné přepracování MRE na bázi kaučuků nebo PUR.

Vzhledem k tomu, že tradiční materiály jsou v mnoha oblastech nahrazovány MR technologiemi, počet MR zařízení stále více narůstá. Vzhledem k velkému využívání MRE, může být recyklace těchto systémů v příštích desetiletích kritickým aspektem, aby bylo zabráněno znečištění životního prostředí polymerem. Nedávno se objevily první pokusy o úsporu surovin v oblasti MRE, když byl pro výrobu matrice MRE použit odpadní materiál

z pneumatik. V této studii byla smíchána pomletá pryž s magnetickými částicemi, byl přidán vulkanizační systém obsahující síru, oxid zinečnatý a kyselinu stearovou. Konečný produkt poté vykazoval výrazný smykový modul bez účinku vnějšího magnetického pole, což bylo pravděpodobně způsobené vysokou hustotou sítě chemických vazeb. Z toho důvodu možnosti jeho opětovného zpracování zůstaly neznámé. Při řešení tohoto problému se předpokládá, že existence MRE na základě matrice, která může být snadno přepracována, je z hlediska životního prostředí nejvhodnější volbou. [40]

5.3.1 Aplikace MRE

Výhodou těchto elastomerů je rychlá odezva na působení vnějšího magnetického pole v podobě změny mechanických vlastností, a to především tuhosti. Pro tyto přednosti nachází MRE uplatnění v mnoha odvětvích, a to v automobilovém a leteckém průmyslu, stavebnictví a další. Pro své tlumící schopnosti, jak je možné vidět na obr. 21, se tyto systémy používají na kabelové mosty, sedadla vozidel a letadel, výškové budovy nebo v medicínském využití pro akumulátory nahrazující a napodobující činnost svalů. [23, 41]

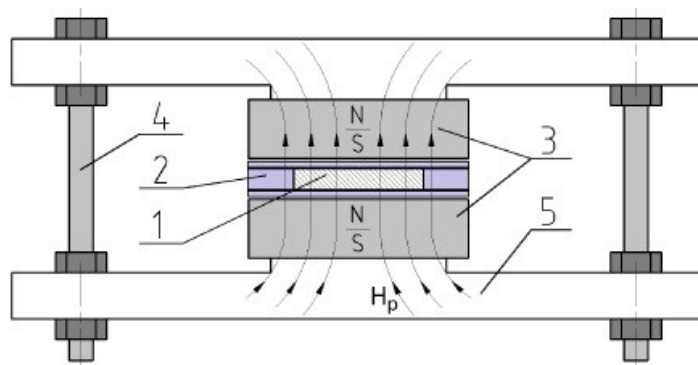


Obr. 21 Příklady aplikací MRE [42]

5.3.2 Izotropní a anizotropní MRE

Podle způsobu rozptýlení magnetických částic v nemagnetické matici můžeme MRE rozdělit na anizotropní a izotropní.

Anizotropní MRE jsou materiály s přesně orientovanými částicemi, mají tendenci vykazovat anizotropii mechanických, tepelných, magnetických a elektrických vlastností. Anizotropní struktura je zachovaná i bez působení magnetického pole, protože částice jsou uloženy v matici trvale. Tyto materiály jsou vyráběny tak, že je kompozit vystaven působení vnějšího magnetického pole již během vytvrzování matrice, viz obr. 22. [38, 43]



Obr. 22 Výroba anizotropního MRE: 1-MRE; 2-Nemagnetická forma; 3-Elektromagnet; 4-Šrouby určující vzdálenost mezi magnety; 5-Nemagnetická konstrukce; H_p -vektor magnetického pole [43]

U izotropního MRE jsou magneticky aktivní částice v matici rozptýleny homogenně. Při aplikaci vnějšího magnetického pole mají tyto částice tendenci se upořádat podél směru vektorového pole. Následně lze sledovat deformaci MRE, kterou lze interpretovat jako magnetostrikci. Magnetostrikce je vlastnost feromagnetického materiálu, která při působení vnějšího magnetického pole způsobuje změnu rozměrů nebo tvaru daného tělesa. Tyto materiály mohou přeměňovat magnetickou energii na kinematickou (pohybovou). Rozhodující vliv na magnetoreologický účinek má poměr elastomeru a především objem částicového plniva. [38, 43]

6 EKOLOGICKÁ MYŠLENKA

Růst odpadu na naší planetě je tíživou otázkou již po mnoha generací. Tahle otázka, kterou si nejen ekologové kladou je, co se vším tím vzniklým odpadem? Ročně se v České republice vyprodukuje přibližně 40 miliónů tun nejrůznějšího odpadu, přičemž 10 % tvoří odpad komunální. Jeden občan je schopen za jeden rok vyprodukovat 250-500 kg odpadu. [45]

Výroba a používání plastů má na životní prostředí velký dopad. Kolem 8 % světové spotřeby ropy je použito na výrobu plastů, 4 % z toho jsou vstupní surovinou a zbývající 4 % zdrojem energie pro jejich zpracování. Během jednoho roku narůstá spotřeba plastových výrobků o 4 %, což činí přibližně 100 miliónů tun. Nejčastějším plastovým produktem jsou různé obalové materiály, které se ve většině případů krátce po zakoupení stávají odpadem, čímž společně s výrobky narůstá i množství odpadu. [45]

Jednou z účinných možností je snížení plastového odpadu. Se zajímavou myšlenkou v poslední době přišel kolektiv lidí z Uherčic v čele s Ing. Radkem Staňkem, kterým není jedno, že se naše planeta zaplňuje plastovým odpadem, a vytvořili motivační program s názvem ISNO-Inteligentní systém nakládání s odpady. [44] Založili kampaň Léto bez plastů s názvem Nepetuj. Tato stále fungující kampaň se snaží změnit smýšlení lidí ve vztahu k odpadům, které produkuje každý lidský jedinec. Snahou je, aby lidé přestali kupovat pití v PET lahvích, volili ekologický obal sklo, nebo alespoň snížili odpad opakovaným používáním stejných lahví. Jejich myšlenkou je, že pokud by nikdo nekupoval např. pivo v plastovém obalu, žádný z pivovarů by ho do něj nestácel. [44]

Výhodou snižování spotřeby plastů je snižování množství odpadu končícího na skládkách (Obr. 23), snižování emisí skleníkových plynů a snižování spotřeby energie. [45]



Obr. 23 Skládka s plastovým odpadem [45]

Další možností zamezení přibývajícího plastového odpadu je jeho recyklace. Všechny plasty jsou teoreticky recyklovatelné, ale jak již bylo zmíněno, ne u všech je to tak jednoznačné (reaktoplast), což vyvolává mnoho problémů. Aby bylo možné získat dostatečně kvalitní recyklovaný výrobek, je nutné regulovat sběr a třídění plastového odpadu. Existuje přibližně 50 druhů základních plastů a ty je třeba kvůli kvalitnímu finálnímu výrobku recyklovat zvlášť. [45]

Recyklace je proces, u kterého jsou použité nebo odložené výrobky zpracovány, a takto získaný materiál je znovu přichystán pro další zpracování. Recyklací plastů lze docílit velké úspory energie, která je potřebná k primární výrobě, a vyšší ochraně životního prostředí. Recyklovaný materiál může být buď primární, kde je z odpadu vyroben produkt stejných nebo podobných vlastností, nebo sekundární, kde ze získaného odpadního materiálu je zhotoven výrobek s odlišnými vlastnostmi, než byl původní. [45]

Podle charakteru lze dělit recyklaci na mechanickou, surovinovou a energetickou. Mechanický recyklační proces je možné dále rozdělit na fyzikální (mechanickou) a chemický. U mechanického je materiál získán pomocí mletí, drcení, regranulace nebo aglomerace, a to bez působení chemické reakce. U chemického procesu, jak už název napovídá, dochází pomocí chemické reakce k rozpadu na nízkomolekulární sloučeniny a to termickou depolymerací, solvolýzou, nebo chemolýzou. Surovinovou recyklací dochází k přeměně odpadu na základní surovinu především tepelným rozpadem, a to buď pyrolýzou, zplyňováním, nebo biotechnickými postupy. U energetické recyklace se pomocí spalování získává energie pro získání tepla nebo elektřiny. Výhodou je možnost zpracovat jakýkoliv plastový odpad. Nevýhodou je zhoršení emisí (CO_2) v ovzduší, čímž dochází následně také ke znečištění vod. Dále je nutné počítat s dalším odpadem, který již nelze zpracovat a bude potřebovat uskladnění. [45]

V oblasti recyklace elastomerních výrobků představují velkou hrozbu pro životní prostředí například pneumatiky (Obr. 24).



Obr. 24 Skládka pneumatik [46]

Pneumatik stále přibývá a kvůli tomu, že jsou složeny z více druhů materiálů, jako jsou kovové výztuže, textilie a vulkanizovaná pryž, je jejich recyklace velmi náročná. Pomocí drcení, řezání a mletí je možné získat fyzikální cestou regenerát pryže, který nemá dobré mechanické vlastnosti. Ten potom nachází uplatnění jako přísada do kaučukových směsí v podobě hadic, podpatků a podrážek. Nedávno se tento regenerát stal také přísadou do asfaltových povrchů silnic z důvodu snížení hlučnosti a lepší adhezi pneumatik k vozovce. Regenerát lze použít jako přísada do kaučukových směsí, ale jen do 10 obj. %. Pneumatiky kvůli velkým rozměrovým nárokům mnohdy končí ve spalovnách, elektrárnách nebo cementárnách. Velké využití získávají staré pneumatiky v tzv. protektorování, kdy je prodloužena jejich životnost tím, že je vulkanizační cestou pouze znovuoobnoven běhoun. Praxe však je taková, že stářím a opotřebením kvalita těchto protektorovaných pneumatik klesá. To je především znát v tom, že je ve vyšších rychlostech hlučnější, jde hůře vyvažovat a snižuje se bezpečnost při jízdě. [6, 46]

V šedesátých letech byl Francií a USA přijat projekt na vytvoření nových mořských útesů z pneumatik. Miliony kusů tohoto odpadu bylo naházeno do moře v domnění, že se stanou jeho součástí (vzniknou útesy), a že to bude časem akceptováno i mořskými živočichy. Místo toho však muselo být moře od tohoto odpadu vyčištěno, protože vykazovalo toxické účinky. Svázané pneumatiky nezvládly vzdouvání moře a rozptýlily se v podmořském prostoru, kde se staly ekologickým problémem. Na základě toho musel být vytvořen další projekt na to, jak vody tohoto odpadu zbavit (Obr. 25). Jakožto v současné době byl nalezen nový způsob lepení vrstev pneumatik za použití netoxických lepidel, a také nový způsob jejich svazování, tyto odpadní materiály opět nachází své uplatnění v našich oceánech. [47]

Dalším řešením ekologické situace je vznik degradabilních plastů, u kterých za určitých podmínek, jako je čas, teplota, UV záření, dochází k samovolnému rozpadu. [45]



Obr. 25 Pneumatiky na dně moří [48]

7 SHRNUÍ TEORETICKÉ ČÁSTI

V první části této diplomové práce je pozornost věnovaná obecně kompozitním materiálům, jejich rozdělení a širokému využití v praxi, dále také zpracovatelské technologii vstřikování, problematikou a vadami, které mohou u této technologie nastat.

Z důvodu, že zkoumané vzorky jsou magnetoreologického charakteru, soustředěnost je směřovaná především na materiály inteligentní, magnetoreologické a reologii obecně.

V poslední části je řešena recyklace polymerních a MRE materiálů v kontextu dnes tolik diskutované ochrany životního prostředí, jelikož speciální MRE materiály v současnosti nahrazují materiály tradiční, a mohou tudíž hrát důležitou roli pro řešení odpadu a recyklace v příštích letech.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

8 CÍLE PRAKTICKÉ ČÁSTI

Podle zadání diplomové práce byly stanoveny následující cíle:

- příprava vzorků magnetoreologických elastomerů technologií vstřikování,
- analýza mechanických vlastností připravených vzorků (analýza infračervených spekter-FTIR, test indexu žlutosti-YI, analýza molekulové hmotnosti-GPC, reologie taveniny a měření MRE vzorků na zjištění viskoelastických a magnetoreologických charakteristik),
- trojitě opakování prvních dvou bodů pro stejný materiál,
- vyhodnocení a srovnání získaných výsledků.

9 MATERIÁLY VZORKŮ

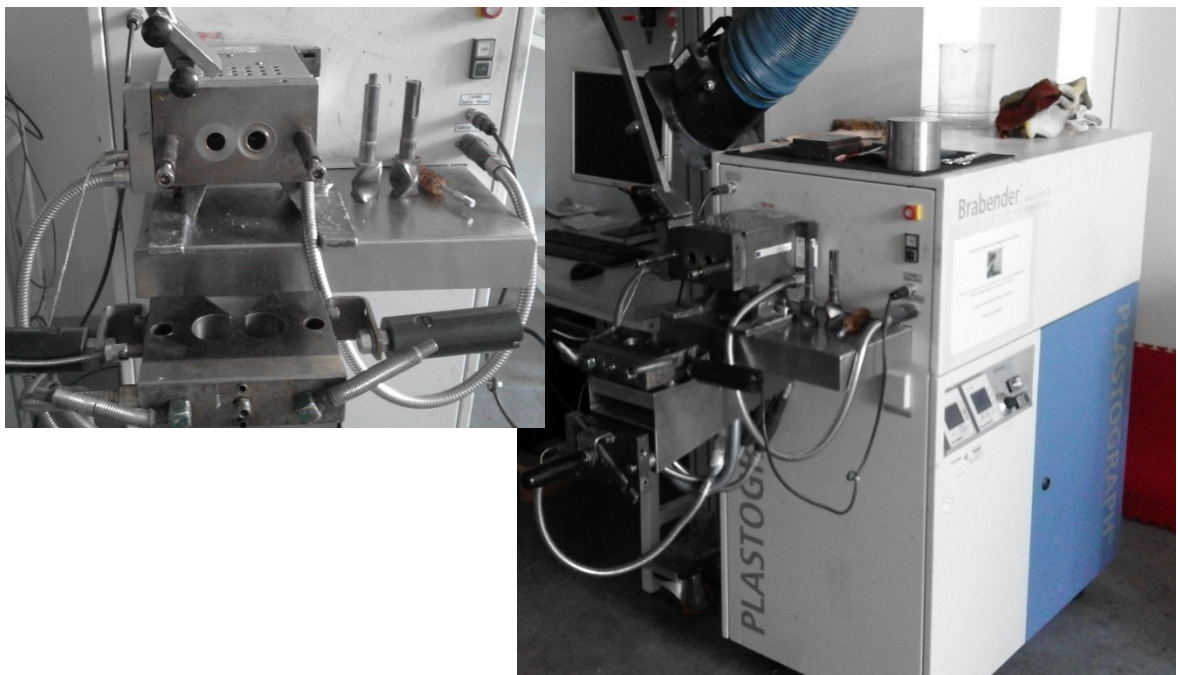
Jako matrice pro přípravu MRE byl použit termoplastický elastomer na bázi propylenu s obchodním názvem Vistamaxx™6202 (ExxonMobil, USA), který je složen z izotaktického propylenu v množství 85 hm. %, který se v polymerním řetězci náhodně střídá s ethylenovými jednotkami v množství 15 hm. %. Tento polymer byl připraven polymerací katalyzovanou metaloceny. Daný systém vykazuje index toku taveniny je 7,4 g/10 min a hustotu 0,861 g·cm⁻³, dobrou elasticitu, snadné zpracování, vynikající chemickou odolnost a dlouhodobou stabilitu.

Jako magnetické plnivo pro MRE byly použity částice karbonylového železa (CI) s obsahem minimálně 99,5 % železa o specifikaci „SL grade“, u níž činí d_{50} , což znamená, že minimálně 50 % částic má uváděnou velikost, velikost 9 μm. Tyto částice byly dodány společností BASF z Německa.

Dále byl použit tetrahydrofuran (THF) o čistotě $\geq 99,9$ %, neobsahující inhibitory, dodaný společností Sigma-Aldrich (USA), který byl použit jako rozpouštědlo pro gelovou permeační chromatografii.

10 VÝROBA A PŘEPRACOVÁNÍ MAGNETOREOLOGICKÝCH ELASTOMERŮ

Homogenní polymerní tavenina obsahující částice CI a TPE byla připraveny smícháním obou složek pomocí dvoušnekového protiběžného mixéru (Brabender, Duisburg, Německo), viz obr. 26, s objemem komory $\sim 50 \text{ cm}^3$. Všechny topné zóny zařízení byly temperovány na provozní teplotu $190 \text{ }^\circ\text{C}$, a čas plnění této komory byl nastavena na 1 minutu, po čemž následovaly 4 minuty hnětení při rychlosti hnětadel $50 \text{ ot}\cdot\text{min}^{-1}$. Proces míchání byl proveden pro TPE obsahující částice CI, stejně tak pro čistou TPE matici, a to z důvodu zjištění vlivu zpracování na její vlastnosti. V případě částicemi plněných systémů bylo ke granulátu TPE přidáno vypočtené množství částic CI, čímž vznikla směs s koncentrací částic 80 hm. \% , což činí přibližně 31 obj. \% . Směs se nechala schladit na laboratorní teplotu a byla podrcena na malé kousky, které byly dále použity pro technologii vstřikování. Tento proces byl realizován použitím minivstřikovacího zařízení HAAKE MiniJet Pro-Piston IM (Thermo Scientific, Německo), viz obr. 27. Výhodou tohoto zařízení je, že vyrobené vzorky mohou být velmi malé a z různých druhů materiálů. [50, 52]



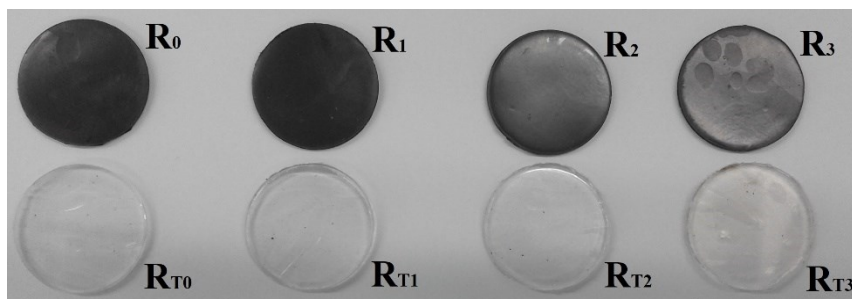
Obr. 26 Míchací stroj Brabender-Plastograph s míchací hlavou a míchadly



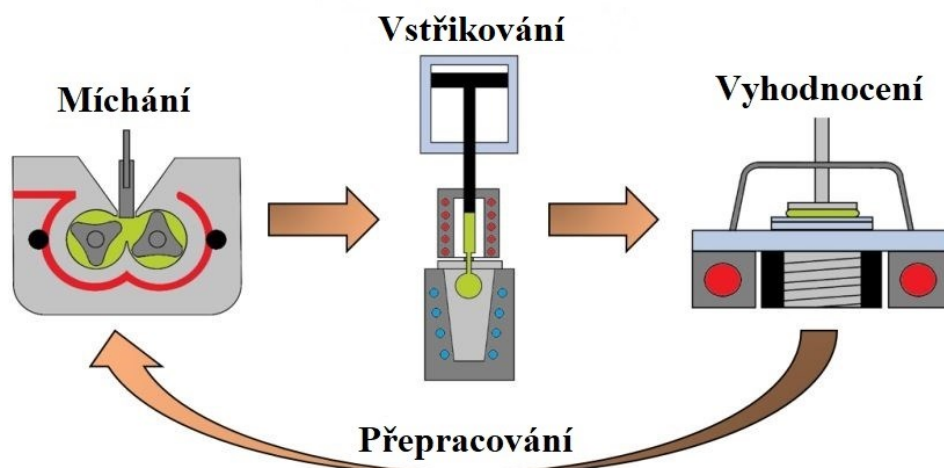
Obr. 27 Minivstřikovací zařízení HAAKE MiniJet Pro-Piston IM [50]

10.1 Příprava MRE a TPE vzorků

Vzorky připravené technologií vstřikování (teplota plastikační jednotky 185 °C, teplota formy 35 °C, vstřikovací tlak 260 barů a čas 2 s a po vstřiknutí byl držen tlak 70 barů po dobu 3 s) byly kruhového tvaru o průměru 25 mm a výšce 1,5 mm (Obr. 28). Takto připravené vzorky byly označeny jako původní materiál R_0 a pro čistou TPE matrici R_{T0} . Po jejich otestování a charakterizaci byly vzorky zpracovány na malé části a znovu míchány a vstřikovány za stejných podmínek jako původní materiál. Cykly přepracování byly opakovány třikrát, čímž pro MRE vznikly další vzorky R_1 , R_2 , R_3 a pro čistou TPE matrici R_{T1} , R_{T2} , R_{T3} (Obr. 28). Tímto způsobem (Obr. 29) byl důkladně zkoumán vliv recyklace na molekulární, optické, viskoelastické a MR charakteristiky.



Obr. 28 Vzorky MRE R_0 , R_1 , R_2 , R_3 a čistá TPE matrice R_{T0} , R_{T1} , R_{T2} , R_{T3}



Obr. 29 Schematické znázornění procesu výroby vzorků MRE

11 TESTOVÁNÍ VZORKŮ MAGNETOREOLOGICKÝCH ELASTOMERŮ

Na připravených vzorcích bylo provedeno testování za účelem vyhodnocení vlastností jednotlivých typů vzorků. Na vzorcích TPE matrice byla provedena spektrální analýza degradačních procesů, mezi něž patří analýza infračervených spekter, test indexu žlutosti, analýza molekulové hmotnosti a reologie taveniny. Dále potom na MRE vzorcích měření pro zjištění viskoelastických a magnetoreologických charakteristik.

11.1 Spektrální analýza degradačních procesů

11.1.1 Analýza infračervených spekter

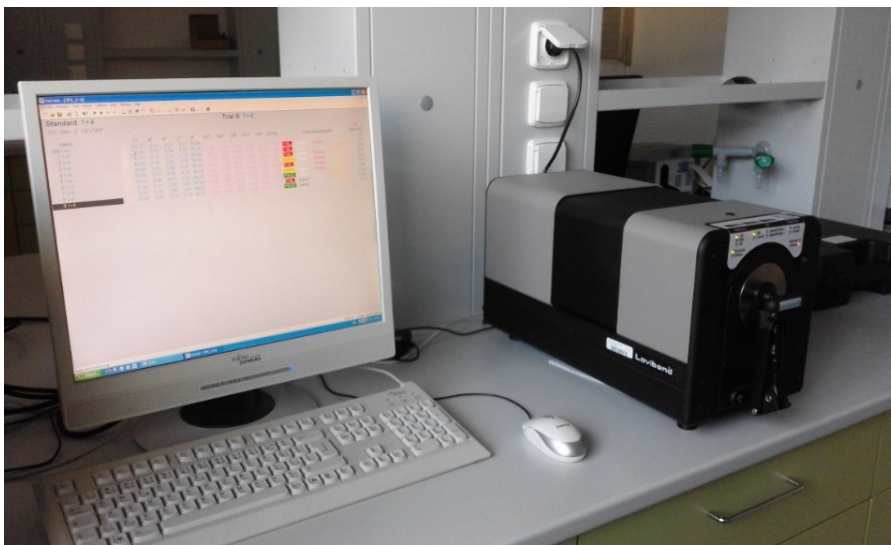
Stupeň degradace molekulové struktury TPE matrice byl zaznamenáván na vzorcích R_{T0} , R_{T1} , R_{T2} , R_{T3} , a to po každém recyklačním cyklu pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací spekter (FTIR). Tato analýza se řadí mezi nedestruktivní zkoušky, a byl k tomu použit přístroj spektroskop Nicolet iS5 FT-IR (Obr. 30, Nicolet, USA) vybavený ATR-příslušenstvím. Spodní část přístroje byla opatřena diamantovým krystalem a na nějž byl následně položen zkoumaný vzorek. Přiloženou sondou bylo vysláno infračervené záření, které se pohybuje v typickém rozsahu vlnočtu $4000-700\text{ cm}^{-1}$, a následně bylo toto odražené spektrum od diamantového krystalu detekováno. Nicméně oblast $2300-1800\text{ cm}^{-1}$ není dále prezentována vzhledem k vnitřní absorpci diamantového krystalu. Data byla snímána za laboratorních podmínek a výsledné spektrum bylo tvořené zprůměrováním 64 skenů se spektrálním rozlišením 2 cm^{-1} . [52]



Obr. 30 Nicolet iS5 FT-IR

11.1.2 Test indexu žlutosti

Zbarvení vzorků TPE matric R_{T0} , R_{T1} , R_{T2} , R_{T3} vyjádřené jako index žlutosti (YI) bylo studováno podle německé normy DIN 6167, která popisuje žloutnutí téměř bílých nebo téměř bezbarvých materiálů. [51] Pro tyto účely byl při laboratorních podmínkách použit kalibrovaný spektrometr Lovibond RT 850i (Obr. 31, X-Rite, USA), kde byl pomocí střední velikosti držáku měřen průchod tohoto světla. Kruhové vzorky se srovnatelnou tloušťkou (1,57 mm) byly charakterizovány z obou dvou stran, kdy na každé straně bylo provedeno 5 snímání a zaznamenána výsledná hodnota.



Obr. 31 Spektrometr Lovibond RT 850i

11.1.3 Analýza molekulové hmotnosti

Analýza gelové permeační (prostupná) chromatografie (GPC) byla provedena na chromatografickém systému PL-GPC 220 (Agilent, Japonsko) vybaveném refraktometrem (Obr. 32). Jednotlivé vzorky každého typu byly rozpuštěny v roztoku THF o koncentraci $\sim 3 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ při $50 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 4 hodin. Separace a detekce byla prováděna na gelové koloně. Kovová kapilára obsahující pórovitý gel je složena ze třech rozměrově stejných částí o délce 300 mm a průměru 7,8 mm, a zastává úlohu molekulového síta. První část je složena z gelového sorbentu s velikostí molekul $15 \text{ } \mu\text{m}$, druhá $10 \text{ } \mu\text{m}$ a třetí $5 \text{ } \mu\text{m}$. Do něj je potom vstříknut roztok, který je pod tlakem veden gelovou kolonou, a postupně jsou zachytávány jednotlivé frakce makromolekul podle velikosti od největších po nejmenší. Z této kolony tedy vystupují malé molekuly jako první a poslední vycházejí největší molekuly sbalené do statických klubek. Na základě analýzy s právě popsaným principem je

poté získána distribuce velikosti makromolekul. To vše bylo realizováno za provozního režimu při 40 °C, průtoku 1,0 ml·min⁻¹ a vstřikovaném objem 100 µl.

Systém GPC byl kalibrován na úzký polystyrenový standard v rozmezí molekulové hmotnosti 580-271 000 g·mol⁻¹ (Polymer Laboratories Ltd., UK). Průměrná molekulová hmotnost (M_w), číselná průměrná molekulová hmotnost (M_n) a index polydisperzity (D), kdy $D = M_w/M_n$. Výsledky dále prezentované v této práci byly poté získány z píků odpovídajících příslušné polymerní složce. [52] Všechna data byla zpracována pomocí softwaru Cirrus.



Obr. 32 Chromatograf PL-GPC 220

11.1.4 Reologie taveniny

Reologické experimenty taveniny byly provedeny na modulárním reometru Physica MCR502 (Obr. 33, Anton Paar, Rakousko), který byl propojen s řídicí jednotkou regulující teplotu TC 30 a teplotní komorou CTD600. Byla použita geometrie deska-deska o průměru 25 mm (PP25), a měřící mezera mezi deskami byla nastavena na 1,57 mm.

Všechna měření byla provedena pouze na vzorcích TPE matrice (R_{T0} , R_{T1} , R_{T2} , R_{T3}) při teplotě zpracování TPE/MRE, tj. 185 °C. Z důvodu potlačení termooxidace, která při těchto teplotách běžně nastává, bylo měření prováděno v přítomnosti dusíku. Pro určení tokových vlastností polymerní taveniny s ohledem na posouzení její degradace v průběhu procesu recyklace byla měřena frekvenční závislost viskoelastických modulů na úhlové frekvenci v rozsahu 0,1-300 rad·s⁻¹. Ve všech případech těchto vzorků byla nejdříve stanovena oblast lineární viskoelastivity (LVR).

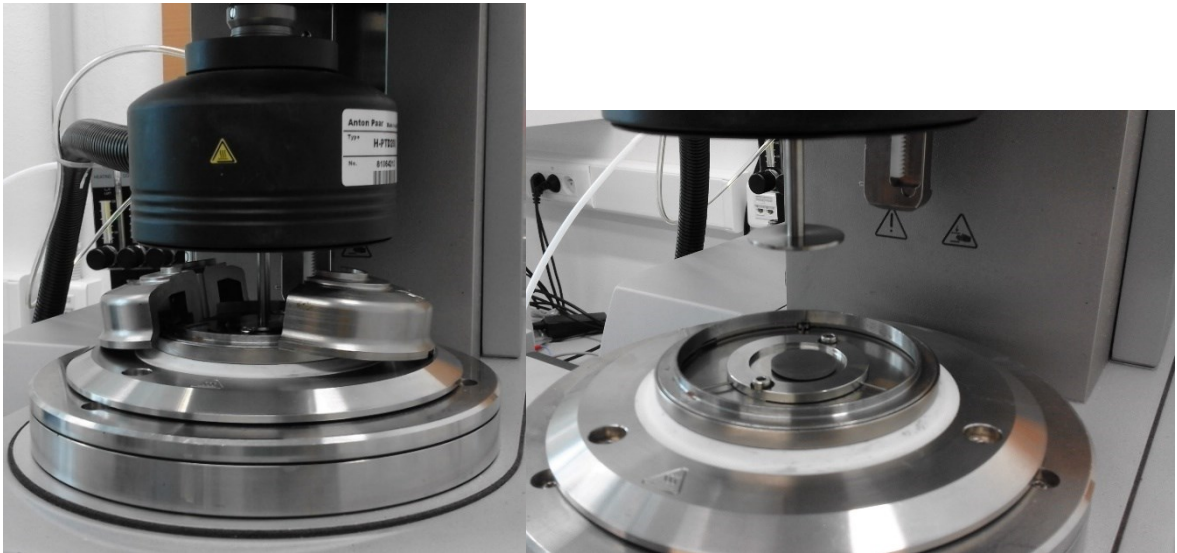


Obr. 33 Reometr Physica MCR 502 s řídicí jednotkou teploty TC 30 a topnou komorou CTD 600

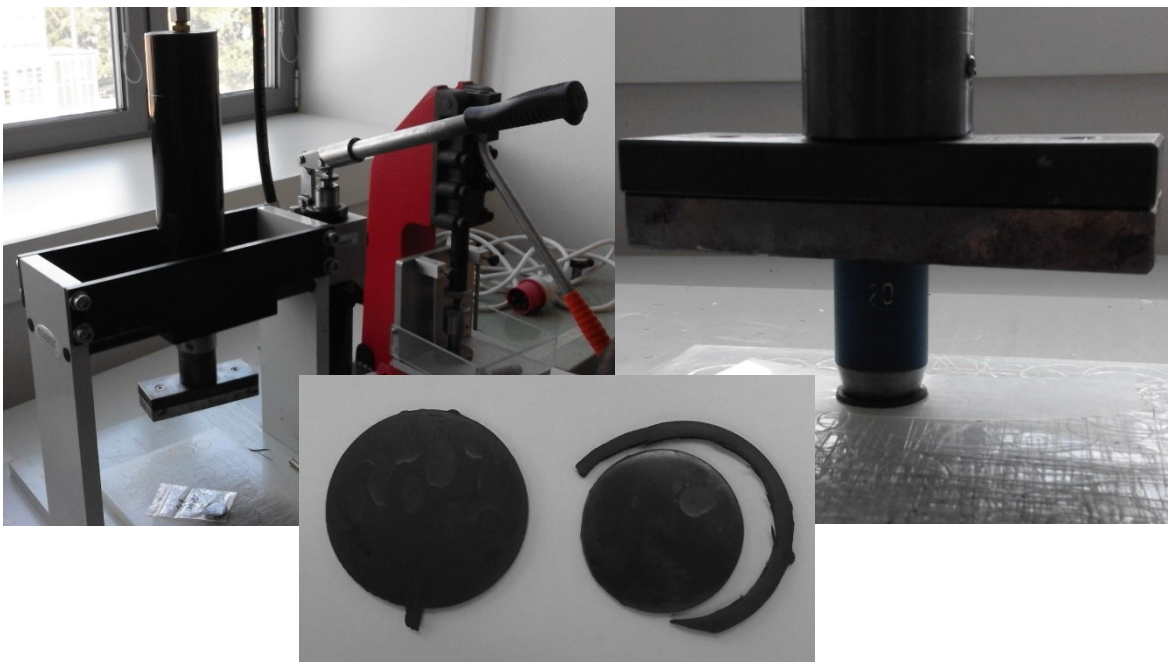
11.2 Viskoelastické a magnetoreologické charakteristiky

Magnetoreologické vlastnosti MRE byly zkoumány opět pomocí rotačního viskozimetru Physica MCR502 vybaveného magnetickým zařízením MRD 180/1T a geometrií deska-deska, vyrobené z titanu o průměru 20 mm (Obr. 34). Pro tyto účely byly kruhové vzorky zmenšeny na vysekávacím zařízení z průměru 25 mm na průměr 20 mm (Obr. 35) a umístěny mezi měřící desky. Možný skluz vzorku na stěně geometrie byl eliminován kolmo na něj působící normálovou silou $F_N=0,3$ N. Oblast LVR byla určena ze závislosti souřázového, neboli elastického modulu (G') na deformaci s rozsahem deformací od 0,001 až 1 % a frekvenci 5 Hz, viz obr. 36. Následně po získání hodnoty deformace z LVR byla daná hodnota 0,01 % použita pro měření závislosti elastického modulu na frekvenci, kdy frekvenční závislost byla sledována v rozsahu 0,1-10 Hz. Měření probíhala při konstantní teplotě 25 °C, kdy tato teplota byla korigována s přesností na 0,1 °C termostatem Julabo FS 18 (Julabo, Německo). Pro otestování MR charakteristik, u vzorků R₀-R₃ a vzorku čisté

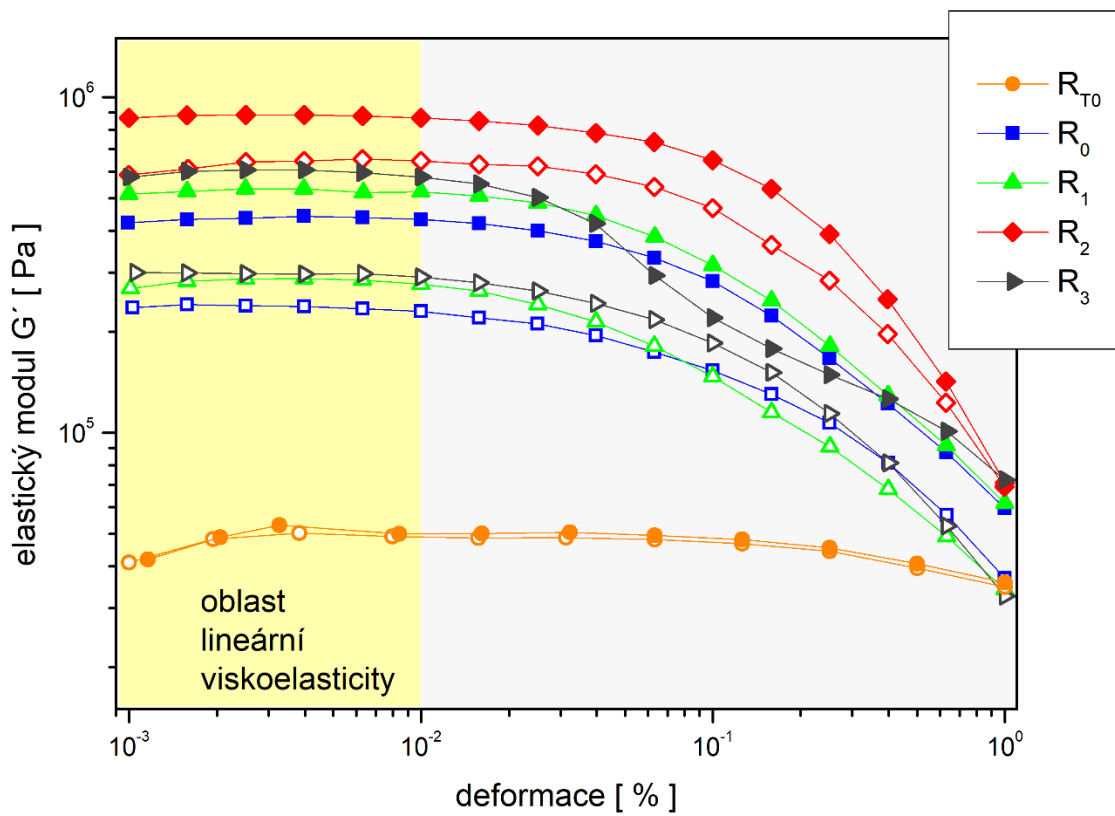
matrice TPE R_{T0} , byly aplikovány 2 režimy, a to bez působení magnetického pole, tj. $0 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$, a při působení magnetického pole o velikosti $\sim 288 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$. U vzorku R_{T0} byl tento kontrolní MR test proveden z důvodu prokázání, že mechanické vlastnosti čisté matrice TPE při působení vnějšího magnetického pole nejsou nikterak tímto polem ovlivněny.



Obr. 34 Viskozimetr Physica MCR502 s magnetickým zařízením MRD 180/1T



Obr. 35 Vysekávací lis s razníkem $\text{Ø} 20 \text{ mm}$



Obr. 36 Závislost elastického modulu G' na deformaci a zjištění pro vzorky R_{T0} , R_0 - R_3 oblasti LVR. Prázdné symboly značí hodnoty bez působení magnetického pole, plné symboly s působením magnetického pole o hodnotě $\sim 288 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$

12 VÝSLEDKY A VYHODNOCENÍ

Hlavní výhodou TPE vůči běžným, konvenčním vulkanizátům je možnost jejich znovuzpracování. V průběhu tohoto procesu jsou TPE a jejich MRE opakovaně převáděny do roztaveného stavu teplem a smykovým ohřevem. V důsledku toho je materiál vystaven tepelnému i mechanickému namáhání, což může vést k jeho degradaci. [52, 53]

Vzhledem k těmto nežádoucím procesům byla studována degradace matrice TPE, protože může výrazně ovlivňovat vlastnosti MRE vzorků.

Veškeré grafy sloužící k vyhodnocení praktické části byly zhotoveny pomocí softwaru OriginPro 8.5.

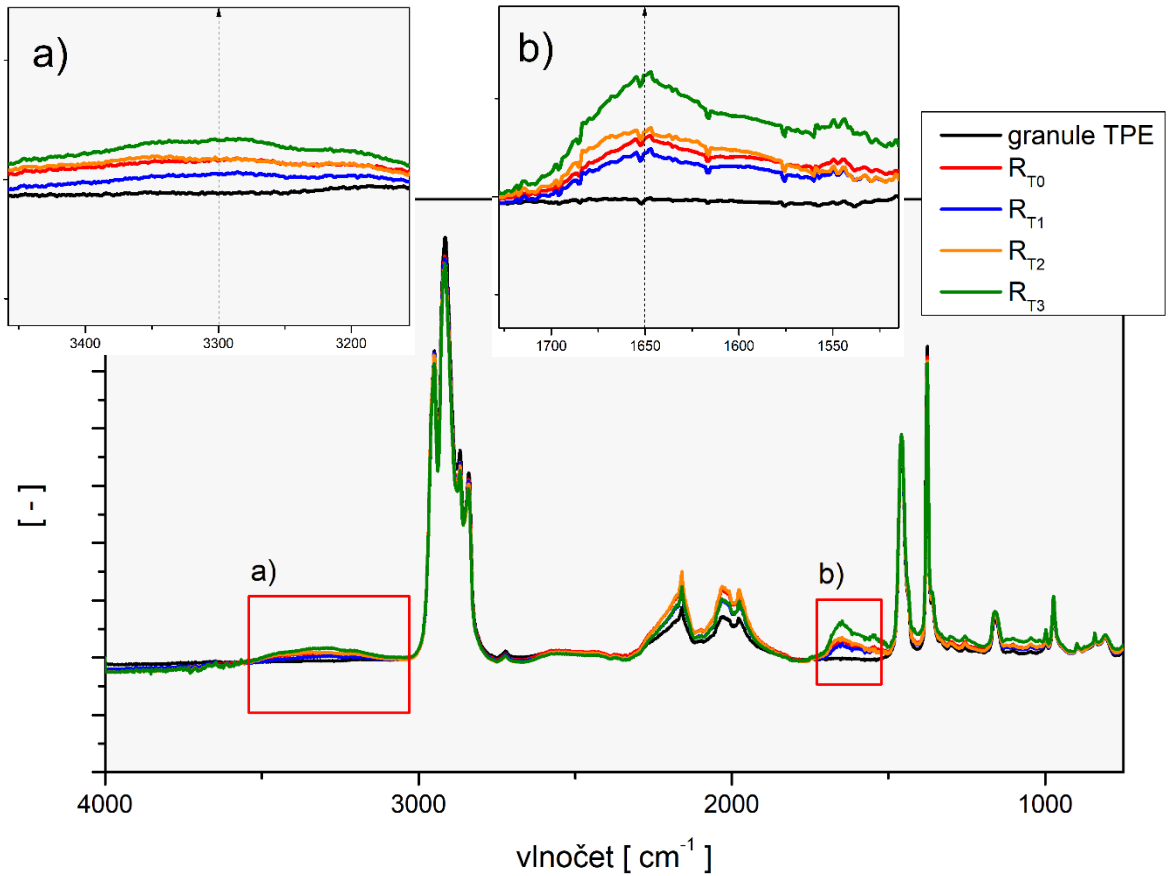
12.1 Degradace TPE matrice

12.1.1 Analýza infračervených spekter

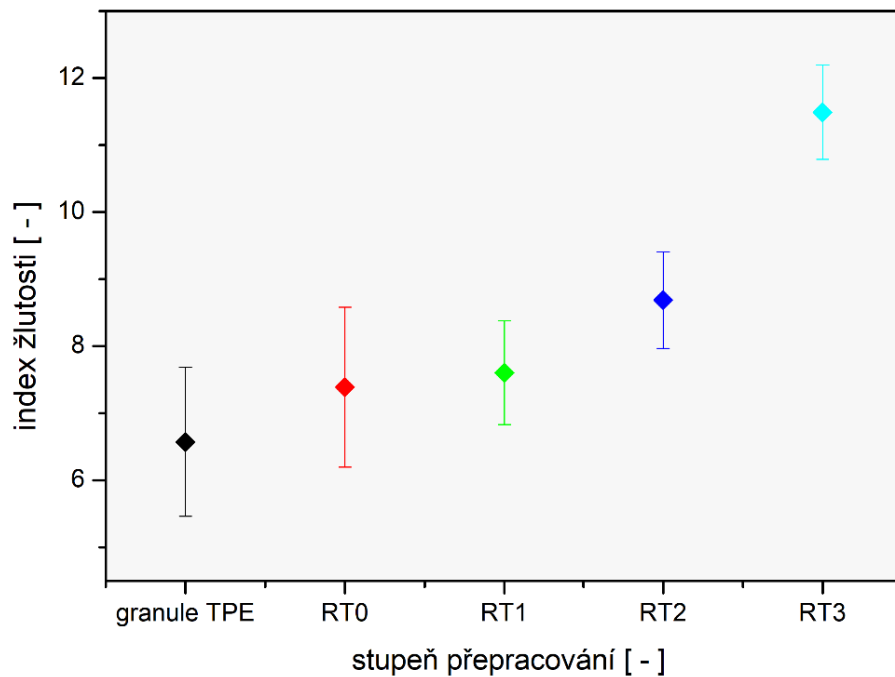
Možná degradace v TPE matrici byla detekována pomocí infračervené spektroskopie FTIR po každém opakovaném zpracování. Jak bylo již výše uvedeno, zvýšená teplota a mechanické namáhání vedou k proplétání makromolekulárních řetězců a tvorbě volných radikálů, které za běžných podmínek zpracování reagují s přítomným kyslíkem v okolí. [54] Oxidace polymerů je spojována se zvyšujícím se množstvím hydroxylových a karbonylových skupin. Jak je ukázáno na obr. 37, široký pík, který se nachází kolem 3300 cm^{-1} , jednoznačně indikuje přítomnost těchto hydroxylových skupin, obr. 37a), zatímco změny v absorpční oblasti okolo 1650 cm^{-1} jsou přisuzovány vzrůstajícímu růstu karbonylových skupin, obr. 37b). [55, 56] Obecně přítomnost skupin obsahujících kyslík, byla v případě původního materiálu minimální, nicméně tyto píky výrazně narůstaly, když byla TPE matrice recyklována.

12.1.2 Test indexu žlutosti

Stabilita TPE matrice byla také studována pomocí měření YI, jak je znázorněno na obr. 38. Tento obrázek ukazuje vztah mezi hodnotami YI a počtem zpracování, vyjádřeném recyklačními cykly. Jak je patrné, YI postupně narůstá z hodnoty $6,6\pm 1,1$ pro granule TPE na téměř dvakrát vyšší hodnotu, což je $11,5\pm 0,7$ pro TPE po třetím přepracování. Obvykle jsou optické vlastnosti MRE opomíjeny, protože nemají přímý vliv na využití v magnetoreologických aplikacích, nicméně v případě TPE matric tato technika poskytuje doplňující nástroj pro charakterizaci degradace matrice během jejího zpracování.



Obr. 37 Infračervené absorbní spektrum granulí TPE a matrice TPE po každém cyklu zpracování, a) zvětšená oblast hydroxylových skupin, b) zvětšenina vlnočtů karbonylových skupin



Obr. 38 Vztah mezi YI a recyklačními cykly pro TPE matrici

12.1.3 Analýza molekulové hmotnosti

Změny molekulových hmotností TPE matrice a jejich MRE byly zkoumány pomocí GPC, přičemž hodnoty původní TPE byly vzaty jako referenční. Podrobné výsledky jsou uvedeny v tab. 2. Jak je vidět, M_n , který je dán jako aritmetický průměr molekulových hmotností jednotlivých složek, vyjadřuje klesající tendenci s počtem recyklačních cyklů a to jak u čisté matrice TPE, tak u samotných vzorků MRE. Konkrétně lze poznamenat, že M_n mírně narůstá při přechodu na první recyklační cyklus, a následně klesá při přechodu na následující recyklační cykly. Toto může indikovat přítomnost dvou různých procesů v průběhu přípravy samotné TPE matrice a výsledných MRE vzorků, a to buď síťování jednotlivých polymerních řetězců, nebo roztrhání polymerních řetězců na fragmenty s nižší molekulovou hmotností. Stejně je tomu u podobného degradačního procesu, kde se provázání polymerních řetězců zpomaluje v závislosti na čase, tzn. s narůstajícím počtem recyklačních cyklů, a to v důsledku většího množství rekombinovaných řetězců, čili převažuje štěpení fragmentů s nižší molekulovou hmotností. [57] Index polydisperzity ($D=M_w/M_n$), jak je možné vidět v tab. 2, roste s přibývajícím počtem recyklačních cyklů, což ukazuje na skutečnost, že se nestejnorodost molekul z hlediska jejich velikosti zvětšuje. Porovnáním výsledků GPC pro čistou TPE matrici a MRE lze vyzorovat podobné charakteristiky u obou z nich.

Tab. 2 Zaznamenaná data z GPC pro čistou TPE matrici a výsledné MRE vzorky s ohledem na počet recyklačních cyklů

Materiál	Recyklační cykly [-]	M_n [g·mol ⁻¹] x 1000	M_w [g·mol ⁻¹] x 1000	D [-]
Granule TPE	—	93	194	2,09
Matrice TPE	R _{T0}	87	191	2,20
	R _{T1}	90	192	2,13
	R _{T2}	79	179	2,27
	R _{T3}	80	165	2,06
MRE	R ₀	90	192	2,13
	R ₁	91	191	2,10
	R ₂	86	184	2,14
	R ₃	85	184	2,16

Při vystavení CI částic vyšším teplotám v přítomnosti kyslíku může docházet k procesu jejich oxidace, kdy se produkt stává méně magneticky citlivý (meziprodukty oxidace jsou FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄). [58] Degradace částic CI byla však v rámci této studie považována za zanedbatelnou, jelikož se jednalo pouze o krátkodobé vystavení částic ne příliš vysoké teplotě, která by způsobila výše popsanou oxidaci CI částic, a proto všechny změny vyvolané přepracováním byly přiřazeny pouze matici TPE.

12.1.4 Reologie taveniny

Zpracování polymerních materiálů může způsobovat změny jejich molekulových vlastností, délek makromolekulárních řetězců, včetně změn distribuce molekulových hmotností, síťování nebo tvorbu částí s nízkou molekulovou hmotností. [59] Pro objasnění, zda tyto změny nastaly v průběhu přepracování TPE, byla zkoumána reologie taveniny, kdy tyto matrice byly vystaveny působení oscilačního smykového napětí. Z důvodu viskoelastického charakteru polymerní taveniny nejsou napětí a deformace ve fázi. [60] Taková odezva je obvykle představována obecně jako komplexní viskozita, s označením η^* . Matematické vyjádření pro komplexní viskozitu je následující:

$$\eta^*(\omega) = \eta' - i\eta'' \quad (3)$$

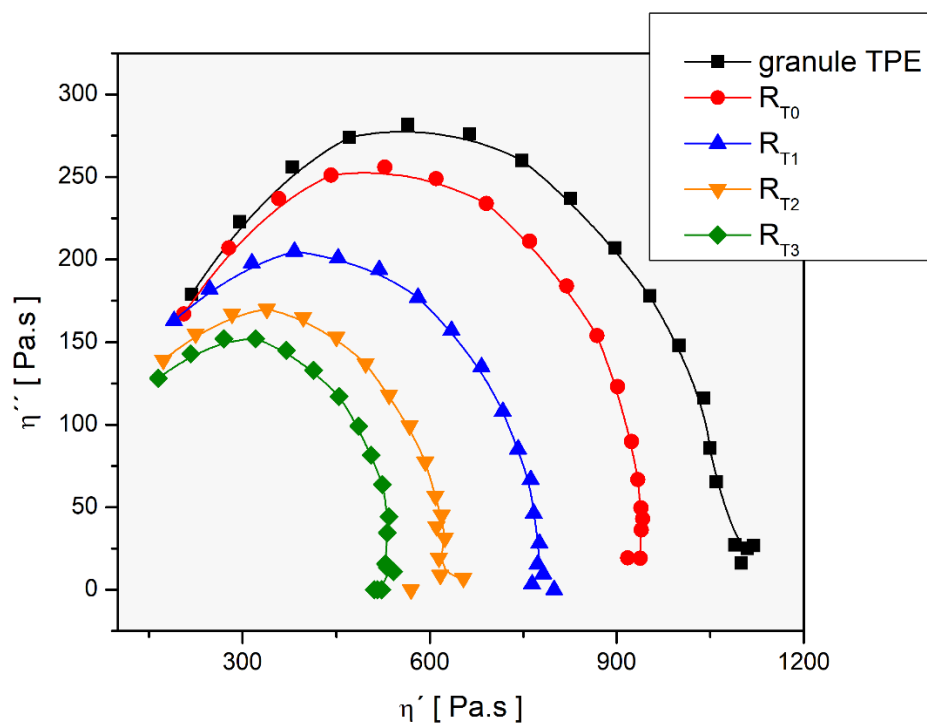
, kde η' je reálná složka viskozity ve fázi, zatímco η'' je imaginární složka viskozity mimo fázi, a dále i je imaginární číslo. Ke zpracování komplexních dat byl použit empirický model Cole-Cole. Ačkoliv byl tento model původně zaveden pro popis dielektrických relaxačních spekter nízkomolekulárních kapalin, jeho použití bylo dále rozšířeno k popisu hodnot η^* polymerních tavenin, což vedlo k sestavení následující rovnice 4. [61, 62]

$$\eta^*(\omega) = \frac{\eta_0}{1+(i\omega\lambda_0)^{1-h}} \quad (4)$$

, kde η_0 uvádí viskozitu polymerní taveniny při nulové hodnotě rychlosti smykové deformace, ω je úhlová frekvence, λ_0 značí průměrný relaxační čas a parametr h označuje distribuci relaxačního času. V komplexní rovině je tento model obecně popisován jako závislost imaginární složky η'' na reálné složce η' a výsledkem je oblouk kruhu. Z tohoto vyjádření potom může být η_0 určeno přes extrapolaci oblouku kruhu do reálné osy, zatímco parametr h je prezentován úhlem mezi η' a poloměrem vycházejícím od počátku osy do středu oblouku kruhu. [63]

Jak je patrné z obr. 39, aplikace Cole-Cole modelu vede ke shodě s experimentálními daty. Na základě výsledků může být poznamenáno, že procesní čas reprezentovaný recyklačními

cykly měl výrazný vliv na vlastnosti TPE. Číselné výsledky zjištěné z Cole-Cole modelu jsou shrnuty v tabulce 3, kde je pozorován vývoj hodnot η_0 , λ_0 , h . První zmíněný faktor výrazně klesá z důvodu krácení řetězců TPE na fragmenty s nižší molekulovou hmotností, což je v souladu s výsledky analýzy GPC uvedenými v tabulce 2. Tento jev se také projevoval klesajícími hodnotami λ_0 s počtem recyklačních cyklů. V oblasti frekvence s nízkým kmitočtem nebyl pozorován nárůst Newtonovské viskozity typické pro polymerní gely, což poukazuje, že rekombinační procesy byly s největší pravděpodobností minimální a byla získána trojrozměrná síť. [59] Parametr h obvykle vykazuje hodnoty 0,19-0,20 pro polymery s úzkou distribucí molekulových hmotností, D se pohybuje okolo hodnoty 1,5, čemuž odpovídá např. polymethylmethakrylát. Naopak polymery s širokou distribucí molekulové hmotnosti, jako např. polypropylen nebo vysokohustotní polyetylen, byly charakterizovány hodnotami parametru h 0,40-0,50. [63] Jak lze pozorovat v Tab. 3, výsledky korelují s druhou skupinou materiálů, nicméně jejich trend neodpovídá přesně výsledkům analýzy GPC. To může být vysvětleno jako typické omezení distribuce z Cole-Cole modelu, která je známá tím, že nastává při nízkých frekvencích. [63] Na závěr této části lze dodat, že reologické experimenty prokázaly, že TPE matrice degraduje s narůstajícím počtem recyklačních cyklů.



Obr. 39 Cole-Cole křivky pro matrici TPE vzhledem k jejich počtu recyklačních cyklů

Tab. 3 Parametry Cole-Cole modelu pro matrici TPE s ohledem na počet recyklačních cyklů

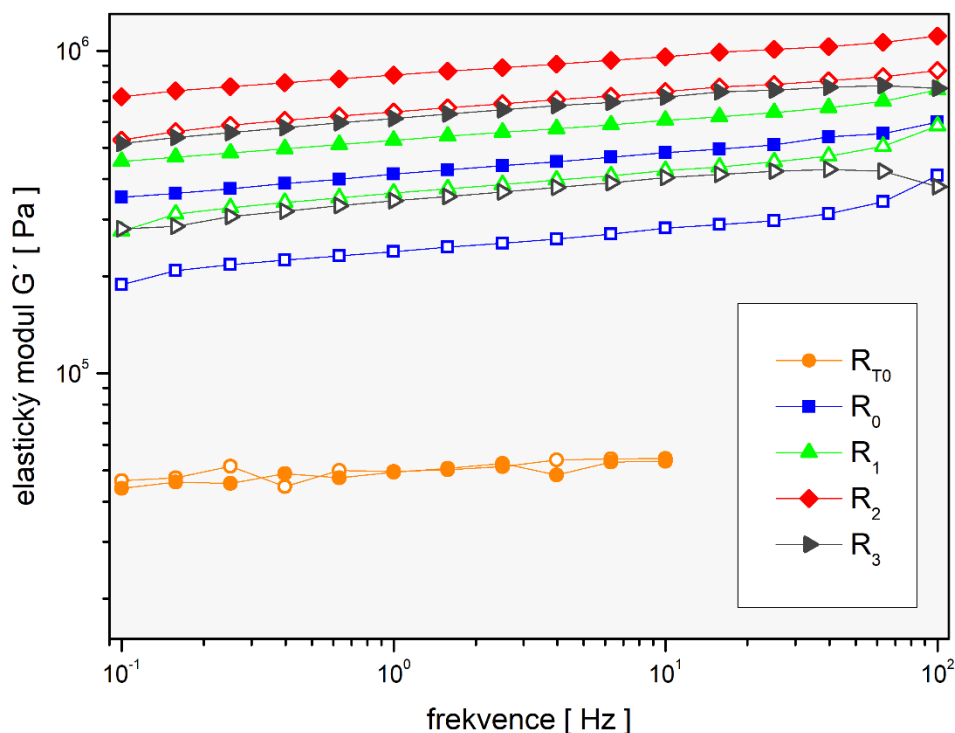
Materiál	Recyklační cykly [-]	η_0 [Pa·s]	λ_0 [s]	h [-]
Granule TPE	—	1134	0,0226	0,42
Matrice TPE	R _{T0}	987,2	0,0188	0,39
	R _{T1}	806,5	0,0158	0,39
	R _{T2}	650,1	0,0123	0,38
	R _{T3}	552,0	0,0095	0,35

12.2 Magnetoreologická účinnost

Magnetoreologické charakteristiky připravených vzorků v oscilačním smykovém poli byly získány měřením G' a jeho závislosti na aplikovaném magnetickém poli definované H . Na zřetel je také třeba brát důležité aspekty magnetoreometrie MRE, jako je hystereze v magnetooscilačním smyku, teplotně indukované změny v chemické struktuře a účinek tuhosti matrice na MR efekt. [36, 64, 65]

V literatuře [64] p. Sorokin zveřejnil, že MRE vykazují hysterezi dynamického modulu, ztrátového faktoru a normálových sil, pokud jsou vystaveny vzrůstajícímu nebo naopak klesajícímu působení magnetického pole. Toto chování je přisuzováno specifickému reorientování magnetických částic v síti pod neustálým účinkem magnetického pole a smykové deformace. [64] Po několika zatěžovacích cyklech jsou získány stabilní a reprodukovatelné výsledky G' , které mohou být dále použity. Data získaná bez a při působení magnetického pole jsou prezentována v obr. 40, a jsou nejdůležitější pro MRE, protože tyto systémy přednostně pracují s proměnným režimem působení magnetického pole v závislosti na čase. Data v obrázku byla získána z posledního zatěžovacího cyklu, kdy hodnoty G' byly již konstantní. Také bylo prokázáno, jak je vidět z grafu, že u čisté matrice R_{T0} nedochází ke změnám mechanických vlastností v přítomnosti vnějšího aplikovaného magnetického pole. Pokud vezmeme v úvahu aspekty použité matrice, zpracování MRE bylo prováděno při zvýšených teplotách a při vyšších smykových silách, což může vést k teplotní degradaci, nebo k síťování polymerních řetězců a v důsledku toho může dojít ke změně charakteristik studovaných MRE. [65] Jak je zřejmé z obrázku, G' vzorků MRE se zvyšuje po každém recyklačním cyklu, což vyjadřuje výrazné ztužování matrice v důsledku jejího síťování. Výjimku zde tvoří pouze vzorek s nejvyšším počtem

recyklačních cyklů (R_3), u kterého byla tuhost srovnatelná se vzorkem podrobenému pouze jednomu recyklačnímu cyklu, což je patrně dáno nejvyšším stupněm polydisperzity vzorku R_3 (Tab. 2), kdy se může projevovat naopak změkčující účinek vyššího počtu krátkých polymerních řetězců TPE, ač se vzorek jeví stále výrazněji tužší nežli samotná TPE matrice, což je dáno právě přítomností magnetických částic v daném systému.



Obr. 40 Závislost elastického modulu G' pro vzorky R_{T0} , R_0 - R_3 . Prázdné symboly značí hodnoty bez působení magnetického pole, plné symboly s působením magnetického pole o hodnotě $\sim 288 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$

Magnetoreologickou aktivitu MRE vzorků lze zhodnotit a srovnat po každém recyklačním cyklu podle následujícího vztahu:

$$R_{\text{MRef}} = \frac{(G'_H - G'_0)}{G'_0} \cdot 100\% \quad (5)$$

, kde R_{MRef} je relativní magnetoreologický efekt, G'_H je modul při zapnutém magnetickém poli o intenzitě $288 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, G'_0 je modul bez aplikace vnějšího magnetického pole. Byl proveden pro představu výpočet na MR vzorcích při frekvenci 1 Hz, a jak je možné z tab. 4 vyzorovat, R_{MRef} se procentuálně snižuje s každým dalším přepracování. Tento jev může být důsledkem tvrdnutí matrice, a to v důsledku již zmíněného síťování, způsobeného

zpracováním při zvýšených teplotách. Výsledkem toho je, že tužší matrice snižuje schopnost reorientace částic CI při působení aplikovaného magnetického pole a tím také snížení MR efektu. Pouze u posledního vzorku R_3 jsou hodnoty shodné s hodnotou po první recyklaci, což je zřejmě opět důsledkem nejvyššího stupně polydisperzity. Vyššího R_{MRef} u MRE vzorků však může být dosaženo změkčením matrice [36], nebo vyšší koncentrací magnetických částic, což představuje běžně více jak 60 hm. % magnetických částic [66, 67], nebo zvýšením H v průběhu testování na hodnotu více než $288 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ [64, 67], což ale není cílem pro tuto studii.

Tab. 4 Relativní magnetoreologický efekt jednotlivých MR vzorků při frekvenci 1 Hz

Materiál	Recyklační cykly [-]	G'_H [$\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$]	G'_0 [$\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$]	R_{MRef} [%]
MRE	R_0	415 000	238 000	74,4
	R_1	527 000	361 950	45,6
	R_2	840 000	645 300	30,2
	R_3	616 000	343 000	79,6

ZÁVĚR

Vzorky MRE založené na TPE matrici byly vyrobeny za použití technologie vstřikování a byly podrobeny třem cyklům recyklačního přepracování.

Pokud shrneme část týkající se spektrální analýzy degradačních procesů, lze dojít k závěru, že po každém recyklačním cyklu vlivem degradace lze pozorovat zvýšenou přítomnost skupin obsahujících kyslík, jako jsou karbonylové a hydroxylové. Dále bylo zjištěno, že dochází ke zvýšení indexu žlutosti vlivem volných radikálů reagujících na kyslík, které vznikly během štěpení řetězce.

Z výsledků gelové permeační chromatografie lze vypožorovat, že opakované přepracování je doprovázeno mírným poklesem molekulové hmotnosti matrice TPE, růstem polydispertivity, ale také tím, že degradace TPE matrice byla snížena za přítomnosti CI částic. Při testování vzorků na reologii taveniny je možné vidět snížení viskozity matrice TPE vlivem rozdělení řetězce po každém dalším recyklačním cyklu.

Na modelovém příkladu pro zjištění viskoelastických a magnetoreologických charakteristik bylo ukázáno, že recyklace MRE na bázi TPE matric se jeví efektivně, nicméně jeho relativní efekt klesá a elastický modul zvyšuje s počtem recyklačních cyklů. Lze také předpokládat tvrdnutí matrice a tudíž také celkové křehnutí materiálu.

S ohledem na snížení nákladů a zvýšení konkurenceschopnosti těchto materiálů mohou být přijatelné dvě metody recyklace, stejně jako u běžných materiálů vyráběných pomocí metody vstřikování. První metodou je přidání 30-50 % recyklovaného materiálu do původní matrice, druhou metodou je použití 100% recyklovaného materiálu. Vzhledem k dosaženým výsledkům lze dojít k závěru, že pro zachování dostatečných vlastností materiálu i po několika recyklačních cyklech, se jako nejefektivnější způsob jeví přidání malého množství recyklovaných MRE do původního MRE materiálu.

Pokud zvážíme všechna předchozí hlediska získaných výsledků testování vzorků v této diplomové práci, zdá se, že MRE materiály založené na TPE matrici jsou vhodnou alternativou ve srovnání s konvenčními MRE.

Závěrem lze dodat, že byly splněny veškeré stanovené cíle, podle zadání této diplomové práce.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] EHRENSTEIN, Gottfried W., 2009. *Polymerní kompozitní materiály*. V ČR 1. vyd. Praha: Scientia, 351 s. ISBN 978-80-86960-29-6.
- [2] KOŘÍNEK, Zdeněk, *Kompozity* [online]. [cit. 2018-10-10]. Dostupné z: <https://kompozity.webnode.cz/>
- [3] KOŠŤÁKOVÁ, Eva a David LUKÁŠ, *Netkané textilie a kompozitní materiály* [online]. [cit. 2018-10-10]. Dostupné z: <https://slideplayer.cz/slide/3209949/>
- [4] DUCHÁČEK, Vratislav, 2011. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 3., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 276 s. ISBN 978-80-7080-788-0.
- [5] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK, 2000. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 537 s. ISBN 8085920727.
- [6] TOMIS, František, 1987. *Gumárenská a plastikářská technologie: zpracovatelské procesy*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 289 s.
- [7] DUCHÁČEK, Vratislav a Zdeněk HRDLIČKA, 2009. *Gumárenské suroviny a jejich zpracování*. Vyd. 4., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 199 s. ISBN 978-80-7080-713-2.
- [8] MALÁČ, Jiří, *Gumárenská technologie: 2. Kaučuky* [online]. [cit. 2018-11-10]. Dostupné z: <http://www.home.karneval.cz/0323339201/text/kaucuky.pdf>
- [9] DATTA, Sanjoy et al., 2011. A study on dynamic rheological characterisation of electron beam crosslinked high vinyl styrene butadiene styrene block copolymer. *Polymer Bulletin*. **66**(5), 637-647. DOI: 10.1007/s00289-010-0359-x. ISSN 1436-2449. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1007/s00289-010-0359-x>
- [10] MALECKI, Pawel et al., 2015. Dynamic mechanical analysis of magnetorheological composites containing silica-coated carbonyl iron powder. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. **26**(14), 1899-1905. DOI: 10.1177/1045389X15581522. ISSN 1530-8138. Dostupné také z: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/1045389X15581522>
- [11] LI, Weihua et al., 2012. Microstructure and Magnetorheological Properties of the Thermoplastic Magnetorheological Elastomer Composites Containing Modified Carbonyl Iron Particles and Poly(styrene-b-ethylene-ethylenepropylene-b-styrene) Matrix. *Smart Materials and Structures*. BRISTOL: Iop Publishing, **21**(11),

- 115028-115040. DOI: 10.1088/0964-1726/21/11/115028. ISSN 09641726. Dostupné také z: <https://iopscience-iop-org.proxy.k.utb.cz/article/10.1088/0964-1726/21/11/115028/meta>
- [12] SEDLACIK, M et al., 2016. Magnetorheological Elastomers with Efficient Electromagnetic Shielding. *Composite Structures*. OXFORD: Elsevier, **135**, 199-204. DOI: 10.1016/j.compstruct.2015.09.037. ISSN 02638223. Dostupné také z: <https://www-sciencedirect-com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S0263822315008831?via%3Dihub>
- [13] CVEK, M et al., 2017. Electromagnetic, Magnetorheological and Stability Properties of Polysiloxane Elastomers Based on Silane-modified Carbonyl Iron Particles with Enhanced Wettability. *Smart Materials and Structures*. BRISTOL: Iop Publishing, **26**(10), 105003-105012. DOI: 10.1088/1361-665X/aa85c5. ISSN 09641726. Dostupné také z: <https://iopscience-iop-org.proxy.k.utb.cz/article/10.1088/1361-665X/aa85c5/meta>
- [14] 5M, *SMART TECHNOLOGIES IN THE WORLD OF COMPOSITES* [online]. [cit. 2018-11-12]. Dostupné z: <https://www.5m.cz/>
- [15] BOBEK, Jiří, *Vstřikovací formy pro zpracování termoplastů* [online]. [cit. 2018-11-12]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/179/01.html>
- [16] SEIDL, Martin, *Stroje pro zpracování polymerních materiálů: Technologie injekčního vstřikování* [online]. [cit. 2018-11-15]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/181/02.html>
- [17] MAŇAS, Miroslav, František TOMIS a Josef HELŠTÝN, 1990. *Výrobní Stroje a Zařízení: Gumárenské a Plastikářské Stroje II*. Brno: VUT. ISBN 802140213X.
- [18] Reologie, *Ústav chemických procesů AV ČR* [online]. [cit. 2018-11-15]. Dostupné z: <http://www.icpf.cas.cz/cs/reologie>
- [19] Seminář reologie, *Pragolab* [online]. [cit. 2018-11-15]. Dostupné z: https://www.pragolab.cz/files/download/Seminar_reologie_2015.pdf
- [20] HORÁKOVÁ, Dominika, 6. Viskoelasticita materiálů. *DOCPLAYER* [online]. [cit. 2018-11-20]. Dostupné z: <http://docplayer.cz/39675-6-viskoelasticita-materialu.html>

- [21] BEDNÁŘ, Bednář, Základy reologie a reometrie kapalin. *DOCPLAYER* [online]. [cit. 2018-11-20]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/32545660-Zaklady-reologie-a-reometrie-kapalin.html>
- [22] JIA, WP et al., 2018. Scaling Magneto-rheology Based on Newtonian and Non-Newtonian Host Fluids. *Smart Materials and Structures*. BRISTOL: Iop Publishing, **27**(10), 105019-105023. DOI: 10.1088/1361-665X/aadbf. ISSN 09641726. Dostupné také z: <https://iopscience-iop-org.proxy.k.utb.cz/article/10.1088/1361-665X/aadbf/meta>
- [23] CARLSON, J.David a Mark R JOLLY, 2000. MR Fluid, Foam and Elastomer Devices. *Mechatronics*. OXFORD: Elsevier, **10**(4), 555-569. DOI: 10.1016/S0957-4158(99)00064-1. ISSN 09574158. Dostupné také z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0957415899000641>
- [24] ONDRUCH, Pavel, Inteligentní materiály aneb smart materials. *CHEMPOINT: Vědci pro průmysl a praxi* [online]. VUT v Brně [cit. 2018-11-20]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/inteligentni-materialy-aneb-smart-materials>
- [25] DROSSEL, W.-G. et al., 2015. Smart³ – Smart Materials for Smart Applications. *Procedia CIRP*. **36**, 211-216. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.procir.2015.01.055>. ISSN 2212-8271. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212827115004291>
- [26] YIN, Xuanchun et al., 2014. *Design and experimental evaluation of a teleoperated haptic robot-assisted catheter operating system*. **27**. DOI: 10.1177/1045389X14556167. Dostupné také z: https://www.researchgate.net/publication/268467286_Design_and_experimental_evaluation_of_a_teleoperated_haptic_robot-assisted_catheter_operating_system
- [27] BOSSIS, G et al., 2002. Magnetorheological Fluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. AMSTERDAM: Elsevier B.V, **252**(1-3), 224-228. DOI: 10.1016/S0304-8853(02)00680-7. ISSN 03048853. Dostupné také z: <https://www-sciencedirect-com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S0304885302006807>
- [28] ZIPSER, L, L RICHTER a U LANGE, 2001. Magnetorheologic Fluids for Actuators. *Sensors & Actuators: A. Physical*. LAUSANNE: Elsevier B.V, **92**(1), 318-325. DOI: 10.1016/S0924-4247(01)00590-8. ISSN 09244247. Dostupné také z: <https://www-sciencedirect-com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S0924424701005908>

- [29] MILECKI, Andrzej a Mikołaj HAUKE, 2012. Application of Magnetorheological Fluid in Industrial Shock Absorbers. *Mechanical Systems and Signal Processing*. LONDON: Elsevier, **28**, 528-541. DOI: 10.1016/j.ymsp.2011.11.008. ISSN 08883270. Dostupné také z: <https://www.sciencedirect-com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S0888327011004596>
- [30] BICA, I et al., 2015. Magnetodielectric Effects in Hybrid Magnetorheological Suspensions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. NEW YORK: Elsevier B.V, **22**, 53-62. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.06.024. ISSN 1226086X. Dostupné také z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X14003220?via%3Dihub>
- [31] LAM, K.H et al., 2010. A Magnetorheological Damper Capable of Force and Displacement Sensing. *Sensors & Actuators: A. Physical*. LAUSANNE: Elsevier B.V, **158**(1), 51-59. DOI: 10.1016/j.sna.2009.12.022. ISSN 09244247. Dostupné také z: <https://www.sciencedirect-com.proxy.k.utb.cz/science/article/pii/S0924424709005482>
- [32] BEHROOZ, Majid a Faramarz GORDANINEJAD, 2016. A flexible micro fluid transport system featuring magnetorheological elastomer. *Smart Materials and Structures*. IOP Publishing, **25**(2), 025011. DOI: 10.1088/0964-1726/25/2/025011. ISSN 0964-1726. Dostupné také z: <http://dx.doi.org/10.1088/0964-1726/25/2/025011>
- [33] ZRÍNYI, Miklós a Dénes SZABÓ, 2001/03/20. MUSCULAR CONTRACTION MIMICED BY MAGNETIC GELS. *International Journal of Modern Physics B*. World Scientific Publishing Co, **15**(06n07), 557-563. DOI: 10.1142/S0217979201005015. ISSN 0217-9792. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1142/S0217979201005015>
- [34] CVEK, Martin et al., 2017. Enhancement of radio-absorbing properties and thermal conductivity of polysiloxane-based magnetorheological elastomers by the alignment of filler particles. *Smart Materials and Structures*. IOP Publishing, **26**(9), 095005. DOI: 10.1088/1361-665x/aa7ef6. ISSN 0964-1726. Dostupné také z: <http://dx.doi.org/10.1088/1361-665X/aa7ef6>
- [35] SHUIB, Raa Khimi, K. L. PICKERING a B. R. MACE, 2015/02/20. Dynamic properties of magnetorheological elastomers based on iron sand and natural rubber.

- Journal of Applied Polymer Science*. John Wiley & Sons, **132**(8). DOI: 10.1002/app.41506. ISSN 0021-8995. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1002/app.41506>
- [36] CHERTOVICH, A. V. et al., 2010/04/14. New Composite Elastomers with Giant Magnetic Response. *Macromolecular Materials and Engineering*. John Wiley & Sons, **295**(4), 336-341. DOI: 10.1002/mame.200900301. ISSN 1438-7492. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1002/mame.200900301>
- [37] LOKANDER, Mattias, Torbjörn REITBERGER a Bengt STENBERG, 2004. Oxidation of natural rubber-based magnetorheological elastomers. *Polymer Degradation and Stability*. **86**(3), 467-471. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.05.019>. ISSN 0141-3910. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391004002083>
- [38] LOKANDER, M a B STENBERG, 2003. Improving the magnetorheological effect in isotropic magnetorheological rubber materials. *Polymer Testing*. **22**(6), 677-680. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(02\)00175-7](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(02)00175-7). ISSN 0142-9418. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941802001757>
- [39] JU, Benxiang et al., 2016/05/01. Dynamic mechanical properties of magnetorheological elastomers based on polyurethane matrix. *Polymer Composites*. John Wiley & Sons, **37**(5), 1587-1595. DOI: 10.1002/pc.23330. ISSN 0272-8397. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1002/pc.23330>
- [40] UBAIDILLAH et al., 2016. A new class of magnetorheological elastomers based on waste tire rubber and the characterization of their properties. *Smart Materials and Structures*. IOP Publishing, **25**(11), 115002. DOI: 10.1088/0964-1726/25/11/115002. ISSN 0964-1726. Dostupné také z: <http://dx.doi.org/10.1088/0964-1726/25/11/115002>
- [41] DENG, Hua-xia a Xing-long GONG, 2008. Application of magnetorheological elastomer to vibration absorber. *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*. **13**(9), 1938-1947. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cnsns.2007.03.024>. ISSN 1007-5704. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1007570407000524>

- [42] JAPANESE EARTHQUAKE RESISTANCE AND SEISMIC ISOLATION TECHNOLOGIES, 2017. *Trends in Japan: Sci-tech* [online]. Japan [cit. 2018-12-1]. Dostupné z: https://web-japan.org/trends/11_sci-tech/sci110728.html
- [43] KALETA, Jerzy, Michał KRÓLEWICZ a Daniel LEWANDOWSKI, 2011. Magnetomechanical properties of anisotropic and isotropic magnetorheological composites with thermoplastic elastomer matrices. *Smart Materials and Structures*. IOP Publishing, **20**(8), 085006. DOI: 10.1088/0964-1726/20/8/085006. ISSN 0964-1726. Dostupné také z: <http://dx.doi.org/10.1088/0964-1726/20/8/085006>
- [44] O nás, *Moje odpadky* [online]. [cit. 2018-12-10]. Dostupné z: <https://www.mojeodpadky.cz/prezentace/>
- [45] VEJRAŽKOVÁ, Ivana, Plasty pro architekturu a stavebnictví 6 – Recyklace plastů. *IMaterialy: Portál časopisů Materiály pro stavbu a Stavitel pro odborníky ve stavebnictví* [online]. [cit. 2018-12-20]. Dostupné z: https://imaterialy.dumabyt.cz/rubriky/materialy/plasty-pro-architekturu-a-stavebnictvi-6-recyklace-plastu_101436.html
- [46] Malá firma pro velkou recyklaci, *Pneurevue.cz* [online]. [cit. 2018-12-20]. Dostupné z: <http://www.pneurevue.cz/aktualni-cislo-1/pneu-revue-2-09/mala-firma-pro-velkou-recyklaci.html>
- [47] PAL, Podmořské skládky z pneumatik měly přírodě pomáhat, teď škodí. *Zpravy.tiscali.cz* [online]. [cit. 2018-12-20]. Dostupné z: <https://zpravy.tiscali.cz/podmorske-skladky-z-pneumatik-mely-prirode-pomahat-ted-skodi-251471>
- [48] Pneumatiky likvidují korálové útesy, *21.stoleti* [online]. [cit. 2018-12-21]. Dostupné z: <https://21stoleti.cz/2007/10/19/pneumatiky-likviduji-koralove-utesy/>
- [49] Umělé útesy z pneumatik byl velmi špatný nápad, *E15.cz* [online]. Profimedia.cz [cit. 2018-12-21]. Dostupné z: <https://www.e15.cz/magazin/umele-utesy-z-pneumatik-byl-velmi-spatny-napad-1193028>
- [50] HAAKE™ MiniJet Pro Piston Injection Molding System, *Thermo Fisher Scientific* [online]. [cit. 2018-12-21]. Dostupné z: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/567-2096>
- [51] *DIN 6167: Beschreibung der Vergilbung von nahezu weißen oder nahezu farblosen Materialien*, 1980-01. Německo.

- [52] CHENG, L. H., K. S. HWANG a Y. L. FAN, 2009. Molding Properties and Causes of Deterioration of Recycled Powder Injection Molding Feedstock. *Metallurgical and Materials Transactions A*. **40**(13), 3210-3216. DOI: 10.1007/s11661-009-0071-3. ISSN 1543-1940. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1007/s11661-009-0071-3>
- [53] BĚHÁLEK, Luboš et al., 2016. Thermal Degradation of the Thermoplastic Elastomers during the Injection Moulding Process. *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications, **862**, 148-155. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.862.148. ISSN 1662-9752. Dostupné také z: <https://www.scientific.net/MSF.862.148>
- [54] SCHMIEDERER, Dirk et al., 2008/04/01. Local thermo-oxidative degradation in injection molding. *Polymer Engineering & Science*. John Wiley & Sons, **48**(4), 717-722. DOI: 10.1002/pen.21011. ISSN 0032-3888. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1002/pen.21011>
- [55] DE CARVALHO, Celso Luis, Alexandre F. SILVEIRA a Derval dos Santos ROSA, 2013. A study of the controlled degradation of polypropylene containing pro-oxidant agents. *SpringerPlus*. **2**(1), 623. DOI: 10.1186/2193-1801-2-623. ISSN 2193-1801. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1186/2193-1801-2-623>
- [56] KÓSA, Csaba et al., 2015. Photochemically cross-linked poly(ϵ -caprolactone) with accelerated hydrolytic degradation. *European Polymer Journal*. **68**, 601-608. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.03.041>. ISSN 0014-3057. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305715001767>
- [57] MÜNSTER, Lukáš et al., 2017. Stability and aging of solubilized dialdehyde cellulose. *Cellulose*. **24**(7), 2753-2766. DOI: 10.1007/s10570-017-1314-x. ISSN 1572-882X. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1314-x>
- [58] ABSHINOVA, Madina A. et al., 2009. Thermomagnetic stability and heat-resistance properties of carbonyl iron filled siloxanes. *Materials Chemistry and Physics*. **114**(1), 78-89. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.08.091>. ISSN 0254-0584. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S025405840800638X>
- [59] STLOUKAL, Petr et al., 2012. Assessment of the interrelation between photooxidation and biodegradation of selected polyesters after artificial weathering. *Chemosphere*. **88**(10), 1214-1219. DOI:

- <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.072>. ISSN 0045-6535. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653512004407>
- [60] BIRD, R. Byron a A. Jeffrey GIACOMIN, 2012. Who conceived the “complex viscosity”? *Rheologica Acta*. **51**(6), 481-486. DOI: 10.1007/s00397-012-0621-2. ISSN 1435-1528. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1007/s00397-012-0621-2>
- [61] COLE, Kenneth S. a Robert H. COLE, 1941/04/01. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. *The Journal of Chemical Physics*. American Institute of Physics, **9**(4), 341-351. DOI: 10.1063/1.1750906. ISSN 0021-9606. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1063/1.1750906>
- [62] GARCIA-FRANCO, Cesar A. a David W. MEAD, 1999. Rheological and molecular characterization of linear backbone flexible polymers with the Cole-Cole model relaxation spectrum. *Rheologica Acta*. **38**(1), 34-47. DOI: 10.1007/s003970050154. ISSN 1435-1528. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1007/s003970050154>
- [63] VERNEY, V. a A. MICHEL, 1989. Representation of the rheological properties of polymer melts in terms of complex fluidity. *Rheologica Acta*. **28**(1), 54-60. DOI: 10.1007/BF01354769. ISSN 1435-1528. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1007/BF01354769>
- [64] SOROKIN, Vladislav V. et al., 2015. Hysteresis of the viscoelastic properties and the normal force in magnetically and mechanically soft magnetoactive elastomers: Effects of filler composition, strain amplitude and magnetic field: Effects of filler composition, strain amplitude and magnetic field. *Polymer*. **76**, 191-202. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.08.040>. ISSN 0032-3861. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386115301798>
- [65] GRIGORYEVA, O. P. et al., 2009. The Effect of multi-reprocessing on the structure and characteristics of thermoplastic elastomers based on recycled polymers. *Polymer Science Series A*. **51**(2), 216-225. DOI: 10.1134/S0965545X09020114. ISSN 1555-6107. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1134/S0965545X09020114>
- [66] LI, Jianfeng et al., 2009. Influence of particle coating on dynamic mechanical behaviors of magnetorheological elastomers. *Polymer Testing*. **28**(3), 331-337. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2009.01.008>. ISSN 0142-9418.

Dostupné také z:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941809000117>

- [67] LIAO, Guojiang et al., 2016. Influence of γ radiation on the shear modulus of magnetorheological elastomer. *Materials Letters*. **174**, 79-81. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.03.085>. ISSN 0167-577X. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X16304074>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Al_2O_3	Oxid hlinitý
CI	Karbonylového železa
CO_2	Oxid uhličitý
D	Polydisperzita
E	Konstanta úměrnosti, tzv. Youngův modul pružnosti v tahu
FeO	Oxid železnatý
Fe_2O_3	Oxid železitý
Fe_3O_4	Oxid železnato-železitý
FTIR	Fourierova transformace spekter
G'	elastický modul
G'_H	modul při zapnutém magnetickém poli
G'_0	modul bez aplikace magnetického pole
GPC	Gelovou permeační chromatografií
h	distribuce relaxačního času
H	magnetické pole
H_p	Vektor magnetického pole
i	Imaginární číslo
LVR	oblast lineární viskoelastivity
MR	Magnetoreologie
MRE	Magnetoreologický elastomer
M_n	Číselná průměrná molekulová hmotnost
M_w	Průměrná molekulová hmotnost
pH	Vodíkový exponent
PE	Polyetylen
PP	Polypropylen
PS	Polystyren
PUR	Polyurethan
PVC	Polyvinilchlorid
R_0	Vzorek původní MRE
R_1	Vzorek MRE po první recyklaci
R_2	Vzorek MRE po druhé recyklaci
R_3	Vzorek MRE po třetí recyklaci
R_{MRef}	relativní magnetoreologický efekt

R_{T0}	Vzorek původní TPE matrice
R_{T1}	Vzorek TPE matrice po první recyklaci
R_{T2}	Vzorek TPE matrice po druhé recyklaci
R_{T3}	Vzorek TPE matrice po třetí recyklaci
SiC	Karbid křemíku
Si_3N_4	Nitrid křemičitý
T_g	Teplota skelného přechodu
THF	Tetrahydrofuran
TPE	Termoplastický elastomer
UV	Ultrafialové záření
YI	Index žlutosti
$\dot{\gamma}$	Rychlost smykové deformace
ε	Poměrné délkové prodloužení
η	Dynamická viskozita
η_0	Viskozita polymerní taveniny při nulové hodnotě rychlosti smykové deformace
η_a	Zdánlivá viskozita
η^*	Komplexní viskozita
η'	Reálná složka viskozity
η''	Imaginární složka
λ_0	průměrný relaxační čas
σ	Tahové napětí
τ	Smykové napětí
ω	úhlová frekvence

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1 Druhy kompozitů: zleva částicový, vláknový, laminátový</i>	13
<i>Obr. 2 Schematické znázornění pro amorfni (vlevo) a semikrystalickou (vpravo) strukturu</i>	14
<i>Obr. 3 Příčné vazby mezi makromolekulami</i>	15
<i>Obr. 4 Příklady aplikace kompozitních materiálů</i>	17
<i>Obr. 5 Schéma vstřikovacího stroje</i>	19
<i>Obr. 6 Vstřikovací cyklus</i>	19
<i>Obr. 7 Postup vstřikovacího cyklu</i>	20
<i>Obr. 8 Schematické znázornění závislosti smykového napětí a viskozity na rychlosti smykové deformace pro Newtonskou tekutinu</i>	22
<i>Obr. 9 Schéma závislosti smykového napětí a viskozity na rychlosti smykové deformace pro pseudoplastickou tekutinu</i>	23
<i>Obr. 10 Schéma závislosti smykového napětí a viskozity na rychlosti smykové deformace pro dilatantní tekutinu, např. PVC plastisol</i>	23
<i>Obr. 11 Schéma závislosti smykového napětí a viskozity na rychlosti smykové deformace pro Binghamské tekutiny, např. pasta na zuby</i>	24
<i>Obr. 12 Závislost viskozity na čase při konstantní rychlosti smykové deformace u tekutin</i>	24
<i>Obr. 13 Časová závislost mezi napětím σ a poměrnou deformací ϵ při harmonickém namáhání ideálně elastických materiálů</i>	25
<i>Obr. 14 Časová závislost mezi napětím σ a poměrnou deformací ϵ při harmonickém namáhání ideálně viskózních materiálů</i>	26
<i>Obr. 15 Časová závislost mezi napětím σ a poměrnou deformací ϵ při harmonickém namáhání viskoelastických materiálů</i>	26
<i>Obr. 16 Příklad využití inteligentních materiálů</i>	27
<i>Obr. 17 Struktura magnetických částic v nosné kapalině za různých režimů působení magnetického pole</i>	29
<i>Obr. 18 Režimy namáhání MRF</i>	29
<i>Obr. 19 Průmyslový tlumič nárazů s MR suspenzí</i>	30
<i>Obr. 20 Jednoduché pěnové zařízení-kotoučová brzda</i>	31
<i>Obr. 21 Příklady aplikací MRE</i>	32
<i>Obr. 22 Výroba anizotropního MRE</i>	33

<i>Obr. 23 Skládka s plastovým odpadem.....</i>	34
<i>Obr. 24 Skládka pneumatik.....</i>	35
<i>Obr. 25 Pneumatiky na dně moří.....</i>	36
<i>Obr. 26 Míchací stroj Brabender-Plastograph s míchací hlavou a míchadly.....</i>	41
<i>Obr. 27 Minivstříkovací zařízení HAAKE MiniJet Pro-Piston IM.....</i>	42
<i>Obr. 28 Vzorčky MRE R_0, R_1, R_2, R_3 a čistá TPE matrice R_{T0}, R_{T1}, R_{T2}, R_{T3}.....</i>	42
<i>Obr. 29 Schematické znázornění procesu výroby vzorků MRE.....</i>	43
<i>Obr. 30 Nicolet iS5 FT-IR.....</i>	44
<i>Obr. 31 Spektrometr Lovibond RT 850i.....</i>	45
<i>Obr. 32 Chromatograf PL-GPC 220.....</i>	46
<i>Obr. 33 Reometr Physica MCR 502 s řídicí jednotkou teploty TC 30 a topnou komorou CTD 600.....</i>	47
<i>Obr. 34 Viskozimetr Physica MCR502 s magnetickým zařízením MRD 180/IT.....</i>	48
<i>Obr. 35 Vysekávací lis s razníkem \varnothing 20 mm.....</i>	48
<i>Obr. 36 Závislost elastického modulu G' na deformaci a zjištění pro vzorky R_{T0}, R_0-R_3 oblasti LVR.....</i>	49
<i>Obr. 37 Infračervené absorpční spektrum granulí TPE a matrice TPE po každém cyklu zpracování.....</i>	51
<i>Obr. 38 Vztah mezi YI a recyklačními cykly pro TPE matrici.....</i>	51
<i>Obr. 39 Cole-Cole křivky pro matrici TPE vzhledem k jejich počtu recyklačních cyklů....</i>	54
<i>Obr. 40 Závislost elastického modulu G' pro vzorky R_{T0}, R_0-R_3.....</i>	56

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1 Typické vlastnosti MR suspenzí</i>	<i>28</i>
<i>Tab. 2 Zaznamenaná data z GPC pro čistou TPE matrici a výsledné MRE vzorky s ohledem na počet recyklačních cyklů</i>	<i>52</i>
<i>Tab. 3 Parametry Cole-Cole modelu pro matrici TPE s ohledem na počet recyklačních cyklů.....</i>	<i>55</i>
<i>Tab. 4 Relativní magnetoreologický efekt jednotlivých MR vzorků při frekvenci 1 Hz</i>	<i>57</i>