

Radioabsorbéry na bázi magnetoreologických elastomerů

Bc. Alena Ronzová

Diplomová práce
2019



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Alena Ronzová**
Osobní číslo: **T17300**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Radioabsorbéry na bázi magnetoreologických elastomerů**

Zásady pro vypracování:

Magnetoreologické elastomery (MRE) jsou kromě své jedinečné schopnosti měnit vlastní tuhost v závislosti na intenzitě vnějšího magnetického pole také schopny při vhodné kompozici sloužit jako absorbéry mikrovlnného záření. Cílem diplomové práce tedy bude příprava různých typů MRE (modifikace magnetických částic řízenou polymerací a jejich různá orientace ve výsledném kompozitu) a následné sledování vlivu daných faktorů na celkové radioabsorbční vlastnosti stanovené jak přímou tak také výpočetní metodou.

Zásady pro vypracování:

1. Literární rešerše na zadané téma
2. Modifikace magnetických mikročástic řízenou polymerací
3. Příprava magnetoreologických elastomerů lišících se typem, koncentrací a orientací magnetického plniva v elastomerní matici
4. Analýza elektromagnetického stínění (výpočtová metoda, vlnovody, antény) a mechanických vlastností
5. Vyhodnocení a srovnání získaných výsledků

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Sedlačík M., Mrlík M., Babayan V., Pavlínek V.: Magnetorheological elastomers with efficient electromagnetic shielding. *Composite Structures*, 135 (2016) 199–204.

2. LAGARKOV, A.N., ROZANOV, K.N. High-frequency behavior of magnetic composites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* , 2009, vol. 321, no. 14, p. 2082–2092.

3. WALLACE, J.L. Broad-band magnetic microwave absorbers – fundamental limitations. *IEEE Transactions on Magnetics* , 1993, vol. 29, no. 6, p. 4209–4214.

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Michal Sedlačík, Ph.D.**

Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání diplomové práce: **2. ledna 2019**

Termín odevzdání diplomové práce: **14. května 2019**

Ve Zlíně dne 18. února 2019

L.S.

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Ing. Tomáš Sedláček, 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 12.5.2019

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

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

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

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

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

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

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

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpirá-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 přihlédne k výši výtěžku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Cílem této práce bylo vytvoření účinných radioabsorbérů na bázi magnetoreologických elastomerů (MRE), které se vyznačují vynikající schopností absorbovat elektromagnetické vlnění v rozsahu mikrovln. Bylo vytvořeno několik druhů radioabsorbérů na základě změny plnění, orientace, modifikace částic uvnitř MRE či vytvoření tzv. ternárního MRE. Byly změřeny a popsány jejich stínící vlastnosti a byl vyhodnocen nejlepší a nejefektivnější radioabsorbér na bázi MRE.

V práci je vysvětlen princip radioabsorbérů a popis jejich širokého využití. Tato práce se též zabývala výrobou vodivého polymeru polypyrrolu, který má dle teoretických předpokladů zlepšit stínící vlastnosti MRE po jeho řízené polymerizaci na částice reprezentované radikálovou polymerizací s přenosem atomu.

Klíčová slova:

magnetoreologické elastomery, radioabsorbéry, elektromagnetické vlnění, stínění, ATRP polymerace, syntéza polypyrrolu

ABSTRACT

The aim of the Master thesis was to create an effective radioabsorbers based on magnetorheological elastomers (MREs). The beneficial characteristic of MREs is their ability to shield electromagnetic radiation in microwave range. Several types of radioabsorbers differing in filler concentration, its orientation within the matrix, surface modification of magnetic particles acting as a filler, or making so called ternary MREs have been investigated. Shielding properties were measured and described resulting in the choice of the best and the most effective radioabsorber based on MREs.

Furthermore, the principles employed in radioabsorbers are explained and their wide use in practical application is mentioned. The synthesis of conducting polymer polypyrrol, which could according to the theoretical knowledge improve the shielding efficiency of MREs after its atom-transfer radical polymerization onto the surface of magnetic particles, was described in details.

Keywords:

Magnetorheological elastomers, radioabsorbers, electromagnetic radiation, shielding, ATRP polymerization, polypyrrol synthesis

PODĚKOVÁNÍ

Jako první patří můj dík vedoucímu této diplomové práce, doc. Ing. Michalu Sedlačikovi, Ph.D. za trpělivost, cenné rady, pomoc, podporu, a především odborné vedení při vzniku této práce. Jako další bych chtěla poděkovat Ing. Robertu Moučkovi, Ph.D. za odborné rady a pomoc v oblasti stínících metod, Ing. Kataríně Borské, Ph.D. za pomoc při všech syntézách, Ing. Martinu Cvekovi, Ph.D. za veškerou pomoc a provedení ATRP polymerace a také Ing. Josefovi Osičkovi za veškerou pomoc v nesnázích. V poslední řadě bych chtěla poděkovat své rodině a svým blízkým za veškerou oporu a trpělivost během mého studia.

MOTTO

Nechtěj být člověkem, který je úspěšný, ale člověkem, co za něco stojí.

Albert Einstein (*14. 3. 1879 – †18. 4. 1955)

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 POLYMERACE – ZÁKLADNÍ DĚLENÍ	12
1.1 STUPŇOVITÉ POLYMERAČNÍ REAKCE.....	12
1.2 ŘETĚZOVÉ POLYMERAČNÍ REAKCE.....	13
2 ŘÍZENÁ POLYMERACE.....	20
2.1 TRADIČNÍ ATOMOVÁ RADIKÁLOVÁ POLYMERACE	21
2.2 REVERZIBILNÍ ATOMOVÁ RADIKÁLOVÁ POLYMERACE	22
3 KOMPOZITY	25
3.1 ČÁSTICOVÁ VÝZTUŽ.....	26
3.2 POLYMERNÍ MATRICE.....	26
4 STĚŽEJNÍ VELIČINY PRO ELEKTROMAGNETICKÉ STÍNĚNÍ	27
5 POLYMERNÍ MAGNETICKÉ KOMPOZITY	30
6 MAGNETOREOLOGICKÉ ELASTOMERY	32
7 RAOABSORBÉRY A ELEKTROMAGNETICKÉ VLNĚNÍ.....	36
7.1 ELEKTROMAGNETICKÉ VLNĚNÍ	36
7.2 PRINCIP RADIOABSORBÉRŮ	37
8 MĚŘENÍ STÍNÍCÍCH VLASTNOSTÍ RADIOABSORBÉRŮ.....	42
8.1 VLNOVODY	42
8.2 VÝPOČTOVÁ METODA	43
9 SHRNUTÍ TEORETICKÉ ČÁSTI.....	44
II. PRAKTICKÁ ČÁST	45
10 CÍLE PRAKTICKÉ ČÁSTI.....	46
11 PŘÍPRAVA POLYPYRROLU	47
PRVNÍ KROK SYNTÉZY 2 – (1H – PYRROL – 1 – YL)ETHYL METHACRYLÁTU	48
11.1	48
11.2 DRUHÝ KROK SYNTÉZY 2 – (1H – PYRROL – 1 – YL)ETHYL METHACRYLÁTU	53
12 PŘÍPRAVA ČÁSTIC	63
12.1 POKRYTÍ ČÁSTIC SILANEM	63
12.2 NAVÁZÁNÍ INICIÁTORU	66
13 ATRP POLYMERACE	70
13.1 MORFOLOGIE POVRCHU ČÁSTIC CI_CN_PHEMATMS	70
13.2 MAGNETICKÁ CHARAKTERIZACE ČÁSTIC	72
14 PŘÍPRAVA ELASTOMERŮ.....	73
14.1 REOLOGICKÁ CHARAKTERISTIKA NEVYTVRZENÝCH VZORKŮ	76
15 VÝSLEDKY STÍNĚNÍ – VLNOVODY	78
15.1 PLNĚNÍ 10 OBJ.%.....	79
15.2 PLNĚNÍ 20 OBJ.%.....	85
15.3 PLNĚNÍ 30 OBJ.%.....	91

15.4	MODIFIKACE	96
16	VÝSLEDKY STÍNĚNÍ – VÝPOČTOVÁ METODA	103
16.1	PLNĚNÍ 10 OBJ.%.....	103
16.2	PLNĚNÍ 20 OBJ.%.....	105
16.3	PLNĚNÍ 30 OBJ.%.....	106
16.4	MODIFIKOVANÉ MAGNETOREOLOGICKÉ ELASTOMERY.....	108
16.5	SHRNUTÍ VÝPOČTOVÉ METODY.....	110
	ZÁVĚR	111
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	114
17	BIBLIOGRAFIE	115
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	120
	SEZNAM OBRÁZKŮ	125
	SEZNAM TABULEK.....	129
	SEZNAM PŘÍLOH.....	131

ÚVOD

Magnetoreologické elastomery (MRE) jakožto radioabsorbéry tvoří horké a důležité téma 21. století. Jejich možné využití lze nalézt ve spoustě oborů a odvětví, u kterých jsme si to doposud neuvědomovali, že se zde aplikace radioabsorbérů uplatňuje. Dnešní doba je dobou elektroniky, kdy troufám si říci, neexistuje nikdo bez mobilního telefonu, či jiného elektronického zařízení v rozvinutých zemích. Jsme obklopeni signálem a elektromagnetickými vlnami v různých frekvencích a vlnových délkách. Proto je důležité vědět, jak před nimi chránit jak naše zdraví, tak naše zařízení, či citlivé bezpečnostní informace. Radioabsorbéry jsou schopny zachycovat elektromagnetické vlnění a nalézají uplatnění v nespočtu průmyslových odvětví, jako jsou průmysly elektronický, komunikační, lékařský, letecký či vojenský. V této práci jsou připraveny MRE, které mají funkci radioabsorbérů, z elastomerní matrice a částic karbonylového železa v různých koncentracích orientaci částic. Taktéž jsou připraveny modifikované MRE, v nichž je využito speciálně upravených částic polymerem pomocí atomové radikálové polymerace s přenosem atomu (ATRP), plus jsou připraveny ve smyslu ternárního kompozitu, u kterého vystupují dva různé receptory elektromagnetického záření v mikrovlnných délkách. Dalším cílem této práce je syntéza speciálního vodivého polymeru, který by měl s využitím ATRP polymerací na magnetické částice zvýšit stínící vlastnosti MRE.

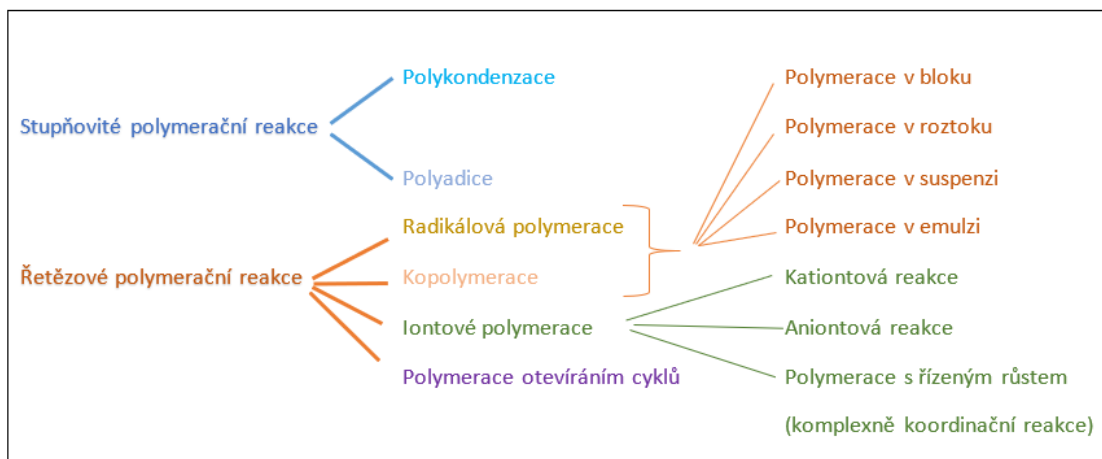
Teoretická část se věnuje základním polymeracím až po nejsložitější ATRP polymerace, kompozitním materiálům, magnetickým charakteristikám látek, magnetickým kompozitům a elastomerům. Teoretická část je završena elektromagnetickým vlněním, radioabsorbéry a metodami měření stínících vlastností radioabsorbérů.

V závěru jsou získané výsledky diskutovány a jsou zhodnoceny přínosy této práce.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYMERACE – ZÁKLADNÍ DĚLENÍ

Polymerace je chemická reakce, při které se násobně spojují základní jednotky (monomery) kovalentní vazbou, čímž ve výsledku vznikají makromolekulární (polymerní) řetězce. Každá polymerace je rozdílná, proto se dělí do několika skupin [1] [2].



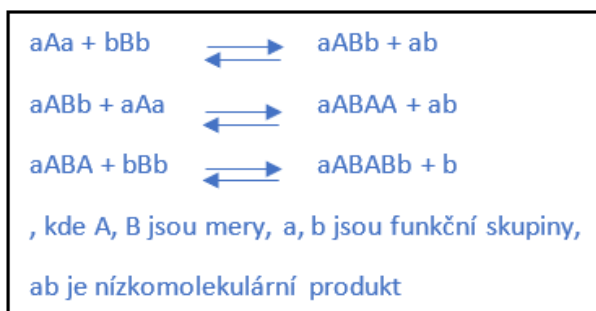
Obr.č. 1 Obecné schéma polymerací

1.1 Stupňovité polymerační reakce

Stupňovité polymerační reakce jsou všechny reakce, při kterých lze růst řetězce kdykoliv úpravou reakčních podmínek přerušit a poté znovu obnovit. Probíhají skrze reakce funkčních skupin. Do těchto reakcí řadíme polykondenzaci a polyadici [1] [2].

1.1.1 Polykondenzace

Polykondenzace je reakce, ve které se opakují kondenzace dvou – a vícefunkčních monomerů za vzniku polymeru, přičemž se odštěpuje vedlejší nízkomolekulární látka, běžně H_2O . Reakce probíhají samostatně a nezávisle za sebou, chemicky totožně a dochází při nich k přesunu celých skupin atomů [1] [2].



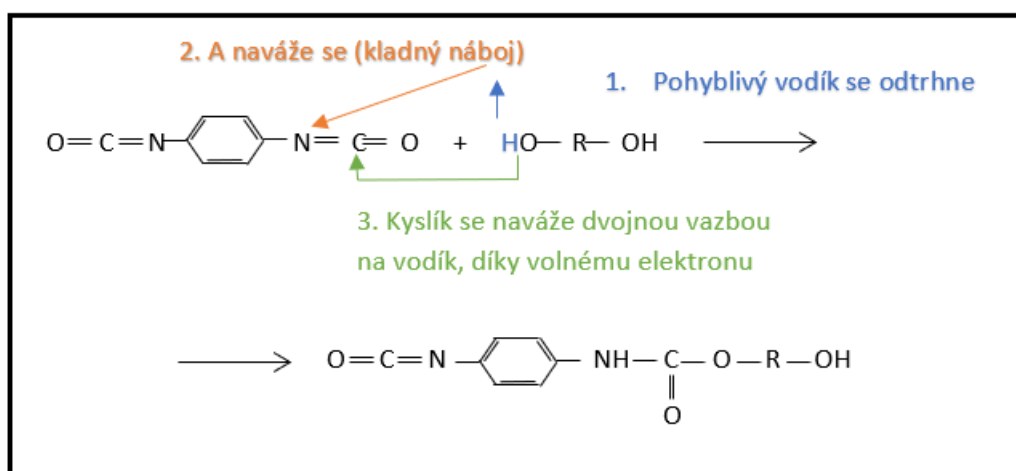
Obr.č. 2 Schéma polykondenzačních reakcí [1]

Každá z jednotlivých reakcí je vratná, což znamená, že vysokého polymeračního stupně lze jedině dosáhnout neustálým odstraňováním nízkomolekulárního produktu z reakce. Podle druhu výchozí monomerní látky lze polykondenzaci rozlišovat na homopolykondenzaci (výchozí monomery jsou stejné), nebo heteropolykondenzaci (výchozí monomery jsou odlišné) [1] [2].

1.1.2 Polyadice

Polyadice vzniká obdobně jako polykondenzace reakcí koncových skupin, ale u polyadice nevzniká vedlejší produkt. To je dáno rozdílným reakčním mechanismem. V mechanismu reakce je nejdůležitější pohyblivý vodík, který lze snadno odtrhnout z jedné skupiny, tím pádem na ní nechat volný elektronový pár. Pohyblivý vodík se dále naváže na nový elektronový pár na druhé skupině, jež je lehce polarizován. Zpravidla to bývá elektronový pár umístěný na dvojnou vazbě nebo v jednoduché vazbě trojčlenného kruhu. V dalším stupni se reakce realizuje pomocí koncových $-OH$ skupin [1] [2].

Příklad vzniku polyuretanů, reakce diolu (ve kterém je pohyblivý vodík) s izokyanátem:



Obr.č. 3 Schéma polyadice

Polyadice musí být katalyzována, a tudíž může být velmi rychlá. Kinetika polyadiční reakce je velmi složitá a její přesný průběh ještě není dostatečně prostudován [1] [2].

1.2 Řetězové polymerační reakce

Řetězové polymerační reakce (polyreakce) jsou uskutečněny přes růstová centra, což jsou radikály, ionty či komplexní sloučeniny. Na tato růstová centra se několikanásobně za sebou

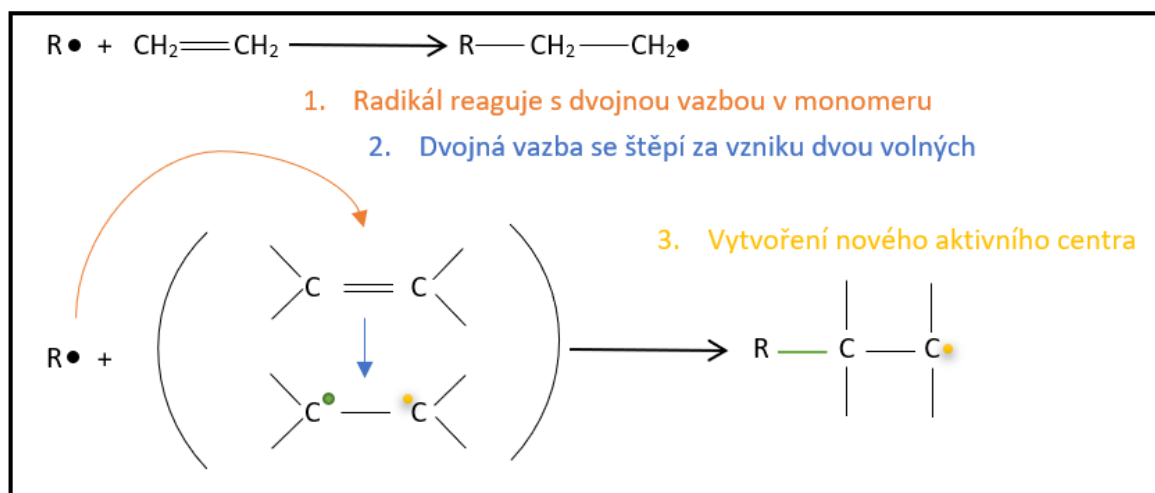
váží molekuly monomeru a vznikají tak dlouhé řetězce. Reakce probíhá velmi rychle a je ukončena specifickým mechanismem [1] [2].

V průběhu celé polyreakce se odehrává několik elementárních reakcí. Ty nejhlavnější reakce jsou (i) iniciace (aktivace pomocí iniciátoru), (ii) propagace, při které řetězec roste a nakonec (iii) terminace, kdy se růst řetězce zastaví. Iniciátorem může být produkt rozkladu monomeru, či energie, nebo obojí. Při iniciaci vzniká aktivní (růstové) centrum molekuly, na něž se váží molekuly monomeru. Proces probíhá tak, že jakmile se připojí monomer, růstové centrum se přesouvá na něj, tedy na poslední připojenou jednotku; jinak řečeno, aktivní centrum se šíří ve směru řetězce. Polyreakce se zastaví terminační reakcí, která závisí přímo na podmínkách polymerizace. Jakmile se polyreakce zastaví, není ji možno již obnovit. Podle druhu aktivačního centra dělíme řetězové polymerační reakce na radikálové a iontové reakce. Název řetězová polymerační reakce je odvozen právě od šíření reakčního centra ve směru růstu řetězce [1] [2].

1.2.1 Radikálová polymerace

Radikálová polymerace je uskutečněna přes aktivní centrum, kterým je volný radikál, což je molekula, která má nepárový elektron. Jsou to nejčastěji průmyslově využívané polymerace. Volný radikál lze získat termickým či fotochemickým rozkladem určitých sloučenin, mohou to být například peroxidy, hydroperoxidy a sloučeniny obsahující funkční skupinu $R-N=N-R'$, (ve kterých R a R' jsou buď aryl – od jednoho uhlíku v aromatickém cyklu je odtržen vodík, nebo alkyl – uhlovodíkový zbytek), říká se jim azo- a diazosloučeniny. Pokud je aktivním centrem stabilní radikál, bude centrum méně reaktivní [1] [2].

Obecně radikál reaguje s dvojnou vazbou v monomeru, kdy se dvojná vazba štěpí za vzniku dvou volných radikálů, přičemž jeden slouží k vytvoření dvojice a druhý k vytvoření nového aktivního centra [1] [2].



Obr.č. 4 Schéma radikálové polymerace [1]

1.2.1.1 Iniciace

Při iniciaci musí dojít k vytvoření volného radikálu a jeho reakce s první molekulou monomeru. Existuje několik druhů iniciací [1] [2].

1.2.1.1.1 Termická iniciace

Volný radikál se vytvoří díky tepelnému pohybu dvou molekul, které se srazí. Termická iniciace není rychlá a negativní vliv zde mají nečistoty [1] [2].

1.2.1.1.2 Světelná iniciace

Světelná iniciace probíhá díky ozáření monomeru například UV či RTG zářením, tedy zářením, které je vysoceenergetické. Probíhá za nízkých i pokojových teplot. Reakce probíhá tak, že se molekula monomeru srazí s fotonem, což vyvolá přechod molekuly monomeru do excitovaného stavu, tj. do stavu s vyšší energií, čímž se rozdělí dvojná vazba v molekule a vznikne biradikál. Každá srážka monomeru s fotonem nemusí vyvolat iniciaci, závisí zde jaké má záření intenzitu a vlnovou délku. Míra účinnosti ozáření je označována jako kvantový výtěžek. Účinnost světelné iniciace lze zvýšit přidáním cizí látky, která předává svoji energii molekule monomeru a vrátí se do původního stavu. Mnoho to být například organické disulfidy, peroxidy [1] [2].

Světelná iniciace se využívá hlavně při sítování tenkých vrstev např. ve stomatologii [1] [2].

1.2.1.1.3 Iniciace cizím radikálem

Tato iniciace se v praxi využívá nejvíce. Využívají se zde látky, která snadno vytváří volné radikály, jak při tepelném rozkladu, tak při své chemické reakci. Rozklad látky na radikál probíhá pro každou látku v jiných teplotách a o rychlosti jeho reakce rozhoduje jeho disociační energie, tedy energie, kterou je nutno dodat k rozštěpení vazby [1] [2].

1.2.1.1.4 Redukčně-oxidační iniciace

Při tzv. redox iniciaci se využívají oxidační a redukční látky, jak organické, tak anorganické, které reagují s peroxidickými sloučeninami či přechodným kovem. Při těchto oxidačně-redukčních reakcích vznikají volné radikály. Peroxidy se redukují (oxidační číslo se snižuje) a přechodné kovy oxidují (oxidační číslo se zvyšuje). Reakční rychlost lze řídit koncentrací redukčního činidla či peroxidu [1] [2].

1.2.1.2 *Propagace*

Propagace neboli růst řetězce probíhá hned po první reakci radikálu s molekulou monomeru. Všechny ostatní reakce se řadí do propagace a říká se jim souhrnně růstové reakce. Jejich aktivační energie je nižší než u iniciace, což znamená, že probíhají snáze [1] [2].

1.2.1.3 *Terminace*

Pokud radikál již neuskuteční adici na další molekulu monomeru, je růst řetězce ukončen. Tento úkon je způsoben jinou reakcí radikálu nežli adiční. Propagace řetězce je velmi rychlá, a to díky vysoké reaktivitě radikálu. Ukončení reakcí všech řetězců probíhá dlouhou dobu a je uskutečněno několika způsoby [1] [2].

1.2.1.3.1 Rekombinace

Spojení se makroradikálu se sousedním radikálem, kdy je vytvořena kovalentní vazba [1] [2].

1.2.1.3.2 Disproporcionace

Z jednoho makroradikálu se na druhý přenesou dva vodíky a vytvoří se v něm dvojná vazba. Vzniknou dva odlišné řetězce, jeden s normálním koncem a druhý, jež má dvojnou vazbu. Oba nejsou reaktivní [1] [2].

1.2.1.3.3 Transfér (přenos)

Je způsoben tzv. přenosovým činidlem, což je látka, která je schopna reagovat s radikálem. Přenašečem může být například monomer, polymer, rozpouštědlo, iniciátor, nebo nakonec látka, která je do systému cíleně přidána. Látka, která se přímo dodá do prostředí reakce, se nazývá modifikátor či regulátor polymerace. Tyto látky jsou schopny regulovat molární hmotnost vznikajícího polymeru. Radikál se přenesse na modifikátor či regulátor, čímž vznikne nový typ radikálu. Zpravidla se při těchto reakcích vyměňuje vodík či chlor, což závisí na druhu přenašeče [1] [2].

1.2.1.4 *Inhibice a retardace*

Mají za úkol zbrzdit, či zastavit růstové reakce. Látky, jenž způsobují tento děj se nazývají inhibitory a retardéry. Inhibitory se naváží na aktivní centrum a růstovou reakci neumožní, retardéry se nenavazují na aktivní centrum, jen sníží jeho aktivitu, čímž zpomalí polymeraci [1] [2].

1.2.2 **Kopolymerace**

Kopolymerace jsou polymerační reakce, ve kterých je přítomno více druhů monomerů najednou. Také je možné ji použít pro modifikaci vlastností polymeru při radikálové polymeraci. Kopolymerace tedy umožňuje kombinovat různé monomery [1] [2].

Například:



Při polymeraci se každou chvílí složení produktu mění, kdy složení je závislé na podmínkách reakce, na teplotě, iniciaci [1] [2].

Jak radikálové reakce, tak také kopolymerace se dají provádět několika přesně danými způsoby tak, aby byly dodrženy reakční podmínky, čímž je dále zajištěna reprodukovatelnost a kvalita [1] [2].

1.2.3 **Způsoby provádění (ko)polymerací**

1.2.3.1 *Polymerace v bloku*

V reakční soustavě je přítomen jen monomer a iniciátor. Existují dva typy, Kdy prvním je homogenní polymerace v bloku, při které vzniká polymer rozpustný ve svém monomeru.

Takto se připravují přímo hotové výrobky, které mají konkrétní tvar a není zde možné míchání. Druhým způsobem provádění polymerace v bloku je heterogenní typ, kdy není vznikající polymer rozpustný ve svém monomeru a v reakčním systému se tedy postupně vylučuje polymer od svého monomeru [1] [2].

1.2.3.2 Polymerace v roztoku

Je snáze ovladatelná, jelikož je v soustavě přítomen nejen monomer a iniciátor, ale i rozpouštědlo monomeru, které je ve většině případů schopno rozpouštět i polymer. Rozpouštědlo snižuje koncentraci monomeru a tím je snazší ovládat reakci pomocí teploty. Nevýhodou je, že vzniklé produkty mají nižší molární hmotnosti [1] [2].

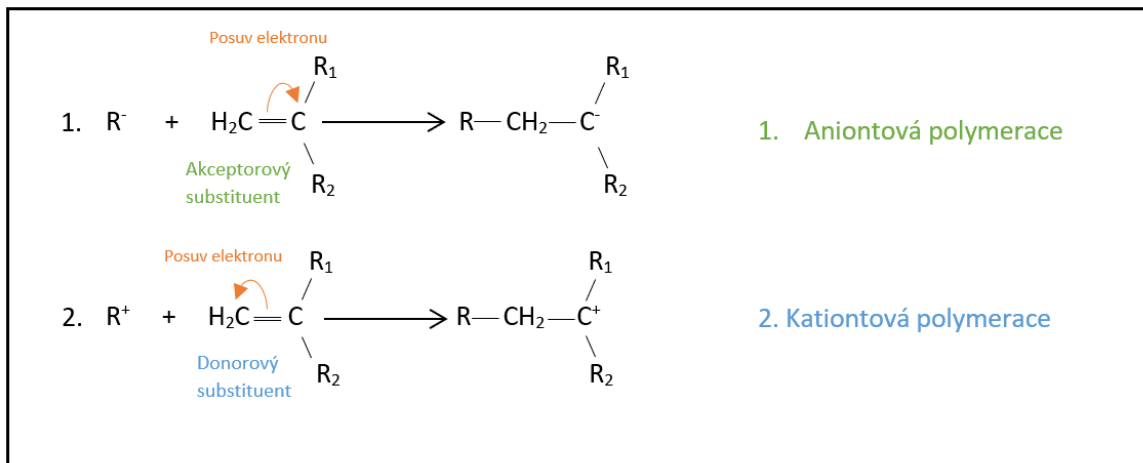
1.2.3.3 Polymerace v emulzi

V soustavě je vytvořena emulze přidáním emulgátoru, což je povrchově aktivní látka, k monomeru s mísitelnou látkou, což bývá obvykle voda. Voda umožňuje odvod reakčního tepla. Monomer, který je u tohoto typu polymerace ve vodě nerozpustný, je ve vodě rozptýlen pomocí emulgátoru. Iniciátor je ve vodě rozpustný, po jeho přidání započne polymerace [1] [2].

1.2.4 Iontové polymerace

Jako aktivní centrum zde vystupuje iont – elektricky nabitá částice. Iontové polymerace probíhají u monomerů, které mají mezi atomy uhlíku dvojnou či trojnou vazbu. Existují tři typy iontových polymerací: kationtové, aniontové a koordinačně-komplexní polymerace. U kationtových polymerací působí kationt uhlíku (C^+) a u aniontových polymerací působí aniont uhlíku (C^-), u koordinačně-komplexní působí necelé elektrické náboje, které jsou vázány v komplexu na pevném nosiči. Kationtové a aniontové polymerace probíhají v rozpouštědlech. U kationtových reakcí se používají nízko a středně polární rozpouštědla tak, aby nerozpustily iniciátor reakce, a byly schopny udržet existenci náboje. U komplexně-koordinačních polymerací se používají nepolární rozpouštědla [1] [2].

Metoda iontových polymerací není úplně rozšířená, jelikož její možnosti jsou omezené [1] [2].



Obr.č. 5 Schéma iontové polymerace [1] [2]

1.2.5 Polymerace otevíráním cyklů

Probíhá u cyklických sloučenin, které jsou schopny při otevření svého kruhu vytvářet polymery. Tyto sloučeniny se otevřením svého kruhu spontánně spojí a tím tedy vytvoří polymer, z kruhu se stane lineární makromolekula. Jejich kruh lze otevřít různými reakcemi, což znamená, že je lze polymerizovat různými druhy polymerací. Lze zde tedy využít polykondenzační reakce, aniontových i kationtových reakcí [1] [2].

2 ŘÍZENÁ POLYMERACE

Řízená polymerizace tzv. živá polymerizace umožňuje připravit blokové kopolymery se zavedenými koncovými skupinami. U takovýchto reakcí lze řídit molární hmotnost pomocí volby poměru množství monomeru a množství iniciátoru. Nejprve se určí, jaká bude molová hmotnost výsledného polymeru, nikdy však nejde dosáhnout 100 % produktu z reakce, proto bude požadovaná molová hmotnost považována jako 70 % k níž se dopočítá 100 % výtěžek [3].

Například:

Žádaná molová hmotnost produktu na konci reakce je 10 000 g/mol

$$70 \% \dots\dots\dots 10\ 000\ \text{g/mol} \quad (1)$$

$$\underline{100 \% \dots\dots\dots M_p} \quad (2)$$

$$M_p = 14\ 286\ \text{g/mol} \quad (3)$$

, kde je M_p molová hmotnost produktu.

Nyní je postup takový, že se molová hmotnost produktu vydělí molovou hmotností monomeru.

$$x = \frac{M_p}{M_m} \quad (4)$$

, kde M_m je molová hmotnost monomeru a x je poměr monomeru.

Nyní je znám základ pro reakci, ostatní poměry je třeba hledat v odborné literatuře.

Pokud jsou všechny poměry známy, množství potřebných surovin lze dopočítat dle jednoduchých vzorců pro látkové množství a hmotnost.

$$n = \frac{m}{M} \quad (5)$$

$$m = \rho \cdot V \quad (6)$$

Aby mohla být řízena molární hmotnost polymeru, je nutné, aby byla co nejrychlejší iniciace z důvodu rovnoměrného a současného růstu řetězců. V některých literaturách je však psáno, že tato podmínka nemusí být nutně splněna u živých polymerizací [3].

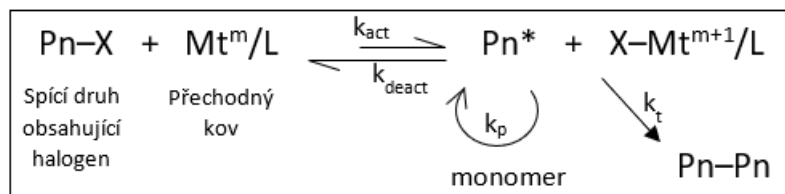
Jedním z typů řízených polymerizací jsou iontové polymerizace. U iontové polymerizace mají růstová centra vlastní elektrický náboj, čímž se odpuzují, proto nedochází ke snadné terminaci (ukončení) růstu řetězce. Aniontové polymerizace mají jako iniciátory nejčastěji organolithné sloučeniny, alkoxidy a hydridy alkalických kovů. Kationtové polymerizace jsou méně četné, jelikož je doprovází početné množství vedlejších reakcí. Iontové polymerizace mají jednu nevýhodu, kdy nečistoty běžně se nacházející v monomerech a rozpouštědlech, jako voda či oxid uhličitý reagují s iniciátorem a okamžitě ho deaktivují [3].

V dnešní době se nejčastěji využívají řízené radikálové polymerace neboli polymerace s reverzibilní deaktivací. Tyto reakce mají schopnost potlačit terminační reakce a zároveň jsou odolné proti běžným nečistotám (např. voda). Nejuniverzálnější metodou řízených radikálových polymerizací je radikálová polymerizace s přenosem atomu, anglicky „atom transfer radical polymerization“, ve zkratce ATRP [3].

2.1 Tradiční atomová radikálová polymerace

Atomová radikálová polymerace se nejčastěji používá pro přípravu různých pokročilých materiálů, kde je třeba řízená stavba polymeru. Atomová radikálová polymerace umožňuje přesnou kontrolu složení polymeru, topologii i jeho funkčnost [4].

Celá ATRP je založena na předávání si elektronu, což zahrnuje reverzibilní (pseudo)halogenový přechod z molekuly, která obsahuje halogen tzv. spící druh (dormant species) ($Pn-X$) do komplexu přechodného kovu (Mt^m/L), což vyústí k propagaci radikálu (Pn^*) a celému kovovému komplexu se zvýší oxidační číslo ($X-Mt^{m+1}/L$). Polymerní řetězce rostou adicí monomerů k přerušovaně generovaným radikálům s rychlostí konstanty propagace k_p . Radikály reagují reverzibilně s oxidy kovového komplexu ($X-Mt^{m+1}/L$) [4].



Obr.č. 6 *Obecný mechanismus tradiční radikálové polymerizace [4]*

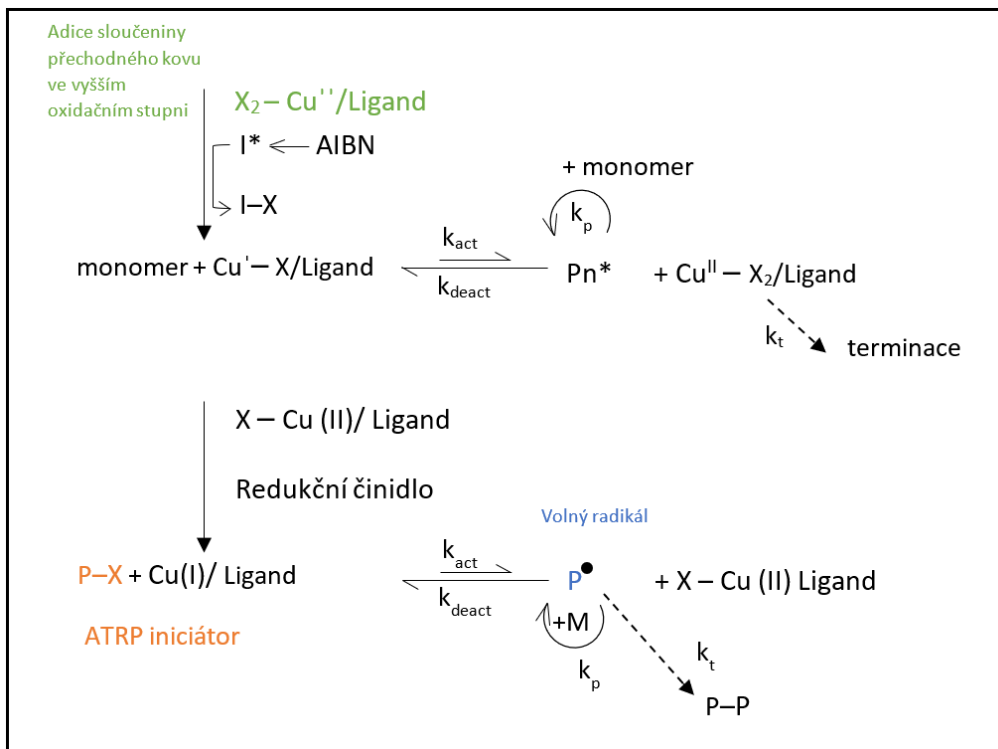
, kde k_{act} je rychlostní konstanta aktivace a k_{deact} je rychlostní konstanta deaktivace, k_p je konstanta rychlosti propagace (růstu) a k_t je konstanta rychlosti terminace (ukončení reakce) [4].

Reakce závisí na koncentraci reagujících činidel, na rychlosti propagace a na ATRP rovnovážné konstantě, která je definována strukturou alkyl/halid monomeru [4].

2.2 Reverzibilní atomová radikálová polymerace

Tradiční ATRP začíná s iniciátorem RX a katalyzátorem jako transmisním kovem v nižším oxidačním stavu, kdežto reverzibilní ATRP startuje adicí sloučeniny přechodného kovu v jeho vyšším oxidačním stupni (více stabilní vůči oxidaci) ($\text{X-Mt}^{n+1}/\text{L}$), ten je pak převeden na aktivátor (Mt^n) pomocí reakce se standardním volným radikálem [4]. Symbol L představuje v uvedeném vztahu ligand, což je atom (může to být i molekula či iont), který uděluje elektron či více elektronových párů pro centrální atom [5]. Jako kov je většinou použita měď, dále je použit halogen, který poskytuje volný radikál, a tím převede kov na aktivátor. Mezi tím se formuje spící ATRP iniciátor (P-X), což je monomer s halogenem. Ten je pak aktivován kovem převedeným do nižšího oxidačního stupně tak, že na monomeru se vytvoří volný radikál, tím pádem bude tvořit řetězce. Jakmile vytvoří řetězec, volný radikál se znovu vrací na přechodový kov, a zvyšuje jeho oxidační stupeň. Celý uvedený proces běží znovu od začátku, kdy je přechodový kov ve vyšším oxidačním stupni převeden na aktivátor. Reakce probíhá v inertní atmosféře. [4].

Zbytkový vysoký katalyzátor vyžaduje očišťující kroky pro získání finálního produktu. Reakce je řízena množstvím monomeru, iniciátoru, a může být zastavena vpuštěním vzduchu do systému [4].

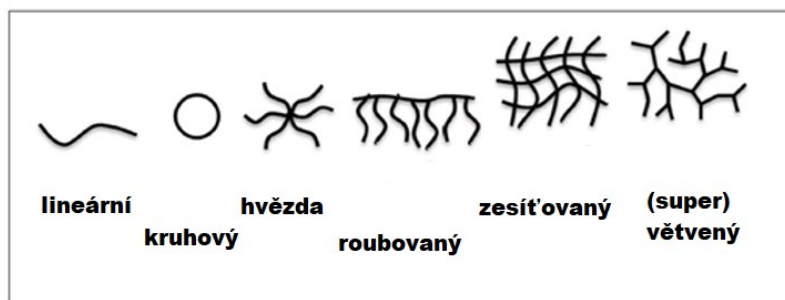


Obr.č. 7 Schéma reverzibilní atomové radikálové polymerace [4]

Oba procesy ATRP (tradiční a reverzibilní) byly vyvinuty v roce 1995. Tento typ polymerace obecně umožňuje úspěšně vyvíjet různé pokročilé materiály s řízenou architekturou, dovoluje vytvořit přesné složení polymeru s přesnou topologií (lineární, cyklická, hvězdicová apod.) a s přesným začleněním specificky funkčních skupin. Atomová radikálová polymerace neklade meze distribuci vytvářeného polymeru, kdy lze vytvořit kopolymery, statické polymery, blokové kopolymery, gradientní kopolymery (Obr. č. 8) [4].



Obr.č. 8 Struktura polymerů připravených pomocí ATRP [4]



Obr.č. 9 Topologie (ko)polymerů připravených ATRP [4]

Jejich aplikace je rozšířená v termoplastických elastomerech, nanostrukturovaných uhlíkatých systémech, povrchově aktivních látkách, funkčních plochách. Pomocí ATRP se standardně modifikují povrchy tenkými filmy, což dokonce sahá až k aplikacím, ve kterých se syntetické polymery pojí k biologickým jednotkám.

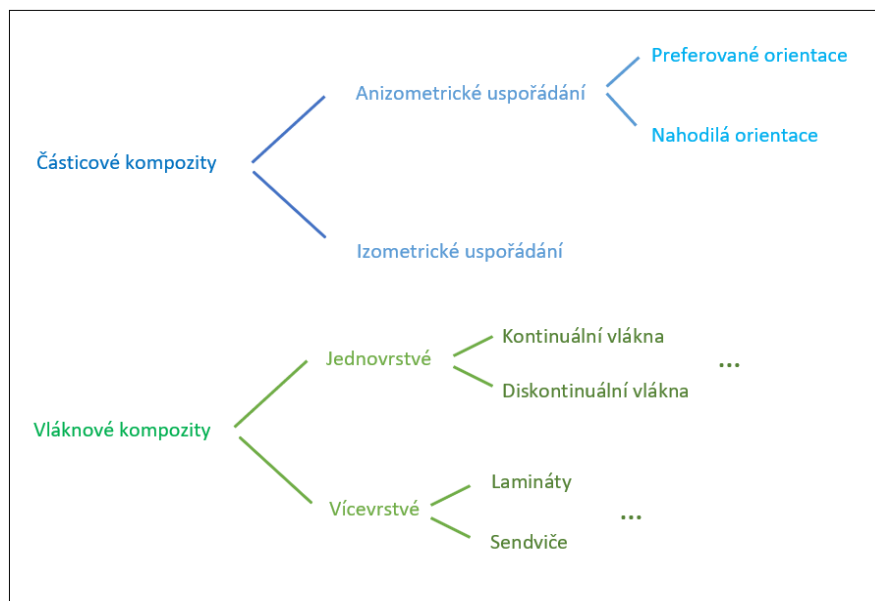
3 KOMPOZITY

Kompozity jsou materiály, které využívají těch nejlepších vybraných vlastností z materiálů, z nichž jsou vyrobeny. Dovolují kombinovat vlastnosti, jako jsou tuhost, houževnatost i pevnost zároveň.

Kompozity jsou materiály složené z dvou či více fází, které jsou navzájem chemicky či fyzikálně odlišné. Každá fáze plní charakteristickou funkci, pro kterou jsou příznačné její materiálové vlastnosti. Obecně se kompozity skládají z výztuže a matrice. Vlastnosti těchto dvou fází jsou značně odlišné. Výztuž je pevná, tuhá a tvrdá nespojitá složka. Matrice je poddajná složka zastávající funkci pojiva, slouží k přenosu namáhání do výztuže. Aby byl materiál označen jako kompozit, podíl jeho výztuže musí být větší než 5 %, výztuž musí být výrazně pevnější a tužší než matrice, a výsledný materiál musí být schopno reálně připravit [6] [7].

Klasifikace kompozitních materiálů je opravdu velká, jelikož je lze dělit podle materiálu výztuže, podle materiálu matrice, geometrického uspořádání výztuže, využití apod.

V následujícím textu budou kompozity rozděleny do dvou významných skupin, a to na částicové a vláknové kompozity, které se dále ještě člení do několika charakteristických skupin. Při ohledu na velikost výztuže lze kompozity též dělit na (i) mikrokompozity, jejichž velikost výztuže je $10 - 10^2 \mu\text{m}$, (ii) makrokompozity, které obsahují nespojitou fázi o velikosti $10 - 10^2 \text{ mm}$, a nakonec (iii) nanokompozity, jež pojímají výztuž v jednotkách nanometrů [6].



Obr.č. 10 Schéma rozdělení kompozitů

Materiál matrice a výztuže lze kombinovat dle libosti. Správným předpokladem je dobrá kompatibilita (adheze) mezi matricí a výztuží [6].

3.1 Částicová výztuž

Pro zvětšení tuhosti se do polymerní matrice přidává částicová výztuž. Příliš velké a příliš jemné částice negativně ovlivňují pevnost, jelikož je potřeba je v matrici rovnoměrně rozdispergovat. Částice mohou být jak tvaru sférického, tak mohou být ve tvaru destiček, jehlic, disků, čtyřhranů apod. Jehlice, disky a destičky označujeme jako anisometrickou výztuž. Anisometrická výztuž je tzv. aktivním plnivem, jelikož matrici nejen vyztužují, ale také zpevňují [7].

Jako částicovou výztuž lze využít i magnetických částic, jako jsou například karbonylová železa (CI), oxidy železité, oxidy železnatoželezité apod. Tato výztuž může být tvaru jak sférického, tak anisotropního (trubky, tyčinky apod.). Avšak i u sférického tvaru částic lze uskutečnit aktivní význam výztuže, například orientace částic pomocí magnetického pole při vytvrzování matrice. Kompozit s takovými částicemi může být jako isotropní, tak anisotropní a má řadu předností díky feromagnetickým vlastnostem daného plniva.

3.2 Polymerní matrice

Matrice obecně má za úkol chránit vyztužující fázi před negativními vlivy okolí a taktéž má funkci pojiva, což znamená zajistit celistvost kompozitu. Jako polymerní matrice se používají termosety a termoplasty [7].

Termosety neboli reaktoplasty, zůstávají pevné i po zahřátí (netají), jelikož po jejich zesíťování již není možno je uvést do původního stavu. Zesíťování probíhá působením například tlaku, záření, různých katalyzátorů a tepla, kdy vzniká trojrozměrná polymerní síť. Tento typ matric je nejrozšířenější v konstrukčních aplikacích. Největší materiálové zastoupení v tomto použití mají epoxidové pryskyřice, polyestery, fenolické pryskyřice, polymidy [7].

Termoplasty se za běžných podmínek vyskytují v pevné fázi, avšak zahřátím je možno je vrátit do fáze tvárné až tekuté, kdy ochlazením opět tuhnou. Při zpracování termoplastů často nastávají potíže s jejich vysokou viskozitou, která může mít za následek defekty na konečném výrobku (bubliny, nestejnorodosti apod.). Jejich výhodou je vysoká tažnost, kdy se zvyšující teplotou dochází k jejímu dalšímu zvyšování [7].

4 STĚŽEJNÍ VELIČINY PRO ELEKTROMAGNETICKÉ STÍNĚNÍ

Magnetické pole má několik příznačných parametrů. Jedním z nich je vektorová fyzikální veličina, magnetická indukce B [$T = N \cdot A^{-1} \cdot m^{-1}$], která udává silové působení magnetického pole na vodič s proudem a směr působení magnetického pole díky indukčním čarám. Magnetický tok, θ , je vektorová veličina, jež udává množství indukčních čar magnetického pole procházející určitou plochou, která je kolmá na směr indukčních čar. Další veličinou je intenzita magnetického pole, H , která závisí na činitelích vytvářejících magnetické pole, například (i) velikosti elektrického proudu, který protéká cívkou, nezávisle ji též ovlivňuje (ii) prostředí, ve kterém magnetické pole působí [8] [9] [10] [11].

Permeabilita, μ , je fyzikální veličina popisující vliv prostředí, či látky na magnetické pole. Obecně lze říci, že μ je něco jako propustnost, která ovlivňuje výsledné účinky magnetického pole, tedy míru magnetizace látky důsledkem vlivu magnetického pole. Permeabilita též popisuje vztah mezi B a H , kdy představuje parametr úměrnosti mezi těmito dvěma veličinami. Čím bude μ vyšší, tím se v materiálu vytvoří větší B polem stejné H [8] [9] [10] [11].

$$B = \mu \cdot H \quad (7)$$

Aby bylo možné látky magneticky charakterizovat, je nutné zavést pojem relativní permeabilita, μ_r . Relativní permeabilita je bezrozměrná veličina, která je určena charakterem každého atomu, z nichž je látka uspořádána. Tato bezrozměrná veličina nabývá hodnot od 0 do vyšších než 1. Díky ní můžeme látky rozdělit do několika skupin. Látky, které účinek magnetického pole zeslabují, lehce zesilují či látky které jsou schopny ho výrazně zesílit. Relativní permeabilita je vyjádřena poměrem mezi permeabilitou látky a permeabilitou vakua, μ_0 . Permeabilita vakua není veličina, která se měří, ale je charakterizována jako konstanta úměrnosti v Ampérově silovém zákonu. Permeabilita vakua je tedy vypočítána na základě definice ampéru (Jeden ampér je stálý elektrický proud, který při průchodu dvěma přímými rovnoběžnými nekonečně dlouhými vodiči zanedbatelného kruhového průřezu, jež jsou umístěny ve vakuu ve vzájemné vzdálenosti jeden metr, vyvolá sílu $2 \cdot 10^{-7}$ N na jeden metr délky vodiče) [8] [9] [10] [11].

$$\mu_0 = \frac{F \cdot 2\pi \cdot d}{I_1 \cdot I_2 \cdot l} = 4 \pi \cdot 10^{-7} N \cdot A^{-2} \quad (8)$$

, kde F je síla, d je vzdálenost mezi vodiči, I_1 a I_2 jsou velikosti proudu procházejícího jednotlivými vodiči a l je délka vodiče.

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (9)$$

, kde μ_r je relativní permeabilita, μ je permeabilita látky a μ_0 je permeabilita vakua.

Diamagnetické látky jsou složeny z atomů, které mají μ_r o něco málo nižší než 1. Tyto látky lehce zeslabují magnetické pole [9].

Paramagnetické látky jsou tvořeny atomy a μ_r nepatrně vyšší než 1, což znamená, že budou lehce zesilovat magnetické pole [9].

Feromagnetické látky vykazují tzv. feromagnetické vlastnosti. Takovou vlastností je výrazné zesilování magnetického pole. Magnetické pole způsobí uspořádání atomů, magnetické pole se tím ještě více zesílí, a výsledkem je magnetování látky. Magnetování látky způsobí to, že když vnější magnetické pole zanikne, v látce magnetické pole zůstane. Tyto látky mají μ_r větší než 1 (například Fe, Co, Ni apod.) [9].

Ferimagnetické látky jsou ferity, sloučeniny Fe_2O_3 s oxidy dalších kovů (Mn, Ba, apod.). Mají velký elektrický odpor a též silně zesilují vliv magnetického pole. Ve srovnání z feromagnetickými látkami mají elektrický odpor mnohem větší. Jejich aplikace lze nalézt v elektrotechnice [9].

Další fyzikální veličinou důležitou pro elektromagnetické stínění, které je popsáno níže, je permitivita. Permitivitu lze vypočítat z několika vztahů, například nepřímou úměrností elektrické indukce ku intenzitě elektrického pole. Lze též vypočítat pomocí permeability vakua a rychlosti světla, nebo také Coulombovým zákonem. Nejdůležitějším je pochopit smysl permitivity. Permitivita je materiálový parametr, který ovlivňuje šíření elektrických polí v materiálu. Každý materiál je tvořen atomy, které tvoří molekuly látky. Každá molekula má určitý dipólový moment. V nepřítomnosti vnějšího působení elektrického pole jsou dipólové momenty molekul uspořádány náhodně. Jakmile začne na látku působit vnější elektrické pole, jsou dipólové momenty molekul, pokud tyto vykazují, orientovány proti směru působení vnějšího elektrického pole. Permitivita tedy vyjadřuje schopnost molekul v látce uspořádat svůj náboj proti vnějšímu elektrickému poli. Elektrické pole bude vlivem náboje molekul uvnitř materiálu redukováno [12].

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \quad (10)$$

, kde ε je permitivita, ε_0 je permitivita vakua ε_r je relativní permitivita prostředí.

5 POLYMERNÍ MAGNETICKÉ KOMPOZITY

Jsou to kompozity, které se skládají z feromagnetických a ferimagnetických částic začleněných do kompozitní matrice. Tyto materiály se používají v elektronických zařízeních, jako materiály pro mikrovlnné antény, radioabsorpční materiály apod. Pro tyto materiály je důležitá jejich μ_r , úroveň magnetických ztrát a operační frekvence. Žádoucími vlastnostmi tedy může být μ_r okolo 10 – 100 a nízké magnetické ztráty v širokém frekvenčním rozpětí. Nebo naopak u radioabsorbérů je optimální vysoká μ_r a vysoké magnetické ztráty v různém frekvenčním rozpětí [13].

Největší výhodou polymerních magnetických kompozitů (PMK) je kontrolovatelná μ_r , díky výběru typu magnetického plniva, jeho koncentraci, tvaru, velikosti a struktury začlenění plniva pomocí použití vnějšího magnetického pole během vytvrzování. Další výhodou je vytvoření vícesložkového plniva, jádro-obal, kdy jsou magnetické částice potaženy vodivými polymery, jako jsou například polyanilin (PANI) nebo polypyrrol (PPy). Tato úprava dovoluje upravit frekvenční závislost permeability a permitivity pomocí změny vodivosti, či tloušťky vodivé polymerní vrstvy [13]. Takto pokryté částice též dosáhnou lepší kompatibility mezi matricí a plnivem, zlepši se jejich chemická a tepelná odolnost a u vytvrzování bude docházet k pomalejší sedimentaci částic, což má za následek lepší dispergaci plniva v matrici a výsledně zlepšené vlastnosti.

Důležité je, aby byla částice plniva v polymeru rozptýleny rovnoměrně, pokud tomu tak nebude, budou fyzikální, mechanické a elektromagnetické vlastnosti kompozitu zhoršeny. Faktory ovlivňující distribuci částí v polymeru jsou interakce mezi plnivem samotným a mezi plnivem a matricí. Rozhodující je tedy výběr materiálů a jejich vzájemná materiálová kompatibilita [13].

Jako polymerní matrici lze vybrat termoplast nebo termoset. Při zpracování ovlivňují výsledný kompozit faktory, jako jsou viskozita, orientace heterogenních fází, rychlost reakcí, například jenom viskozita závisí již na samotném chemickém charakteru polymeru, jako je například molekulární hmotnost, struktura polymerních řetězců, jeho rozložení, tak na procesních parametrech jako teplota a smyková rychlost [13].

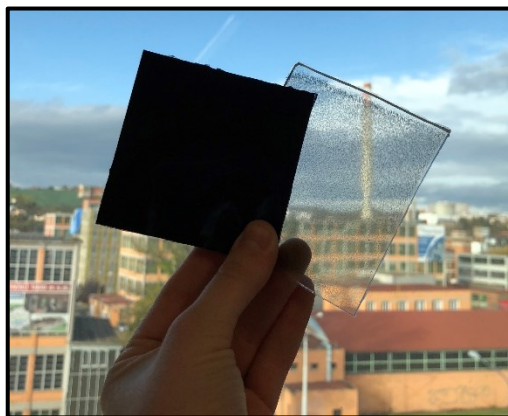
Zpracování PMK probíhá běžnými technikami, které zahrnují vstřikování, lisování a vytlačování. Vstřikování se používá hlavně pro termoplasty, u kterých musí být plnivo dobře začleněno do taveniny, vytlačování je metoda používaná u plnění až do 80 objemových procent [13].

Pro radioabsorbéry se jako plniva využívají nejvíce částice (CI), měkkých magnetických feritů a ostatních feromagnetických slitin. Tato plniva mají vysokou saturační magnetizaci, vysokou počáteční permeabilitu atd. V praxi jsou nejvíce využívány částice CI, které se vyrábí ve formě prášku. Jejich velikost, tvar, mikrostruktura a chemické složení se jeví jako optimální pro využití k požadovaným vlastnostem PMK. Jejich řada výhod má však i obrácenou stranu a to, že CI není chemicky stabilní. Je to důvodem vysokého obsahu α – železa (97 – 99 hmotnostních procent) [13].

Karboonylové železo může být v matici začleněno ve stavu isotropním, či anisotropním. Anisotropního stavu se dosáhne například u elastomeru vytvrzením v přítomnosti vnějšího magnetického pole. Oba tyto stavy mají různý vliv právě na stínění elektromagnetických vln o různých frekvencích. Chemickou stabilitu CI a kompatibilitu mezi CI a polymerem je možno výrazně zlepšit vytvořením polymerního potahu na částicích.

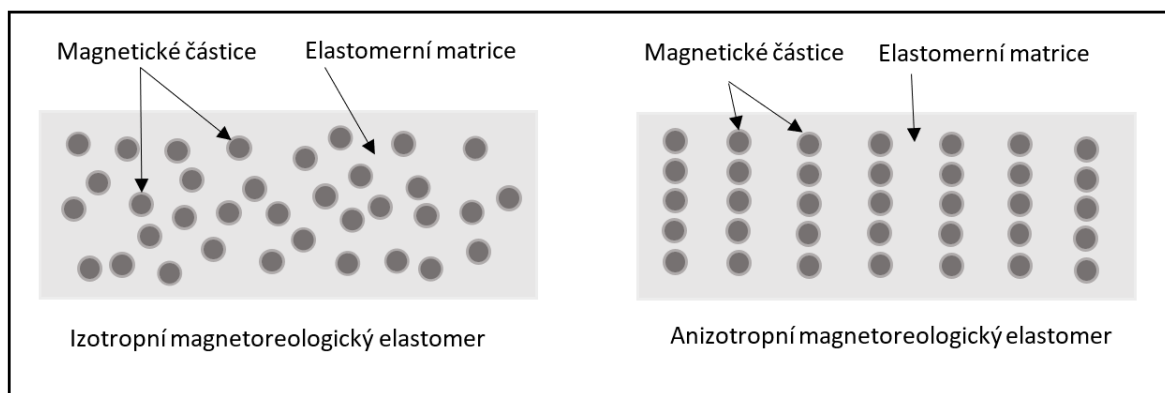
6 MAGNETOREOLOGICKÉ ELASTOMERY

Magnetoreologické elastomery (MRE) jsou velmi speciálním typem materiálů. Jsou to kompozity složené většinou z elastomerní matrice, jako může být například silikon, ethylen-propylen, akrylonitril-butadien, nebo také syntetický kaučuk (SBR, NBR apod.), a plniva, jakožto magnetických částic o velikosti v řádu jednotek mikrometrů. Nejčastěji používaným plnivem je CI, díky jeho perfektním magnetickým vlastnostem, ale také se využívají různé železité oxidy (oxid železitý, oxid železnatoželezitý apod.) [14] [15] [16].



Obr.č. 11 Magnetoreologické elastomery v různých koncentracích

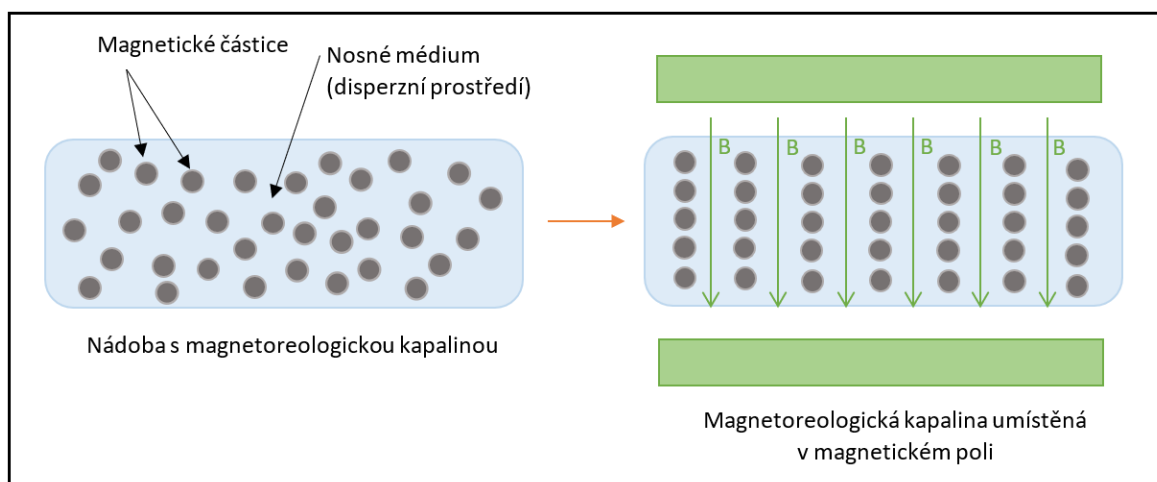
Magnetické částice mohou být do matrice začleněny pouhým vmícháním a náhodnou distribucí (isotropní varianta), nebo mohou být vmíchány a orientovány pomocí magnetického pole při vytvrzování (anisotropní varianta). Pokud je při vytvrzování použito externí magnetické pole, magnetické částice se zformují do řetězců ve směru působení tohoto pole. Připravené MRE mají i po vytvrzení vztah k magnetickému poli a v jeho působení mění své materiálové vlastnosti [14] [15] [16].



Obr.č. 12 Magnetoreologické elastomery isotropní a anisotropní

Tyto kompozity patří do skupiny takzvaných chytrých kompozitů, jelikož mají mnoho velmi dobře využitelných vlastností. Chytré materiály mají jednu hlavní specifikaci a to, že pod působením vnějšího stimulantu, jako je například pH, napětí, vlhkost, elektrické či magnetické pole mohou vratně měnit jednu, nebo více svých materiálových vlastností v rychlosti řádu milisekund [14] [16].

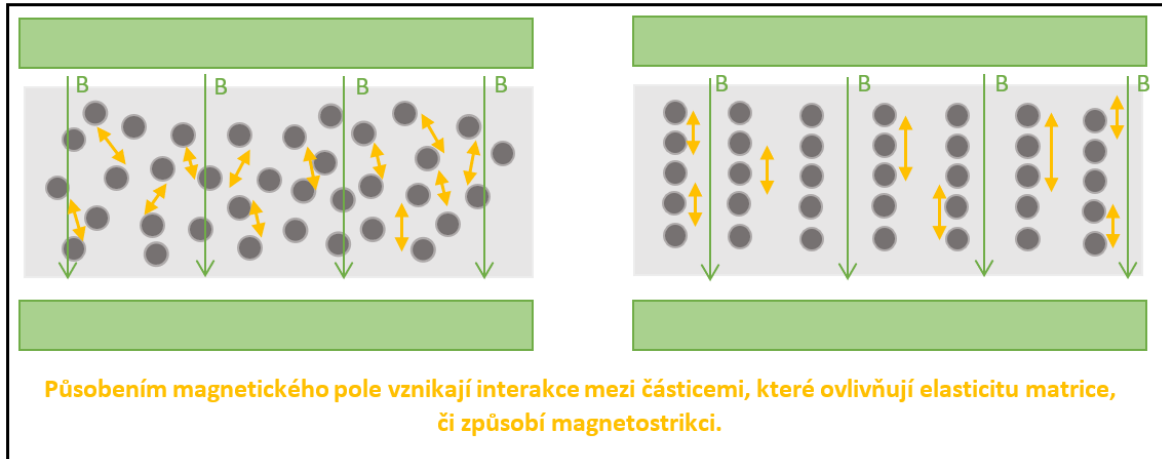
Magnetoreologické elastomery jsou principiálně podobné magnetoreologickým kapalinám (MR kapaliny), což jsou dvojfázové systémy, ve kterých jsou magnetické částice rozptýleny v disperzním prostředí, kterým jsou většinou silikonové oleje, polyethery, polyestery apod. Magnetoreologické kapaliny jsou taktéž inteligentním materiálem, jelikož díky feromagnetickým vlastnostem částic dispergovaných v objemu nosné kapaliny mohou vratně měnit v přítomnosti magnetického pole své skupenství z kapalného na pevné, a vše opět v rádech milisekund [17].



Obr.č. 13 Magnetoreologické kapaliny

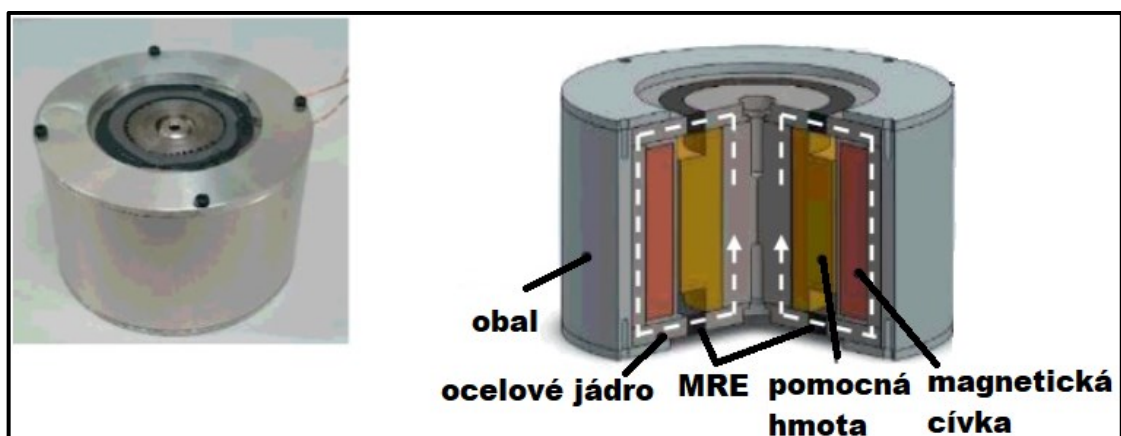
Hlavním rysem MRE je naopak kontrolovatelná elasticita pomocí externího magnetického pole. Právě tato vlastnost poskytuje neřízené množství aplikací, jako například vibrační tlumiče, mechanické tlumivé ústrojí, v poslední době se vyskytují použití i v medicíně, například ve formě umělých svalů, magnetoresistivních snímačů, dielektrických elastomerních senzorů, nebo také flexibilních mikrokanálek pro transport biologických tekutin. Další vlastností je též magnetostrikce (těleso vyrobené z feromagnetického materiálu v magnetickém poli změni svoje rozměry) nebo elektromagnetické stínění, čehož široce využívá jak civilní, tak vojenská společnost. Pro všechny tyto vlastnosti je kritická dispergace částic v matici, jejich dielektrické a magnetické vlastnosti, též jejich chemická odolnost, a nakonec i vlastnosti samotné matrice. Matrice je vybírána podle své tuhosti v neaktivním stavu, hustoty a

dalších užitečných vlastností. V tomto směru mají velkou výhodu silikonové elastomery, jelikož jejich tuhost je možno v neaktivním stavu poměrem mezi přidávaným silikonovým elastomerem a síťovadlem, či přidáním silikonového oleje [14] [15] [18].



Obr.č. 14 Princip využití magnetoelastických elastomerů

Ač jsou MRE poměrně mladým typem materiálů, mají již mnohé využití. Bohužel i přes všechny jejich výhody mají stále několik nedostatků, například plnivo ve formě CI může podléhat korozi z důvodu difuzního průniku korozivních činidel přes matrici, a také se může v MRE objevovat nedostatečná kompatibilita částic a matrice. Jako možné řešení uvedených nedostatků se jeví modifikace povrchu magnetických částic, která značně vylepší chemickou odolnost částic a jejich vyšší kompatibilitu v matrici. Cílem je tedy vytvořit multi-strukturní jádrovou skořepinu, kde magnetická částice tvoří jádro, které je obaleno elektricky vodivým pláštěm, který je kompatibilní k matrici, a zaručí tím lepší dispergaci plniva [14] [15].



Obr.č. 15 Pasivní dynamický absorbér vibrací [19]



Obr.č. 16 Magnetoreologické elastomery jako snímače tlaku zabudované v ponožkách [20]

Na *Obr. č. 16* Můžeme vidět využití MRE v textiliích. Přímo na obrázku je ponožka, která umožňuje třírozměrné měření tlaku a je určena pro diabetiky, aby se vyvarovali nadměrnému tlakovému zatížení chodidel [20].

7 RAOABSORBÉRY A ELEKTROMAGNETICKÉ VLNĚNÍ

Žijeme ve století, které je známo jako doba elektronických zařízení a elektronické techniky. Z tohoto důvodu dochází často k úniku elektromagnetických signálů, které mají negativní vliv na funkci citlivých elektrických součástí, nebo mohou být škodlivé pro živé organismy. Každý jistě shledá jako důležité se umět bránit před těmito nežádoucími vlivy, v čemž nám pomáhají radioabsorbéry (RA). Radioabsorbéry jsou materiály, které zachycují elektromagnetické vlnění [23].

Teoretické předpoklady o RA byly známy už od roku 1930. Pokrok v těchto technologiích byl učiněn před Druhou světovou válkou. Největší rozkvět této technologie byl v letech 1970–1980 pro stealth technologie, což jsou technologie, které umožňují být například pro letadla a stíhačky neviditelné pro radary [24] [25].

7.1 Elektromagnetické vlnění

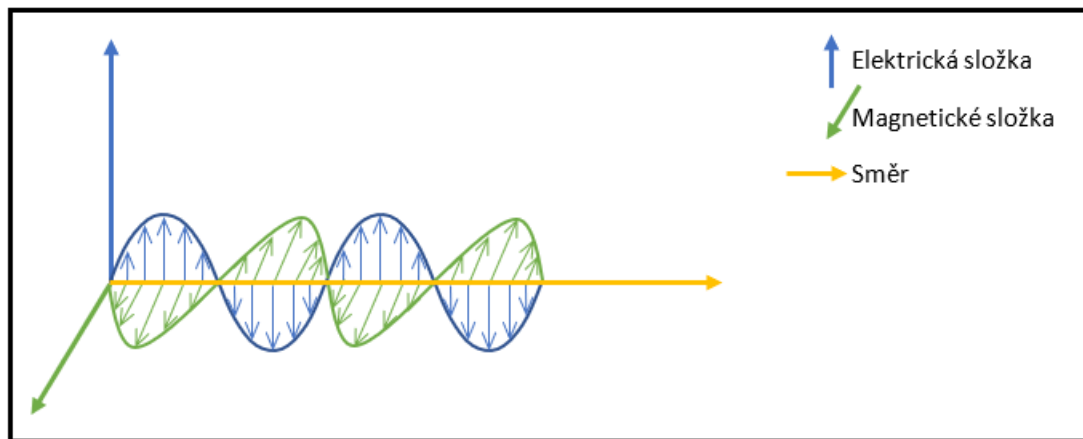
Jedním z nejznámějších typů elektromagnetického (EM) záření je světlo. Již James Clerk Maxwell v 19. století dokázal, že světlo je vlastně složeno z elektromagnetických vln. Tyto vlny poté objevil německý fyzik Heinrich Hertzem [26] [27] [28].

S EM zářením se lidé setkávají v běžném životě všude. Prvním příkladem je televize, do které EM vlny přinášejí televizní programy, šíří se od vysílače až po anténu televizoru, s vlnovou délkou v rozsahu 1 – 5 m. Na principu EM záření pracují také různé policejní radary, mikrovlnné trouby, rádia i rentgen v nemocnici. Jedním z nejcitlivějších „detektorů“ EM záření jsou právě naše oči, které zaznamenávají světlo, což je EM záření o vlnových délkách 380 – 780 nm [26] [27] [28].

Elektromagnetické záření vzniká dvojným způsobem. První způsob, jak vzniká EM záření, je kmitavý pohyb nabitých elektrických částic; jinak řečeno každá částice s nábojem, jež je v pohybu s nenulovým zrychlením, vysílá EM vlny. Například nechá-li se vodičem procházet střídavý proud o vysokém kmitočtu, bude vodič do prostoru vysílat elektromagnetické vlny a stane se anténou. Elektromagnetické vlnění je kombinací příčného postupného vlnění magnetického a elektrického pole. Elektromagnetické vlnění se šíří prostorem (i ve vakuu) rychlostí 300 000 km/s. Druhým způsobem vyzařování je změna ve vnitřní stavbě atomů a molekul. Pokud nastane určitá změna uvnitř atomu (molekuly), tak se změní i pohybový stav elektronů, které zapříčiní, že atom vysílá EM záření. Příkladem uvedeného může být záření gama, γ , které má nejkratší vlnovou délku, a vzniká z důvodu změn ve struktuře jader atomů.

Druhý způsob se liší tím, že pro pohyb elektronů v atomech a molekulách neplatí zákony klasické fyziky [26] [27] [28].

Elektromagnetická vlna (Obr. č. 20) se skládá ze dvou na sebe kolmých složek, a to elektrickou a magnetickou složkou. Každý druh elektromagnetického vlnění je charakterizován frekvencí, f , a vlnovou délkou, λ [26] [27] [28].



Obr.č. 17 Elektromagnetická vlna

Elektromagnetické záření, které má vlnové délky v rozsahu $10^{-5} - 10^7$ m, je vysíláno makroskopickými elektrickými zařízeními (antény, oscilační obvody apod.) a lze je zjišťovat pomocí zařízení elektrických. Elektromagnetické záření, které lze získat tímto způsobem má vlnové délky v rozsahu $10^{-7} - 10^{-4}$ m, což je v podstatě přechod k infračervenému tepelnému záření a k světlu. Při postoupení k nižším vlnovým délkám dochází k přiblížení se k oblasti ultrafialového a rentgenového záření (10^{-12} m až 10^{-7} m). Rentgenové záření nejkratších vlnových délek přechází do oblasti, kde se mění na záření γ , jež je vyzařováno pomocí jader některých radioaktivních prvků ($10^{-14} - 10^{-10}$ m) [26] [27] [28].

7.2 Princip radioabsorbérů

Radioabsorbéry působí v různých frekvenčních pásmech různými způsoby, kdy mohou například EM vlnění pohlcovat nebo odrážet, a v praxi je vyvinuto mnoho způsobů provedení RA. Problémem je, že frekvenční zóna jejich působení je omezená. Její rozšíření by znamenalo kladení vrstev na sebe, čímž by se i zvyšovala hmotnost a tloušťka [25].

Primárním mechanismem EM stínění je odraz. Aby byl materiál schopen odrazit EM vlnu, je třeba, aby obsahoval mobilní nosiče nábojů (elektrony, či díry), které interagují s EM vlnou. Takto má radioabsorbér tendenci být vodivý, ač vysoká vodivost není kritériem

pro EM štít. Ačkoliv elektrická vodivost není kritériem pro stínění, tak jsou kovy nejběžnějším materiálem využívaným pro stínění. Odraz EM vln od kovů funguje hlavně díky jejich volným elektronům. Takto mohou být použity například kovy samostatné, jako plechy, či častěji kovové povlaky. Nevýhodou povlaků je, že trpí špatnou odolností proti opotřebení [29].

Sekundární mechanismus je absorpce EM vlnění. Materiály jsou schopny absorbovat EM vlnění díky elektrických/magnetických dipólů, které interagují s EM složkou ve vlnění. Elektrické dipóly mohou být poskytnuty materiály s vysokou dielektrickou konstantou (schopnost materiálu vytvořit různé množství dipólů pod vlivem elektrického pole), nebo lze využít materiálů s elektrickými dvojpóly, které poskytují například Fe_3O_4 a materiály, které mají vysokou hodnotu permeability [29].

V neposlední řadě se též využívá více odrazů, které probíhají na více površích či na rozhraní radioabsorbéru. Radioabsorbér musí mít velkou plochu povrchu, nebo více ploch v rozhraní. Takovým radioabsorbérem může být například pěnový materiál, nebo kompozitní materiál o velké ploše povrchu. Ztráty, ať už v důsledku odrazu, či absorpce nebo více odrazů, jsou obvykle vyjádřeny v dB [29].

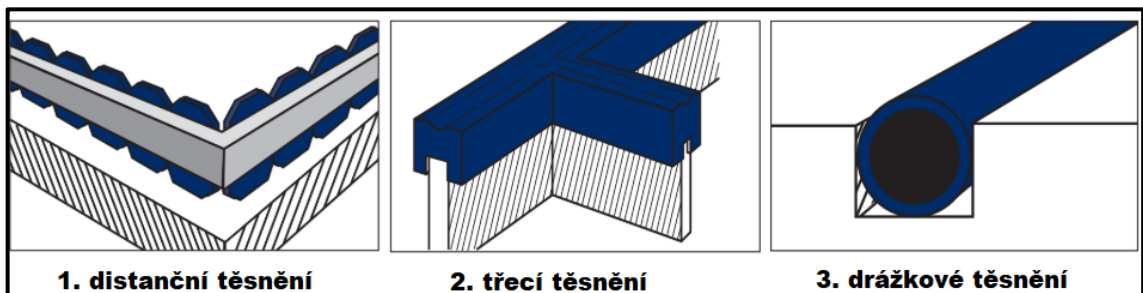
Při výrobě radiabsorbérů jako kompozitů, které mají vodivé plnivo, je účinnější plnivo s menší jednotkovou velikostí. Obvykle se používají plniva s velikostí v μm či méně. Kompozity s polymerní maticí a vodivým plnivem jsou pro stínění velmi atraktivní díky jejich zpracovatelnosti a výsledné celistvosti. U použití svářených kovů se ve stínící vrstvě vyskytují spáry, které snižují účinnost stínění. Polymerní matrice je obvykle elektrickým izolantem, a nepřispívá ke stínění, pouze ovlivňuje soudržnost vodivého plniva, jež zajišťuje stínící účinnost. Problémem u kompozitů s termoplastickými maticemi je, že pevnost a tažnost se s rostoucím obsahem plniva snižuje, nebo je špatná vazba mezi plnivem a maticí. Kovy jako plnivo jsou pro stínění atraktivnější než uhlíky, a to z důvodu jejich vyšší vodivosti. Uhlíky však kovům konkurují svou oxidační odolností a tepelnou stabilitou [29].

Měření stínících vlastností se provádí díky přenosu energie přes materiál pomocí různých zařízení. Jde o to, že v systému je potřeba propojit zdroj a zátěž. Energie je tedy přenášena prostřednictvím určitého prostředí či fyzikálního mechanismu, kdy se takové zařízení nazývá přenosová linka. Při nízkých frekvencích se energie přenáší pomocí drátu, v rozsahu mikrovlnných frekvencí už je potřeba fyzikální struktura. V oblastech mikrovlnných frekvencí, ve kterých se zkoumá účinnost RA, tuto energii představuje elektromagnetická vlna, která

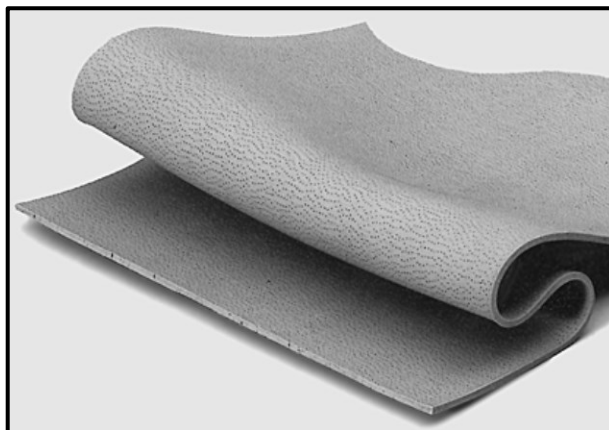
je složena jak z elektrické, tak magnetické složky [30] [31]. Jako přenosová linka mohou sloužit dva vodiče, koaxiální linka, vlnovod apod.

7.2.1 Využití radioabsorbérů

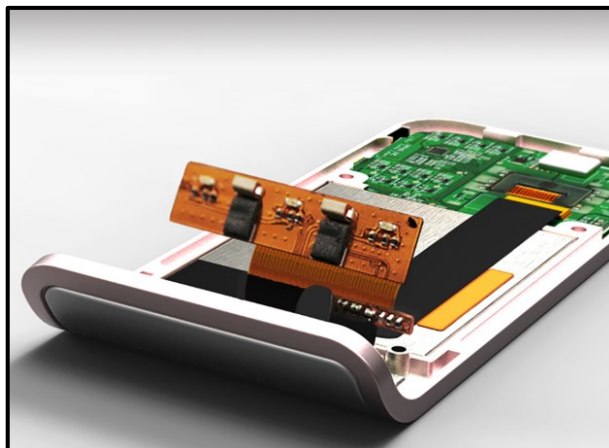
Radioabsorbéry v dnešní době nachází opravdu široké využití, kdy slouží k výrobě komponentů pro elektronický, komunikační, lékařský, obranný nebo letecký průmysl. Takové komponenty mohou být například elastomerní stínící těsnění, které se vyrábí v nespočtu variant, provedení, tvarů a způsobů využití.



Obr.č. 18 Příklady variant stínících elektromagnetických těsnění [32]



Obr.č. 19 Těsnění multishield vyrobeno z matrice drátů
zapuštěných do silikonové pryže [33]



Obr.č. 20 Těsnění a uzemňovací podložky pro mobilní elektroniku [34]



Obr.č. 21 Ochranný štít na telefon [35]

Z radioabsorbérů se mohou vyrábět též komponenty (Obr. č. 23) které slouží k ochraně lidského zdraví například při spánku. Zabraňují šíření EM emisí z telefonu, přičemž telefon je ve funkčním režimu, tento stav lze srovnat s režimem „letadlo“ [35]. Takovéto komponenty mohou být využity i jako podložky pro laptopy apod.

Aplikace radioabsorbérů se nevyhýbají ani vojenskému využití, kde se klade důraz na ochranu před elektromagnetickým rušením, vlhkostí, prachem a na ochranu životního prostředí. Elektromagnetické stínící prvky jsou použity ve všech oblastech dotykových obrazovek, rádií, kontrolních panelů až po zaměřovací systémy [36] [37]. Elektromagnetické stínící komponenty jsou aplikovány do helikoptér, aby nedošlo k selhání motoru či digitálních přístrojů, dále v těle bitevních tanků a ozbrojených vozidel představují fyzickou bariéru mezi citlivými vnitřními komponenty a zároveň ochranu před vnějším rušením, následovně

v jednotlivých zařízeních vojáků brání k přerušení komunikace mezi vojskem, v neposlední řadě jsou instalovány i do vojenských dronů, které jsou chráněny před znečištěním či přijetím nežádoucího signálu [38].

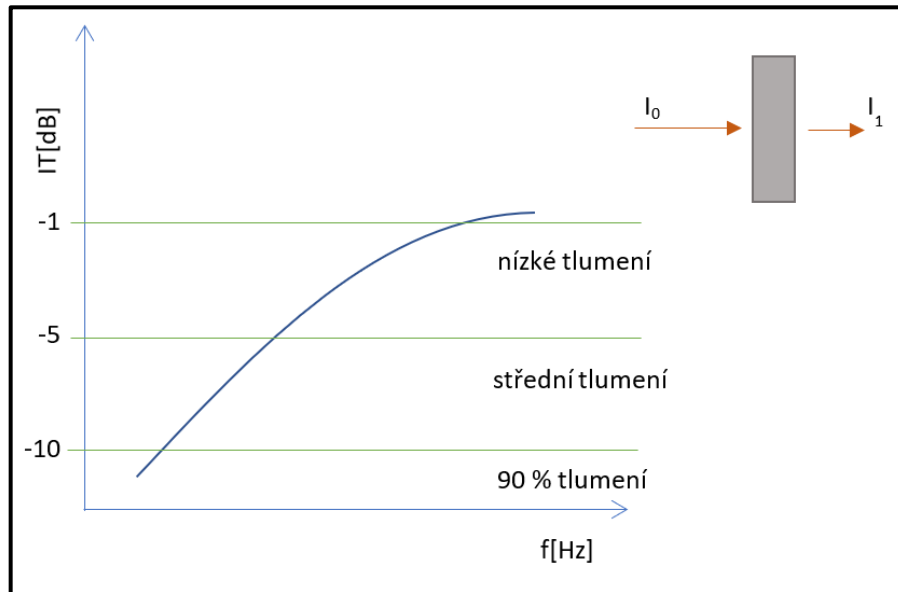


Obr.č. 22 Aplikace radioabsorbérů ve vojenství [38]

8 MĚŘENÍ STÍNÍCÍCH VLASTNOSTÍ RADIOABSORBÉRŮ

8.1 Vlnovody

Jedním ze způsobů je grafická metoda, kdy se měří na přístroji pomocí tzv. vlnovodů, která přímo vykreslí křivku intenzity tlumení v určitém frekvenčním rozsahu. Intenzita tlumení je vypočítána ze základního vztahu pro výpočet decibelu.



Obr.č. 23 Intenzita tlumení radioabsorbéru

, kde IT je intenzita tlumení v decibelech [dB], f je frekvence [Hz], I_0 je signál, který je vyslán k vzorku z vlnovodu, I_1 je signál, který prošel vzorkem.

$$IT = 10 \cdot \log \frac{I_1}{I_0} \quad (11)$$

Pokud projde vzorkem 10 % signálu (tedy 90 % vlny zadrží vzorek) pak:

$$IT = 10 \cdot \log \frac{0,1}{1} \quad IT = 10 \cdot \log_{10} 0,1 \quad IT = -10 \text{ dB} \quad (12)$$

$$IT = 10 \cdot \log_{10} 0,1 \quad IT = -10 \text{ dB} \quad \text{Pokud} \quad (13)$$

$$IT = -10 \text{ dB} \quad (14)$$

Pokud projde 90 % signálu (tedy 10 % vlny zadrží vzorek) pak:

$$IT = 10 \cdot \log \frac{0,9}{1} \quad IT = 10 \cdot \log_{10} 0,9 \quad IT \quad (15)$$

$$= -0,46 \text{ dB}$$

$$IT = 10 \cdot \log_{10} 0,9 \quad IT = -0,46 \text{ dB} \quad (16)$$

$$IT = -0,46 \text{ dB} \quad (17)$$

8.2 Výpočtová metoda

Další metodou je analytická metoda, která určí reflektanční koeficient, R . Tento koeficient vychází z frekvenční závislosti komplexní permitivity a permeability naměřené na vzorku. Výpočet vychází z teorie dvojitého odrazu od kovové plochy [30].

Hlavním cílem je výpočet impedance, která je složena z imaginární a reálné části, jelikož popisuje jak zdánlivý odpor materiálu, tak fázový posuv elektrické a magnetické složky proti sobě, v tomto případě. Z impedance se nakonec vypočítá konečná reflektance materiálu [30] [31].

$$R = 20 \log \left| \frac{Z - Z_0}{Z + Z_0} \right| \quad (18)$$

$$R = 20 \log \left| \frac{Z - Z_0}{Z + Z_0} \right|,$$

$$Z = i \sqrt{\frac{\mu^*}{\varepsilon^*}} \tan \left(\frac{2\pi f}{c} \sqrt{\mu^* \cdot \varepsilon^*} \cdot d \right) \quad (19)$$

, kde c je rychlost světla, f je frekvence elektromagnetické vlny, μ^* je komplexní permeabilita, a ε^* je komplexní permitivita materiálu.

9 SHRNUTÍ TEORETICKÉ ČÁSTI

V teoretické části jsou shrnuty postupy klasických polymerací a jejich dělení. Stěžejním tématem jsou zde řízené polymerace, které se dělí na tradiční atomovou radikálovou reakci (tradiční ATRP) a reverzibilní atomovou radikálovou reakci (reverzibilní ATRP). Rozdíl mezi nimi je takový, že tradiční ATRP startuje s iniciátorem jako transmissním kovem v nižším oxidačním stavu a reverzibilní se spouští s iniciátorem jako kovem ve vyšším oxidačním stupni, jelikož je odolnější vůči oxidaci, který je převeden na aktivátor pomocí reakce se standardním volným radikálem. Oba procesy a jejich výhody jsou popsány a vysvětleny.

Dalším tématem jsou kompozity, které nelze přeskocit. Magnetoreologické elastomery jsou totiž polymerní magnetické kompozity složené ze dvou fází, a to spojité fáze tvořené silikonovou elastomerní maticí a nespojitě fáze tvořené magnetickými částicemi. Jelikož plnivem je feromagnetický materiál, jsou do teoretické části začleněny také magnetické charakteristiky látek.

Magnetoreologické elastomery mají nespočet výhod, mezi které patří kontrolovatelná elasticita, či schopnost stínit elektromagnetické vlnění. Stíněním elektromagnetického vlnění vznikají radioabsorbéry, což znamená, že MRE se řadí mezi další druh radioabsorbérů. Jejich radiabsorbční schopnost lze zvýšit multi-jádrovou skořepinou umístěnou v elastomerní matici. Tuto skořepinu tvoří magnetické částice pokryté nejlépe vodivým polymerem. Takovéto modifikace se docílí právě ATRP reakcí, kdy polymerizace probíhá přímo na přichystaných magnetických částicích, ty se poté začlení do matrice a vzniká modifikovaný MRE.

V neposlední řadě je v teoretické části práce probráno elektromagnetické vlnění, taktéž je pozornost věnována na radioabsorbéry samotné, a jejich princip. Radioabsorbéry jsou využívány v mnoha odvětvích, jako jsou odvětví lékařské, elektroniky, komunikace, letectví i vojenství. Z důvodu jejich široké aplikace jsou vyvíjeny stále nové a lepší materiály, které mají dokonalejší stínící či jiné vlastnosti.

Závěr teoretické části je zaměřen na dvě metody měření stínících vlastností, kterými jsou vlnovody a výpočtový metoda. Obě metody jsou v praktické části dále využity.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

10 CÍLE PRAKTICKÉ ČÁSTI

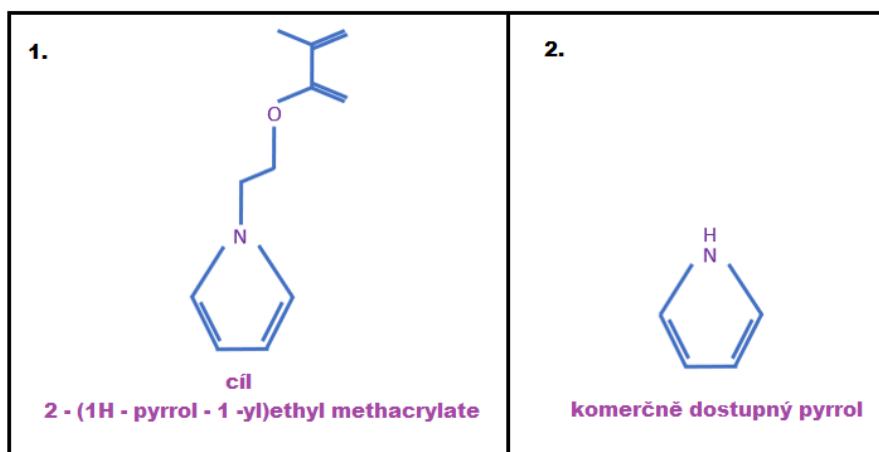
Praktická část diplomové práce se zabývá několika problematikami a úkoly. Hlavním úkolem je příprava radioabsorbérů samotných. Radioabsorbéry budou připraveny ze silikonové matrice a magnetických částic, karbonylového železa o velikosti CN. Bude prozkoumán vliv koncentrace a orientace částic v matrici na stínění. Budou též připraveny, posouzeny a srovnány radioabsorbéry s modifikovanými částicemi. Schopnost stínění bude prozkoumána metodami, jako jsou vlnovody a výpočtová metoda.

Dalším cílem je příprava vodivého monomeru polypyrrolu (poly(2-(1H-pyrrole-1yl)ethyl methacrylate)), jeho ATRP polymerizace na částicích, začlenění částic do matrice a následné měření stínících vlastností. Polymerizovaný polypyrrol na částicích má z teoretických znalostí za následek zvýšení efektivity stínění radioabsorbérů. Jako alternativa pro ATRP bude použit komerční monomer 2 – (Trimethylsilyloxy)ethyl methacrylát (HEMATMS), z důvodu nedostačujícího množství monomeru polypyrrolu, dále obsáhlosti a náročnosti přípravy monomeru polypyrrolu. Vliv přítomnosti vodivého polymeru na stínící účinnost MRE bude nicméně zhodnocen na tzv. ternárním kompozitu, který bude tvořen opět silikonovou matricí, ve kterém budou dispergovány dva různé receptory mikrovlnného záření, a to částice karbonylového železa a částice vodivého komerčního polymeru polypyrrolu.

Bude srovnána magnetizační křivka částic modifikovaných i nemodifikovaných (CI-HEMATMS). Modifikované částice budou začleněny do matrice, na které poté bude změněno stínění výpočtovou metodou a srovnáno s ostatními vzorky.

11 PŘÍPRAVA POLYPYRROLU

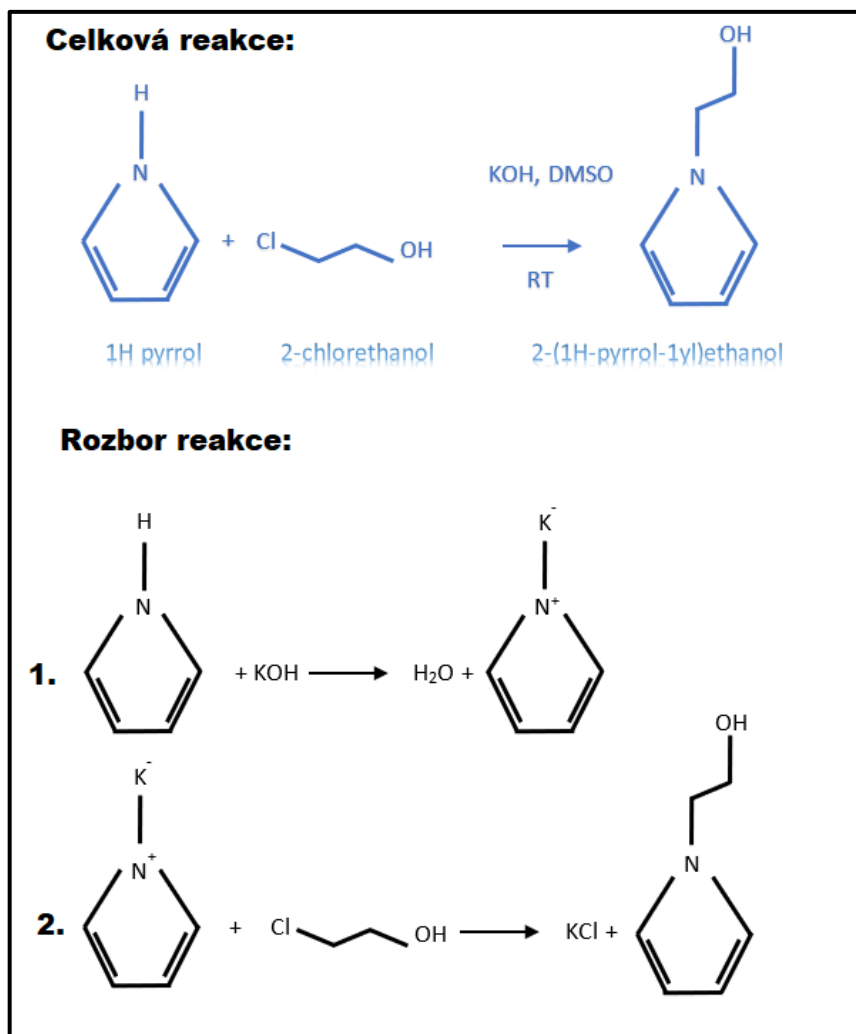
Celá tato část práce se zabývá vytvořením poly(2-(1H-pyrrole-1yl)ethyl methacrylate) (PEMA). Jako první je cílem vytvořit monomer tohoto polymeru, a to 2-(1H-pyrrol-1-yl)ethyl methacrylate (PEMA), který se bude finálně polymerizovat. Komerčně dostupný pyrrol nemá požadovanou chemickou strukturu.



Obr.č. 24 Rozdíl mezi syntetizovaným PEMA a komerčně dostupným pyrrolem

Takovýto monomer PEMA je připraven ve dvou krocích. Prvním krokem je syntéza 2-(1H-pyrrol-1-yl)ethanolu (hydroxyethyl pyrrole = HEP), a druhým krokem je syntéza 2-(1H-pyrrol-1-yl)ethyl methacrylate (PEMA) z vytvořeného produktu, zkontrolovaného NMR spektrem. Nakonec je již možná polymerace a využití finálního produktu. Na trhu by bylo možné koupit již hotový HEP, z něhož by bylo možné následně syntetizovat PEMA, nicméně hydroxyethyl pyrrole je jednou z nejdražších látek na trhu, kdy 10 mg této látky stojí cca 1 500 Kč.

V syntéze dochází k reakci, kdy hydroxid draselný odtrhne vodík z pyrrolu, vznikne voda a pyrrol na němž je navázán kationt draslíku, záporně nabitý dusík na pyrrolu reaguje s uhlíkem 2-chlorethanolu z čehož vzniká produkt HEP a chlorid draselný.



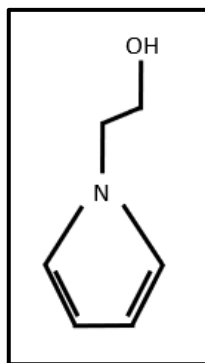
Obr.č. 25 Schéma reakce prvního kroku

CHEMIKÁLIE

2 – chlorethanol (EtOCl, 97%), pyrrol (Py, 98%), methacryoyl chlorid (98%), hydroxid draselný (KOH, p.a.), dichlormethan (p.a.), isohexan (p.a.), ethylacetát (p.a.), acetone (p.a.), ethanol (p.a.), toluen (p.a.), dimethyl sulfoxid (DMSO), NaCl, sodný sulfát, hydrid vápenatý (CaH_2) všechny chemikálie byly pořízeny v Penta Labs (ČR).

11.1 První krok syntézy 2 – (1H – pyrrol – 1 – yl)ethyl methacrylátu

Prvním krokem je syntéza 2 – (1H – pyrrol – 1 – yl) ethanolu (hydroxyethyl pyrrol = HEP).



Obr.č. 26 HEP

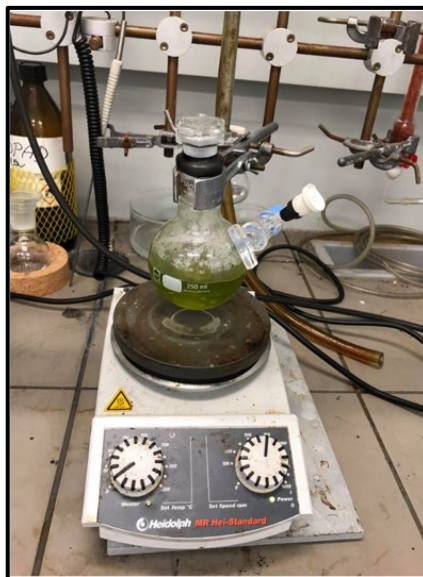
Před samotným spuštěním celé syntézy je třeba predestilovat a vysušit DMSO a predestilovat pyrrol.

Do tříhrdlé baňky s uzavíratelným kohoutem je naváženo přesné množství KOH. Baňka se dále evakuuje po dobu 30 min, kdy poté je do této vpuštěna atmosféra argonu. Tříhrdlá baňka je umístěna nad magnetickým míchadlem tak, aby byl objem baňky kontinuálně promícháván.



Obr.č. 27 Nachystaná tříhrdlá baňka s KOH a míchadlem

Čerstvě vysušené a predestilované DMSO se přidává pod argonovou atmosférou. Čerstvě predestilovaný pyrrol je probubláván argonem po dobu 15 min a přidán do směsi opět pod argonovou atmosférou. Nakonec 2 - chlorethanol, který je po dobu 30 min probublán argonem, se přidává po kapkách o rychlosti dávkování 4 ml/h. Takto připravená směs je ponechána nad magnetickým míchadlem po dobu 12 hod, při pokojové teplotě.



Obr.č. 28 *Probíhající reakce*

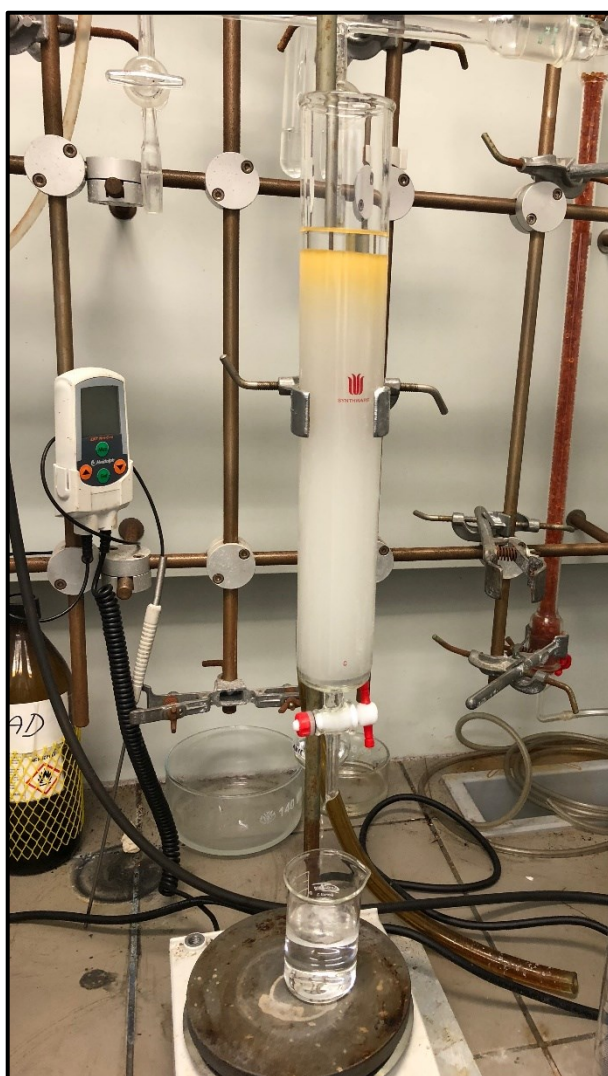
Následuje pročištění vzniklé směsi. Směs je prolévána v děličce vodou 2x, poté dichlormethanem 3x a solankou 3x.



Obr.č. 29 *Přečišťování směsi v děličce*

Nakonec se směs vysuší sodným sulfátem a umístí se na vakuový rotátor. Po odpaření dichlormethanu je třeba ověřit, který produkt ve směsi je HEP. Z tohoto důvodu se vzniklá směs musí převést přes kolonu a ze získaných produktů kolony je nutné provést chromatografii na

tenké vrstvě (TLC). Eluent v podobě isohexanu a elthylacetátu (obvykle 3:1, záleží na reakci a produktu) je zamíchán se silika gelem, tak aby byl ze silika gelu odstraněn veškerý vzduch, a je přelit do kolony. Silika je v koloně co možná nejrovnoměrněji rozmístěna. Po usazení siliky je odpuštěn eluent do výšky cca 0,5 cm nad silikou. Stěny kolony jsou dodatečně opláchnuty eluentem tak, aby byla stěny čisté. Nyní je do produktu přidáno 2 ml isohexanu, jelikož nebyl odpařen všechny dichlormethan. Směs je nanášena pipetou po stěnách kolony z výšky 2 – 5 cm po obvodu. Jakmile je všechna směs v koloně, následuje odpouštění vzorků po 50 ml do kádinek, které jsou testovány s využitím TLC, a zároveň je shora přidáván eluent.

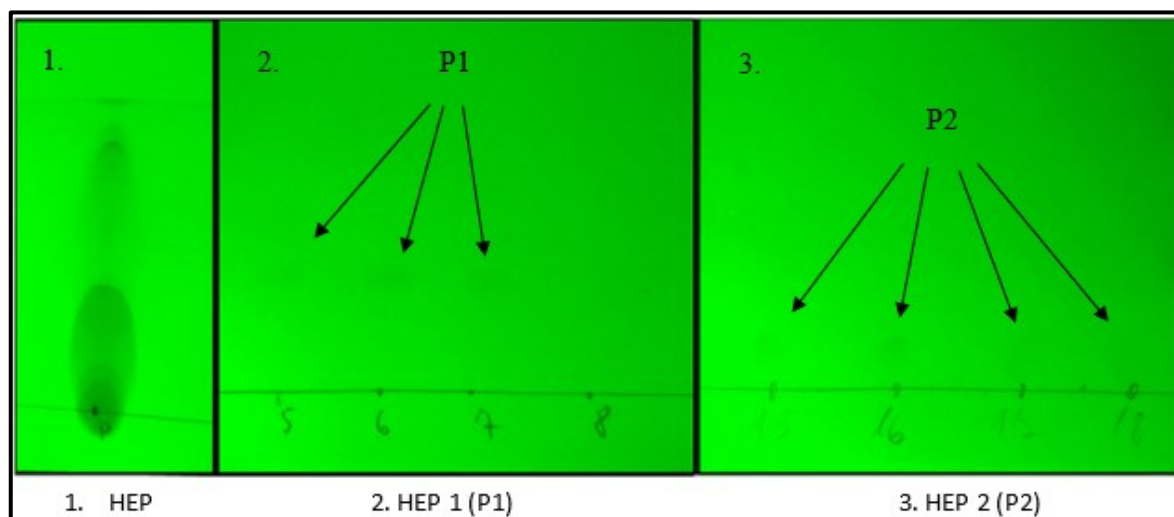


Obr.č. 30 Kolona s produktem HEP

11.1.1 Chromatografie na tenké vrstvě

Chromatografie na tenké vrstvě (Thin Layer Chromatography = TLC) je metoda, díky níž jsou odděleny dvě různé látky ve směsi, a to díky jejich přilnavosti k stacionární nebo mobilní fázi. U této metody se pracuje se skleněnými, hliníkovými či plastovými destičkami, které jsou pokryty silikagelem nebo oxidem hlinitým či jinou látkou, která tvoří vrstvu stacionární fáze. Mobilní fázi tvoří směs rozpouštědel v určitém poměru. Tato mobilní fáze vzlíná po destičce směrem nahoru a unáší sebou i vzorek, který se analyzuje. Rychlost, kterou je vzorek unášen vzhůru, závisí na rozpustnosti vzorku v mobilní fázi a interakci se stacionární fází. Vzorek se nanáší kapilárou na „startovní pozici“ ustrížené destičky tvaru, který vyhovuje měření. Tato pozice je většinou označena tužkou, dále je destička namočena do namíchaného rozpouštědla tak, aby startovní pozice byla nad hladinou rozpouštědla. Jakmile rozpouštědlo dovlíná až do pozice 1 – 2 cm pod horním okrajem, je destička sledována pod UV zářením, aby bylo vidět, kam vystoupal produkt (je možno použít jiný způsob detekce, například postřík vhodným činidlem, které vytváří se stanovovanou látkou zbarvenou sloučeninu) [39] [40].

Podle TLC se ve směsi nachází dva produkty výše popsané reakce, které byly odděleny kolonou a zvlášť umístěny na rotační vakuovou odparku.



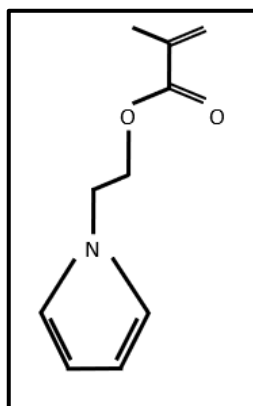
Obr.č. 31 TLC destičky pod UV světlem

Finální výsledný produkt je třeba identifikovat pomocí NMR, kdy od 07/2018 do 01/2019 byly produkty zasílány na analýzu pomocí NMR na Ústav chemie Slovenské akademie věd, od 01/2019 bylo možno provádět NMR analýzy na Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně, kdy v obou případech byl jako rozpouštědlo použit deuterovaný chloroform (CDCl_3).

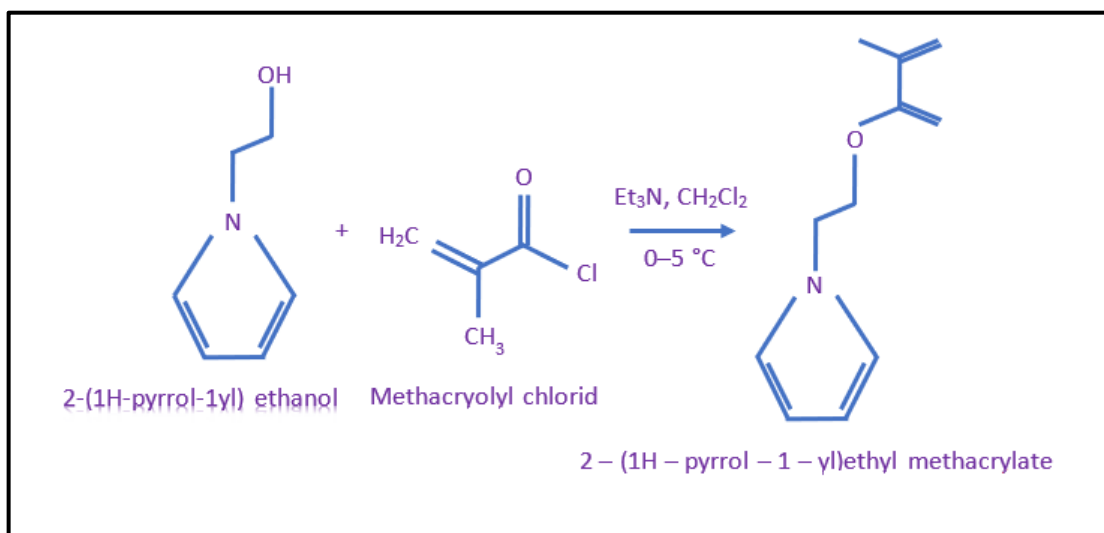
U každé syntézy vznikly dva produkty, vždy označovány jako HEP 1 (P1) nebo HEP 2 (P2). Bylo provedeno jedenáct syntéz, z čehož bylo úspěšných devět. U jedné syntézy se nepodařilo oddělit produkty a u další syntézy byl druhý produkt znehodnocen nečistotou a vytvořil se v něm škraloup, jež nešel odstranit. U zbylých produktů bylo provedeno NMR a určeno, zdali se podařilo vyrobit dostatečně čistý produkt.

11.2 Druhý krok syntézy 2 – (1H – pyrrol – 1 – yl)ethyl methacrylátu

Z produktu HEP vytvořeného v prvním kroku se provede syntéza na produkt 2 – (1H – pyrrol – 1 – yl)ethyl methacrylát (PEMA).



Obr.č. 32 PEMA



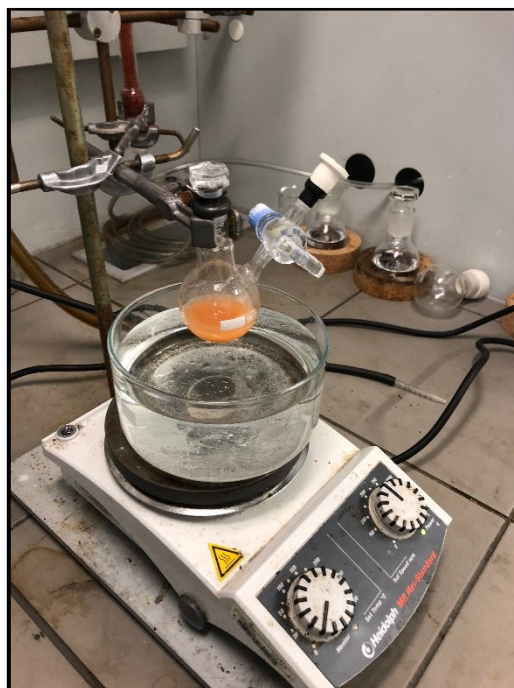
Obr.č. 33 Schéma reakce druhého kroku syntézy PEMA

Čerstvě vysušený a předestilovaný dichlormethan (suší se pomocí CaH_2) je probubláván argonem po dobu 10 – 15 min. Tříhrdlá baňka, v níž je umístěno míchadlo, je vakuována

po dobu 30 min. Do produktu je přidáno dané množství triethylaminu, kdy celý objem se nechá probublávat argonem 10 – 15 min. Dále je přidáno menší množství dichlormethanu do baňky s produktem a triethylaminem (okolo 2 ml), zbytek dichlormethanu je vstříknut do vevakuované baňky s míchadlem, poté je přidán produkt s triethylaminem a malým množstvím dichlormethanu. Celý objem baňky je ponechán v ledové lázni 0 – 5 °C po dobu 1 hod za stálého míchání. Po uplynutí 1 hod je do baňky přidáno dané množství čerstvě pře-destilovaného methacryolyl chloridu. Baňka je ponechána po dobu 2 hod v ledové lázni 0 – 5 °C za stálého míchání, poté je z ní vyndána a ponechána 14 hod za stálého míchání.



Obr.č. 34 Baňka v ledové lázni



Obr.č. 35 *Baňka po 14 hodinách*

Po uplynuté době následuje opět přečištění, a to konkrétně 3x voda, 3x solanka, 3x dichlormethan. Následuje vysušení sodným sulfátem, přečištění přes neutrální aluminu, poté se nechá dichlormethan odpařit na vakuovém rotátoru. Produkt je ověřen NMR spektroskopií, zda je dostatečně čistý.



Obr.č. 36 *Přečištění produktu přes neutrální aluminu*

Celkem bylo provedeno devět úspěšných reakcí prvních kroků a z toho pět reakcí kroků druhých. Poslední tři reakce byly dokončeny pouze do prvního kroku, práce na nich bude pokračovat v navazujícím studiu. V *Tab. č. 1* je rozepsán souhrn reakcí a jejich výtěžků. Produkt prvního kroku je vždy označován jako HEP a produkt druhého kroku je označován jako PEMA. Podrobné výsledky jsou rozepsány u NMR spektroskopie každého ze vzorků.

Tab. č. 1. Souhrn reakcí syntézy 2 – (1H – pyrrol – 1 – yl)ethyl methacrylátu

syntézy	1 krok	2 krok	hmotnost	výtěžek	nečistoty
1	HEP_01	PEMA_01	1,7500 g	64 %	36 % CH ₂ Cl ₂
2	HEP_02	PEMA_02	0,8494 g	zkrystalizoval	
3	HEP_03	zkrystalizoval			
4	HEP_04	PEMA_04	5,4390 g	zkrystalizoval	
5	HEP_05	PEMA_05	0,1861 g	73 %	27 % CH ₂ Cl ₂
6	HEP_06	PEMA_06	0,5759 g	špatné NMR	

11.2.1 NMR spektroskopie

Nukleární magnetická rezonance je analytickou metodou, která je schopna poskytnout informace na základě absorpce radiofrekvenčního záření vzorkem, který je umístěn v silném magnetickém poli. Je to nepostradatelná metoda, která slouží ke studování nízkomolekulárních látek a ke studiu struktury velkých molekul jak z oblasti biologie, tak z oblasti biochemie (například bílkoviny, DNA, RNA, polymery apod.) [41].

Nukleární magnetická rezonance spektroskopie je zaměřena na chování atomového jádra. V atomovém jádru se nejjednodušším přiblížením nachází dvě částice, kladně nabitý proton a elektricky neutrální neutron. Každá tato částice rotuje. Podle toho, kterým směrem tento rotační pohyb nastává, přidělujeme částici hodnotu spinu, tato hodnota může být buď +1/2 nebo -1/2. Jaderný spin se nazývá hodnota, která je součtem všech spinů jednotlivých částic v jádru. Takto se určí, jestli je částice vhodná pro NMR spektroskopii. Pro měření jsou nejlepší jádra se spinem 1/2 (¹H, ¹³C, ³¹P, ¹⁹F) [41].

V primárním stavu, tedy stavu, kdy na jádro nepůsobí magnetické pole, jsou spiny náhodně uspořádány a mají stejnou energii. Jakmile na jádro začne působit magnetické pole, toto rozdělí spiny na dvě části do dvou hladin. Jedna hladina bude mít nižší energii, než ji měla v primárním stavu, druhá naopak vyšší. Oproti primárnímu stavu bude v hladině s vyšší

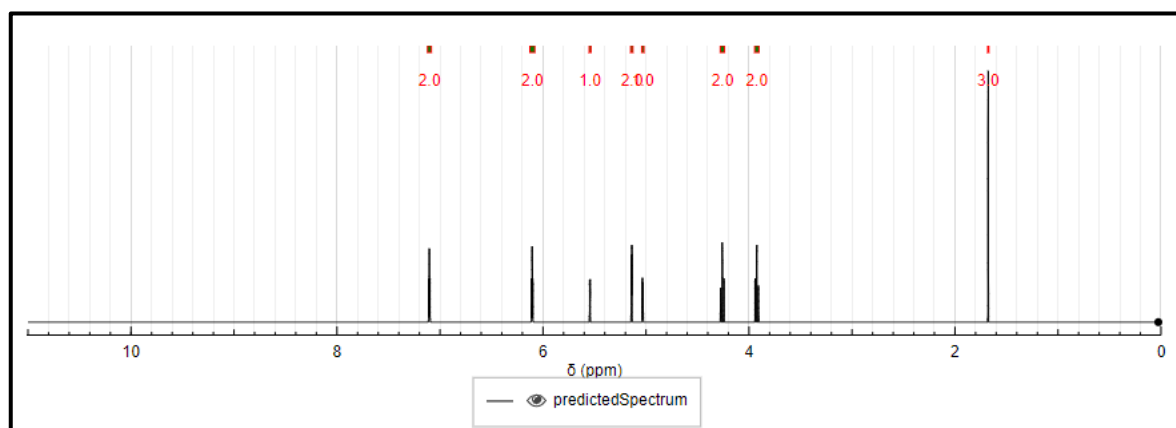
energií méně spinů než v hladině s nižší energií. Se zesilováním vnějšího magnetického pole bude rozdíl spinů mezi hladinami výraznější. Pokud se takto rozpolcený systém spinů začne ozařovat radiofrekvenčním zářením, může dojít k absorpci energie a excitaci jednotlivých spinů do vyšší hladiny. Jakmile je ozařování ukončeno, spiny se vracejí do svého původního stavu, takzvaně deexcitují, což je následně měřeno [41].

Měření probíhá tak, že se do vzorku vyše radiofrekvenční puls (popř. sekvence pulsů), tím se excitují všechny jaderné spiny a měří se následná deexcitace. Pomocí Fourierovy transformace, z časové domény do frekvenční, je získáno výsledné NMR spektrum. Takto je možné měřit vzorek mnoh násobně. Spektrum NMR je složeno ze signálů, tzv. peaků, které jsou charakterizovány chemickým posunem a intenzitou. Intenzita signálu odpovídá množství daného spinu a chemický posuv vypovídá o chemickém okolí měřeného jádra [41].

Poloha peaku je dána rezonanční frekvencí daného jádra. Pokud se v měřeném vzorku budou vyskytovat jádra jednoho izolovaného prvku (např. ^1H) bude v grafu jen jeden peak. Avšak reálný vzorek je častěji složen z molekul, tudíž jádra jsou obklopena vazebnými elektrony, které ovlivňují intenzitu vnějšího magnetického pole, což působí na jádro atomu. Rezonanční frekvence jader se mění v závislosti na chemickém okolí jader. Každý typ atomu má určitý chemický posun, kdy tyto chemické posuny jsou zaznamenány v tabulkách. Chemický posun se udává v jednotkách ppm (parts per milion). Je dán výpočetním vztahem, což znamená, že tedy NMR zobrazuje polohu atomů vodíku v sloučenině [41].

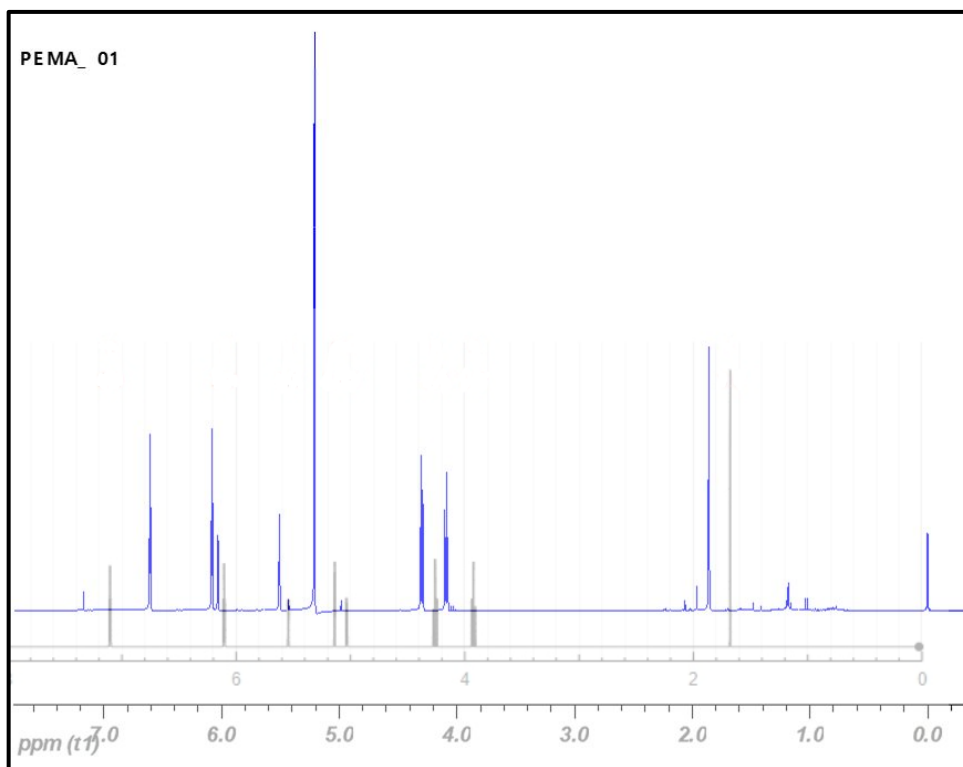
11.2.2 Výsledky NMR spektroskopie pro vzorky PEMA

Nejprve bylo vykresleno vzorové NMR čistého produktu PEMA, pomocí stránky www.nmrdb.org.



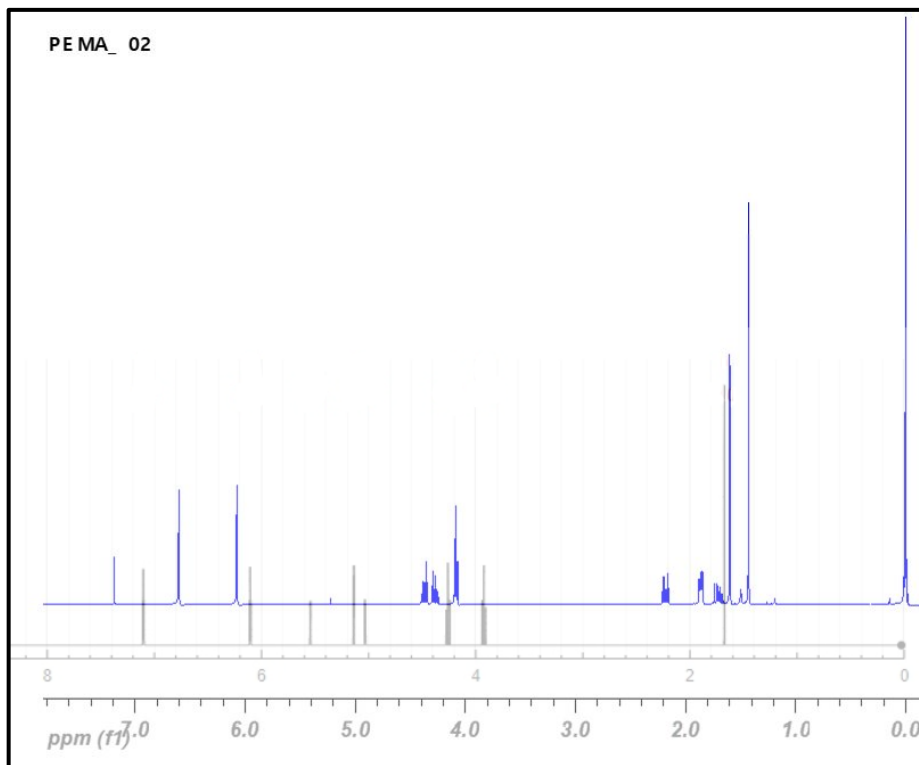
Obr.č. 37 Vzorové NMR spektrum pro výsledný produkt PEMA

Na *Obr.č. 38* jsou zobrazeny výsledky NMR prvního produktu modře, průhledná křivka je pro srovnání, jako vzorové NMR. Je patrné, že v produktu jsou nečistoty v intervalu 0 – 1,2 ppm, okolo 2 ppm, a nakonec peak při 5,2 ppm je moc vysoký. Z NMR bylo stanoveno, že PEMA_01 obsahuje 36 % dichlormethanu (CH_2Cl_2), který byl přítomen jak při reakci, tak při čistění. Použitelného produktu je 64 % z 1,75 g.



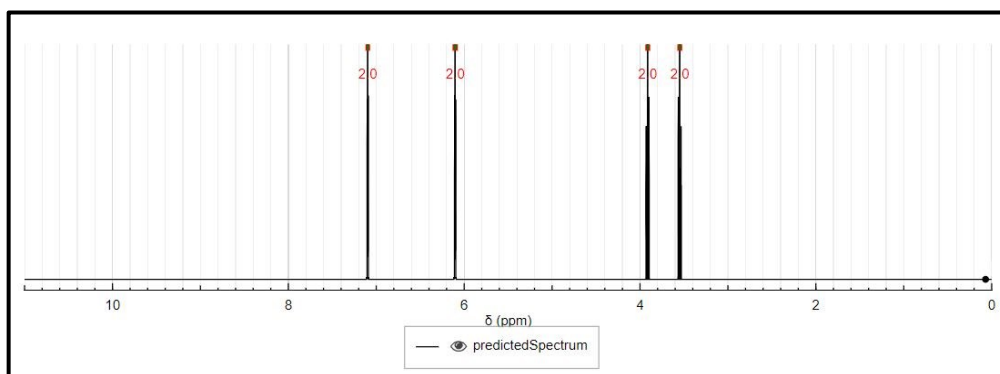
Obr.č. 38 PEMA_01

Na *Obr.č. 39* jsou zobrazeny výsledky NMR druhého produktu. Jak je patrné, v produktu jsou též nečistoty, navíc některé peaky v intervalu 4,5 – 7 ppm, nebyly vůbec vykresleny, což znamená, že syntéza byla chybná. Výsledný produkt nakonec zkrystalizoval.



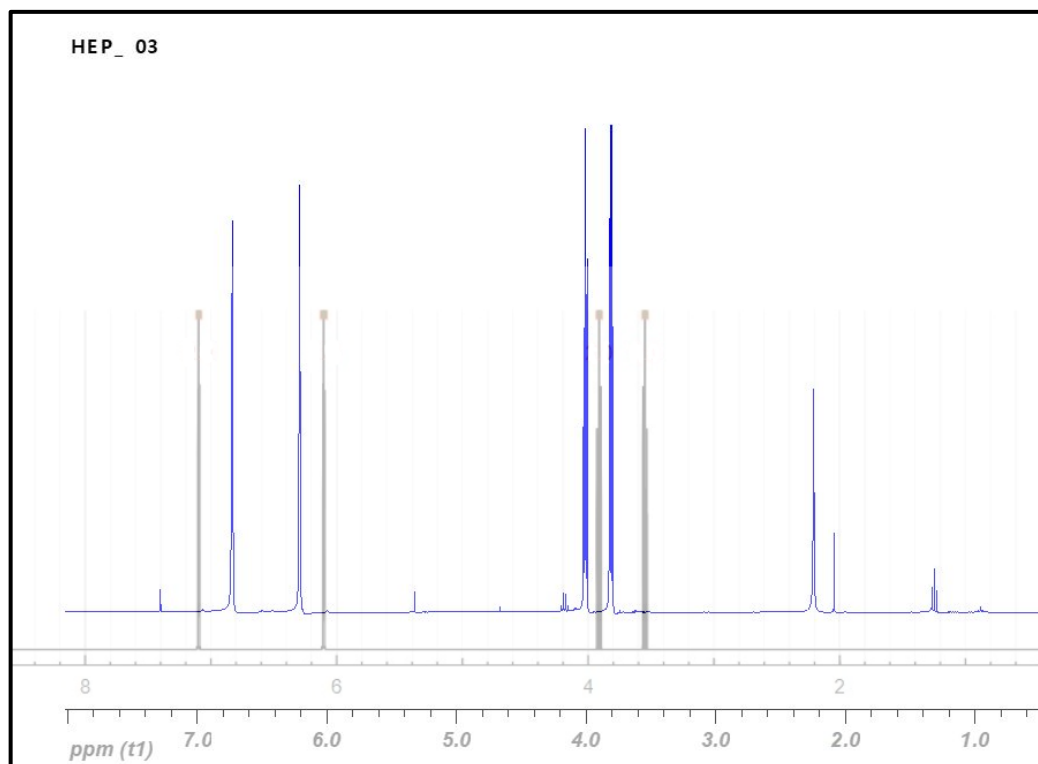
Obr.č. 39 PEMA_02

Třetí a čtvrtá syntéza, byly provedeny ve dvojnásobném množství. Ukázalo se, že syntézu nelze provádět z dvojnásobného množství. U třetí syntézy zkrystalizoval již meziprodukt HEP_03, u čtvrté syntézy zkrystalizoval výsledný PEMA_04 produkt. Důvod krystalizace není znám.



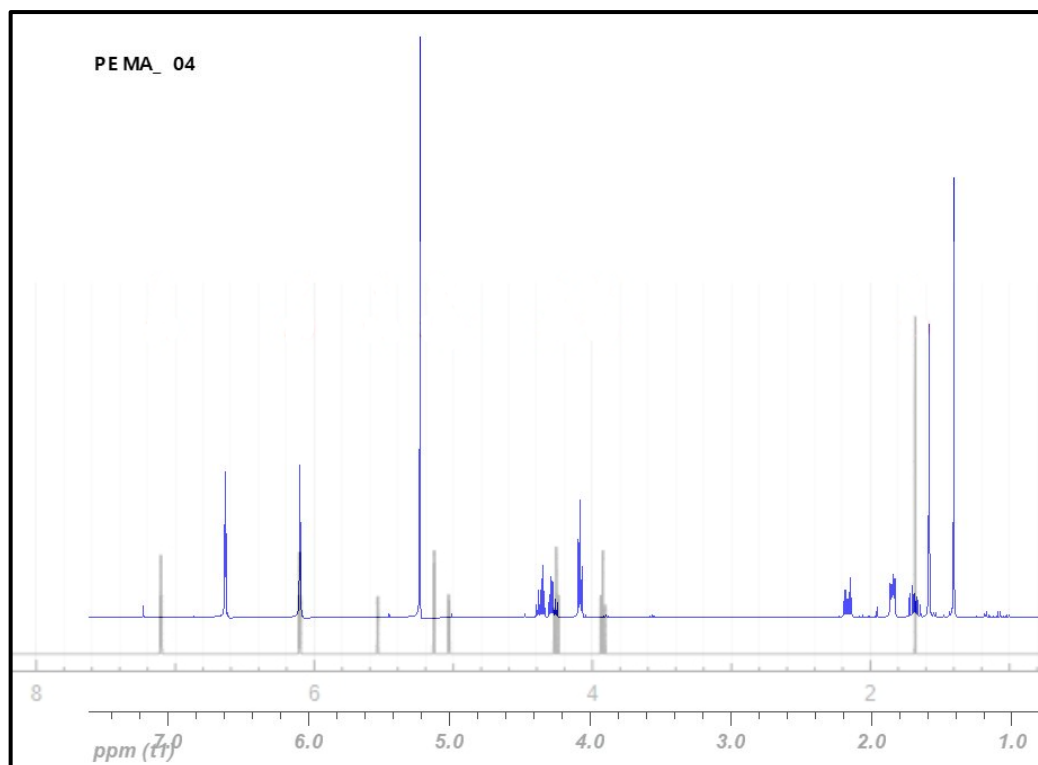
Obr.č. 40 Vzorové NMR HEP

Obr. 41 uvádí pro názornost i výsledek NMR HEP_03. Výsledná modrá křivka má několik peaků navíc při současném srovnání s průhledným vzorovým NMR. Meziprodukt zkrystalizoval.



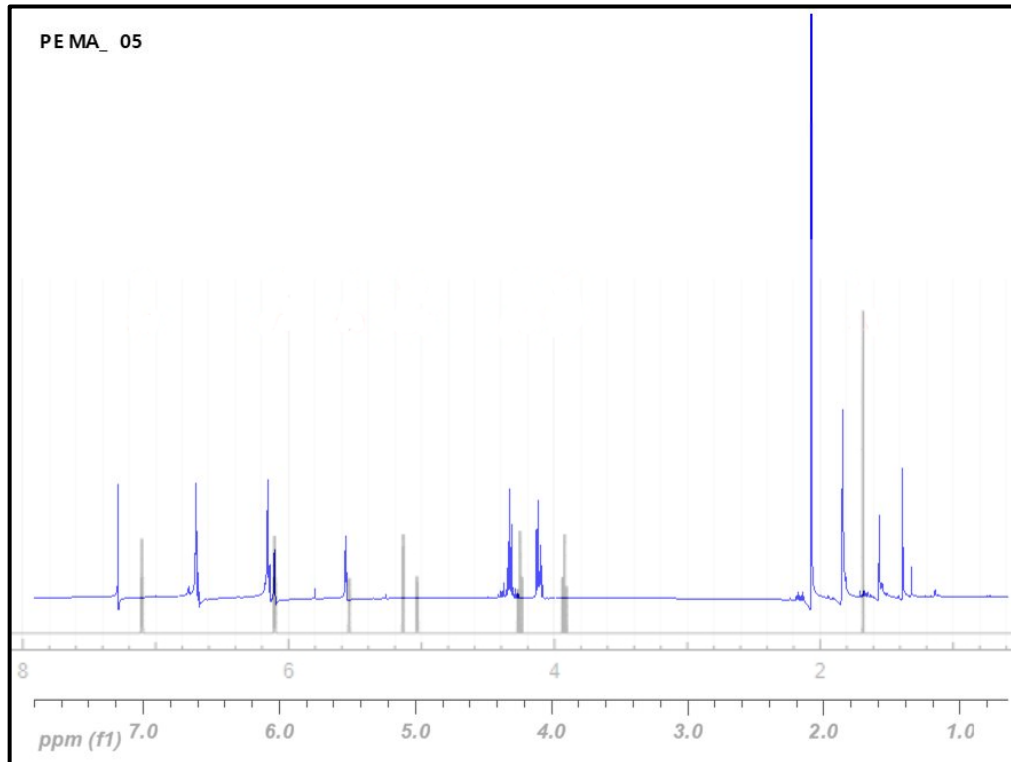
Obr.č. 41 HEP_03

Obr. č. 42 zobrazuje výsledné NMR pro PEMA_04. Opět v rozmezí 0 – 2,5 ppm jsou viditelné nečistoty. Výsledný produkt též zkrystalizoval.



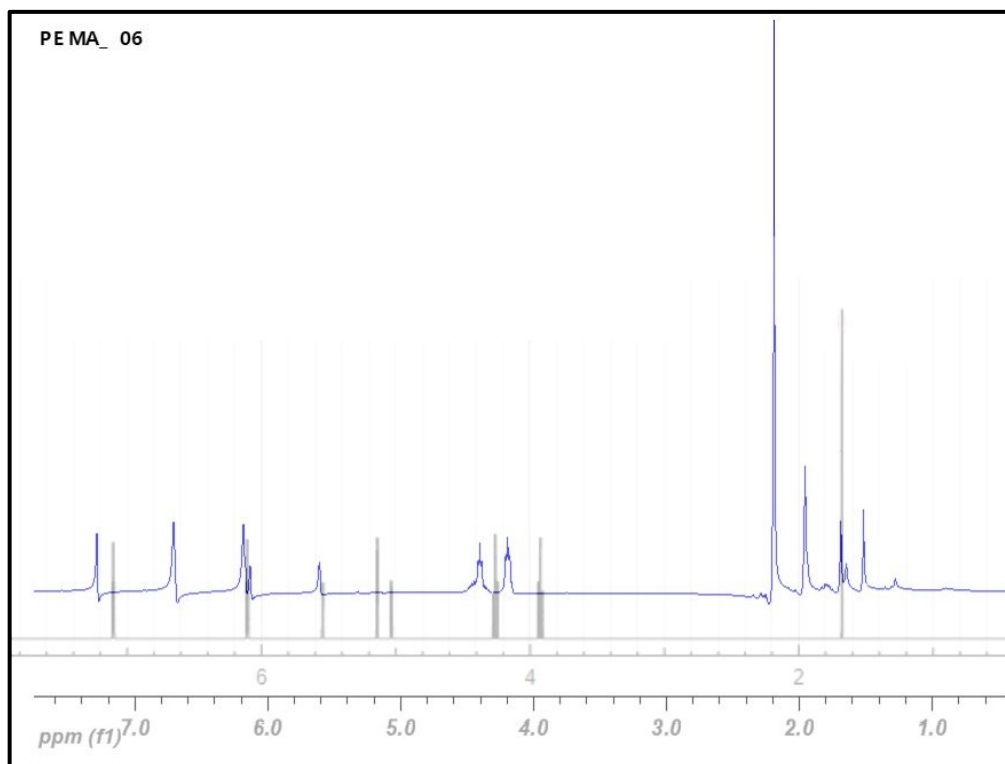
Obr.č. 42 PEMA_04

Na *Obr. č. 43* je vykresleno NMR produktu PEMA_05. Od 1 – 2,2 ppm jsou opět nečistoty. Z NMR bylo stanoveno, že v produktu je 27 % dichlormethanu (CH_2Cl_2) a celkový výtěžek je 73 % z 0,1861 g.



Obr.č. 43 PEMA_05

Obr. č. 44 zobrazuje výsledný produkt z šesté reakce. Výtěžek zde byl skoro nulový a NMR PEMA_06 se takřka vůbec neshoduje se vzorovým NMR.



Obr.č. 44 PEMA_06

Obecně se nečistoty do produktu dostávají velmi snadno. Chemikálie, ze kterých se obě reakce připravují, musí být predestilovány, a reakce musí probíhat při inertní atmosféře, což znamená, že i malá chyba při destilaci nebo manipulaci během reakce způsobí znečištění produktu. Navíc po prvním i druhém kroku reakcí je nutno produkt přečistit a oddělit, následně odpařit rozpouštědlo, po druhém kroku se navíc produkt vysušuje a převádí přes neutrální aluminu. Při sumarizaci všech nutných úkonů k přípravě polypyrolu je zřejmé, že procento pravděpodobnosti znečištění produktu je velmi vysoké v běžných laboratorních podmínkách, a i tak malý výtěžek z dlouhodobé přípravy může být znehodnocen.

Ze všech reakcí je dohromady použitelný výtěžek PEMA 1,26 g. Uvedené množství je malé pro jeho využití k ATRP polymeraci přímo na částicích. Proto byl zvolen komerčně dostupný monomer trimethylsilyloxyethyl methacrylát (HEMATMS), který byl na částicích polymerizován ATRP reakcí.

12 PŘÍPRAVA ČÁSTIC

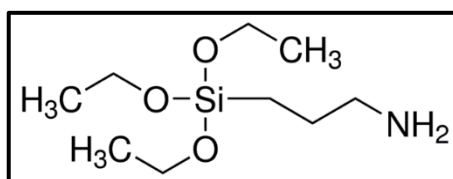
Částice se musí před samotnou ATRP polymerací upravit, aby na ně bylo možné polymerizovat definovaný polymer. Na částice je třeba navázat silan a iniciátor.

12.1 Pokrytí částic silanem

CHEMIKÁLIE

Pro tuto část práce bylo použito karbonylové železo typu CN (CI, $d_{90} = 10 \mu\text{m}$, kulovité částice, čistota $\geq 97 \%$ Fe), kdy dodavatel byla společnost Sigma Aldrich (USA), dále pak (3-aminopropyl)triethoxysilan (APTES, 99%) ze Sigma Aldrich (USA), kyselina chlorovodíková (HCl, 35 %, p.a), toluen (p.a), etanol (p.a.), aceton (p.a.) od Penta laboratoře s.r.o. (ČR).

Jako silan byl použit (3-aminopropyl)triethoxysilan (APTES). Tento silan je toxický, což znamená, že je potřeba s ním pracovat v digestoři, aby nedošlo k poškození sliznice a dýchacích cest. Jeho hustota je $0,946 \text{ g}\cdot\text{mm}^{-3}$ při $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a molekulová hmotnost $221,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.



Obr.č. 45 *Strukturní vzorec (3-aminopropyl)triethoxysilanu*

Nejprve byla provedena aktivace částic. Aktivace částic spočívá v navázání -OH skupin na povrch částic, čehož se dosáhne pomocí HCl. Částice byly míchány po dobu 10 min v 35% HCl, čímž se na povrchu částic vytvořily -OH skupiny, na které se váže silan. Částice byly posléze přečištěny destilovanou vodou (5 x, 300 ml), etanolem (3 – 5 x, 150 ml), acetonem (3 – 5x, 100 ml).

Po přečištění byly částice vysušeny za teploty $60 \text{ }^\circ\text{C}$, při tlaku 50 mbar přes noc. Množství 90 g vysušených aktivovaných částic bylo přemístěno do tříhrdlé baňky, do níž bylo přidáno 300 ml toluenu jakožto reakčního média. Částice byly míchány mechanickým míchadlem a na tříhrdlé baňce byl z důvodu regulace teploty umístěn chladič. Nakonec je do baňky vstříknuto 10,46 ml silanu. Obsah baňky je temperován na teplotu $95 \text{ }^\circ\text{C}$, kdy v intervalu $95 - 110 \text{ }^\circ\text{C}$ probíhá samotná reakce. Silanizace byla prováděna po dobu 6 hod. Po ukončení reakce byly částice přečištěny toluenem (3 – 5 x, 150 ml), etanolem (5 x 100ml), acetonem (3 – 4 x 100 ml).

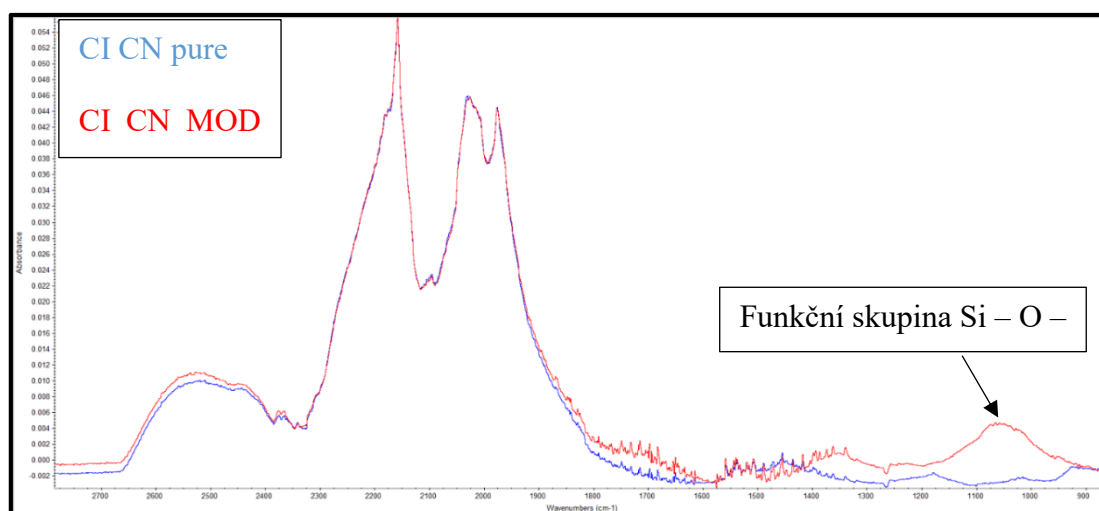
Po přečištění byly částice vysušeny za teploty 60 °C a tlaku 50 mbar po dobu 6 hod. Jako důkaz pokrytí částic silanem byla provedena infračervená spektrometrie (FTIR). Vzorek je dále označován jako CI_CN_MOD / CI_CN_PURE.

12.1.1 Infračervená spektroskopie (FTIR)

Infračervená spektroskopie patří mezi analytickou techniku určenou především pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických i anorganických sloučenin a látek. Měří pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem. Infračervené záření interaguje s chemickými vazbami, jádry a s celou molekulovou strukturou. Díky záření dochází ve vzorku ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Molekula tedy může zvětšit svoji amplitudu vibrace nebo zrychlit rotaci. Výstupem je závislost energie na vlnové délce dopadajícího záření. Energie může být vyjádřena v jednotkách transmitance (T , propustnost), což je poměr intenzity záření, které vzorkem prošlo, ku intenzitě záření, které vyšlo ze zdroje, nebo jako absorbance (A), což je dekadický logaritmus $1/T$. Vlnová délka je dána vlnočtem, což je převrácená hodnota vlnové délky [42] [43].

12.1.2 Infračervené spektroskopie po modifikaci částic silanem

Na Obr. č. 46 je patrná přítomnost silanu na částicích. Červené spektrum zobrazuje modifikované částice. Peak nacházející se v intervalu 1100 – 1000 cm^{-1} je charakteristický pro funkční skupiny Si – O – Si které se vyskytují v silanech.

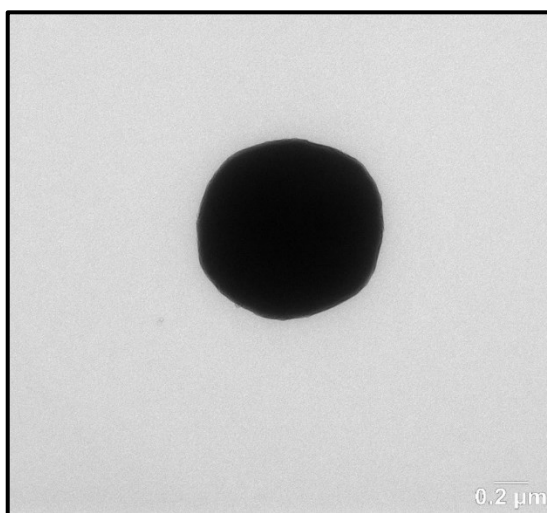


Obr.č. 46 FTIR CI_CN částic původních a modifikovaných silanem

12.1.3 TEM částic s navázaným silanem

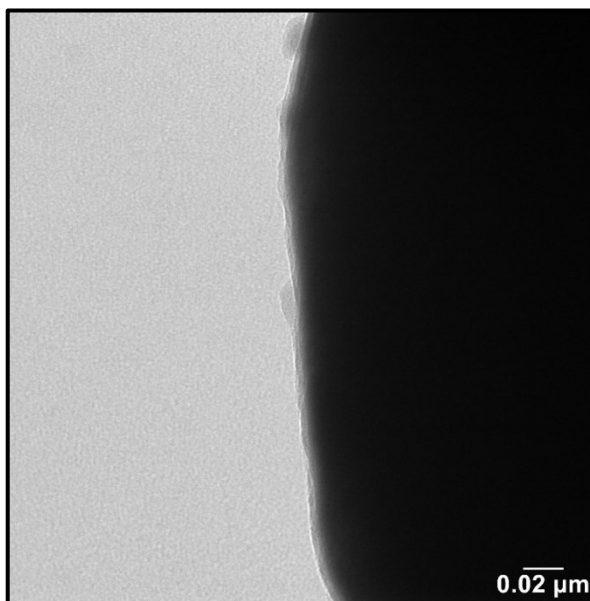
Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) je zobrazovací metoda, kdy vybuzený paprsek elektronů prochází vzorkem a na stínítku vytváří výsledný obraz. Je tak možno sledovat vzorky ve velikosti řádů nanometrů.

Na *Obr. č 47* je zobrazena jedna částice CI, která je modifikována polymerem APTES. Na tomto obrázku ještě není vrstva polymeru zřetelná, lze si již však povšimnout jemného zesvětlení na povrchu částice.



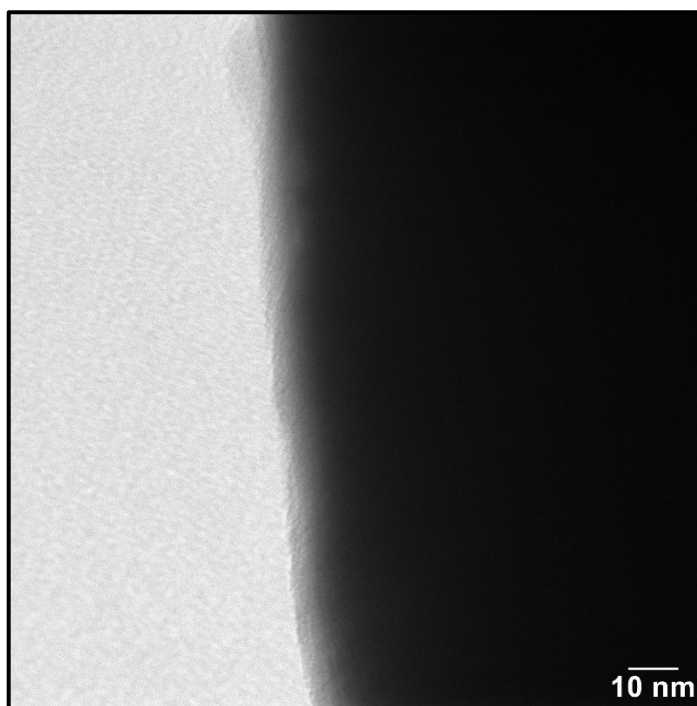
Obr.č. 47 TEM snímek částice CI_CN_MOD

Na *Obr. č. 48* je zobrazen detail povrchu částice CI modifikované polymerem APTES, kdy je zde již možnost pozorovat tenkou polymeru vrstvu na okraji částice.



Obr.č. 48 TEM snímek detailu povrchu částice CI_CN_MOD (měřítko 0,02 μm)

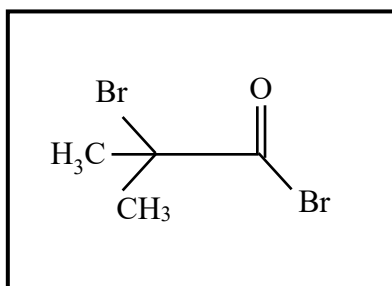
Obr.č. 49 poskytuje ještě vyšší detail povrchu modifikované částice CI polymerem APTES, kdy lze určit, že polymerní povrch je poměrně kompaktní o tloušťce cca 10 nm.



Obr.č. 49 TEM snímek detailu povrchu částice CI_CN_MOD (měřítko 10 nm)

12.2 Navázání iniciátoru

Jakmile je na částicích s jistotou navázán polymer APTES, pro úspěšnou modifikaci pomocí ATRP polymerace je dále nezbytné na tyto na částice navázat iniciátor. Jako iniciátor byl použit α -bromoisobutyrylbromid (BiBB, 98 %, Sigma Aldrich), kdy se jedná o toxickou látku nejčastěji používanou právě jako iniciátor ATRP. Jeho hustota je 1,86 g/ml.

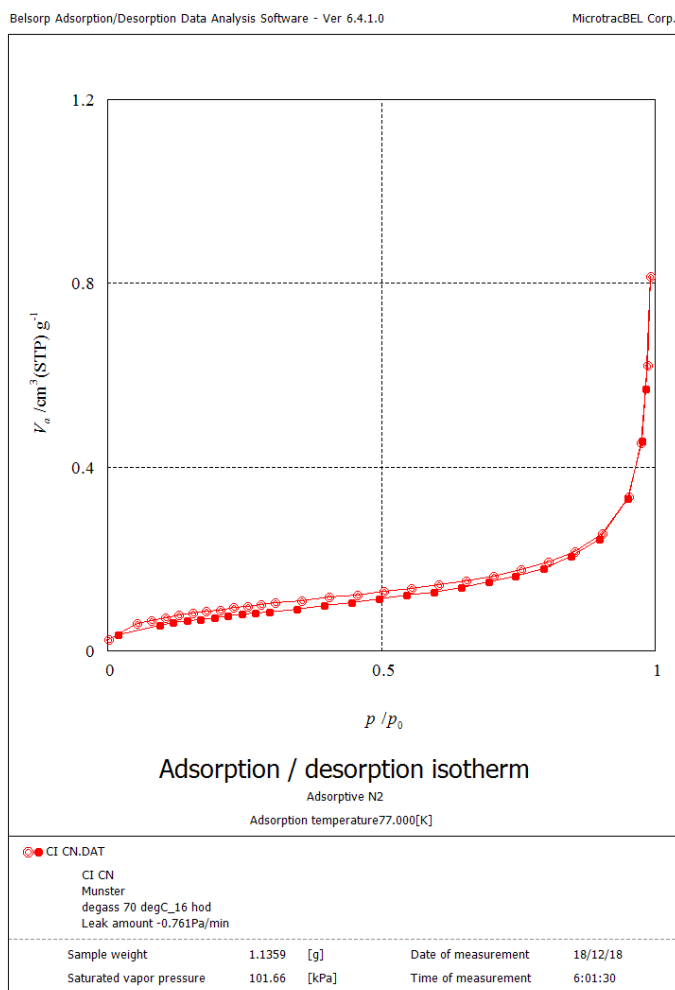


Obr.č. 50 α -bromoisobutyrylbromid (BiBB)

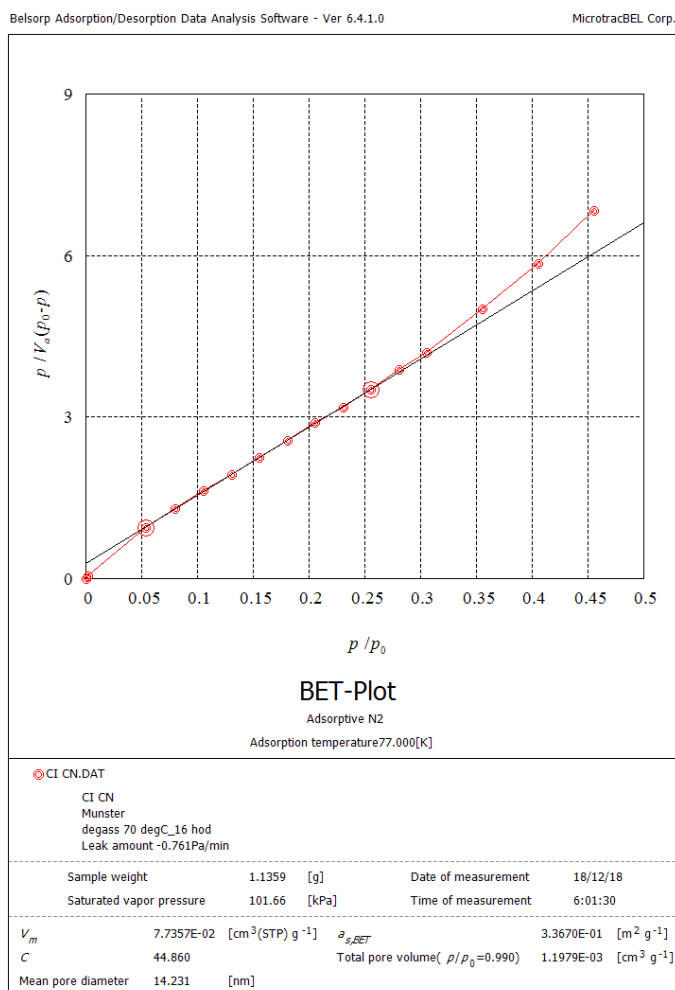
Jako další chemikálie byly použity triethylamine (TEA, ≥ 99 %) a tetrahydrofuran (THF, p.a.), acetone (p.a.), ethanol (p.a.), toluen (p.a.). Všechny chemikálie byly dodány společností Sigma Aldrich (USA).

Nejprve bylo potřeba určit měrný povrch částic pro optimální volbu množství jednotlivých reaktantů. Jako povrchová analýza byla použita metoda BET. U této metody se za nízké teploty sytí povrch vzorku plynem, kdy se využívá fyzisorpce částic, která je závislá na van der Waalsových silách. Povrch vzorku musí být nejdříve zbaven nečistot, čehož se dosáhne zahříváním ve vakuu. Jakmile je povrch čistý a teplota stálá, k vzorku je postupně přidáváno určité množství plynu, v tomto případě dusíku, které se v průběhu času mění. Povrch adsorbuje (zadržuje) určité množství dusíku, které je měřeno. Dále je stanovena závislost adsorbovaného množství plynu na rovnovážném tlaku. Podle teorie BET lze vypočítat měrný povrch [44].

Obr.č. 51 znázorňuje závislost objemu adsorbovaného množství plynu na rovnovážném tlaku. Adsorpční isoterma je reprezentována kolečky, zatímco desorpční isoterma čtverečky.



Obr.č. 51 *Závislost adsorbovaného množství plynu na rovnovážném tlaku pro částice CI_CN_MOD*

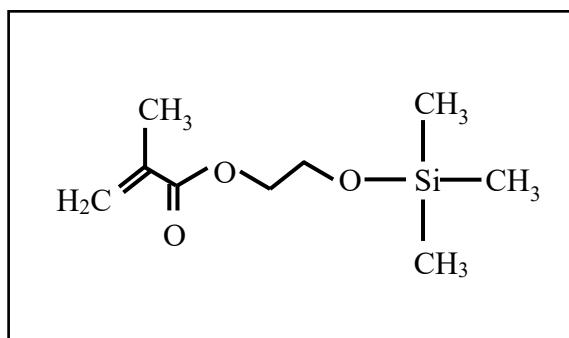


Obr.č. 52 *BET křivka pro částice CI_CN_MOD*

Měrný povrch částic CI_CN_MOD byl tedy roven 0,3367 m²/g. Celková plocha pro modifikaci 20 g částic činila 6,74 m², z čehož bylo následně spočítáno množství potřebných reakčních složek modifikace na potažení CI_CN_MOD částic pomocí ATRP polymerem PHEMATMS, tj. 7 – 8 ml Bibb, TEA 16ml, THF 100 ml.

Baňka s uzavíratelným kohoutem a částicemi je vevakuována a následně vyargonována. Změna argonu a vakua byla provedena 3x. Reakce probíhá v argonové atmosféře za stálého míchání. Pod argonovou atmosférou je nabráno a vstříknuto THF, následně i TEA. Baňka je umístěna na třepačku a chlazena. Pod teplotou 0 – 5 °C je přidáno dané množství iniciátoru BiBB. Po dobu 2 – 3 hod je potřeba baňku stále chladit. Poté se nechá reakce přes noc doběhnout. Následně jsou částice promyty THF (5x, 100ml), acetonem (5x, 100ml) a vysušeny přes noc (60 °C, 50 mbar).

Navázání BiBB bylo provedeno ve dvou náložích a takto připravené částice byly na Ústavu polymerů Slovenské akademie věd modifikovány ATRP reakcí za využití komerčního monomeru HEMATMS. Tento monomer je organosilan, což zaručuje dobrou kompatibilitu s hydrofobním prostředím, kterým je matrice pro výrobu radioabsorbéru. Jeho účinek na stínicí vlastnosti je v práci dále prozkoumán.



Obr.č. 53 2 – (Trimethylsilyloxy)ethyl methacrylát (HEMATMS)

13 ATRP POLYMERACE

CHEMIKÁLIE

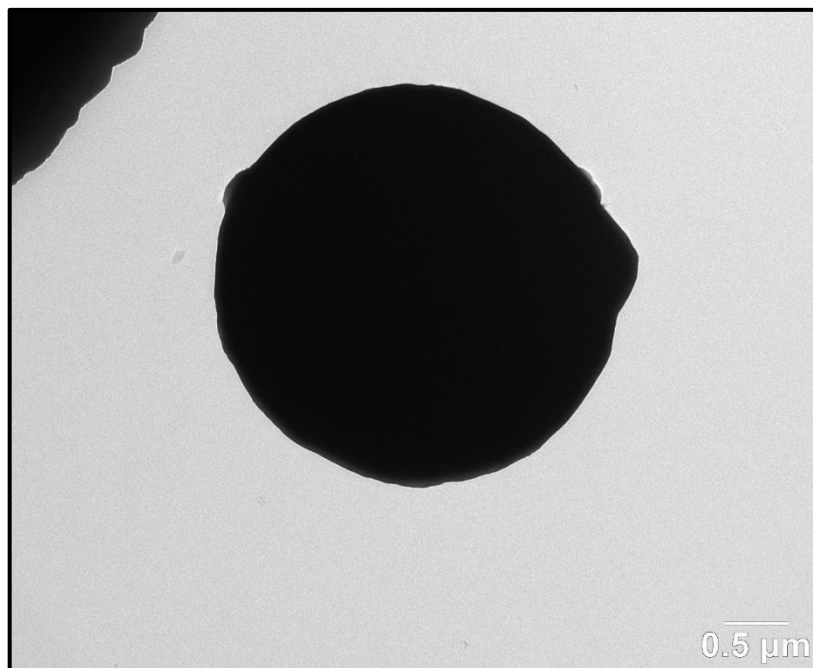
2 – (Trimethylsilyloxy)ethyl methakrylát (HEMATMS, 99 %) byl pořízen ze Sigma Aldrich (USA). Ethyl α -bromoisobutyrate (EBiB, 98%), N,N,N',N'',N''-pentamethyldiethylenetriamin (PMDETA, $\geq 99\%$), bromid měďný (CuBr, $\geq 99\%$) a anisol (99%) byly použity jako iniciátor, ligand, katalyzátor a rozpouštědlo. Všechny chemikálie byly pořízeny v Sigma-Aldrich (USA). Ostatní reagenty jako tetrahydrofuran (THF, p.a.), aceton (p.a.), ethanol (p.a.), toluen (p.a.) pocházející od Penta s.r.o. (ČR).

Do baňky s uzavíratelným kohoutem bylo vloženo 12 g částic s navázaným iniciátorem. Baňka byla střídavě evakuovaná a následně plněna argonem. Argonem probubláný HEMATMS, EBiB, PMDETA a anisol byly vstříknuty do směsi. Směs byla opakovaně mrazena pomocí tekutého dusíku, evakuována a odmrazena za účelem odstranění veškerého kyslíku. Nakonec byla baňka naplněna argonem a k jejímu zmrzlému obsahu byl v proudu argonu přidán katalyzátor CuBr. Poté byl proveden další vymrazovací cyklus. Reakční složky byly použity v molárním poměru: [HEMATMS] : [EBiBB] : [CuBr] : [PMDETA] = [200] : [1] : [1] : [1]. Anisol sloužil jako rozpouštědlo v množství 50 obj.%.

Spuštění polymerace probíhalo v předem připravené předehřáté lázni silikonového oleje na 70 °C. Směs byla mechanicky míchána v kompaktním glove boxu pod atmosférou dusíku (< 10 ppm O₂). Reakce byla zastavena vpuštěním kyslíku do směsi. Částice byly promyty pomocí THF (5x, 100 ml), acetonu (5x, 100 ml) a vysušeny přes noc při teplotě 50 °C a tlaku 50 mbar. Modifikace částic ATRP polymerací PHEMATMS bylo dokázáno TEM snímky a magnetickou charakterizací částic.

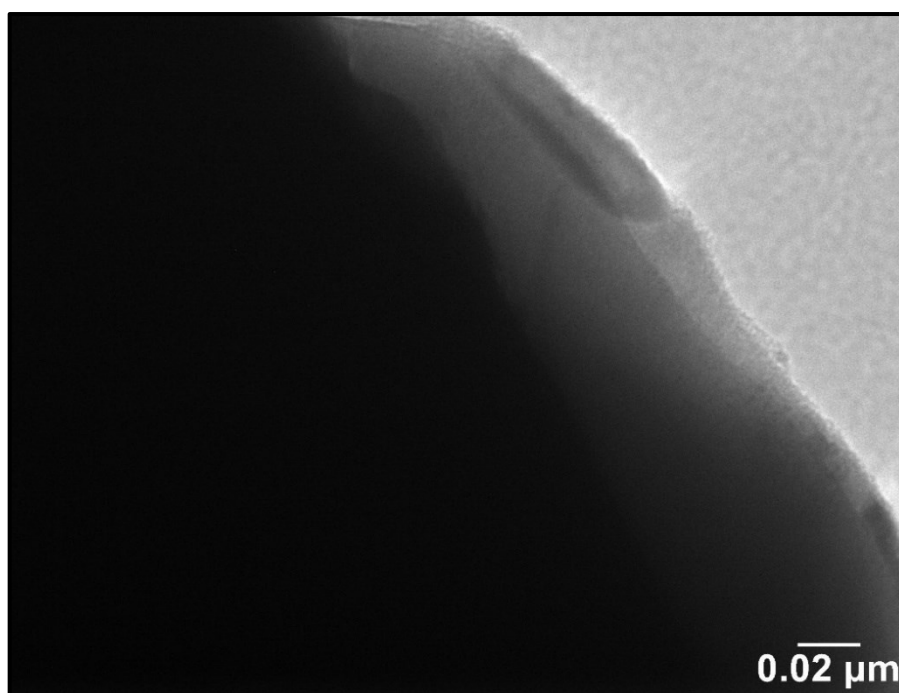
13.1 Morfologie povrchu částic CI_CN_PHEMATMS

Na *Obr. č. 54* zobrazuje jednu částici ATRP modifikovaného CI. Pokud se pohled zaměří na okraj, lze lehce vidět světlejší vrstvu PHEMATMS.



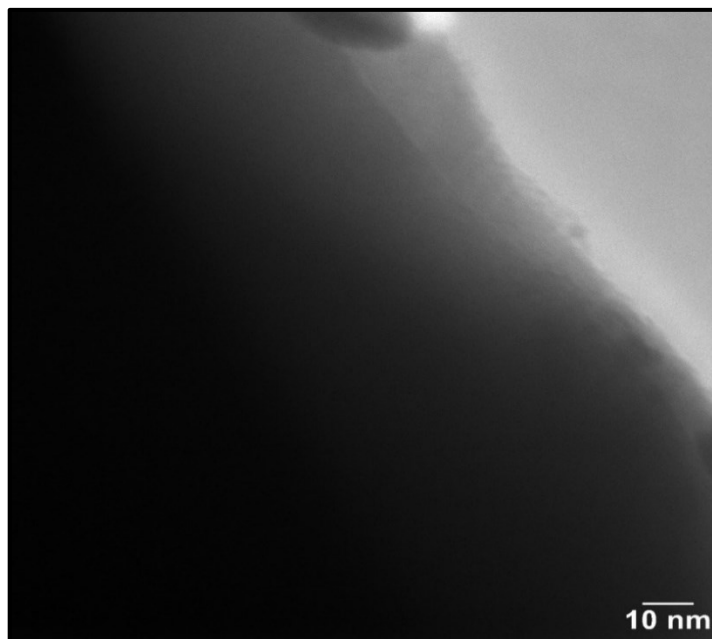
Obr.č. 54 TEM snímek částice CI_CN_PHEMATMS

Při větším detailu na povrchu částice je možné na Obr. č. 55 vidět kompaktní vrstvu polymeru PHEMATMS.



Obr.č. 55 TEM snímek povrchu částice CI_CN_PHEMATMS (měřítko 0,02 μm)

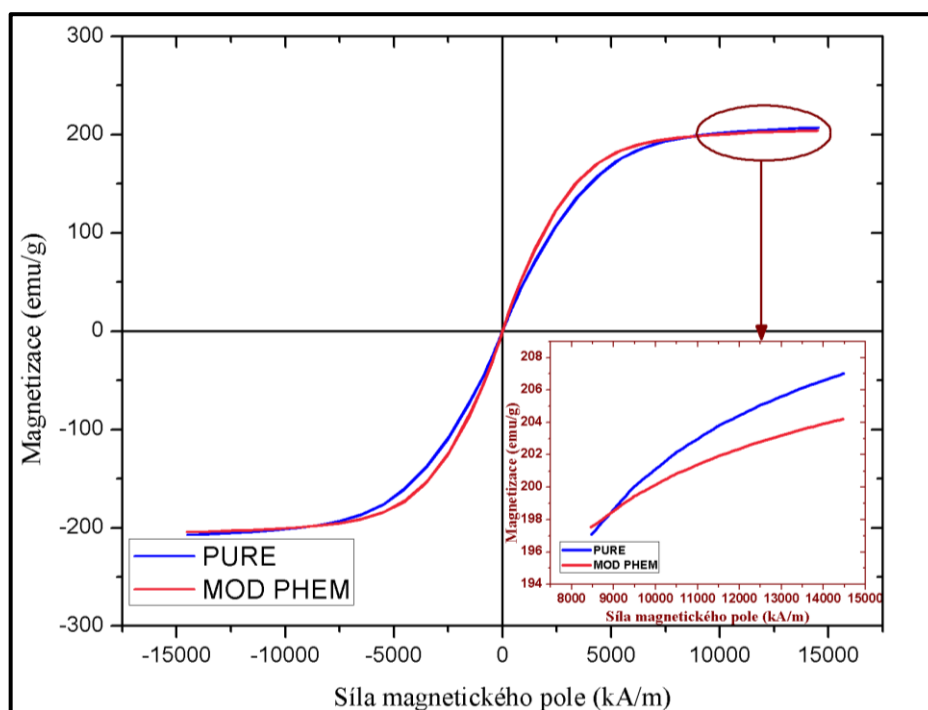
Sílu vrstvy PHEMATMS na částicích CI-CN, kdy polymer byl navázán pomocí ATRP, lze zjistit z Obr. č. 56. Tloušťka takto připravené vrstvy se pohybuje v desítkách nanometrů.



Obr.č. 56 TEM snímek povrchu částice CI_CN_PHEMATMS (měřítko 10 nm)

13.2 Magnetická charakterizace částic

Částice CI mají, jak je známo, vysokou magnetizaci. Jakmile se částice potáhnou nemagnetickou vrstvou polymeru, magnetizace kompozitních částic se sníží v závislosti na síle polymerní vrstvy. Obr. č. 57 potvrzuje toto snížení, nicméně v porovnání se standardními polymeracemi toto snížení je pouze minimální a lze tedy tvrdit, že ATRP výrazně nesníží magnetickou odezvu modifikovaných částic.



Obr.č. 57 Závislost magnetizace na síle magnetické pole

14 PŘÍPRAVA ELASTOMERŮ

Magnetoreologické elastomery byly připraveny ze silikonového elastomeru (SYLGARD™ 184 Silicone Elastomer Base) představujícím elastomerní matici, která byla vytvrzena pomocí síťovacího činidla (SYLGART 184 SILICONE ELASTOMER CURRING AGENT) v poměru 10: 1. Jako plnivo MRE byly použity částice CI o velikosti CN a to jak v nemodifikované tak také modifikované verzi polymerem PHEMATMS.

Nejprve byla vypočítána navážka všech komponentů. Navážka byla rozdispergována pomocí Vakuové Míchačky Twister (*Obr. č. 58*), jejíž nastavené parametry byly 450 ot/min, doba míchání 5 min.



Obr.č. 58 Vakuová míchačka

Dále byla směs ponechána 5 min při 20 °C ve vakuové sušárně při tlaku 100 mbar, aby se z ní odsály případně generované vzduchové bubliny v průběhu míchání. Poté byly vzorky přemístěny do formy, ve které se vytvrzovaly. Konkrétně byly použity formy o rozměrech 0,2 x 5 x 7 cm z teflonu (*Obr. č. 59*).

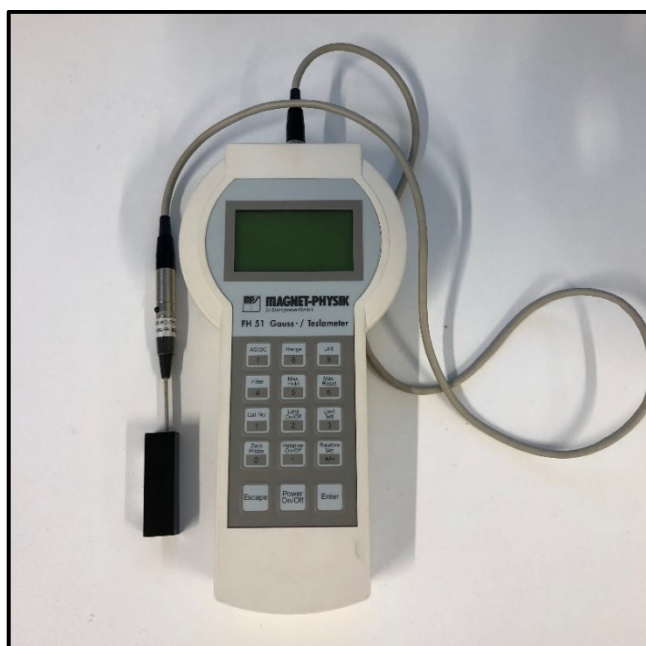


Obr.č. 59 Forma pro vytvrzování MRE

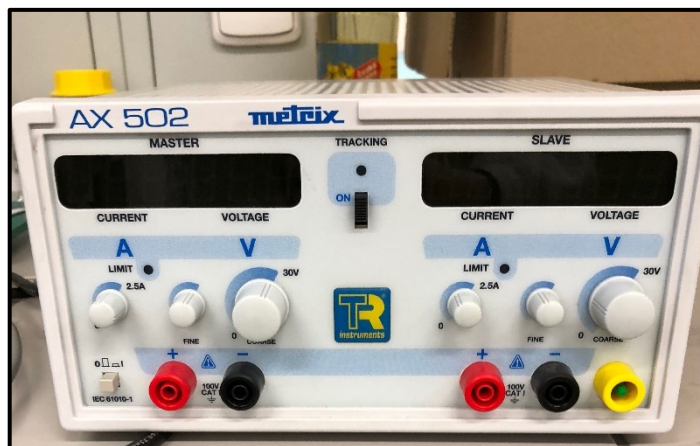
Vzorky byly vytvrzovány dvěma způsoby. První způsob představoval standardní vytvrzení při 80 °C po dobu 3 hod, čímž byly získány vzorky o isotropní distribuci CI částic uvnitř MRE. Druhý způsob vytvrzení představoval přípravu anisotropních MRE, tj. s orientací magnetických CI částic. Toto vytvrzování probíhalo uvnitř dutiny elektromagnetu, který byl umístěn v sušárně. Před vložením formy se vzorkem do elektromagnetu musel být tento vždy demagnetován a to pomocí stolního transformátoru HC-RA 1F250.031 (Obr. č. 60), čímž byla potlačena nechtěná orientace částic při umísťování formy do dutiny elektromagnetu. Dále byla nastavena požadovaná hodnota magnetické indukce (50 – 300 mT), a to pomocí laboratorního zdroje Metrix AX 502 (Obr. č. 62), kdy byla ověřena teslametrem Magnet-Physik FH 51 Gauss-/Teslameter (Obr. č. 61). Parametry vytvrzování byly totožné s použitými při přípravě isotropních MRE vzorků, tj. 80 °C po dobu 3 hod.



Obr.č. 60 Stolní transformátor



Obr.č. 61 Teslametr



Obr.č. 62 Laboratorní zdroj



Obr.č. 63 Sušárna s cívkou a zapojeným laboratorním zdrojem

Bylo vytvořeno dvanáct druhů radioabsorbérů (Obr. č. 63), u kterých byla následně vyhodnocována jejich stínící účinnost. U vzorků MRE o koncentraci 30 obj.% CI částic bylo u anisotropních vzorků použito pole pouze 300 mT, jelikož u tak vysokého plnění je viskozita vzorku příliš vysoká a při nízkých hodnotách magnetického pole by se částice v matrici neorientovaly.

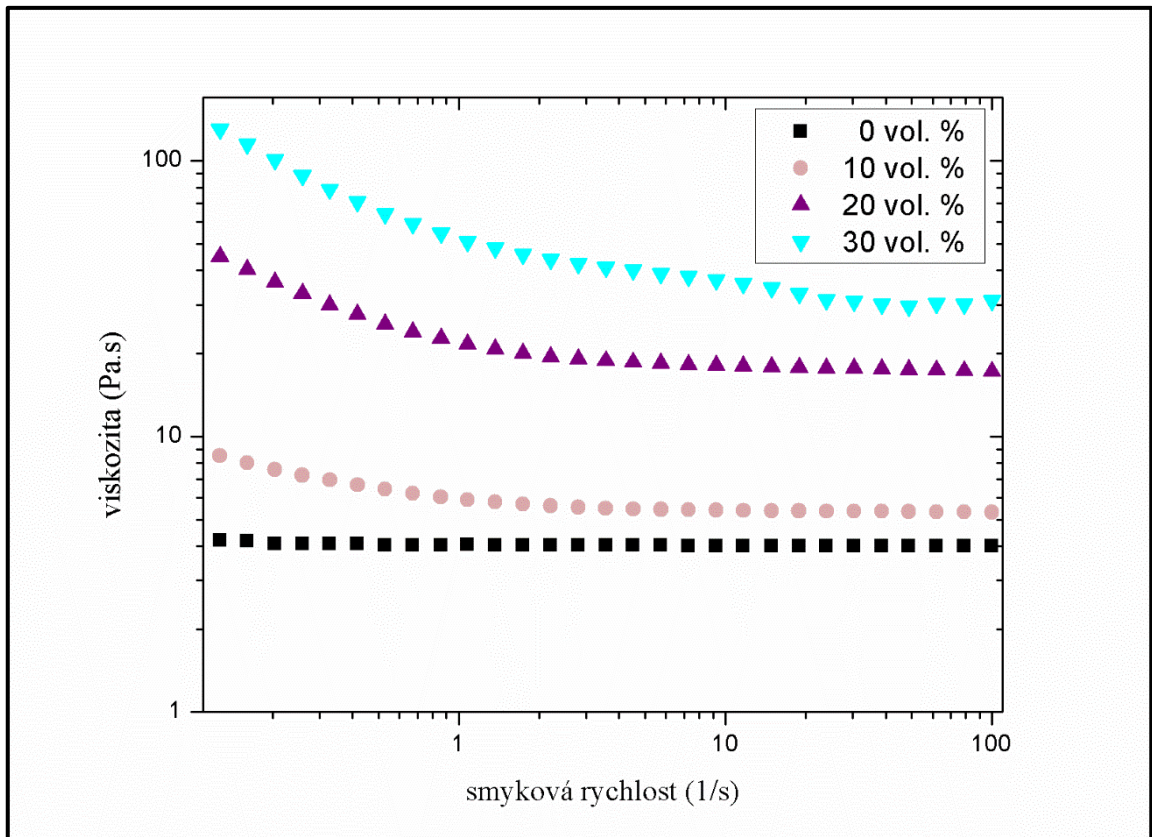


Obr.č. 64 Schéma vytvořených radioabsorbérů

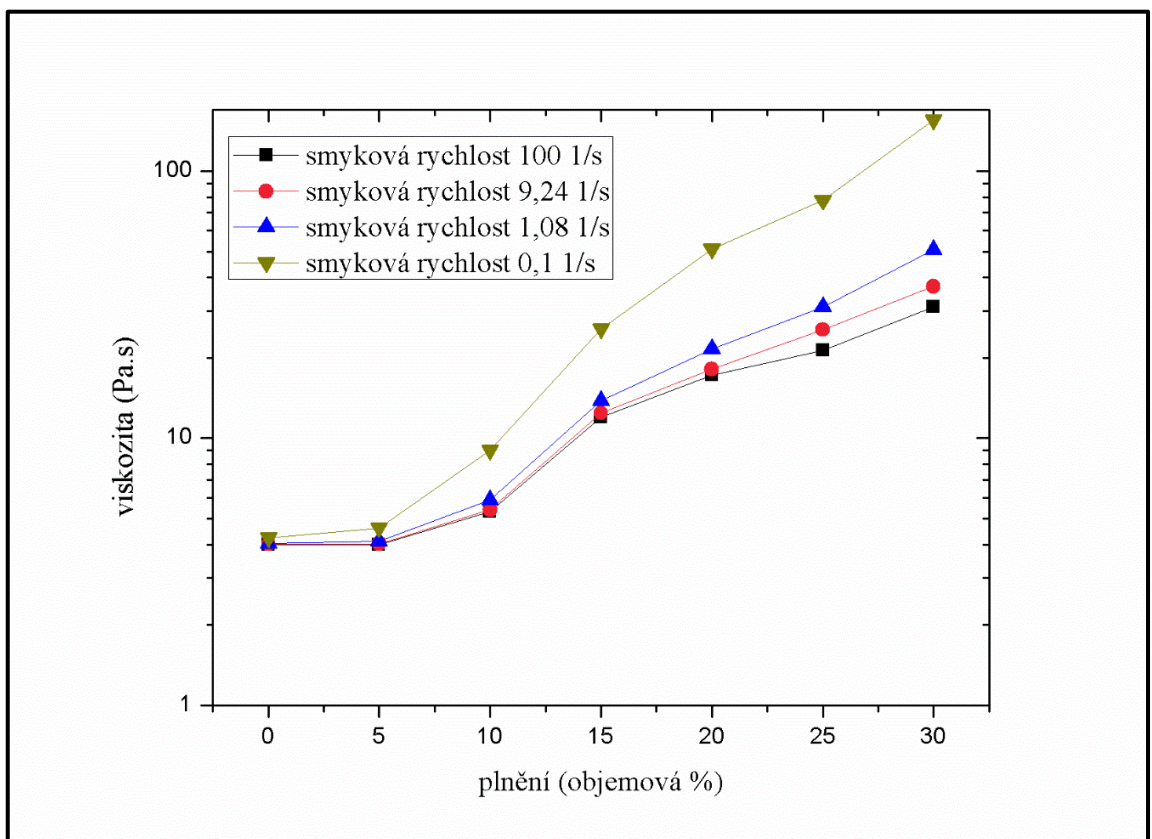
Modifikované částice byly použity v plnění 10 obj.%, a to z důvodu množství modifikovaných částic. ATRP modifikované částice monomerem HEMATMS jsou označovány jako MOD PHEM. Další modifikací je MRE vzorek radioabsorbéru, který obsahuje 10 obj.% čistých CI částic a přídavek samostatně zpolymerizovaného pyrrolu (P PP). Přídavek polypyrrolu byl spočítán na 0,054 g (hustota stanovená plynovým pyknometrem $\rho = 1,4114 \text{ g/m}^3$) a to tak, že jeho přídavek byl vypočítán jako potenciální 10nm vrstva na CI částicích. Jak částice pokryté PHEMATMS, tak částice s přídavkem polypyrrolu byly do matrice začleněny isotopně, a to z důvodu lepších stínících vlastností, jak bylo v průběhu studie prokázáno.

14.1 Reologická charakteristika nevytvrzených vzorků

Z reologických zákonitostí je známo, že čím je plnění systému vyšší, tím je i vyšší jeho viskozita. Tato skutečnost byla ověřena a kvantifikována z koncentračního hlediska, jelikož, jak již bylo výše naznačeno, vysoké plnění systému může zabránit orientaci magnetických částic CI při přípravě anisotropních MRE vzorků. Z Obr. č. 65 je patrné, že i při vysokém smykovém namáhání vzorku je viskozita u 20 a 30 obj.% výrazně vyšší, nežli u 0 a 10 obj.%. Jak bylo řečeno, nejvyšší viskozitu má vzorek o nejvyšším plnění. Jeho plnění tedy bude mít výrazný vliv na orientaci částic způsobenou magnetickým polem. Indukované magnetické pole generuje ve vzorku velmi malé smykové rychlosti, což znamená, že závislost viskozity na plnění bude výrazná, orientace částic tedy bude velmi ovlivněna (Obr.č. 65). To je důvodem, proč bylo u 30 objemových procent použito anisotropní tvrzení jen při hodnotách magnetického pole 300 mT.



Obr.č. 65 Závislost viskozity na smykové rychlosti

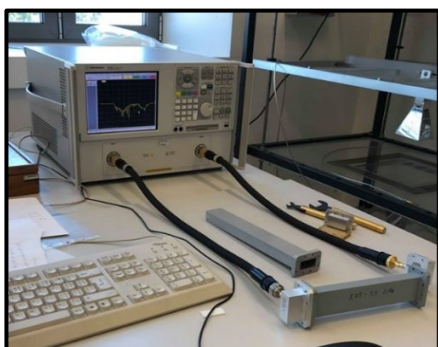


Obr.č. 66 Závislost viskozity na plnění

15 VÝSLEDKY STÍNĚNÍ – VLNOVODY

Schopnost připravených vzorků MRE stínit elektromagnetické vlnění bylo nejprve měřeno v několika frekvenčních rozsazích na přístroji Agilent Technologies N5230A, 10 MHz – 20 GHz, PNA-L Network Analyzer (*Obr. č. 67*). Pro každý frekvenční rozsah je určen jeden vlnovod (*Tab. č. 2*).

Pro účely vyhodnocení stínící účinnosti u vzorků MRE byly mezi tyto zahrnuty vzorky o koncentracích 10, 20 a 30 obj.%, kdy byl dále studován vliv orientace magnetických částic uvnitř kompozitu rovnoběžně se směrem interagujícího vlnění, kdy orientace částic byla dále zajištěna různou intenzitou magnetického pole při samotné přípravě vzorků. Dále byl u vzorků MRE o koncentraci částic 10 obj.% pomocí měření ve vlnovodech stanoven vliv modifikace částic CI-CN pomocí ATRP polymeru PHEMATMS a přidavek definovaného množství vodivého polymeru polypyrrolu jakožto druhého receptoru mikrovlňného záření.



Obr.č. 67 Agilent Technologies N5230A

Tab. č. 2. Rozsahy frekvenčních pásem vlnovodů

vlnovod	rozsah [GHz]	
	od	do
WR 284	2,60	3,95
WR 187	3,95	5,85
WR 137	5,85	8,20
WR 90	8,20	12,40
WR 60	12,40	18,00

Tlumení lze poté vypočítat odvozením zachyceného signálu, I_z [%], ze vztahů uvedených v kapitole 8.1 Vlnovody následovně:

$$I_z = 100 - \left(\sqrt[10]{10^{IT}} \right) \cdot 100 \quad (20)$$

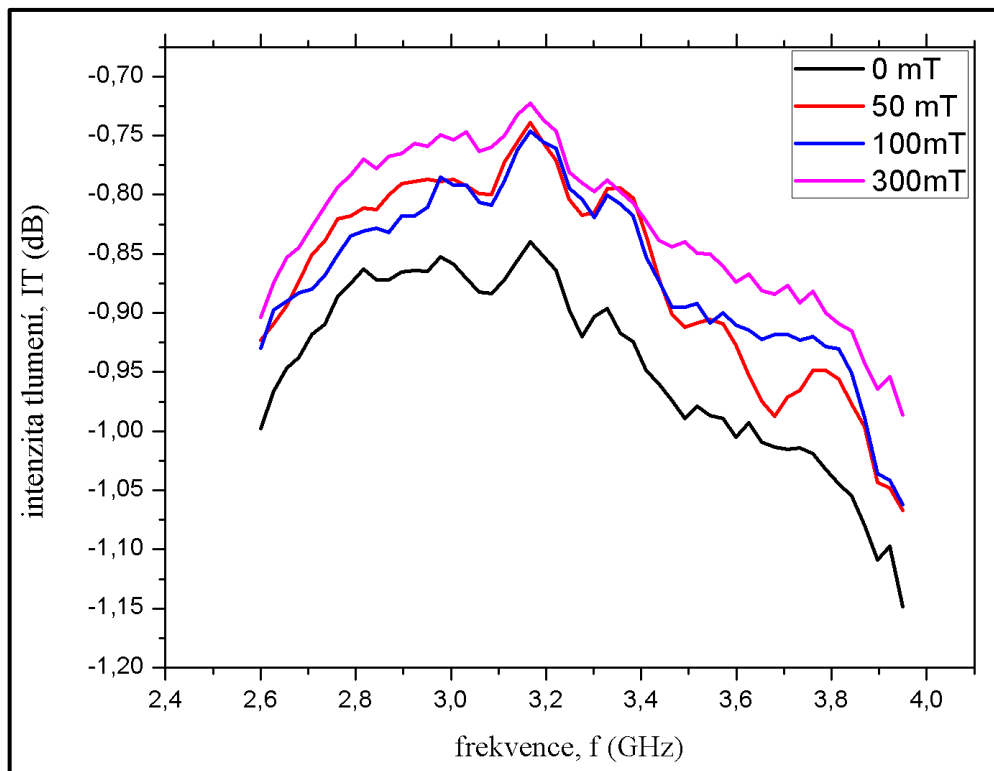
15.1 Plnění 10 obj. %

15.1.1 Rozsah 2,60 – 3,95 GHz

Ve frekvenčním pásmu 2,60 – 3,95 GHz (WR 284) vykazují zkoumané vzorky stínící účinnost okolo 20 % (Tab. č. 3), tedy pohltí do 20 % vyslané elektromagnetické vlny. Nejlepší stínění vykazuje isotropní vzorek, tj. vzorek s neorientovanými částicemi. Orientace částic způsobuje větší propuštění vyslaného signálu, avšak rozdíly mezi isotropním a anisotropními vzorky jsou velmi malé.

Tab. č. 3. Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (10 obj.%) ve frekvenčním pásmu 2,60 – 3,95 GHz

2,60 - 3,95 GHz		rozsah vlny intenzity tlumení, I_T [dB]		zachycený signál, I_Z [%]	
		od	do	od	do
10 obj. %	0 mT	-0,85	-1,15	18	23
	50 mT	-0,75	-1,06	16	22
	100 mT	-0,75	-1,06	16	22
	300 mT	-0,71	-0,97	15	20



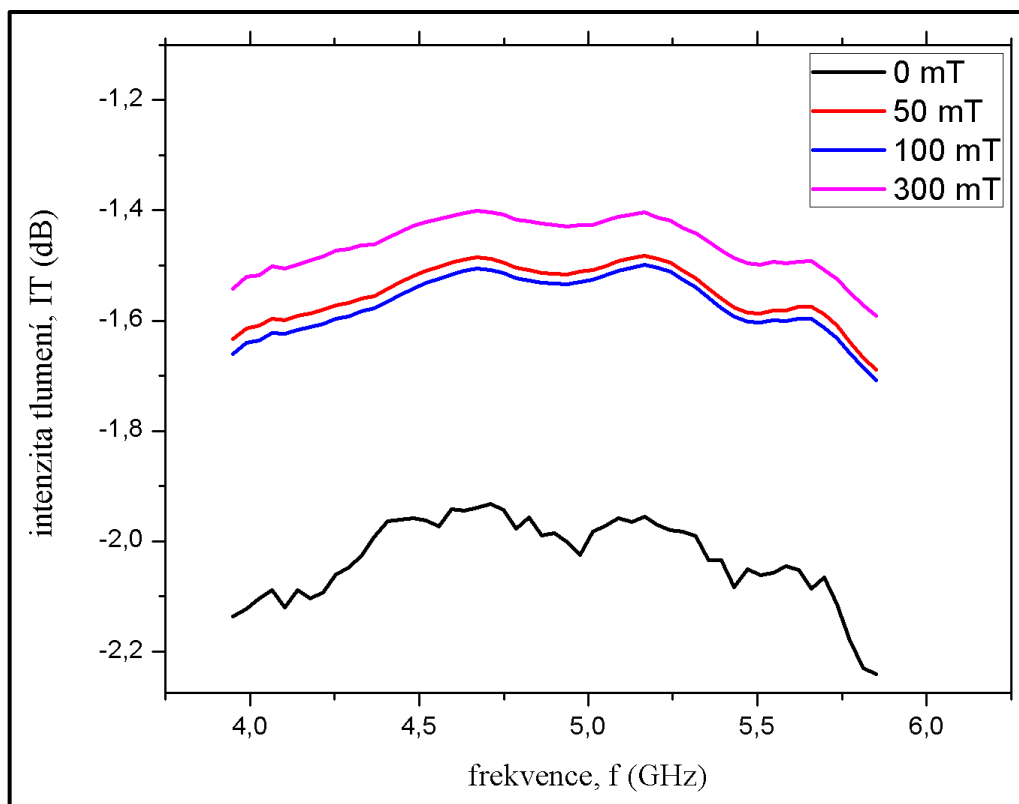
Obr.č. 68 Intenzita tlumení pro MRE (10 obj.%) ve vlnovodu WR 284

15.1.2 Rozsah 3,95 – 5,85 GHz

U Frekvenčního rozsahu 3,95 – 5,85 GHz se isotropní vzorek dostává až k 40 % pohlcení vyslaného signálu. Mezi anisotropními MRE radioabsorbéry je rozdíl stínění v řádech desetin, což znamená, že orientace je dosažena i při nízkých hodnotách magnetického pole použitého při vytvrzování vzorků. Z reologie nevytvrzených vzorků je prokázáno, že nejnižší plnění má nejnižší viskozitu, proto částice snáze dosáhnou orientace již při slabém magnetickém poli při vytvrzování.

Tab. č. 4. Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (10 obj.%) ve frekvenčním pásmu 3,95 – 5,85 GHz

3,95 - 5,85 GHz		rozsah vlny intenzity tlumení, I_T [dB]		zachycený signál, I_Z [%]	
		od	do	od	do
10 obj. %	0 mT	-1,9	-2,2	35	40
	50 mT	-1,5	-1,7	29	32
	100 mT	-1,5	-1,7	29	32
	300 mT	-1,4	-1,5	28	29



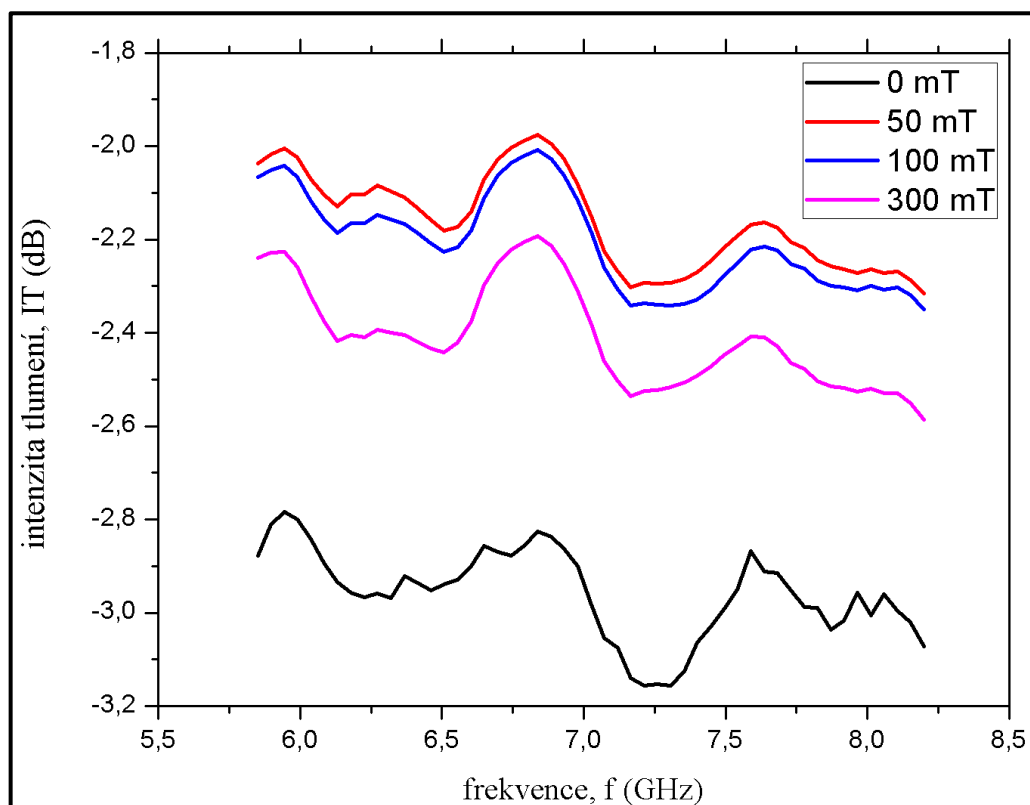
Obr.č. 69 Intenzita tlumení pro MRE (10 obj.%) ve vlnovodu WR 187

15.1.3 Rozsah 5,85 – 8,20 GHz

Frekvenční rozsah 5,85 – 8,20 GHz vidíme na *Obr. č. 70* a je zřejmé, že nejlépe opět stíní isotropní vzorek. Mezi anisotropními vzorky jsou opět velmi malé rozdíly, kdy lze ovšem vyzorovat, že se zvyšující se frekvencí napříč jednotlivými vlnovody narůstá celkový zachycený signál i u anisotropních vzorků MRE.

Tab. č. 5. Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (10 obj.%) ve frekvenčním pásmu 5,85 – 8,20 GHz

5,85 - 8,20 GHz		rozsah vlny intenzity tlumení, I_T [dB]		zachycený signál, I_z [%]	
		od	do	od	do
10 obj. %	0 mT	-2,8	-3,1	48	51
	50 mT	-1,9	-2,3	35	41
	100 mT	-1,9	-2,3	35	41
	300 mT	-2,5	-2,2	44	40



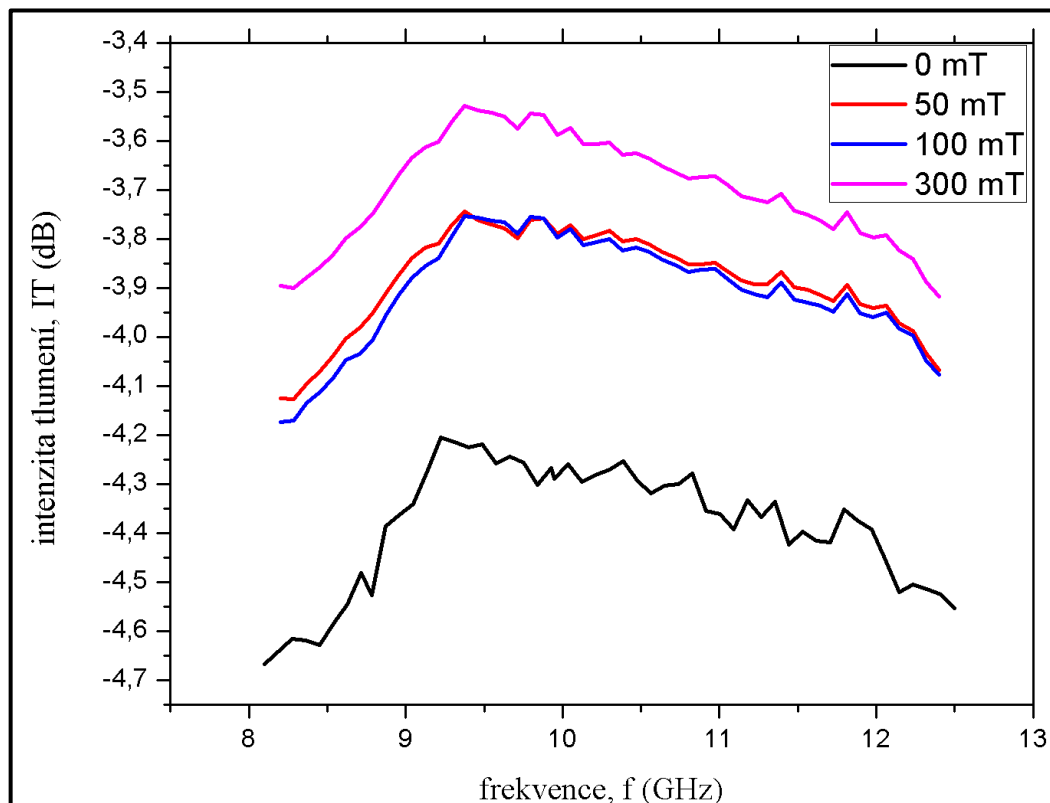
Obr.č. 70 Intenzita tlumení pro MRE (10 obj.%) ve vlnovodu WR 137

15.1.4 Rozsah 8,20 – 12,40 GHz

Z Obr.č.71, na němž je zobrazen rozsah frekvence 8,20 – 12,40 GHz, lze pozorovat, že nejvyšší stínící efekt má vzorek isotropní, který pohltí 62 – 65 % vyslaného signálu. U anisotropních vzorků při vytvrzovacím poli 50 mT a 100 mT už není rozdíl ve stínění skoro žádný. Nejnižší stínění vykazuje vzorek, který byl vytvrzen v magnetickém poli o hustotě 300 mT a to okolo 54 – 59 %.

Tab. č. 6. Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (10 obj.%) ve frekvenčním pásmu 8,20 – 12,40 GHz

8,20 - 12,40 GHz		rozsah vlny intenzity tlumení, I_T [dB]		zachycený signál, I_Z [%]	
		od	do	od	do
10 obj. %	0 mT	-4,2	-4,5	62	65
	50 mT	-3,6	-4,1	56	61
	100 mT	-3,6	-4,1	56	61
	300 mT	-3,4	-3,9	54	59



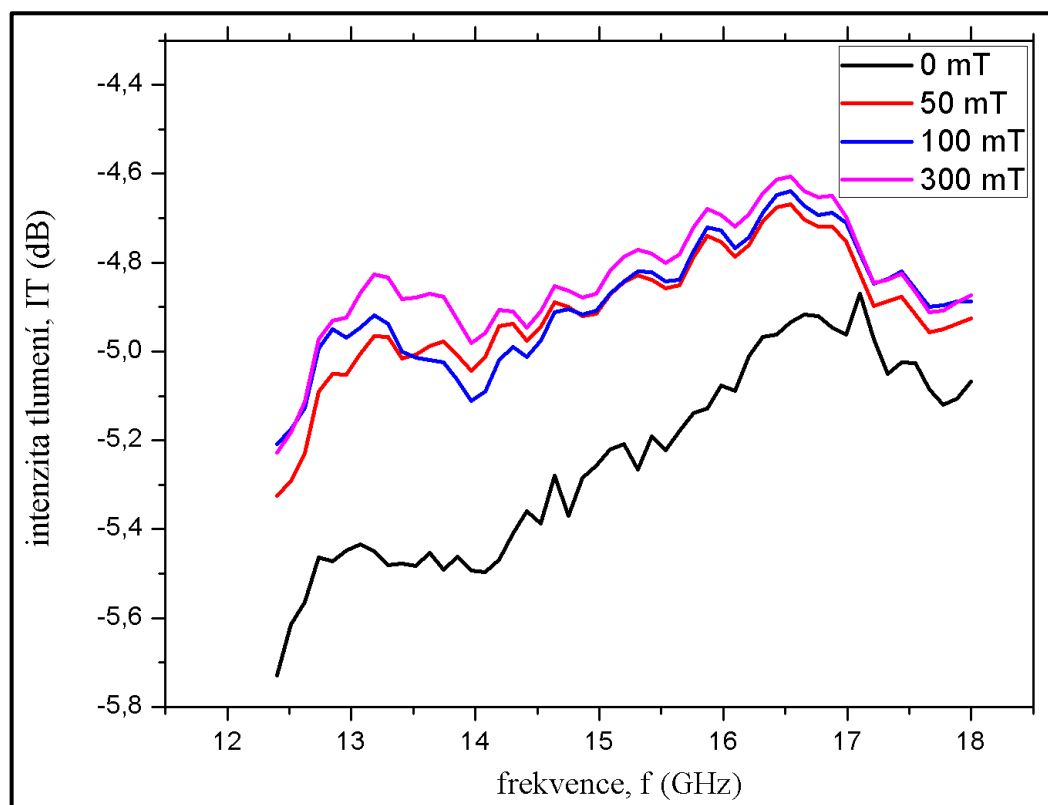
Obr.č. 71 Intenzita tlumení pro MRE (10 obj.%) ve vlnovodu WR 90

15.1.5 Rozsah 12,40 – 18,00 GHz

V nejvyšších frekvencích 12,40 – 18,00 GHz (Obr. č. 72) má opět nejlepší stínící vlastnosti vzorek isotropní, jež zachytí až 73 % vyslané elektromagnetické vlny. U anisotropních vzorků už není ve stínění skoro žádný rozdíl a všechny pohlcují téměř stejné množství vyslaného signálu a to okolo 65 – 70 % (Tab. č. 7).

Tab. č. 7. Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (10 obj.%) ve frekvenčním pásmu 12,40 – 18,00 GHz

12,40 - 18,00 GHz		rozsah vlny intenzity tlumení, I_T [dB]		zachycený signál, I_z [%]	
		od	do	od	do
10 obj. %	0 mT	-4,9	-5,7	68	73
	50 mT	-4,5	-5,3	65	70
	100 mT	-4,5	-5,2	65	70
	300 mT	-4,6	-5,2	65	70



Obr. č. 72 Intenzita tlumení pro MRE (10 obj.%) ve vlnovodu WR 60

15.1.6 Shrnutí 10 obj.%

Do frekvence 8,20 GHz vzorky pohlcují maximálně do 51 % vyslaného signálu a rozdíl v orientaci částic u 50 a 100mT není zásadní, jelikož rozdíly stínění mezi nimi byly nízké.

U každého frekvenčního pásma má výsledná křivka stínění vzorků podobný tvar. V intervalu frekvence 8,20 – 12,40 GHz lze vidět výrazný rozdíl mezi isotropním a anisotropními vzorky. Nejhůře stíní vzorek vytvrzený při hustotě magnetického pole 300 mT. Ostatní anisotropní vzorky stíní lépe, avšak oba skoro totožně. Nejlepší stínění vykazuje od 8,20 GHz zpravidla isotropní vzorek, kdy pohlcuje okolo 62 – 65 % vyslaného signálu. U frekvence od 12,40 GHz již všechny křivky anisotropních vzorků splývají v jedno a síla magnetického pole při vytvrzování nehraje žádnou roli v rozdílu stínících vlastností, rozdíl se jeví pouze pro isotropní a anisotropní. Stínění anisotropních vzorků se v nejvyšších frekvencích pohybuje okolo 65 – 70 %. Rozdíl mezi isotropním a anisotropním vzorkem v nejvyšší frekvenci je okolo 3 %.

Tab. č. 8. Shrnutí stínící účinnosti vzorků MRE (10 obj.%) napříč použitými frekvenčními pásmy

10 obj. %	2,60 - 3,95 GHz		3,95 - 5,85 GHz		5,85 - 8,20 GHz		8,20 - 12,40 GHz		12,40 - 18,00 GHz	
	zachycený signál, I_z [%]									
	od	do	od	do	od	do	od	do	od	do
0 mT	18	23	35	40	48	51	62	65	68	73
50 mT	16	22	29	32	35	41	56	61	65	70
100 mT	16	22	29	32	35	41	56	61	65	70
300 mT	15	20	28	29	44	40	54	59	65	70

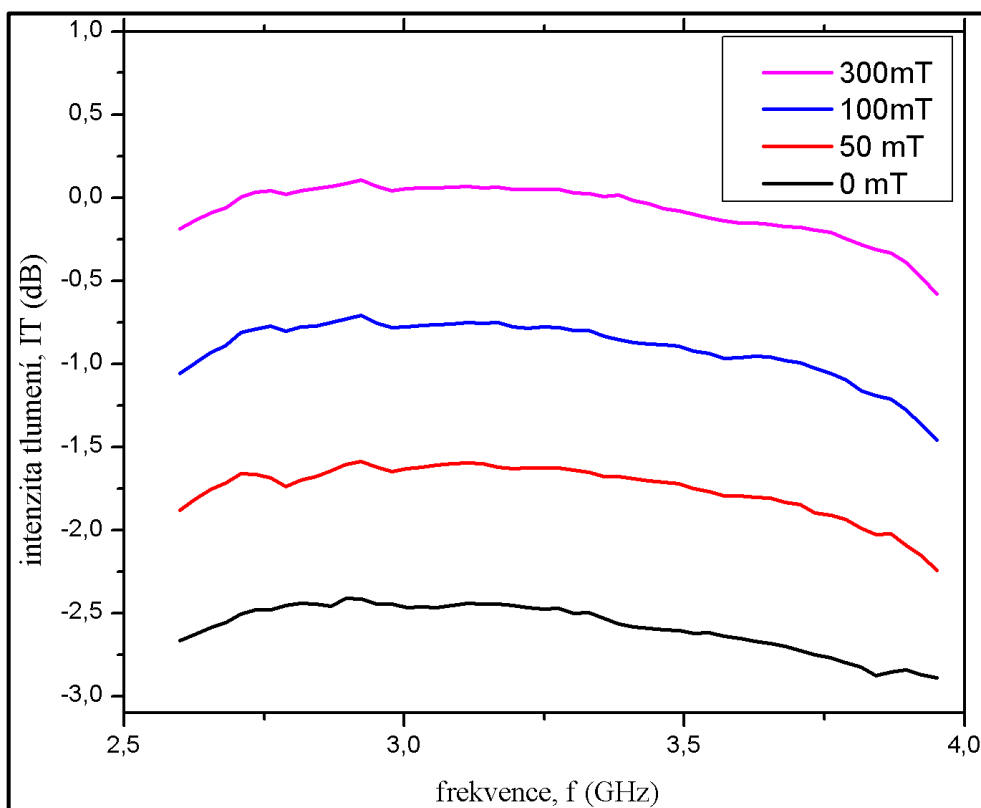
15.2 Plnění 20 obj. %

15.2.1 Rozsah 2,60 – 3,95 GHz

U vzorků MRE s plněním 20 obj.% lze krásně pozorovat rozdíly mezi isotropními a anisotropními vzorky. Nejlépe ve frekvenčním pásmu 2,60 – 3,95 GHz stíní vzorek isotropní, který pohltí až okolo 45 % signálu (Tab. č. 9). Anisotropní vzorky mají nejnižší stínění u MRE vzorku vytvrzeného v nejvyšším poli 300 mT.

Tab. č. 9. Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (20 obj.%) ve frekvenčním pásmu 2,60 – 3,95 GHz

2,6 - 3,95 GHz		rozsah vlny intenzity tlumení, I_T [dB]		zachycený signál, I_Z [%]	
		od	do	od	do
20 obj. %	0 mT	-2,5	-2,6	44	45
	50 mT	-1,6	-2	31	37
	100 mT	-0,7	-1,3	15	26
	300 mT	0	-0,4	0	9



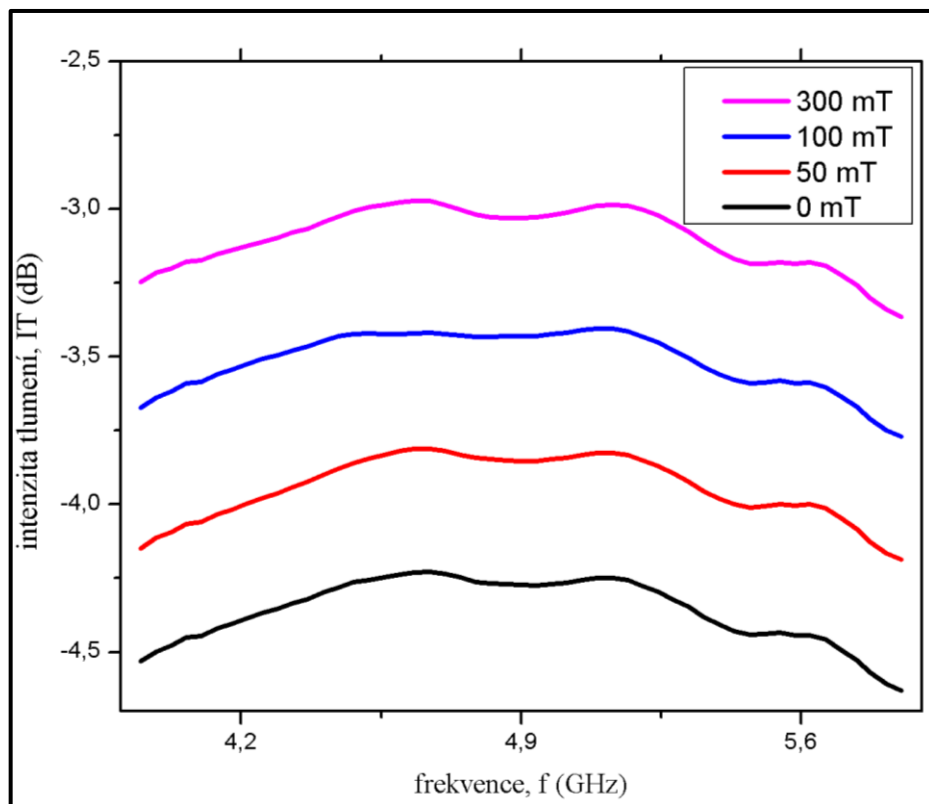
Obr.č. 73 Intenzita tlumení pro MRE (20 obj.%) ve vlnovodu WR 284

15.2.2 Rozsah 3,95 – 5,85 GHz

Obr.č. 74 potvrzuje rozdíl mezi isotroponími a anisotropními MRE vzorky. Opět má nejlepší stínění isotroponí vzorek, který zachytí 62 – 65 % signálu (Tab. č. 10). Nejhůře stíní vzorek, který byl vytvrzen v magnetickém poli o síle 300 mT, který zachycuje okolo 50 – 53 % signálu.

Tab. č. 10. Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (20 obj.%) ve frekvenčním pásmu 3,95 – 5,85 GHz

3,95 - 5,85 GHz		rozsah vlny intenzity tlumení, I_T [dB]		zachycený signál, I_Z [%]	
		od	do	od	do
20 obj. %	0 mT	-4,2	-4,5	62	65
	50 mT	-3,8	-4,2	58	62
	100 mT	-3,5	-3,6	55	56
	300 mT	-3,0	-3,3	50	53



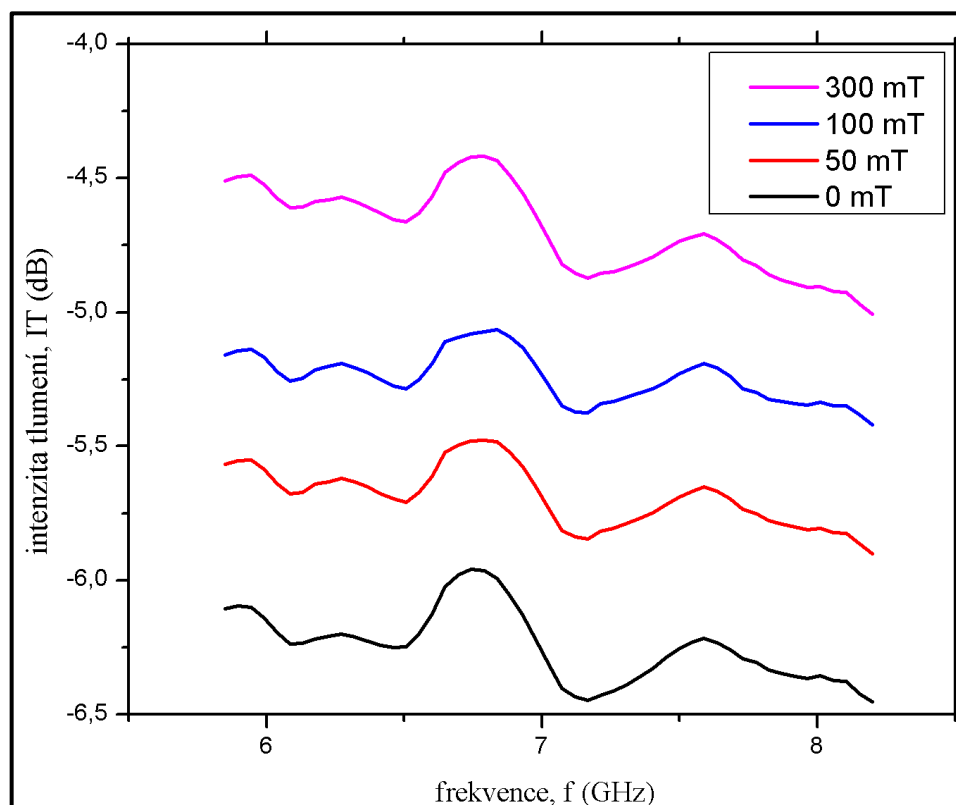
Obr.č. 74 Intenzita tlumení pro MRE (20 obj.%) ve vlnovodu WR 187

15.2.3 Rozsah 5,85 – 8,20 GHz

Čím je frekvence vyslaných elektromagnetických vln vyšší, tím je i vyšší stínění všech vzorků. Na *Obr. č. 75* je vidět, že nejlepší výsledek má opět isotropaní vzorek, který pohltí 75 – 78 % signálu. Vzorek vytvrzený v magnetickém poli o síle 300 mT zachytí 63 – 67 % signálu, následuje vzorek vytvrzený při 100 mT, který zachytí okolo 68 – 70 % signálu a nejlépe z anisotropních vzorků stíní vytvrzený vzorek při 50 mT a zachytí 72 – 74 % vyslaného signálu.

Tab. č. 11. Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (20 obj.%) ve frekvenčním pásmu 5,85 – 8,20 GHz

5,85 - 8,20 GHz		rozsah vlny intenzity tlumení, I_T [dB]		zachycený signál, I_Z [%]	
		od	do	od	do
20 obj. %	0 mT	-6,0	-6,5	75	78
	50 mT	-5,5	-5,8	72	74
	100 mT	-5,0	-5,3	68	70
	300 mT	-4,3	-4,8	63	67



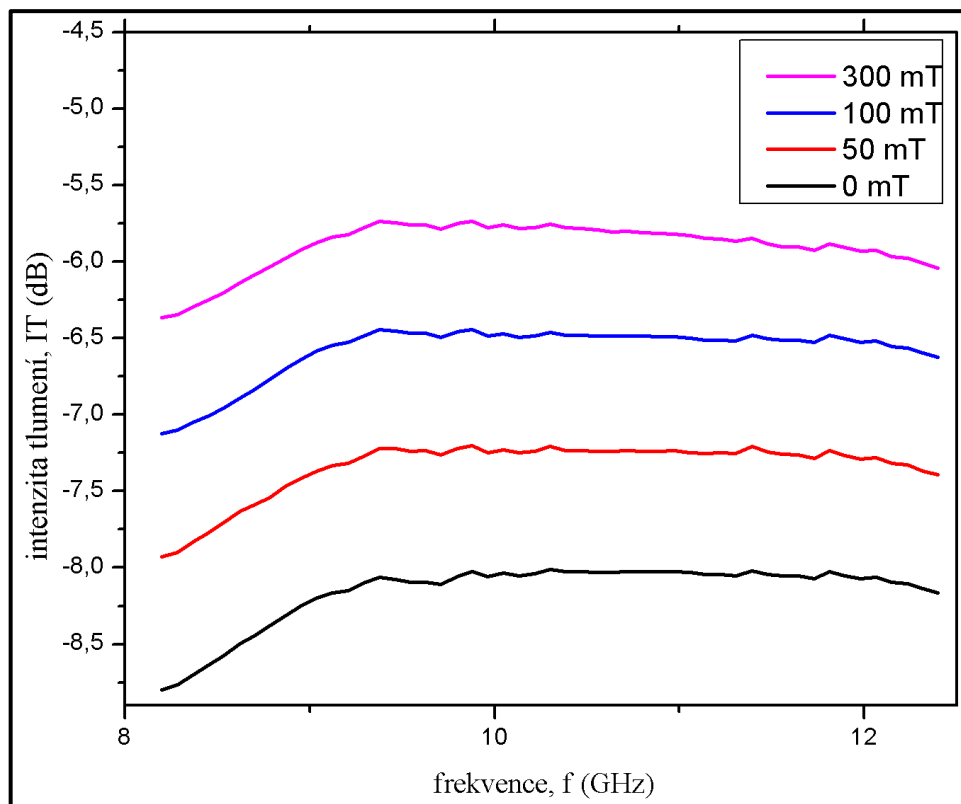
Obr.č. 75 Intenzita tlumení pro MRE (20 obj.%) ve vlnovodu WR 137

15.2.4 Rozsah 8,20 – 12,40 GHz

Ve frekvenčním rozsahu 8,20 – 12,40 GHz je schéma stínění isotropního vzorku a anisotropních vzorků obdobné jako u nižších frekvenčních pásem. Nejlépe stíní vzorek isotropní, který pohltí až 87 % signálu. Anisotropní vzorky pohlcují od 74 – 84 % signálu od nejhoršího po nejlepší anisotropní radioabsorbér.

Tab. č. 12. Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (20 obj.%) ve frekvenčním pásmu 8,20 – 12,40 GHz

8,20 - 12,40 GHz		rozsah vlny intenzity tlumení, I_T [dB]		zachycený signál, I_z [%]	
		od	do	od	do
20 obj. %	0 mT	-8,1	-8,8	85	87
	50 mT	-7,8	-7,9	83	84
	100 mT	-6,5	-7,1	78	81
	300 mT	-5,8	-6,4	74	77



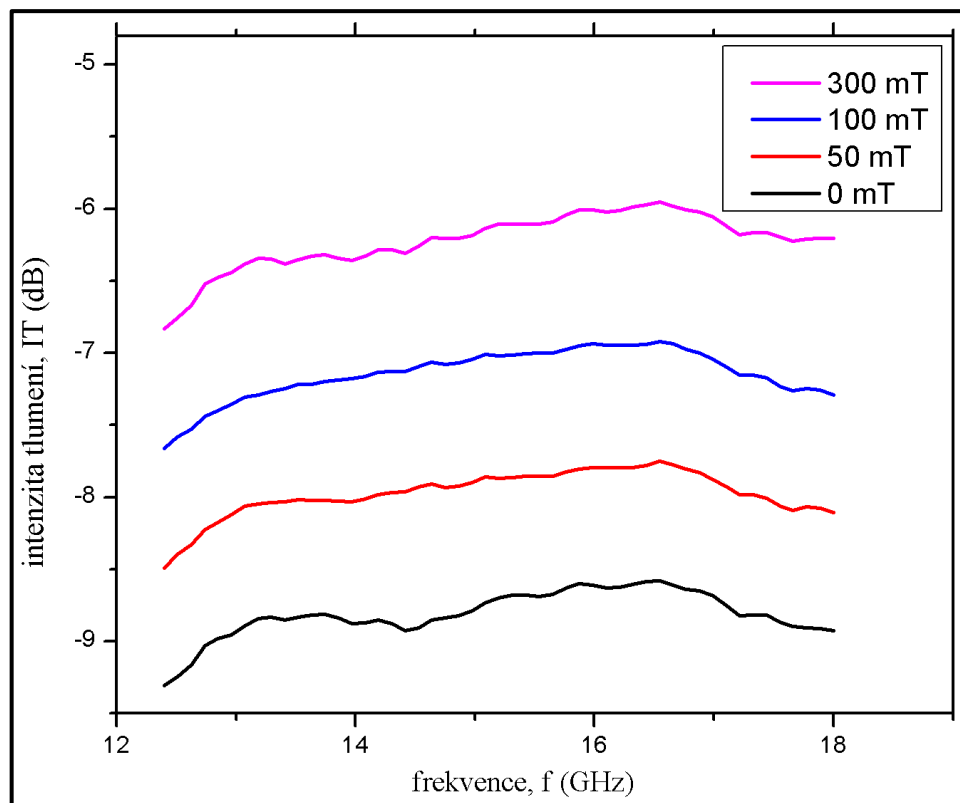
Obr. č. 76 Intenzita tlumení pro MRE (20 obj.%) ve vlnovodu WR 90

15.2.5 Rozsah 12,40 – 18,00 GHz

Při nejvyšším použitém frekvenčním pásmu (Obr. č. 77) dosáhly vzorky nejvyššího stínění, a to v rozmezí 75 – 89 % (Tab. č. 13) zachycení vyslaných elektromagnetických vln. Nejlépe opět stíní vzorek isotropní, který zachytí 86 – 89 % vyslaného signálu. Anisotropní vzorky zachycují 75 – 87 % signálu, kdy vzorek vytvrzený při 300 mT zachytí nejméně elektromagnetických vln.

Tab. č. 13. Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (20 obj.%) ve frekvenčním pásmu 12,40 – 18,00 GHz

12,40 - 18,00 GHz		rozsah vlny intenzity tlumení, I_T [dB]		zachycený signál, I_z [%]	
		od	do	od	do
20 obj. %	0 mT	-8,6	-9,4	86	89
	50 mT	-8,0	-8,7	84	87
	100 mT	-7,1	-7,8	81	83
	300 mT	-6,0	-6,9	75	80



Obr.č. 77 Intenzita tlumení pro MRE (20 obj.%) ve vlnovodu WR 60

15.2.6 Shrnutí 20 obj. %

U vzorků MRE s plněním 20 obj. % je zřetelně vykreslený rozdíl mezi druhem vytvrzování vzorků. Nejlépe stíní vzorek isotropní, poté anisotropní tvrzený při 50 mT až po 300 mT, kdy uvedený model rozložení křivek vzorků se opakuje při každém frekvenčním pásmu. V nejnižší frekvenci je dosaženo zachycení až 45 % signálu. U frekvence 3,95 – 5,85 GHz má opět nejlepší výsledek isotropní MRE vzorek, který zachycuje až 65 % vyslaných elektromagnetických vln. Se zvyšující se frekvencí se zvyšuje i procento stínění radioabsorbérů, a to až po zachycení 89 % signálu ve frekvenčním pásmu 12,40 – 18,00 GHz, jež prokázal isotropní vzorek. Ve stínění anisotropních vzorků jsou rozdíly velmi malé, jelikož se potvrdilo, že u vzorků MRE s plněním 20 obj. % je již viskozita vysoká (*Obr. č. 65*), proto se již při nízké hodnotě magnetického pole nedokáží všechny částice ideálně zorientovat.

Tab. č. 14. Shrnutí stínící účinnosti vzorků MRE (20 obj. %) napříč použitými frekvenčními pásmy

20 obj. %	2,60 - 3,95 GHz		3,95 - 5,85 GHz		5,85 - 8,20 GHz		8,20 - 12,40 GHz		12,40 - 18,00 GHz	
	zachycený signál, I_z [%]									
	od	do	od	do	od	do	od	do	od	do
0 mT	44	45	62	65	75	78	85	87	86	89
50 mT	31	37	58	62	72	74	83	84	84	87
100 mT	15	26	55	56	68	70	78	81	81	83
300 mT	0	9	50	53	63	67	74	77	75	80

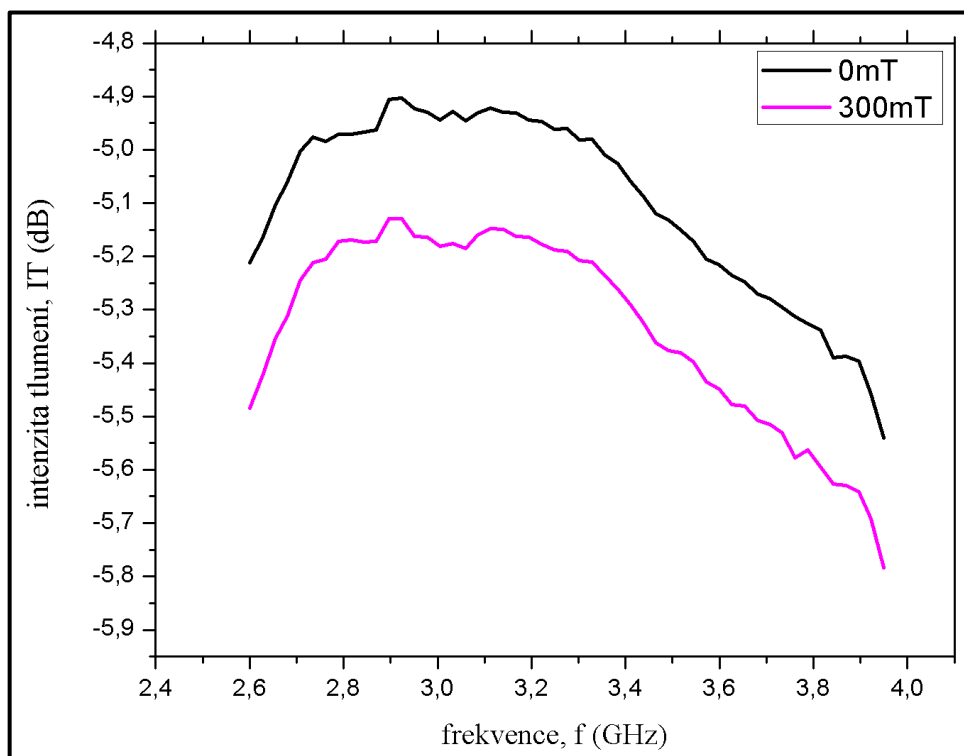
15.3 Plnění 30 obj. %

15.3.1 Rozsah 2,60 – 3,95 GHz

U MRE vzorků s plněním 30 obj.% byly vytvořeny pouze dva druhy radioabsorbérů a to isotropní (0 mT) a anisotropní (300 mT) a to opět z reologických důvodů (*Obr. č. 65*) – vysoká viskozita vzorku už nedovolí orientaci částic při slabých intenzitách magnetického pole. Z *Obr. č. 78* je patrné, že takto vysoké plnění vzorku již pohlcuje více než polovinu vyslaného signálu i při nízkých frekvencích. Nyní má lepší stínění anisotropní vzorek, který zachytí až 74 % elektromagnetických vln, ale je zde možnost, že částice v anisotropním vzorku plně nedosáhly orientace, jelikož rozdíl mezi zachyceným signálem isotropního a anisotropního MRE vzorku je pouze okolo 1 – 2 %.

Tab. č. 15. Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (30 obj.%) ve frekvenčním pásmu 2,60 – 3,95 GHz

2,6 - 3,95 GHz		rozsah vlny intenzity tlumení, I_T [dB]		zachycený signál, I_z [%]	
		od	do	od	do
30 obj. %	0 mT	-4,9	-5,5	68	72
	300 mT	-5,1	-5,8	69	74



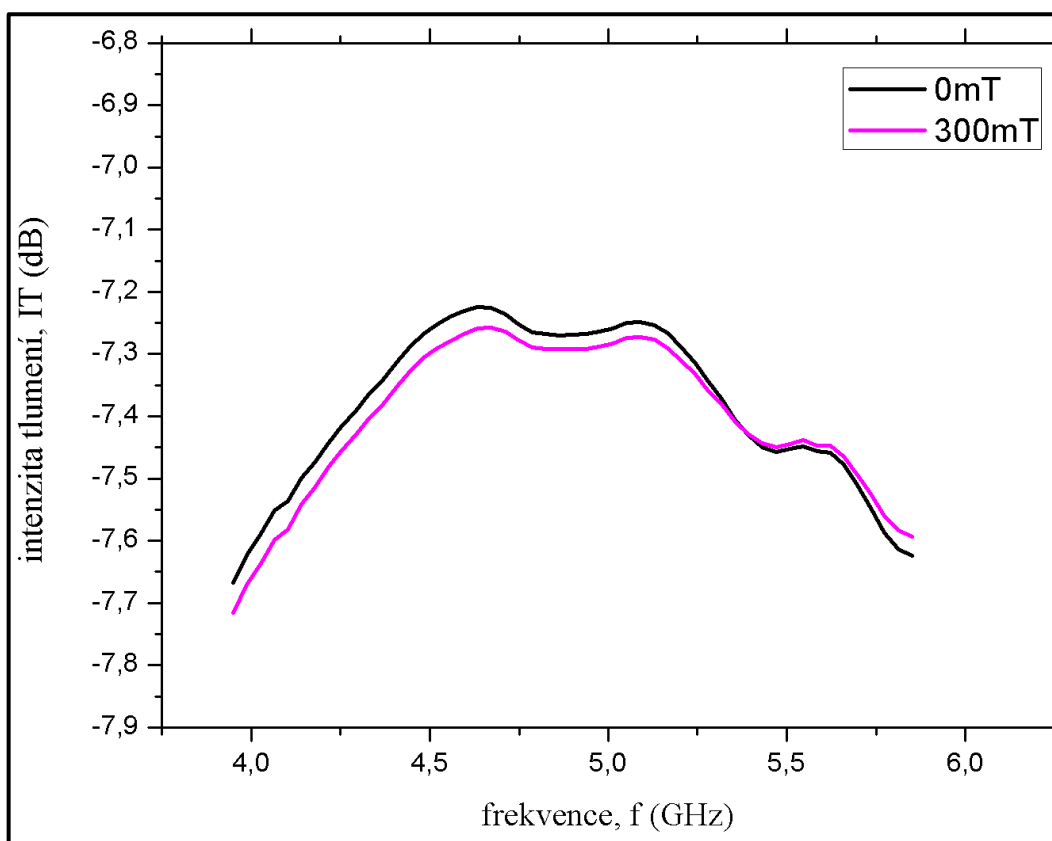
Obr. č. 78 Intenzita tlumení pro MRE (30 obj.%) ve vlnovodu WR 284

15.3.2 Rozsah 3,95 – 5,85 GHz

U středního frekvenčního rozsahu jsou křivky stínění vzorků vykresleny na *Obr.č. 79*. *Obr.č. 79* zobrazuje, že křivky obou vzorků takřka splývají, rozdíl mezi nimi je v setinách dB. Při zaokrouhlení tedy oba vzorky MRE ve frekvenčním pásmu 3,95 – 5,85 GHz pohltí stejné množství signálu a to 81 – 83 %.

Tab. č. 16. Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (30 obj.%) ve frekvenčním pásmu 3,95 – 5,85 GHz

3,95 – 5,85 GHz		rozsah vlny intenzity tlumení, I_T [dB]		zachycený signál, I_Z [%]	
		od	do	od	do
30 obj. %	0 mT	-7,2	-7,7	81	83
	300 mT	-7,3	-7,7	81	83



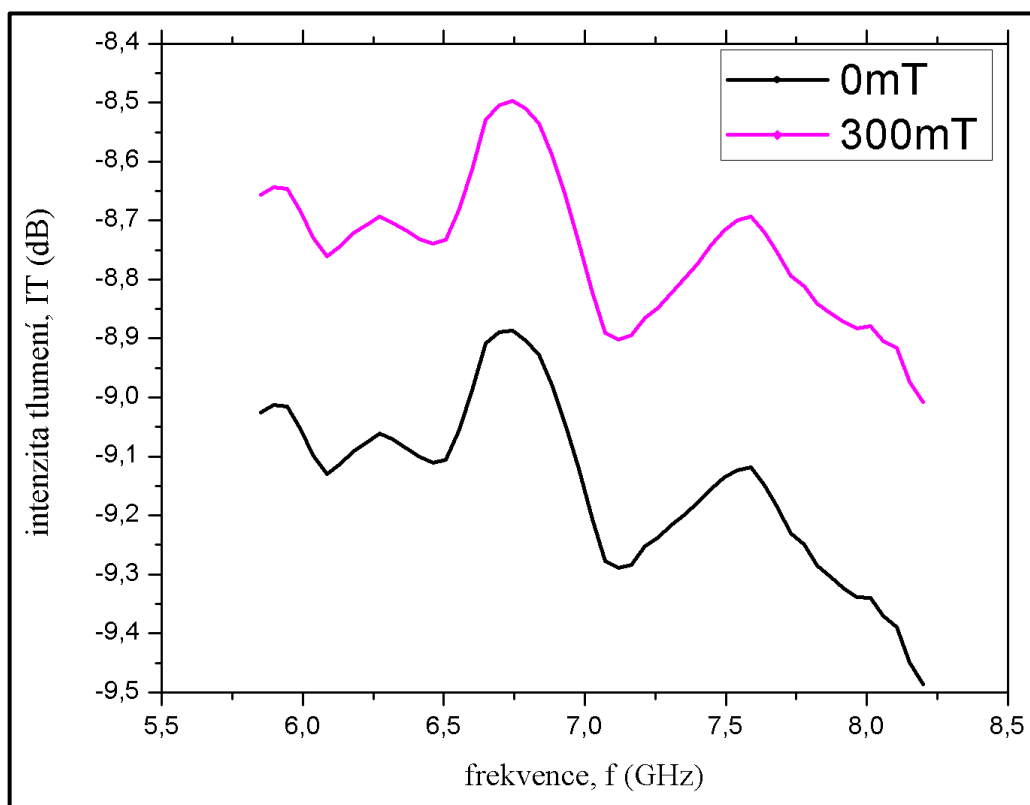
Obr.č. 79 Intenzita tlumení pro MRE (30 obj.%) ve vlnovodu WR 187

15.3.3 Rozsah 5,85 – 8,20 GHz

Od vyšších frekvencí (*Obr. č. 80*), je již zřetelný rozdíl mezi isotropním a anisotropním vzorkem v pozici křivky v daném frekvenčním pásmu, avšak v tlumení je mezi nimi rozdíl pouze 1 – 2 %. Opět stíní lépe vzorek isotropní, který zachytí 87 – 89 % vyslaných elektromagnetických vln. Anisotropní vzorek pohltí 86 – 87 % všech vyslaných elektromagnetických vln.

Tab. č. 17. Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (30 obj.%) ve frekvenčním pásmu 5,85 – 8,20 GHz

5,85 - 8,20 GHz		rozsah vlny intenzity tlumení, I_T [dB]		zachycený signál, I_z [%]	
		od	do	od	do
30 obj. %	0 mT	-8,9	-9,5	87	89
	300 mT	-8,5	-9,0	86	87



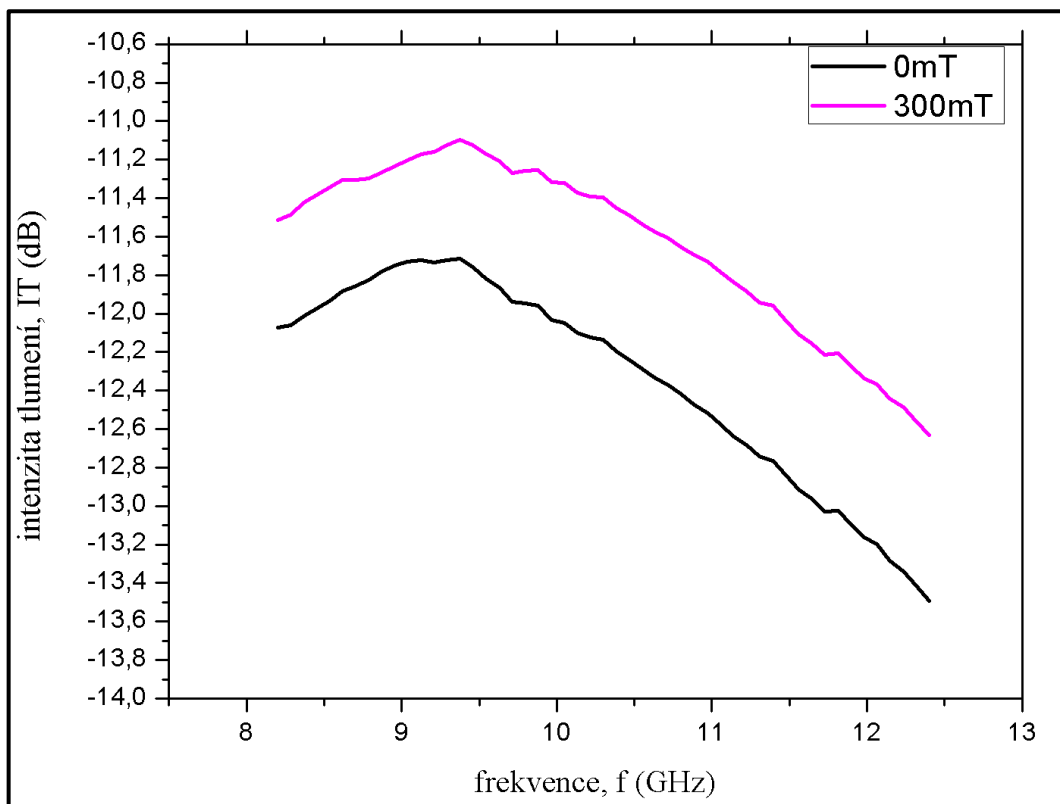
Obr.č. 80 Intenzita tlumení pro MRE (30 obj.%) ve vlnovodu WR 137

15.3.4 Rozsah 8,20 – 12,40 GHz

U vysokých frekvencí jsou oba radioabsorbéry velmi účinné a pohltí nad 90 % vyslaného signálu. Křivka isotropního MRE vzorku se opět pohybuje níže nežli křivka vzorku anisotropního, což opět značí o něco vyšší stínící vlastnosti. Isotropní vzorek pohltí 93 – 96 % vyslaných elektromagnetických vln a anisotropní vzorek pohltí 92 – 95 % vyslaného signálu.

Tab. č. 18. Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (30 obj.%) ve frekvenčním pásmu 8,20 – 12,40 GHz

8,20 - 12,40 GHz		rozsah vlny intenzity tlumení, I_T [dB]		zachycený signál, I_z [%]	
		od	do	od	do
30 obj. %	0 mT	-11,7	-13,5	93	96
	300 mT	-11,0	-12,6	92	95



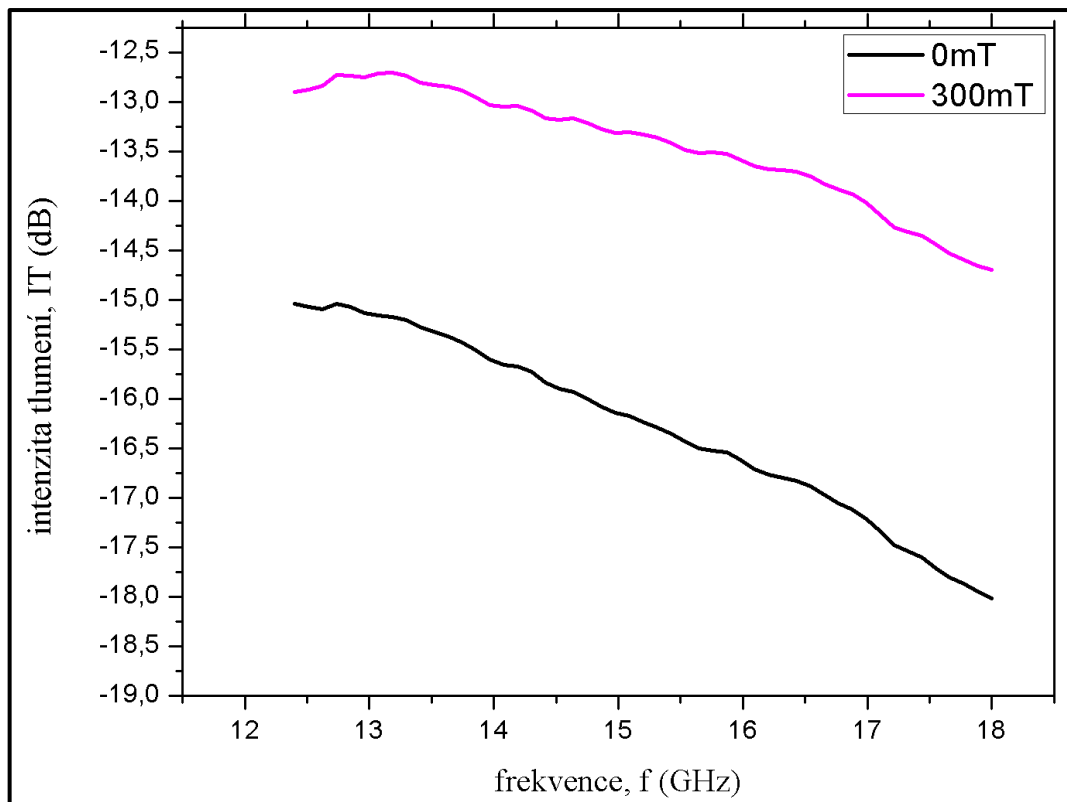
Obr. č. 81 Intenzita tlumení pro MRE (30 obj.%) ve vlnovodu WR 90

15.3.5 Rozsah 12,40 – 18,00 GHz

Jak bylo patrné z *Obr.č. 81*, tak i *Obr.č. 82*, oba analyzované MRE vzorky zachycují téměř všechny vyslaný signál. Isotropní vzorek v tomto frekvenčním rozsahu vykazuje opět lepší výsledek, kdy zachycuje 97 – 98 % vyslaného signálu.

Tab. č. 19. Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (30 obj.%) ve frekvenčním pásmu 12,40 – 18,00 GHz

12,40 - 18,00 GHz		rozsah vlny intenzity tlumení, I_T [dB]		zachycený signál, I_Z [%]	
		od	do	od	do
30 obj. %	0 mT	-15,0	-18,0	97	98
	300 mT	-12,7	-14,6	95	97



Obr.č. 82 Intenzita tlumení pro MRE (30 obj.%) ve vlnovodu WR 60

15.3.6 Shrnutí 30 obj. %

U vzorků MRE s plněním 30 obj. % nebyl rozdíl ve stínící účinnosti mezi isotropním a anisotropním vzorkem rapidní, jak tomu bylo u ostatních plnění. Od frekvence 5,85 GHz již opět lépe stínil vzorek isotropní, kdy při této frekvenci pohltil okolo 89 % vyslaného signálu. Při nejvyšších frekvencích isotropní MRE vzorek pohlcoval 97 – 98 % vyslaných elektromagnetických vln.

Tab. č. 20. Shrnutí stínící účinnosti vzorků MRE (30 obj. %) napříč použitými frekvenčními pásmy

30 obj. %	2,60 - 3,95 GHz		3,95 - 5,85 GHz		5,85 - 8,20 GHz		8,20 - 12,40 GHz		12,40 - 18,00 GHz	
	zachycený signál, I_z [%]									
	od	do	od	do	od	do	od	do	od	do
0 mT	68	72	81	83	87	89	93	96	97	98
300 mT	69	74	81	83	86	87	92	95	95	97

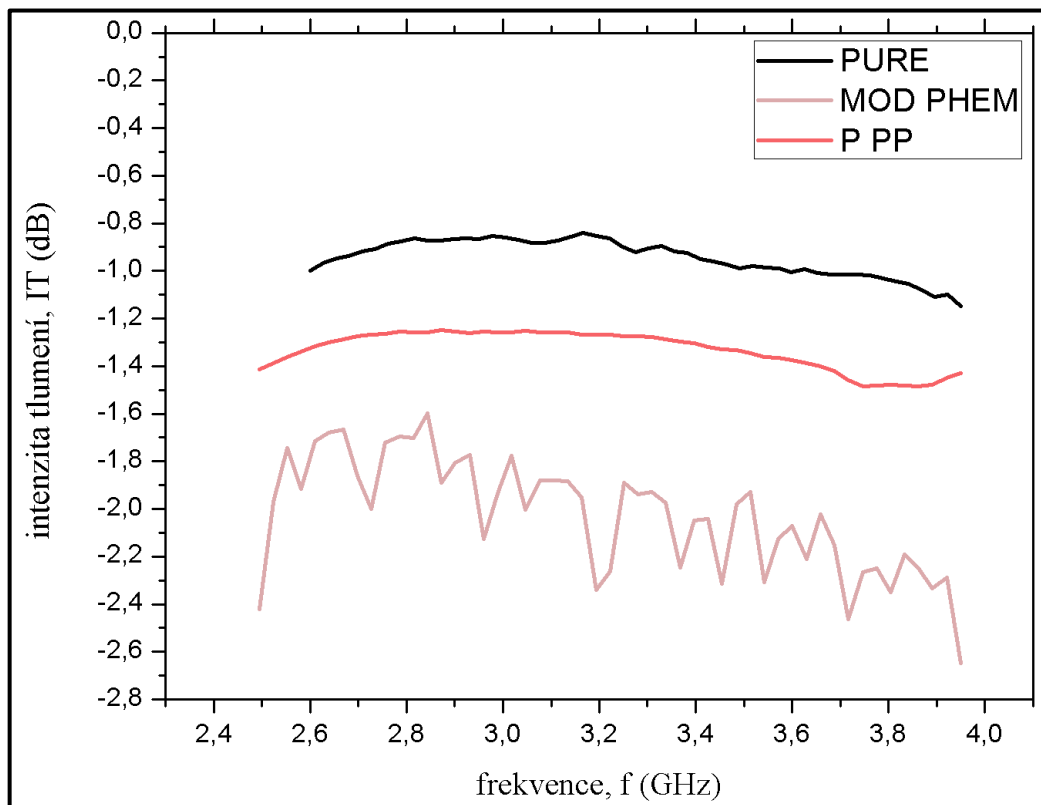
15.4 Modifikace

15.4.1 Rozsah 2,60 – 3,95 GHz

Byly vytvořeny dva modifikované absorbéry, jeden s totožnými částicemi, které byly dopsud studovány, avšak na kterých je navázán PHEMATMS (MOD PHEM), a druhý, který obsahoval přídavek polypyrrolu (P PP), kdy oba MRE vzorky měly výslednou koncentraci v 10 obj. %. Na Obr. č. 83 je výsledek stínění modifikovaných absorbérů a absorbéro s čistými částicemi (PURE) ve frekvenčním pásmu 2,6 – 3,95 GHz. Dle očekávání modifikované absorbéry mají lepší výsledek stínění, nejvyšší stínění vykazuje vzorek MOD PHEM. Dle teoretických znalostí by měl nejvyšší stínění vykazovat vzorek s přídavkem polypyrrolu, a to díky vodivostní schopnosti polypyrrolu. Pozitivem je, že vrstva PHEMATMS na částicích negativně neovlivnila stínící vlastnosti, ba naopak je zlepšila. Modifikované radioabsorbéry pohltnou až o 22 % více vyslaného signálu než nemodifikovaný radioabsorbér.

Tab. č. 21. Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (10 obj.%) modifikovaných ve frekvenčním pásmu 2,60 – 3,95 GHz

2,6 - 3,95 GHz		rozsah vlny intenzity tlumení, I_T [dB]		zachycený signál, I_Z [%]	
		od	do	od	do
10 obj. %	PURE	-0,85	-1,15	18	23
	MOD PHEM	-1,60	-2,60	31	45
	P PP	-1,30	-1,40	26	28



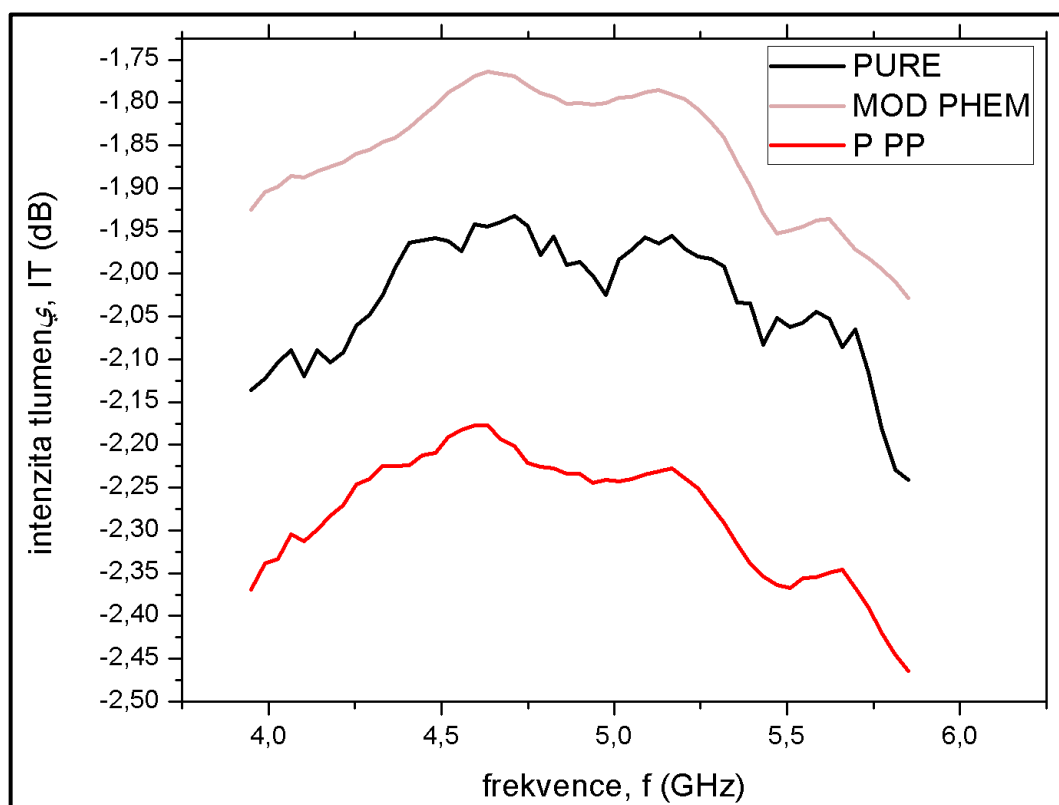
Obr.č. 83 Intenzita tlumení pro MRE (10 obj.%) ve vlnovodu WR 284 pro vzorky PURE, MOD_PHEM, P_PP

15.4.2 Rozsah 3,95 – 5,85 GHz

Ve frekvenčním pásmu 3,95 – 5,85 GHz (Obr. č. 84) vykazuje nejlepší stínící vlastnosti radiabsorbér s přidavkem polypyrrolu, avšak radioabsorbér s modifikovanými částicemi PHEMATMS má stínění nejhorší. Úhrnné stínění pro všechny MRE vzorky se pohybuje okolo 35 – 44 %.

Tab. č. 22. Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (10 obj.%) modifikovaných ve frekvenčním pásmu 3,95 – 5,85 GHz

3,95 - 5,85 GHz		rozsah vlny intenzity tlumení, I_T [dB]		zachycený signál, I_Z [%]	
		od	do	od	do
10 obj. %	PURE	-1,9	-2,2	35	40
	MOD PHEM	-1,7	-2,0	32	37
	P PP	-2,2	-2,5	40	44



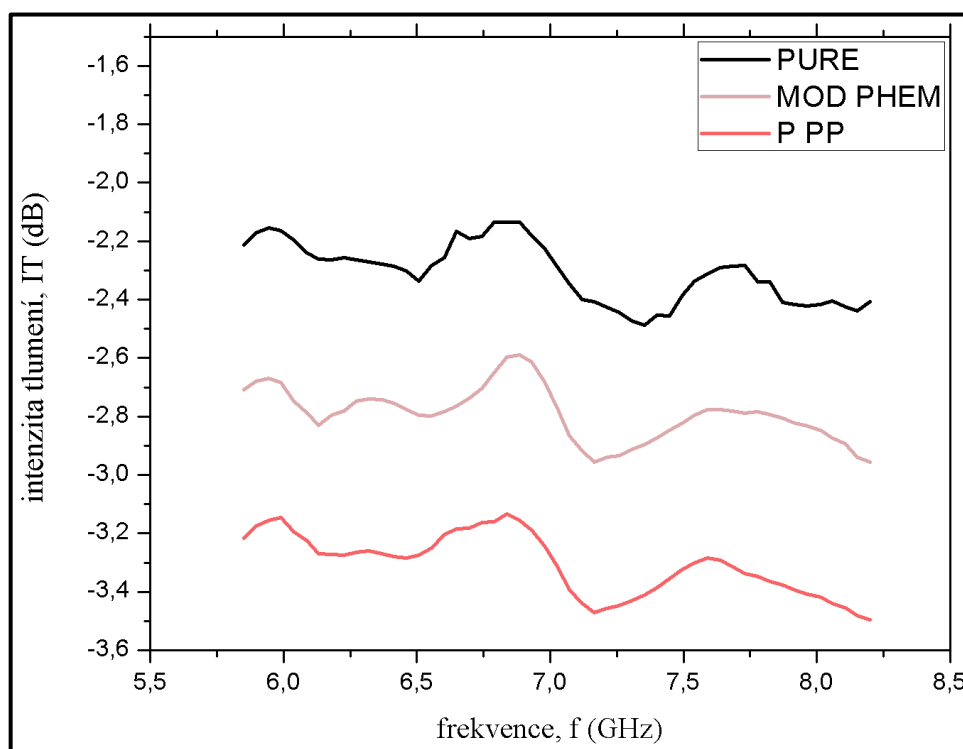
Obr. č. 84 Intenzita tlumení pro MRE (10 obj.%) ve vlnovodu WR 187 pro vzorky PURE, MOD_PHEM, P_PP

15.4.3 Rozsah 5,85 – 8,20 GHz

Na Obr. č. 85 dle očekávání má nejlepší stínící vlastnosti radioabsorbér s přísávkem polypyrrolu, dále MOD PHEM a nejmenší stínění má čistý vzorek PURE. Radioabsorbér s přísávkem polypyrrolu zachytí 51 – 55 % vyslaných elektromagnetických vln.

Tab. č. 23. Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (10 obj.%) modifikovaných ve frekvenčním pásmu 5,85– 8,20 GHz

5,85 - 8,20 GHz		rozsah vlny intenzity tlumení, I_T [dB]		zachycený signál, I_Z [%]	
		od	do	od	do
10 obj. %	PURE	-2	-2,5	37	44
	MOD PHEM	-2,6	-3	45	50
	P PP	-3,1	-3,5	51	55



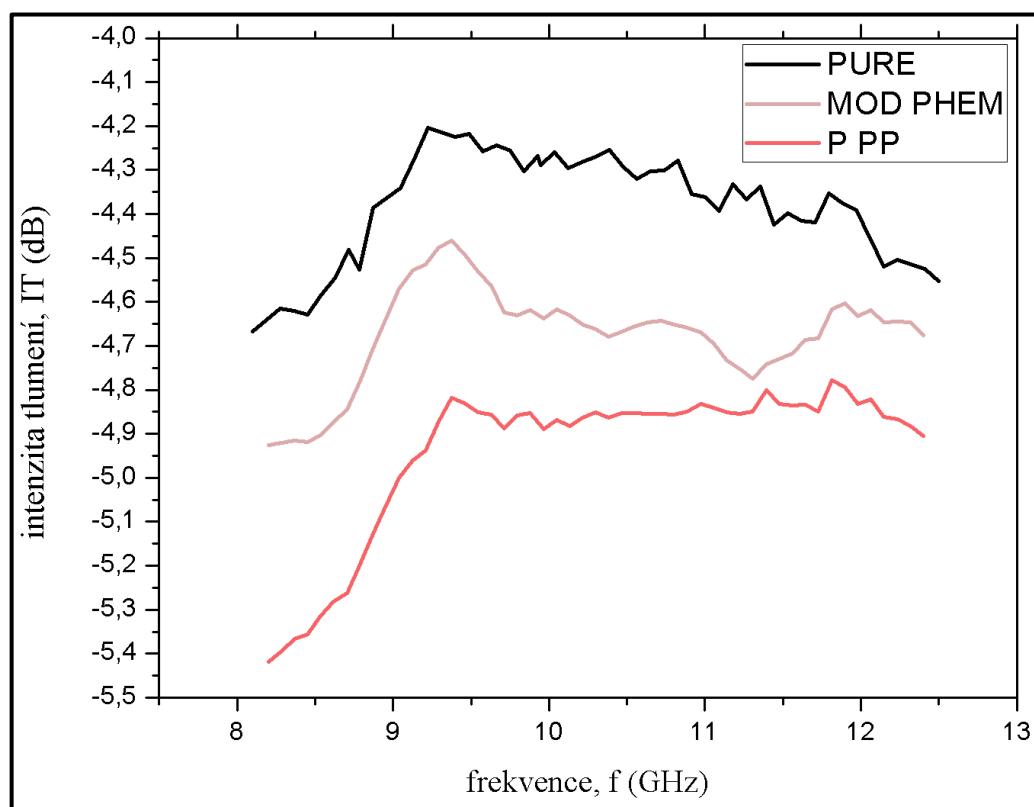
Obr.č. 85 Intenzita tlumení pro MRE (10 obj.%) ve vlnovodu WR 137 pro vzorky PURE, MOD_PHEM, P_PP

15.4.4 Rozsah 8,20 – 12,40 GHz

Obr.č. 86 opět znázorňuje výsledky dle očekávání. Nejlepší stínění vykazuje radioabsorbér s přidavkem polypyrrolu. Nyní již lze kvalifikovaně konstatovat, že malý přírůstek polypyrrolu pozitivně ovlivní stínící vlastnosti. Vzorek MOD PHEM vykazuje stínící vlastnosti o něco lepší než PURE. Rozdíl mezi PURE vzorkem a vzorkem P PP představuje až 9 % a vzorek P PP zachytí až 71 % vyslaného signálu.

Tab. č. 24. Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (10 obj.%) modifikovaných ve frekvenčním pásmu 8,20 – 12,40 GHz

8,20 - 12,40 GHz		rozsah vlny intenzity tlumení, I_T [dB]		zachycený signál, I_z [%]	
		od	do	od	do
10 obj. %	PURE	-4,2	-4,7	62	66
	MOD PHEM	-4,5	-4,9	65	68
	P PP	-4,8	-5,4	67	71



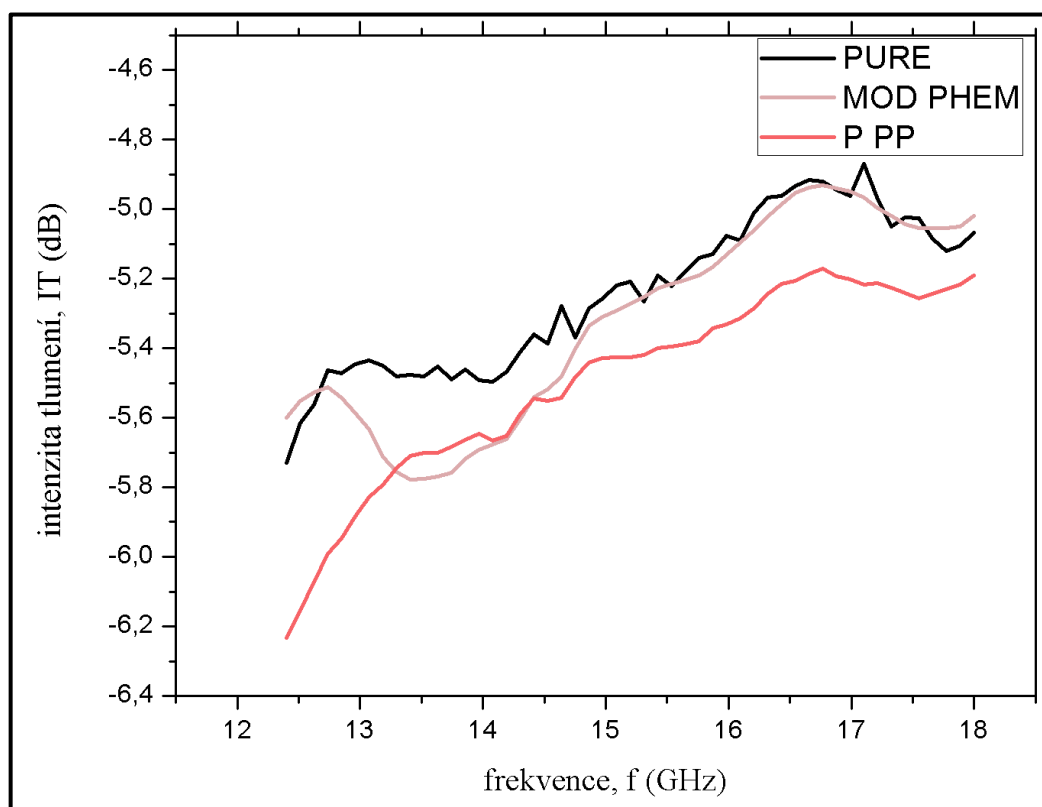
Obr.č. 86 Intenzita tlumení pro MRE (10 obj.%) ve vlnovodu WR 90 pro vzorky PURE, MOD_PHEM, P_PP

15.4.5 Rozsah 12,40 – 18,00 GHz

Při nejvyšší frekvenci již rozdíl mezi vzorky není tak markantní, avšak vzorek s přidavkem PP vykazuje opět stínící účinnost nejvyšší, zachycuje 70 – 76 % vyslaného signálu.

Tab. č. 25. Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (10 obj.%) modifikovaných ve frekvenčním pásmu 12,40 – 18,00 GHz

12,40 - 18,00 GHz		rozsah vlny intenzity tlumení, I_T [dB]		zachycený signál, I_Z [%]	
		od	do	od	do
10 obj. %	PURE	-4,8	-5,7	67	73
	MOD PHEM	-4,9	-5,8	68	74
	P PP	-5,2	-6,2	70	76



Obr. č. 87 Intenzita tlumení pro MRE (10 obj.%) ve vlnovodu WR 62 pro vzorky PURE, MOD_PHEM, P_PP

15.4.6 Shrnutí modifikace

Již při prvním pohledu na výsledky modifikací radioabsorbérů je zřejmé, že vykazují opravdu velký potenciál. Všechny modifikované radioabsorbéry vykazují lepší stínící vlastnosti v porovnání s MRE vzorky obsahujícími pouze částice CI-CN. Tento výsledek je pozitivní, jelikož vede k tomu, že jde vytvořit radioabsorbér s menším plněním, lehčí, účinnější, zároveň s lepší ochranou částic v matici samotných. Nejvyšší rozdíl byl v rámci frekvenčního pásma 8,2 – 12,4 GHz, ve kterém by se tedy vyvinutý systém nejlépe uplatnil. U nejvyššího frekvenčního pásma 12 – 18 GHz již není rozdíl mezi vzorky tak markantní, jako

tomu bylo v ostatních frekvenčních pásmech, nicméně modifikovaný vzorek P PP má opět pozitivní výsledek.

Tab. č. 26. Shrnutí stínící účinnosti vzorků modifikovaných MRE (10 obj.%) napříč použitými frekvenčními pásmy

10 obj. % MOD	2,60 - 3,95 GHz		3,95 - 5,85 GHz		5,85 - 8,20 GHz		8,20 - 12,40 GHz		12,40 - 18,00 GHz	
	zachycený signál, I_z [%]									
	od	do	od	do	od	do	od	do	od	do
PURE	18	23	35	40	37	44	62	66	67	73
MOD PHEM	31	45	32	37	45	50	65	68	68	74
P PP	26	28	40	44	51	55	67	71	70	76

16 VÝSLEDKY STÍNĚNÍ – VÝPOČTOVÁ METODA

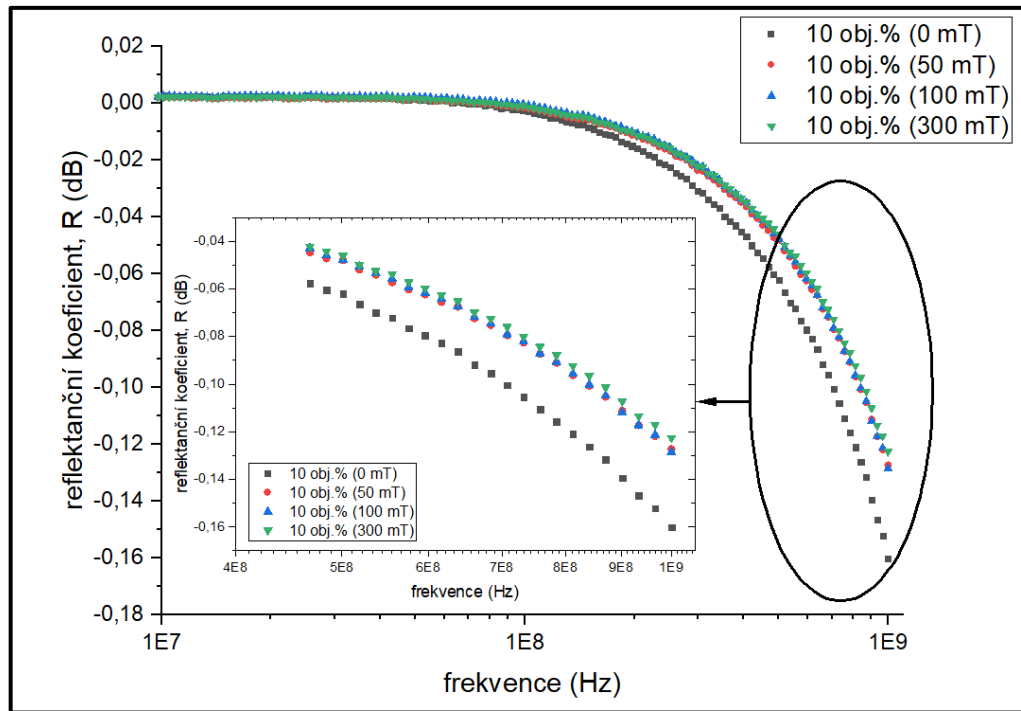
Pro výpočtovou metodu bylo nutno změřit permitivitu a permeabilitu vzorku, které byly změřeny na přístroji Agilent E4991A 1 MHz – 3 GHz, RF Impedance/Material Analyzer. Díky těmto dvěma naměřeným veličinám bylo možno spočítat reflektanční koeficient, R . Pro analýzu byly využity stejné skladby MRE vzorků, jako tomu bylo u měření stínících účinností pomocí vlnovodů.



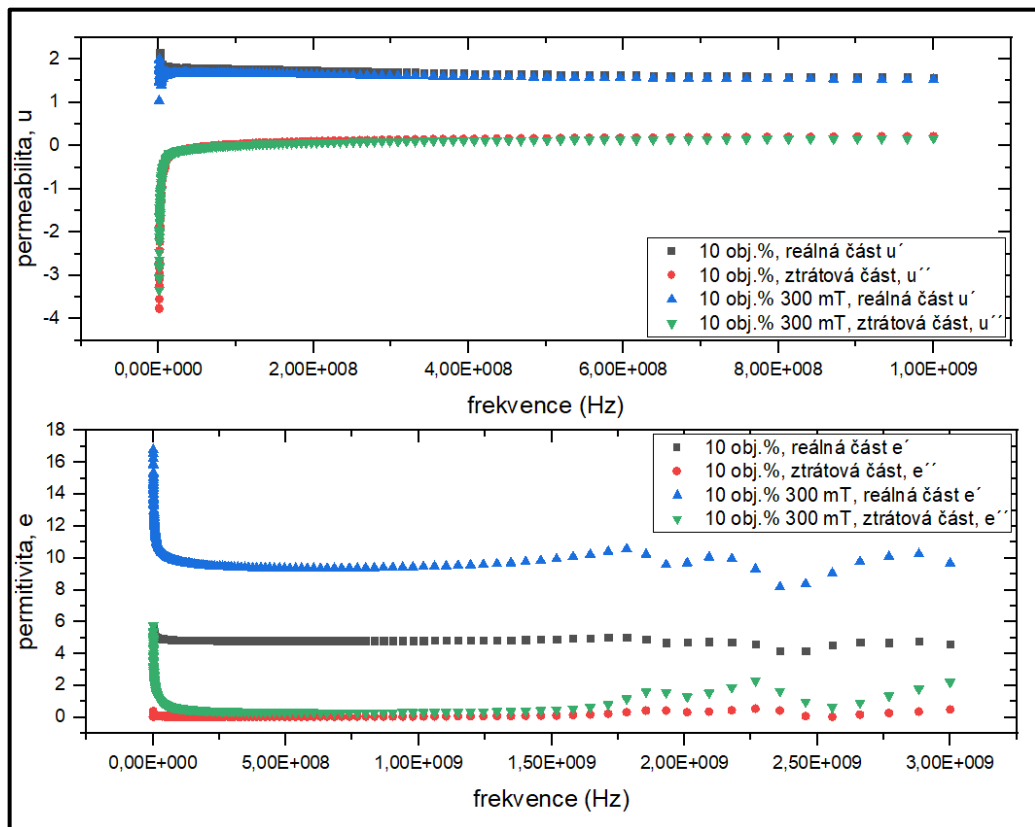
Obr.č. 88 Agilent E4991A 1 MHz – 3 GHz, RF Impedance/Material Analyzer

16.1 Plnění 10 obj.%

Na Obr.č. 89 jsou vykresleny křivky reflektančního koeficientu pro MRE vzorky o koncentraci CI-CN částic 10 obj.%. Anisotropní vzorky mají nižší reflektanční koeficient nežli vzorek isotropní, což znamená, že isotropní MRE vzorek bude poskytovat lepší stínění, avšak rozdíl mezi nimi není příliš výrazný. Na Obr.č. 90 jsou zobrazeny frekvenční závislosti permeability a permitivity pro MRE vzorky s plněním 10 obj.% pro isotropní a anisotropní vzorek. Permitivita neboli množství odporu, který má vzorek proti vytvoření elektrického pole v něm, se zvýšila u vzorků vytvrzených v přítomnosti vnějšího magnetického pole. Permeabilita byla u všech MRE vzorků, isotropních i anisotropních, velmi podobná. Se snižujícím se odporem proti vytvoření elektrického pole ve vzorku se zvyšuje schopnost stínění.



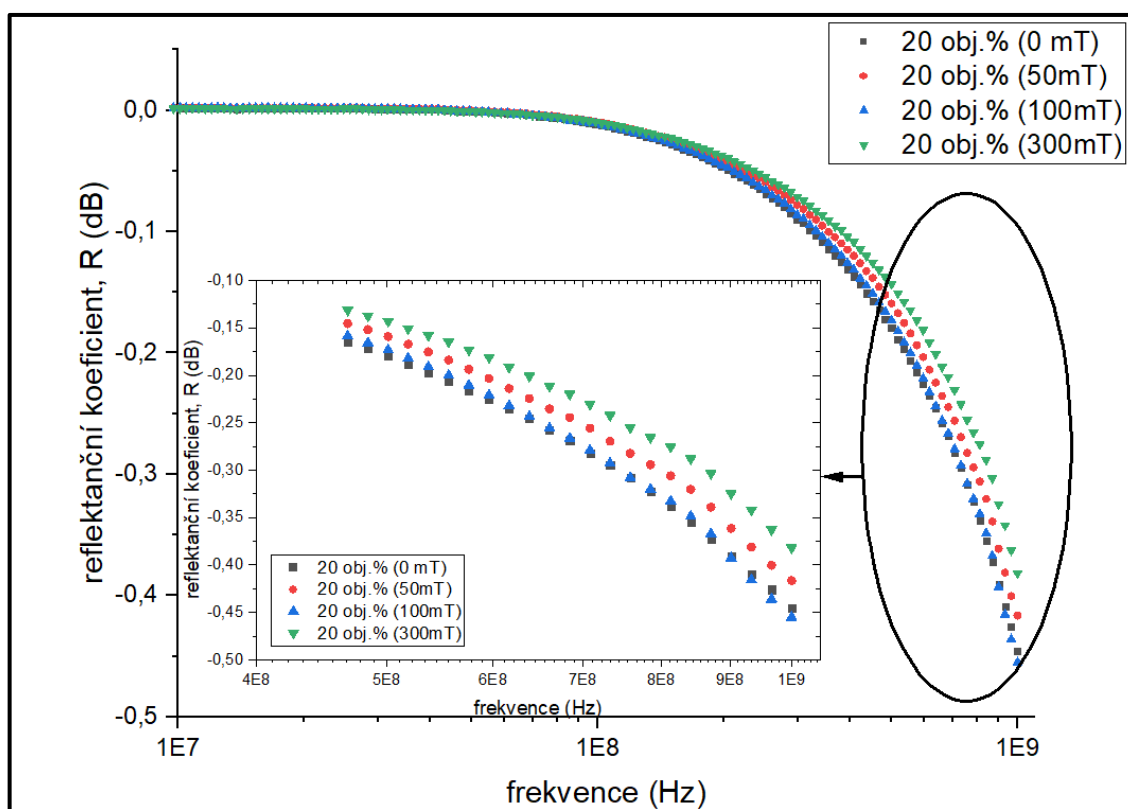
Obr.č. 89 Reflektanční koeficient pro MRE (10 obj.%) o různé distribuci částic



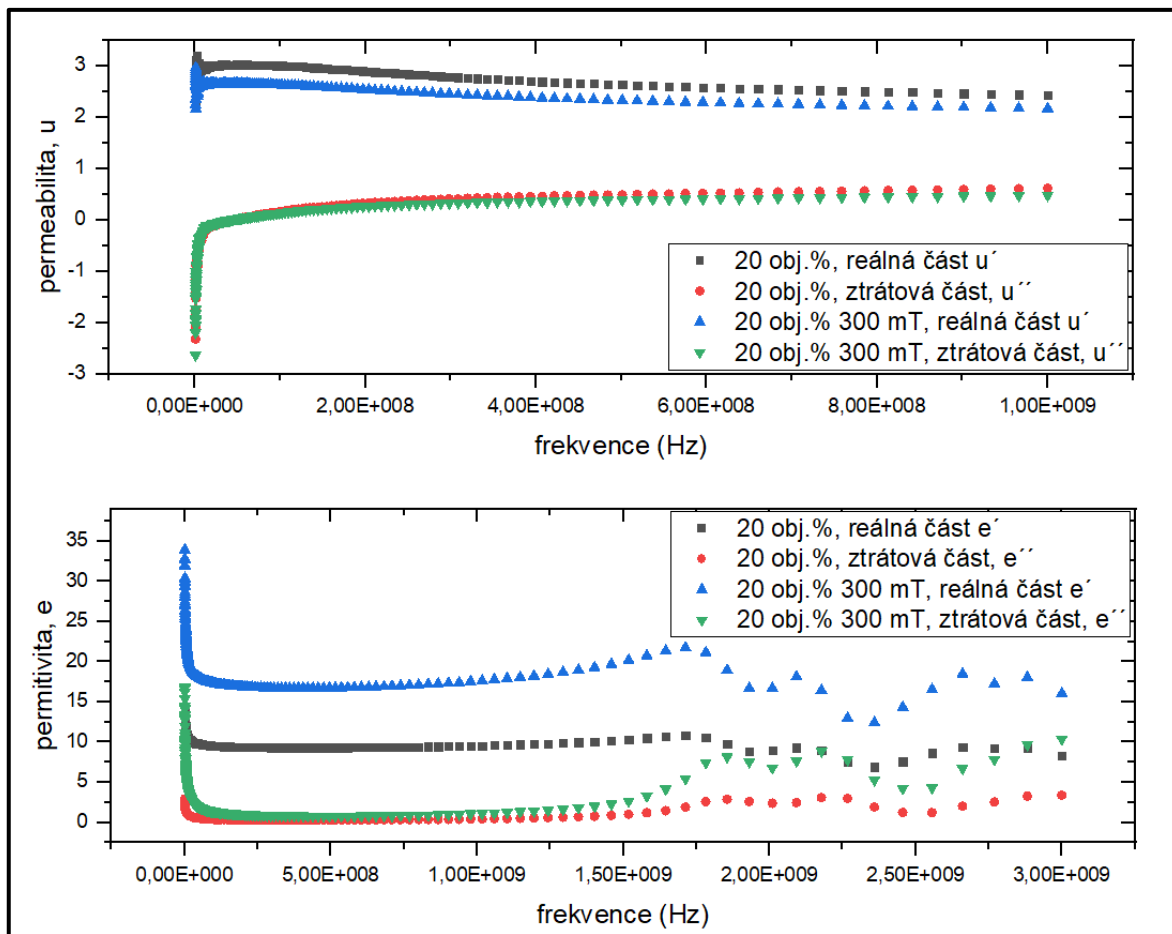
Obr.č. 90 Permeabilita a permitivita pro MRE (10 obj.%) o různé distribuci částic

16.2 Plnění 20 obj. %

U vzorků MRE s plněním 20 obj.% reprezentuje magnetické pole aplikované v průběhu vytvrzování MRE vzorků, a tedy prostorová distribuce částic, významnou roli na výslednou frekvenční závislost permitivity těchto vzorků. Ač jsou křivky umístěny velmi podobně a rozdíl mezi nimi je pouze v desetinách decibel, permitivita je u isotropaního vzorku nejnižší a nejvyšší u vzorku vytvrzeného v magnetickém poli o hustotě 300 mT. Rozdíly však nejsou natolik markantní, aby výrazně ovlivnily stínící schopnost materiálu (Obr. č. 91). Permeabilita zůstává opět skoro stejná u všech vzorků MRE. Opět tedy platí závěr, že čím nižší bude permitivita, tím vyšší bude stínění MRE.



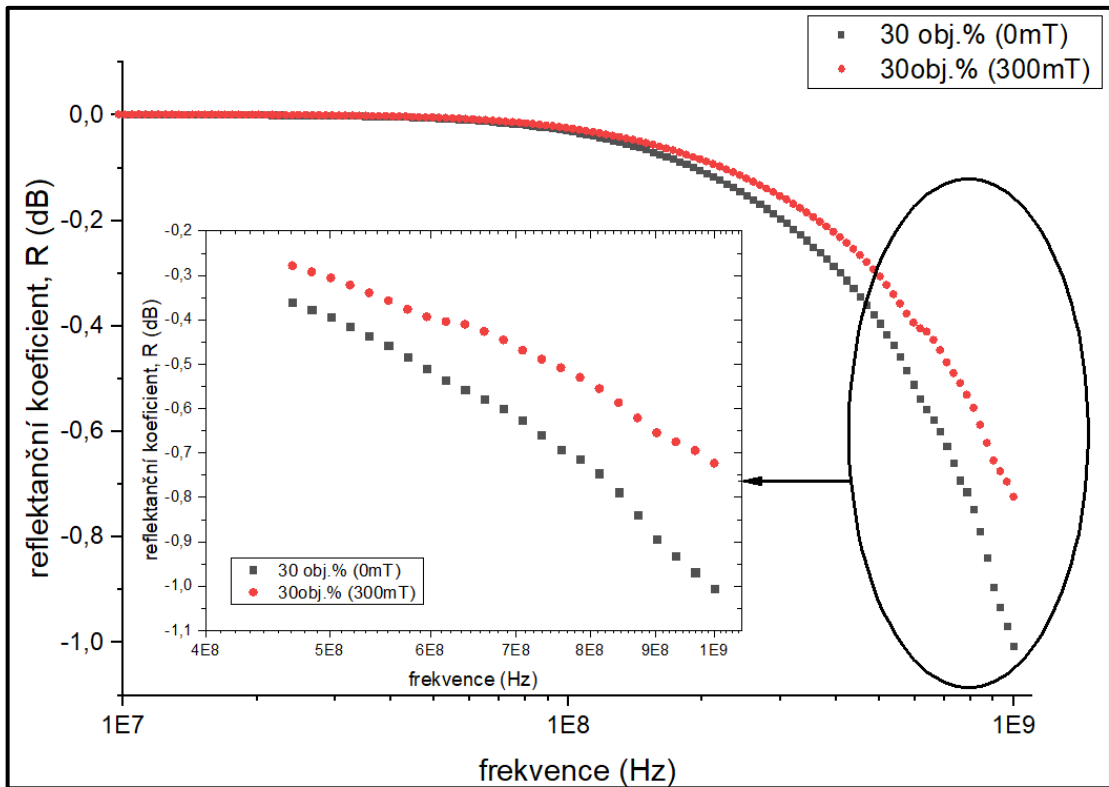
Obr.č. 91 Reflektanční koeficient pro MRE (20 obj.%) o různé distribuci částic



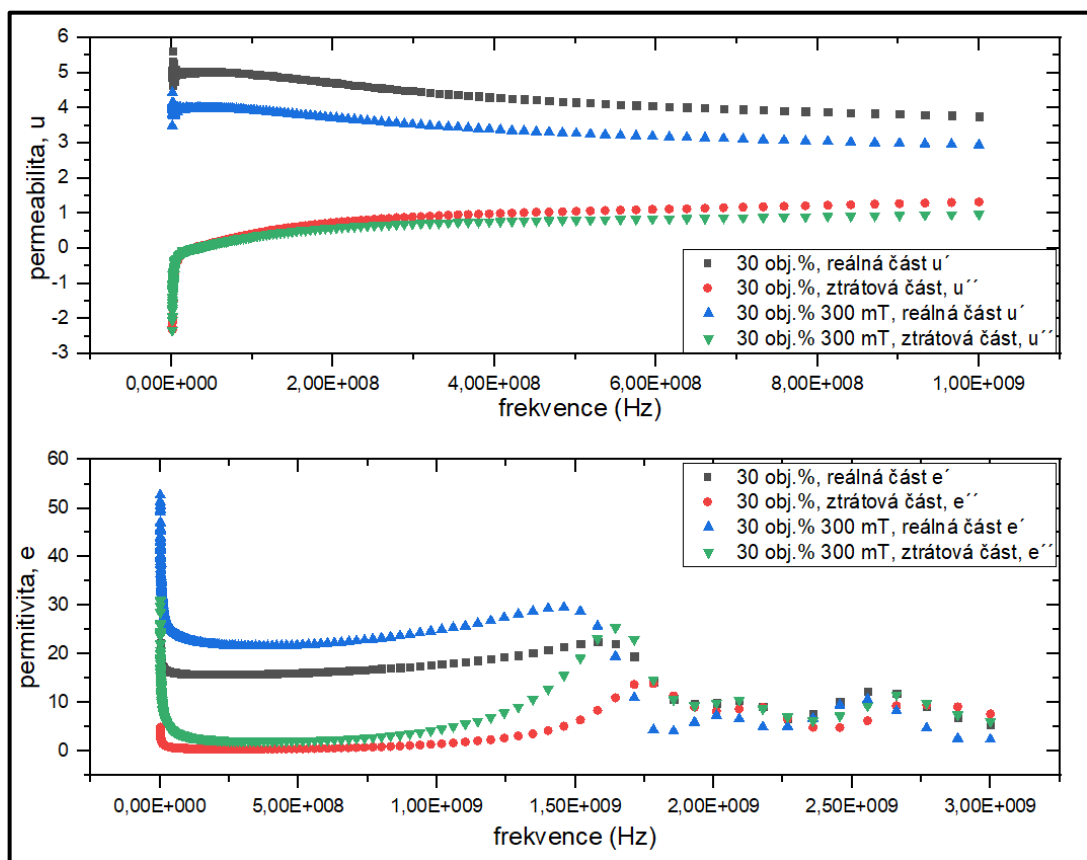
Obr.č. 92 Permeabilita a permitivita pro MRE (20 obj.%) o různé distribuci částic

16.3 Plnění 30 obj.%

U MRE vzorků s plněním 30 obj.% lze ve vyšších frekvencích vypořadovat zřetelný rozdíl mezi reflektančním koeficientem isotropního a anisotropního vzorku (Obr. č. 93), což opět potvrzuje dosavadní výsledky, že isotropní MRE vzorky mají lepší radioabsorbční vlastnosti. Obr.č. 94 ilustruje obdobný charakter frekvenční závislosti permeability a permitivity, kdy permeabilita zůstává podobná, avšak permitivita je nižší u isotropního vzorku, který zaručuje lepší stínění.



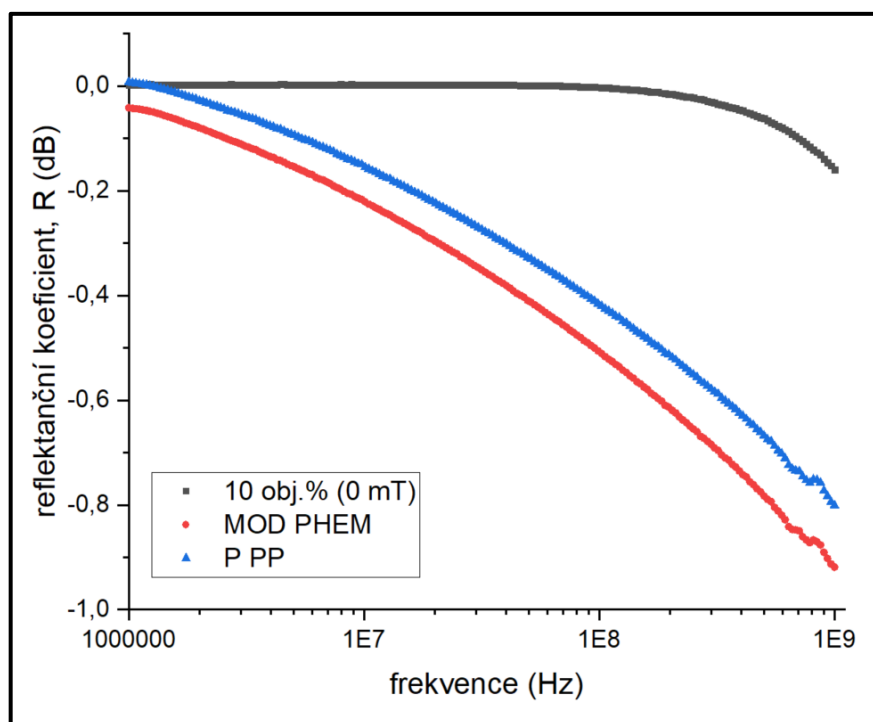
Obr.č. 93 Reflektanční koeficient pro MRE (30 obj.%) o různé distribuci částic



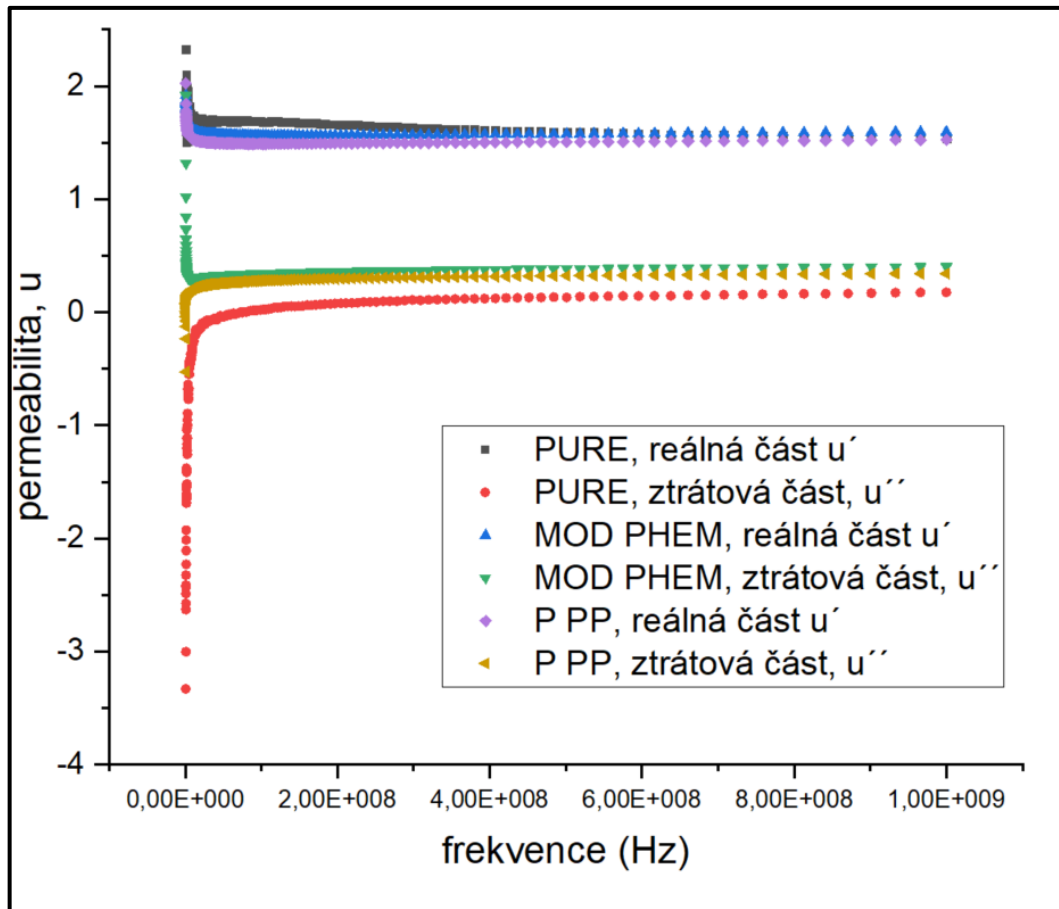
Obr.č. 94 Permeabilita a permitivita pro MRE (30 obj.%) o různé distribuci částic

16.4 Modifikované magnetoreologické elastomery

Z Obr. č. 95 je patrné, jak výrazný vliv mají modifikované částice na radioabsorbční schopnosti MRE vzorků. Jako doplňující je opět zobrazena také frekvenční závislost permeability (Obr. č. 96) a permitivity (Obr. č. 97) pro studované systémy. U permeability jsou reálné části všech materiálů téměř totožné, avšak ztrátová část PURE je nejnižší. Ztrátové části modifikovaných materiálů jsou na téměř stejné pozici a mají vyšší hodnotu než ztrátová část PURE. Modifikace tedy ovlivnily ztrátovou část permeability a to tak, že její hodnotu zvýšily. Pro PURE vzorek je reálná část permitivity nejvyšší. Modifikace reálnou část permitivity značně snížily. Ztrátové části všech vzorků jsou na podobné pozici. Modifikace mají opět hodnoty obou složek velmi podobné. Lze tedy konstatovat, že čím je nižší permitivita, tím bude materiál lepším radioabsorbérem v naměřených frekvencích. V naměřené frekvenci nejlépe stíní vzorek MOD PHEM, avšak P PP má též výborný výsledek. Zapříčinění lepšího výsledku MOD PHEM má pravděpodobně jeho homogennější distribuce částic, což zaručuje polymerní vrstva na částicích. U radioabsorbéru P PP sice dochází k vícenásobným odrazům, díky jeho tříložkovému systému, avšak nemusí mít dobře rozdispergované plnivo. Do budoucna by tento problém mohla vyřešit vrstva polypyrrolu přímo na částicích vytvořená ATRP polymerací. Takto vytvořená vrstva by zlepšila jak dispergaci a kompatibilitu částic v matici, tak stínící schopnost radioabsorbéru.

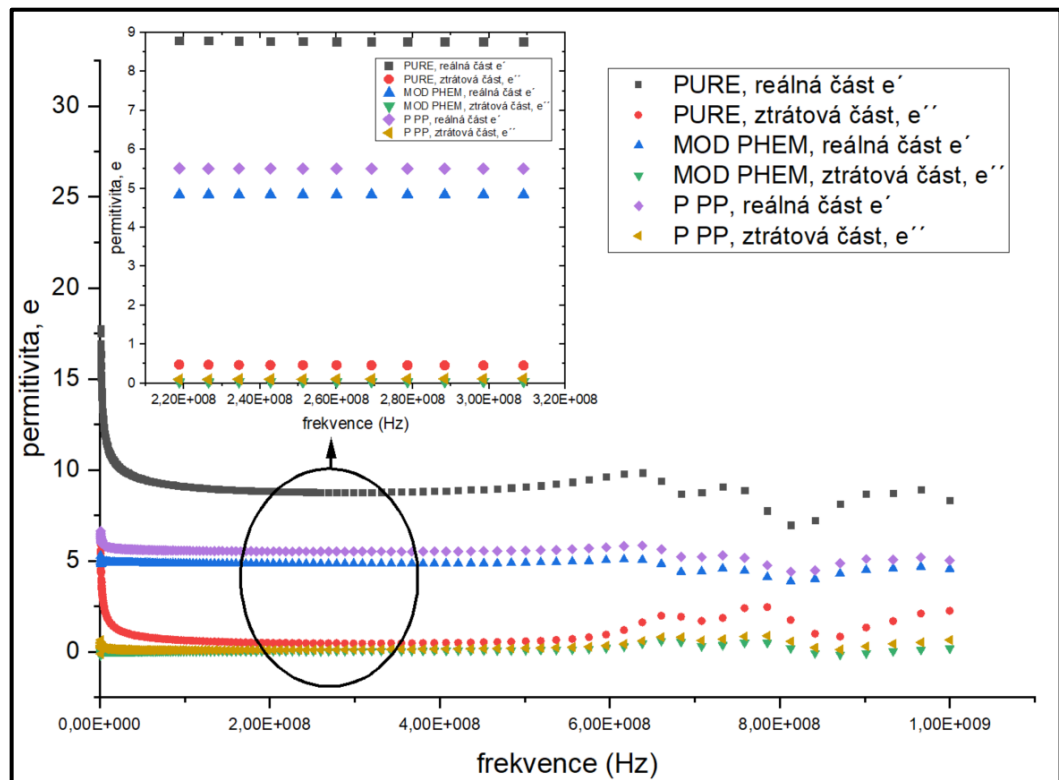


Obr.č. 95 Reflektanční koeficient pro modifikované MRE (10 obj. %)



Obr.č. 96

Permeabilita modifikovaných MRE (10 obj. %)



Obr.č. 97

Permittivita modifikovaných MRE (10 obj. %)

16.5 Shrnutí výpočtové metody

Aplikace výpočtové metody na zhodnocení stínících vlastností studovaných vzorků MRE potvrdila skutečnost, která byla zřejmá i při využití metody zhodnocení stínící účinnosti vzorků pomocí vlnodů, a to takovou, že lepší stínící vlastnosti mají vzorky isotropní a modifikované. Díky výpočtové metodě se podařil objasnit důvod. Čím vyšší bude odpor proti vytvoření elektrického pole ve vzorku, tím vyšší bude jeho neschopnost tlumit elektromagnetické vlny. Při vytvrzení MRE vzorků v přítomnosti magnetického pole se frekvenční závislost permitivity vzorků zvýšila, tím pádem byla snížena hlavní radioabsorbční schopnost. Jinými slovy lze říci, že isotropní vzorky prokazují lepší hodnoty stínění než anizotropní. Anizotropní vzorky obsahovaly částice orientované ve stejném směru, jako byl směr dopadajícího elektromagnetického vlnění. Naskytuje se zde tedy otázka, zdali vytvrzení pod určitým úhlem bude mít stejný důsledek nebo ne. Spekulace mohou být různé, avšak osvětlení tohoto problému spadá do budoucího výzkumu. Nyní bude zhodnocen vliv modifikace částic nebo MRE jako celku na stínící účinnost. Oba modifikované vzorky měly frekvenční závislost permitivity značně sniženou, tudíž vykazovaly lepší radioabsorbční vlastnosti. Takto skutečnost vypovídá o tom, že lze vytvořit účinnější, tenčí, méně plněné radioabsorbéry, které budou mít lepší ochranu proti vnějším vlivům a kompatibilitu v matici, což slouží k širšímu spektru využití.

ZÁVĚR

Radioabsorbéry, MRE, elektromagnetické vlnění, ATRP polymerace, stínění. Toť hlavní témata této diplomové práce. Nejhlavnějším cílem je vytvoření účinného a kompatibilního radioabsorbéru založeného na MRE. Schopnost stínění a kontrolovatelné elasticity MRE vedou právě k využití v odvětvích, kde je potřeba stínících vlastností. V každém oboru, jako například komunikace, vojenství, letectví, lékařství, kde se obecně využívají radioabsorbéry, jsou požadovány specifické charakteristiky těchto materiálů. V této práci padlo zaměření na oblast elektromagnetického vlnění při frekvencích v oblasti mikrovlnného záření. Pro představu tyto frekvence jsou využity při televizním vysílání, ohřevu jídla, GPS systému. Lidé se s mikrovlnným zářením setkávají v běžném životě pořád, avšak málokdo si uvědomuje, že může dokonce způsobit poškození zdraví, či únik citlivých informací. Radioabsorbéry na bázi MRE mají za úkol zachytit právě nežádoucí elektromagnetické vlnění. Pro vytvoření účinnějšího radioabsorbéru slouží modifikace začleněných částic v matici, kterou umožňuje ATRP polymerace. Tento typ polymerace slouží k vývoji různých pokročilých materiálů s řízenou architekturou, přesným složením polymeru, umožňuje vytvořit požadovanou topologii a specificky začlenit funkční skupiny. Pomocí ATRP se modifikují povrchy tenkými filmy, což je rozšířeno v termoplastických elastomerech, povrchově aktivních látkách, nanostrukturovaných uhlíkatých systémech, funkčních plochách ...

V první řadě se tato práce zaměřuje na přípravu vodivého polymeru polypyrrolu, respektive syntézu monomeru 2 – (1H – pyrrol – 1 – yl)ethyl methakrylátu (PEMA), jenž lze řízeně polymerovat přímo na speciálně upravených částicích karbonylového železa (CI-CN), čímž na těchto vytvoří vrstvu vodivého polypyrrolu, který by v aplikaci radioabsorbérů na bázi MRE mohl zvýšit jejich účinnost. Důvodem přípravy PEMA je skutečnost, že běžný komerčně dostupný pyrrol strukturně nevyhovuje požadavkům ATRP polymerace. Syntéza monomeru PEMA se sestávala ze dvou částí. V první části se jednalo o syntézu 2 – (1H – pyrrol – 1 – yl) ethanolu (hydroxyethyl pyrrol = HEP), který je taktéž dostupný na trhu avšak 10 mg této látky stojí cca 1 500 Kč, a v druhé části se už syntetizuje samotný monomer PEMA. Po každém kroku následovalo čištění, oddělení, odpaření rozpouštědla atd. Dohromady bylo provedeno devět prvních syntéz a z těchto následně pět závěrečných syntéz. Po každé syntéze bylo analyzováno NMR výsledného produktu. Výsledky byly následující – zkrystalizoval jeden produkt HEP a tři produkty PEMA, jeden produkt PEMA nebyl podle NMR potvrzen, obsahoval mnoho nečistot a neměl správnou strukturu. Celkově se podařilo vyrobit pouze dva použitelné produkty PEMA. První vážil 1,75 g, kdy z tohoto činil výtěžek

64 % a nečistoty tvořily 36 %. Druhý produkt PEMA vážil 0,1861 g, z čehož 73 % byl výtěžek a 27 % tvořily nečistoty. Ze všech reakcí je tedy výtěžek monomeru PEMA 1,26 g. Toto množství je velmi nízké k jeho využití pro ATRP polymeraci na předem upravených částicích CI-CN. Z tohoto důvodu byl zvolen k ATRP polymeraci komerčně dostupný 2 – (Trimethylsilyloxy)ethyl methakrylát (HEMATMS).

Monomer HEMATMS byl vybrán kvůli jeho dobré kompatibilitě s matricí, která byla využita pro výrobu MRE. V první řadě bylo cílem modifikovat částice hlavně za účelem zvýšení jejich vodivostního charakteru a zvýšení stínících vlastností MRE, avšak bylo záměrem i zvýšit kompatibilitu částic v matrici a zvýšit jejich odolnost proti oxidaci. To je důvodem, proč byl zvolen jiný druh monomeru k ATRP polymeraci, a neupustilo se od ní. Před samotnou ATRP polymerací bylo třeba správně upravit částice, aby reakce byla úspěšná. Úprava částic spočívala v aktivaci povrchu, čili vytvoření -OH skupin na částicích, následném navázání silanu APTES přes -OH skupiny a nakonec navázání iniciátoru BiBB. Všechny tyto úpravy proběhly zdárně a mohla být provedena ATRP polymerace. Úspěšné potažení částic PHEMATMS bylo dokázáno TEM a změřením magnetizační křivky částic.

Nyní následovala výroba radioabsorbérů na základě MRE. Bylo vyrobeno několik druhů radioabsorbérů o koncentraci CI-CN částic 10, 20 a 30 obj.%. U MRE s plněním 10 a 20 obj.% byly vzorky vytvrzeny isotropaně a anisotropně v magnetickém poli o velikosti 50, 100 a 300 mT. U MRE s plněním 10 obj.% byly dále vytvořeny dva modifikované druhy isotropaních vzorků, a to s částicemi modifikovanými PHEMATMS a ternární kompozit sestávající se z čistých částic CI-CN a samotného komerčního polymerizovaného pyrrolu. U MRE s plněním 30 obj. % byla u orientovaných částic použita pouze jedna hodnota magnetického pole při vytvrzování a to 300 mT z důvodů reologické charakteristiky vzorků. Reologie ukázala, že u MRE vzorku s plněním CI-CN částic 30 obj.% nemá smysl vytvrzovat vzorky při nižších hodnotách magnetického pole, a to z důvodu jeho vysoké viskozity, která by orientaci potlačovala.

Stínící vlastnosti vytvořených radioabsorbérů byly stanoveny dvěma metodami. První metodou byly vlnovody. U této metody se měřily stínící charakteristiky připravených vzorků v pěti frekvenčních pásmech o celkovém rozsahu 2,6 – 18 GHz. U MRE vzorků s plněním 10 obj.% do frekvence 8,2 GHz absorbovaly vzorky okolo 51 % vyslaného signálu. Rozdíl orientace částic uvnitř MRE vzorků vzniklý jejich vytvrzováním v magnetickém poli 50 a 100 mT nebyl zásadní, lišil se pouze u vzorků vytvrzovaných při 300 mT, kdy absorpční

vlastnosti byly nižší. Od frekvence 8,2 GHz už byl znatelný rozdíl mezi isotropaními a anisotropními vzorky. Anisotropní vzorky projeví horší stínící vlastnosti. Od frekvence 8,2 GHz všechny anisotropní vzorky stíní téměř totožně a velikost pole u vytvrzování přestává hrát výraznou roli. Rozdíl je patrný pouze mezi isotropaním a anisotropním vzorkem, kdy isotropaní vzorek absorbuje až 70 % vyslaného signálu. U MRE vzorků s plněním 20 obj.% ve frekvenčním pásmu 2,6 – 3,95 GHz se již projevil zřetelný rozdíl mezi všemi vzorky a druhem jejich vytvrzování. Nejhorší výsledky měl zpravidla MRE vytvrzený při 300 mT, o něco lepší 100 mT a nejlepší z anisotropních vzorků vyšel MRE vytvrzený při hustotě magnetického pole 50 mT. Nejlepší stínící vlastnosti projevil ovšem opět vzorek isotropaní. U vyšších frekvencí jsou ve stínění anisotropních vzorků rozdíly velmi nízké. Bylo pozorováno, že se zvyšující se frekvencí se zvyšuje i procento stínění radioabsorbérů. Nejlepší výsledek vykazoval isotropaní vzorek o koncentraci CI-CN částic 20 obj.%, který absorboval 86 – 89 % elektromagnetického vlnění ve frekvenčním pásmu 12,4 – 18 GHz. U radioabsorbérů s plněním částic 30 obj.% nebyl ve frekvenčním pásmu 2,6 – 5,85 GHz markantní rozdíl ve stínících vlastnostech isotropaního a anisotropního vzorku. Od frekvence 5,85 GHz již opět vykazoval lepší stínící vlastnosti vzorek isotropaní. Při nejvyšších frekvencích isotropaní MRE vzorek s plněním CI-CN částic 30 obj.% pohlcovoval 97 – 98 % vyslaných elektromagnetických vln. V modifikovaných vzorcích bylo dokázáno, že vrstva PHEMATMS neovlivnila negativně stínící vlastnosti vzorků, ba naopak je podpořila. Obě modifikace vykazují mnohem lepší stínící schopnost než vzorek nemodifikovaný. Nejvyšší rozdíly mezi modifikovanými vzorky a nemodifikovaným vzorkem byl do frekvence 12,4 GHz, což naznačuje frekvenční rozsah modifikovaných radioabsorbérů pro jejich uplatnění. Nad frekvencí 12,4 GHz není rozdíl tolik markantní, ale i tak měl vzorek přídatkem polypyrrolu k původním částicím CI-CN výsledek nejlepší.

Druhou metodou aplikovanou pro posouzení stínících vlastností připravených systémů byla metoda výpočtová. Výpočtová metoda potvrdila všechny předešlé výsledky jakožto že isotropaní a modifikované vzorky vykazují vyšší stínící účinnost při totožné tloušťce vzorků. Stínící metoda taktéž odhalila, proč tomu tak je. Při této metodě totiž byla naměřena frekvenční závislost permeability a permitivity všech vzorků. Ukázalo se, že permeabilita je u každého plnění v závislosti na orientaci částic téměř neměnná. Hlavní roli zde hraje tedy permitivita. Permitivita má u isotropaních a modifikovaných vzorků nižší hodnoty. To vede k závěru, že čím bude permitivita ve vzorku nižší, tím snáze se ve vzorku vytvoří elektrické

pole ve směru proti elektrické složce vně působícího elektromagnetického vlnění, což bude mít za následek lepší pohlcení elektromagnetického vlnění.

Souhrnně lze říci, že isotropní MRE vzorky poskytují v jakémkoliv objemovém plnění vyšší stínící účinnost. Anisotropní MRE vzorky obecně propouští více vyslaného signálu, avšak nastává zde otázka vytvrzení radioabsorbérů pod určitým úhlem. Výsledky stínění u modifikovaných radioabsorbérů prokázaly, že je velmi důležité pokračovat a bádát právě v tomto směru. Správně modifikované MRE zaručují vyšší stínící účinnost, kompaktnější rozměry, chemickou stálost a tím obecně širší využitelnost radioabsorbérů.

Do budoucna je plánováno vyvíjet ještě účinnější modifikované radioabsorbéry a rozšířit jejich frekvenční využití.

17 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] STOKLASA, Karel. *MAKROMOLEKULÁRNÍ CHEMIE I*. Zlín, 2005. Skripta. UNIVERZITA TOMÁŠE BATI VE ZLÍNĚ, Fakulta technologická.
- [2] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007. ISBN 978-80-7080-662-3.
- [3] MERNA, Jan. *Návod Řízená polymerizace styrenu* [online]. b.r., 2015, 1-4 [cit. 2018-11-06]. DOI: https://pol.vscht.cz/files/uzel/0009793/CRPTSY2015cc_w2.pdf?redirected. Dostupné z: https://pol.vscht.cz/files/uzel/0009793/CRPTSY2015cc_w2.pdf?redirected
- [4] MATYJASZEWSKI, Krzysztof. Advanced Materials by Atom Transfer Radical Polymerization. *Advanced Materials* [online]. 2018, 30(23), 1-22 [cit. 2018-11-06]. DOI: 10.1002/adma.201706441. ISSN 09359648. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201706441>
- [5] Ligand. In: *WikiSkripta, projekt sítě lékařských fakult MEFANET* [online]. WikiSkripta, 2015 [cit. 2019-01-09]. ISBN 1804-6517. ISSN 1804-6517.
- [6] VRBKA, Prof. RNDr. Ing. Jan. *Mechanika kompozitů*. Xx. Brno: Ústav mechaniky těles, mechatroniky a biomechaniky Fakulta strojního inženýrství VUT v Brně, 2008. ISBN.
- [7] 6. KOMPOZITNÍ MATERIÁLY. In: *Server at umi.fs.cvut.cz* [online] 2014 [cit. 2019-01-24]. Dostupné z: http://umi.fs.cvut.cz/wp-content/uploads/2014/08/6_kompozitni-materialy.pdf
- [8] *Základní fyzikální veličiny popisující magnetické pole* [online] PS media s.r.o, [cit. 2019-02-18]. Dostupné z: <http://www.supermagnety.cz/cz/64/teoreticky-uvod/fyzikalni-veliciny-popisujici-magneticke-pole/>
- [9] REICHL, Jaroslav a Martin VŠETIČKA. Magnetické vlastnosti látek. *Encyklopedie fyziky* [online] 2006-2019 [cit. 2019-02-18]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/295-magneticke-vlastnosti-latek>
- [10] Permeabilita materiálů. In: *Courseware* [online] [cit. 2019-02-18]. Dostupné z: <https://courseware.zcu.cz/CoursewarePortlets2/DownloadDokumentu?id=60094>

- [11] Permeabilita vakua. *Treking* [online] [cit. 2019-02-18]. Dostupné z: <https://www.treking.cz/astroonomie/permeabilita.htm>
- [12] Permittivity. *Maxwells-equations.com* [online] [cit. 2019-05-11]. Dostupné z: <http://maxwells-equations.com/materials/permittivity.php>
- [13] BABAYAN, Vladimír. *Engineering of Polymer Magnetic Composites with Controlled Electromagnetic Properties*. Zlín, Czech Republic, 2012. Doctoral thesis. Tomas Bata university in Zlín.
- [14] SEDLACIK, M., M. MRLIK, V. BABAYAN a V. PAVLINEK. Magnetorheological elastomers with efficient electromagnetic shielding. *Composite Structures*. 2016, **135**, 199-204. DOI: 10.1016/j.compstruct.2015.09.037. ISSN 02638223. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0263822315008831>
- [15] MRLÍK, M., J. OSIČKA a J. MOSNÁK. Modification of the carbonyl iron particles using si-atrp approach with poly(2-(1H-pyrrole-1-yl)ethyl methacrylate). *NANOCON 2017 - Conference Proceedings*. Brno: Brno: TANGER Ltd., 2018, **2017(9)**, 134-139. ISSN 9788087294819.
- [16] MASŁOWSKI, Marcin a Marian ZABORSKI. Smart Materials Based on Magnetorheological Composites. *Materials Science Forum*. 2012, **714**, 167-173. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.714.167. ISSN 1662-9752. Dostupné také z: <https://www.scientific.net/MSF.714.167>
- [17] DE VICENTE, Juan, Daniel J. KLINGENBERG a Roque HIDALGO-ALVAREZ. Magnetorheological fluids: a review. *Soft Matter*. 2011, **7(8)**. DOI: 10.1039/c0sm01221a. ISSN 1744-683X. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c0sm01221a>
- [18] Princip magnetostrikce. *ALPHA international s.r.o.* [online]. ČR: Aira GROUP s.r.o. - outsourcing IT, xx [cit. 2019-01-25]. Dostupné z: <http://www.alphaint.cz/slovník/princip-magnetostrikce/>
- [19] KOMATSUZAKI, Toshihiko, Toshio INOUE a Osamu TERASHIMA. Broadband vibration control of a structure by using a magnetorheological elastomer-based tuned dynamic absorber. *Mechatronics*. 2016, **40**, 128-136. DOI:

- 10.1016/j.mechatronics.2016.09.006. ISSN 09574158. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S095741581630109X>
- [20] Fraunhofer ISC: Sensorpflaster, Lautsprecher und Energiegewinnung aus Gummi. *K-aktuell.de* [online]. Německo: xx, 2015 [cit. 2019-03-13]. Dostupné z: <http://www.k-aktuell.de/fraunhofer-isc-sensorpflaster-lautsprecher-und-energiegewinnung-aus-gummi-19290/>
- [21] ZIEGLER, Johannes a Fraunhofer ISC. Smart soft materials – Aktorik und Sensorik auf Basis von Silikonelastomeren. In: *Cesma.de* [online]. Dresden: Werkstoffwoche 2017, 2017 [cit. 2019-03-14]. Dostupné z: https://www.cesma.de/content/dam/isc/cesma/de/Praesentationen/Werkstoffwoche_Dresden_Aktorik_und_Sensorik_Ziegler_28_9_2017.pdf
- [22] The Future of Medicine: Fake Muscles and 3D Printed Implants. *Stories by Williams* [online] 2014 [cit. 2019-03-14]. Dostupné z: <https://storiesbywilliams.com/tag/artificial-muscles/>
- [23] CVEK, Martin, Robert MOUCKA, Michal SEDLACIK, Vladimir BABAYAN a Vladimir PAVLINEK. Enhancement of radio-absorbing properties and thermal conductivity of polysiloxane-based magnetorheological elastomers by the alignment of filler particles. *Smart Materials and Structures*. 2017, **26**(9). DOI: 10.1088/1361-665X/aa7ef6. ISSN 0964-1726. Dostupné také z: <http://stacks.iop.org/0964-1726/26/i=9/a=095005?key=crossref.9f0563d5de91ae485b6fb9f78ff0f8a6>
- [24] BABAYAN, V. A., Yu. N. KAZANTSEV, A. V. LOPATIN, V. P. MAL'TSEV a N. E. KAZANTSEVA. Extension of the operating frequency range of a dielectric radio absorber with the help of frequency-selective surfaces. *Journal of Communications Technology and Electronics*. 2011, **56**(11), 1357-1362. DOI: 10.1134/S1064226911110040. ISSN 1064-2269. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1134/S1064226911110040>
- [25] KAZANTSEV, Yu.N., A.V. LOPATIN, N.E. KAZANTSEVA, A.D. SHATROV, V.P. MAL'TSEV, J. VILCAKOVA a P. SAHA. Broadening of Operating Frequency Band of Magnetic-Type Radio Absorbers by FSS Incorporation. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*. 2010, **58**(4), 1227-1235. DOI: 10.1109/TAP.2010.2041316. ISSN 0018-926X. Dostupné také z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/5398896/>

- [26] 6. elektromagnetické záření. In: *Gymck* [online]. b.r. [cit. 2018-12-03]. Dostupné z: https://www.gymck.cz/storage/1364980243_sb_2s_4o_34_35_elmag_vlneni_01.pdf
- [27] PIŠŮT, Jan, Václav FREI, Josef FUKA, Dobroslav LEHOTSKÝ, Jaromír ŠIROKÝ, Eva TOMANOVÁ a Vladimír VANÝSEK. *Fyzika pro IV. ročník gymnázií*. Praha: SPN, 1985. ISBN 30 922/85-210.
- [28] REICHL, Jaroslav a Martin VŠETIČKA. Přehled elektromagnetického záření. *Encyklopedie fyziky* [online]. 2018 [cit. 2018-12-03]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/527-prehled-elektromagnetickeho-zareni>
- [29] CHUNG, D.D.L. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials. *Carbon*. 2001, **39**(2), 279-285. DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00184-6. ISSN 00086223. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622300001846>
- [30] PLACHY, Tomas, Martin CVEK, Zuzana KOZAKOVA, Michal SEDLACIK a Robert MOUCKA. The enhanced MR performance of dimorphic MR suspensions containing either magnetic rods or their non-magnetic analogs. *Smart Materials and Structures*. 2017, **26**(2). DOI: 10.1088/1361-665X/aa56ef. ISSN 0964-1726. Dostupné také z: <http://stacks.iop.org/0964-1726/26/i=2/a=025026?key=crossref.bf3f8a7023363d72e078bee570507e07>
- [31] Transmission line theory. In: *Deltauniv* [online] s. 1-23 [cit. 2019-02-22]. Dostupné z: <http://deltauniv.edu.eg/new/engineering/wp-content/uploads/chap.3.pdf>
- [32] 7 Most Common EMI Shielding Elastomer Gasket Mounting Choices. *Parker* [online]. USA: Parker Hannifin Corp 2019, xx [cit. 2019-03-14]. Dostupné z: <http://blog.parker.com/7-most-common-emi-shielding-elastomer-gasket-mounting-choices>
- [33] SERIES EMI SHIELDING MULTISHIELD. *Tech-Etch* [online] [cit. 2019-03-14]. Dostupné z: <https://www.tech-etch.com/shield/4000series.html>
- [34] GORE® SMT EMI Gaskets and Grounding Pads for Mobile Electronics. *GORE* [online]. [cit. 2019-03-14]. Dostupné z: <https://www.gore.com/products/smt-emi-gaskets-for-mobile-electronics>

- [35] Cell Phone Sleep Shield. *Harapad* [online][cit. 2019-03-14]. Dostupné z: <https://harapad.com/shop/phone/cell-phone-sleep-shield/>
- [36] CONDUCTIVE ELASTOMERS PROVIDE HIGH PERFORMANCE EMI SHIELDING. *Environmentalengineering* [online] [cit. 2019-03-14]. Dostupné z: <https://www.environmentalengineering.org.uk/news/conductive-elastomers-provide-high-performance-emi-shielding-5097/>
- [37] EMI Shielding Gaskets for Military Electronics. *Elastoproxy* [online] [cit. 2019-03-14]. Dostupné z: <https://www.elastoproxy.com/emi-shielding-gaskets-military-electronics/>
- [38] Application of EMI Shielding Technology in Defense Systems. *Leadertechinc* [online]. [cit. 2019-03-14]. Dostupné z: <https://leadertechinc.com/blog/application-emi-shielding-technology-defense-systems/>
- [39] Chromatografie na tenké vrstvě. *Wikiskripta* [online] 2018 [cit. 2018-12-07]. Dostupné z: https://www.wikiskripta.eu/w/Chromatografie_na_tenké_vrstvě
- [40] Papírová a tenkovrstvá chromatografie. In: *KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE* [online]. Olomouc: Katedra fyzikální chemie, 2004 [cit. 2018-12-07]. Dostupné z: <http://fch.upol.cz/skripta/zfcm/chrom/chrom.pdf>
- [41] NMR spektroskopie. In: *Http://nmrlab.chemi.muni.cz/img/NMR.pdf* [online]. Brno: PřF MU, 2011-2013 [cit. 2018-12-07]. Dostupné z: nmrlab.chemi.muni
- [42] INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE. In: *VŠCHT PRAHA* [online]. Praha,[cit. 2019-04-21]. Dostupné z: <https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infračervená+spektrometrie.pdf?redirected>
- [43] Infračervená spektroskopie. In: *SCI.MUNI* [online]. [cit. 2019-04-21]. Dostupné z: http://www.sci.muni.cz/~sulovsky/Vyuka/Lab_metody/Infracervena_spektroskopie.pdf
- [44] Povrchová analýza. *Web o chemii, elektronice a programování* [online] [cit. 2019-04-17]. Dostupné z: <http://z-moravec.net/chemie/fyzikalne-chemicke-metody/povrchova-analyza/>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

MRE	Magnetoreologické elastomery
CI	Karboonylové železo
ATRP	Atomová radikálová polymerace (atom transfer radical polymerization)
H ₂ O	Voda
-OH	Hydroxylová skupina
R-N=N-R'	Azo- a diazosloučeniny
UV	Ultrafialové záření
RTG	Rentgenové záření
nA	Monomer A
mB	Monomer B
AABAABBA	Produkt monomeru A a monomeru B
C ⁺	Kationt uhlíku
C ⁻	Aniont uhlíku
M _p	Molová hmotnost produktu
M _m	Molová hmotnost monomeru
X	Poměr monomeru
n	Látkové množství
m	Hmotnost
M	Molární hmotnost
ρ	Hustota
V	Objem
Pn-X	Halogen tzv. spící druh (dormant species)
Mt ^m /L	Kovový komplex s vyšším oxidačním číslem
Pn*	Propagace radikálu

k_p	Konstanta propagace
$X-Mt^{m+1}/L$	Přechodný kov ve vyšším oxidačním stupni
k_{act}	Rychlostní konstanta aktivace
k_{deact}	Rychlostní konstanta deaktivace
k_p	Konstanta rychlosti propagace (růstu)
k_t	Konstanta rychlosti terminace (ukončení reakce)
Mt^n	Aktivátor
L	Ligand
P-X	Spicí iniciátor
CI – CN	Karbylové železo o velikosti CN
B	Magnetická indukce
T	Jednotka tesla
N	Jednotka newton
A	Jednotka ampér
m	Jednotka metr
θ	Magnetický tok
H	Intenzita magnetického pole
μ	Permeabilita
μ_r	Relativní permeabilita
μ_0	Permeabilita vakua
F	Síla
d	Vzdálenost mezi vodiči
I_1 a I_2	Velikosti proudu procházejícího jednotlivými vodiči
l	Délka vodiče.
Fe	Železo
Co	Kobalt

Ni	Nikl
Fe ₂ O ₃	Oxid železitý
Mn	Mangan
Ba	Barium
ε	Permitivita
ε_0	Permitivita vakua
ε_r	Relativní permitivita prostředí
PMK	Polymerní magnetické kompozity
PANI	Polyanilín
PPy	Polypyrrol
SBR	Syntetický kaučuk
NBR	Butadien-akrylový kaučuk
RA	Radioabsorbéry
EM	Elektromagnetické
f	Frekvence nebo frekvence elektromagnetické vlny
λ	Vlnová délka
γ	Záření gama
dB	Decibel/y
μm	Mikrometry
nm	Nanometry
cm	Centimetry
Fe ₃ O ₄	Oxid železnato-železitý
Hz	Hertz
I_T	Intenzita tlumení
I_0	Signál, který je vyslán k vzorku z vlnovodu
I_1	Signál, který prošel vzorkem

R	Reflektanční koeficient
c	Rychlost světla
μ^*	Komplexní permeabilita
ε^*	Komplexní permitivita materiálu
PEMA	Poly(2-(1H-pyrrole-1yl)ethyl methakrylát
HEMATMS	2 – (Trimethylsilyloxy)ethyl methakrylát
PPEMA	Poly(2-(1H-pyrrole-1yl)ethyl methakrylát)
HEP	2 – (1H – pyrrol – 1 – yl) ethanol neboli hydroxyethyl pyrrol
EtOCl	2 – chlorethanol
Py	Pyrrol
KOH	Hydroxid draselný
DMSO	Dimethyl sulfoxid
NaCl	Chlorid sodný
CaH ₂	Hydrid vápenatý
TLC	Chromatografie na tenké vrstvě (Thin Layer Chromatography)
NMR	Nukleární magnetická rezonance
DNA	Deoxyribonukleová kyselina
RNA	Ribonukleová kyselina
H	Vodík
C	Uhlík
P	Fosfor
F	Fluor
APTES	(3-aminopropyl)triethoxysilan
HCl	Kyselina chlorovodíková
MOD	Modifikace
FTIR	Infračervená spektroskopie

<i>T</i>	Transmitance, propustnost
<i>A</i>	Absorbance
Si	Křemík
O	Kyslík
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
BiBB	α -bromoisobutyrylbromid
TEA	Triethyleamin
BET	BET analýza
THF	Tetrahydrofuran
PMDETA	N,N,N',N'',N''-pentamethyldiethylenetriamin
CuBr	Bromid měďnatý
EBiB	Ethyl α -bromoisobutyrát
0 obj.%	Nula objemových procent
10 obj.%	Deset objemových procent
20 obj.%	Dvacet objemových procent
30 obj.%	Třicet objemových procent
ISO	Isotropní
ANISO	Anisotropní
MOD HEM/PHEM	Modifikace pomocí monomeru HEMATMS → PHEMATMS
P PP	Přídavek polypyrrolu
I_z	Zachycený signál
WR	Zkratka pro určitý druh vlnovodu (Waveguide Range)

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr.č. 1	Obecné schéma polymerací	12
Obr.č. 2	Schéma polykondenzačních reakcí (1)	12
Obr.č. 3	Schéma polyadice	13
Obr.č. 4	Schéma radikálové polymerace (1).....	15
Obr.č. 5	Schéma iontové polymerace (1) (2).....	19
Obr.č. 6	Obecný mechanismus tradiční radikálové polymerizace (4).....	22
Obr.č. 7	Schéma reverzibilní atomové radikálové polymerace (4)	23
Obr.č. 8	Struktura polymerů připravených pomocí ATRP (4)	23
Obr.č. 9	Topologie (ko)polymerů připravených ATRP (4)	23
Obr.č. 10	Schéma rozdělení kompozitů.....	25
Obr.č. 11	Magnetoreologické elastomery v různých koncentracích	32
Obr.č. 12	Magnetoreologické elastomery isotropní a anisotropní.....	32
Obr.č. 13	Magnetoreologické kapaliny.....	33
Obr.č. 14	Princim MREs.....	34
Obr.č. 15	Pasivní dynamický absorbér vibrací (19)	34
Obr.č. 16	Magnetoreologické elastomery jako snímače tlaku zabudované.....	35
	v ponožkách (20)	35
Obr.č. 17	Elektromagnetická vlna	37
Obr.č. 18	Příklady variant stínících elektromagnetických těsnění (32).....	39
Obr.č. 19	Těsnění multishield vyrobeno z matrice drátů.....	39
	zapuštěných do silikonové pryže (33)	39
Obr.č. 20	Těsnění a uzemňovací podložky pro mobilní elektroniku (34)	40
Obr.č. 21	Ochranný štít na telefon (35)	40
Obr.č. 22	Aplikace radioabsorbérů ve vojenství (38).....	41
Obr.č. 23	Intenzita tlumení radioabsorbéru	42
Obr.č. 24	Rozdíl mezi syntetizovaným PEMA a komerčně dostupným pyrolem ..	47
Obr.č. 25	Schéma reakce prvního kroku.....	48
Obr.č. 26	HEP	49
Obr.č. 27	Nachystaná tříhrdlá baňka s KOH a míchadlem.....	49
Obr.č. 28	Probíhající reakce	50
Obr.č. 29	Přečišťování směsi v děličce.....	50
Obr.č. 30	Kolona s produktem HEP	51

Obr.č. 31	TLC destičky pod UV světlem	52
Obr.č. 32	PEMA	53
Obr.č. 33	Schéma reakce druhého kroku syntézy PEMA.....	53
Obr.č. 34	Baňka v ledové lázni.....	54
Obr.č. 35	Baňka po 14 hodinách.....	55
Obr.č. 36	Přečištění produktu přes neutrální aluminu	55
Obr.č. 37	Vzorové NMR spektrum pro výsledný produkt PEMA	57
Obr.č. 38	PEMA_01	58
Obr.č. 39	PEMA_02	59
Obr.č. 40	Vzorové NMR HEP	59
Obr.č. 41	HEP_03	60
Obr.č. 42	PEMA_04	60
Obr.č. 43	PEMA_05	61
Obr.č. 44	PEMA_06	62
Obr.č. 45	Strukturní vzorec (3-aminopropyl)triethoxysilanu	63
Obr.č. 46	FTIR CI_CN částic původních a modifikovaných silanem.....	64
Obr.č. 47	TEM snímek částice CI_CN_MOD.....	65
Obr.č. 48	TEM snímek detailu povrchu částice CI_CN_MOD..... (měřítko 0,02 μm)	65
Obr.č. 49	TEM snímek detailu povrchu částice CI_CN_MOD (měřítko 10 nm) ..	66
Obr.č. 50	α -bromoisobutyrylbromid (BiBB).....	66
Obr.č. 51	Závislost adsorbovaného množství plynu na rovnovážném	67
	tlaku pro částice CI_CN_MOD	67
Obr.č. 52	BET křivka pro částice CI_CN_MOD.....	68
Obr.č. 53	2 – (Trimethylsilyloxy)ethyl methacrylát (HEMATMS)	69
Obr.č. 54	TEM snímek částice CI_CN_PHEMATMS.....	71
Obr.č. 55	TEM snímek povrchu částice CI_CN_PHEMATMS..... (měřítko 0,02 μm)	71
Obr.č. 56	TEM snímek povrchu částice CI_CN_PHEMATMS (měřítko 10 nm) .	72
Obr.č. 57	Závislost magnetizace na síle magnetické pole	72
Obr.č. 58	Vakuová míchačka.....	73
Obr.č. 59	Forma pro vytvrzování MRE.....	73
Obr.č. 60	Stolní transformátor	74

Obr.č. 61	Teslametr	74
Obr.č. 62	Laboratorní zdroj	75
Obr.č. 63	Sušárna s cívkou a zapojeným laboratorním zdrojem	75
Obr.č. 64	Schéma vytvořených radioabsorbérů.....	76
Obr.č. 65	Závislost viskozity na smykové rychlosti.....	77
Obr.č. 66	Závislost viskozity na plnění	77
Obr.č. 67	Agilent Technologies N5230A	78
Obr.č. 68	Intenzita tlumení pro MRE (10 obj.%) ve vlnovodu WR 284.....	79
Obr.č. 69	Intenzita tlumení pro MRE (10 obj.%) ve vlnovodu WR 187.....	80
Obr.č. 70	Intenzita tlumení pro MRE (10 obj.%) ve vlnovodu WR 137.....	81
Obr.č. 71	Intenzita tlumení pro MRE (10 obj.%) ve vlnovodu WR 90.....	82
Obr.č. 72	Intenzita tlumení pro MRE (10 obj.%) ve vlnovodu WR 60.....	83
Obr.č. 73	Intenzita tlumení pro MRE (20 obj.%) ve vlnovodu WR 284.....	85
Obr.č. 74	Intenzita tlumení pro MRE (20 obj.%) ve vlnovodu WR 187.....	86
Obr.č. 75	Intenzita tlumení pro MRE (20 obj.%) ve vlnovodu WR 137.....	87
Obr.č. 76	Intenzita tlumení pro MRE (20 obj.%) ve vlnovodu WR 90.....	88
Obr.č. 77	Intenzita tlumení pro MRE (20 obj.%) ve vlnovodu WR 60.....	89
Obr.č. 78	Intenzita tlumení pro MRE (30 obj.%) ve vlnovodu WR 284.....	91
Obr.č. 79	Intenzita tlumení pro MRE (30 obj.%) ve vlnovodu WR 187.....	92
Obr.č. 80	Intenzita tlumení pro MRE (30 obj.%) ve vlnovodu WR 137.....	93
Obr.č. 81	Intenzita tlumení pro MRE (30 obj.%) ve vlnovodu WR 90.....	94
Obr.č. 82	Intenzita tlumení pro MRE (30 obj.%) ve vlnovodu WR 60.....	95
Obr.č. 83	Intenzita tlumení pro MRE (10 obj.%) ve vlnovodu WR 284.....	97
	pro vzorky PURE, MOD_PHEM, P_PP.....	97
Obr.č. 84	Intenzita tlumení pro MRE (10 obj.%) ve vlnovodu WR 187.....	98
	pro vzorky PURE, MOD_PHEM, P_PP.....	98
Obr.č. 85	Intenzita tlumení pro MRE (10 obj.%) ve vlnovodu WR 137.....	99
	pro vzorky PURE, MOD_PHEM, P_PP.....	99
Obr.č. 86	Intenzita tlumení pro MRE (10 obj.%) ve vlnovodu WR 90.....	100
	pro vzorky PURE, MOD_PHEM, P_PP.....	100
Obr.č. 87	Intenzita tlumení pro MRE (10 obj.%) ve vlnovodu WR 62.....	101
	pro vzorky PURE, MOD_PHEM, P_PP.....	101
Obr.č. 88	Agilent E4991A 1 MHz – 3 GHz, RF Impedance/Material Analyzer..	103

Obr.č. 89	Reflektanční koeficient pro MRE (10 obj.%) o různé distribuci částic	104
Obr.č. 90	Permeabilita a permitivita pro MRE (10 obj.%) o různé distribuci částic	104
Obr.č. 91	Reflektanční koeficient pro MRE (20 obj.%) o různé distribuci částic	105
Obr.č. 92	Permeabilita a permitivita pro MRE (20 obj.%) o různé distribuci částic	106
Obr.č. 93	Reflektanční koeficient pro MRE (30 obj.%) o různé distribuci částic	107
Obr.č. 94	Permeabilita a permitivita pro MRE (30 obj.%) o různé distribuci částic.....	107
Obr.č. 95	Reflektanční koeficient pro modifikované MRE (10 obj. %).....	108
Obr.č. 96	Permeabilita modifikovaných MRE (10 obj. %)	109
Obr.č. 97	109

SEZNAM TABULEK

Tab. č. 1.	Souhrn reakcí syntézy 2 – (1H – pyrrol – 1 – yl)ethyl methacrylátu.....	56
Tab. č. 2.	Rozsahy frekvenčních pásem vlnovodů	78
Tab. č. 3.	Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (10 obj.%) ve frekvenčním pásmu 2,60 – 3,95 GHz.....	79
Tab. č. 4.	Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (10 obj.%) ve frekvenčním pásmu 3,95 – 5,85 GHz.....	80
Tab. č. 5.	Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (10 obj.%) ve frekvenčním pásmu 5,85 – 8,20 GHz.....	81
Tab. č. 6.	Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (10 obj.%) ve frekvenčním pásmu 8,20 – 12,40 GHz.....	82
Tab. č. 7.	Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (10 obj.%) ve frekvenčním pásmu 12,40 – 18,00 GHz.....	83
Tab. č. 8.	Shrnutí stínící účinnosti vzorků MRE (10 obj.%) napříč použitými frekvenčními pásmy	84
Tab. č. 9.	Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (20 obj.%) ve frekvenčním pásmu 2,60 – 3,95 GHz.....	85
Tab. č. 10.	Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (20 obj.%) ve frekvenčním pásmu 3,95 – 5,85 GHz.....	86
Tab. č. 11.	Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (20 obj.%) ve frekvenčním pásmu 5,85 – 8,20 GHz.....	87
Tab. č. 12.	Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (20 obj.%) ve frekvenčním pásmu 8,20 – 12,40 GHz.....	88
Tab. č. 13.	Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (20 obj.%) ve frekvenčním pásmu 12,40 – 18,00 GHz.....	89
Tab. č. 14.	Shrnutí stínící účinnosti vzorků MRE (20 obj.%) napříč použitými frekvenčními pásmy	90
Tab. č. 15.	Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (30 obj.%) ve frekvenčním pásmu 2,60 – 3,95 GHz.....	91
Tab. č. 16.	Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (30 obj.%) ve frekvenčním pásmu 3,95 – 5,85 GHz.....	92
Tab. č. 17.	Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (30 obj.%) ve frekvenčním pásmu 5,85 – 8,20 GHz.....	93

Tab. č. 18.	Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (30 obj.%) ve frekvenčním pásmu 8,20 – 12,40 GHz.....	94
Tab. č. 19.	Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (30 obj.%) ve frekvenčním pásmu 12,40 – 18,00 GHz.....	95
Tab. č. 20.	Shrnutí stínící účinnosti vzorků MRE (30 obj.%) napříč použitými frekvenčními pásmy	96
Tab. č. 21.	Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (10 obj.%) modifikovaných ve frekvenčním pásmu 2,60 – 3,95 GHz.....	97
Tab. č. 22.	Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (10 obj.%) modifikovaných ve frekvenčním pásmu 3,95 – 5,85 GHz.....	98
Tab. č. 23.	Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (10 obj.%) modifikovaných ve frekvenčním pásmu 5,85– 8,20 GHz.....	99
Tab. č. 24.	Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (10 obj.%) modifikovaných ve frekvenčním pásmu 8,20 – 12,40 GHz.....	100
Tab. č. 25.	Množství zachyceného signálu vzorkem MRE (10 obj.%) modifikovaných ve frekvenčním pásmu 12,40 – 18,00 GHz.....	101
Tab. č. 26.	Shrnutí stínící účinnosti vzorků modifikovaných MRE (10 obj.%) napříč použitými frekvenčními pásmy	102

SEZNAM PŘÍLOH

CD – ROM s nahranou diplomovou prací