

Příprava core-shell magnetických částic s řízenou polymerní strukturou a jejich využití

Bc. Daniela Václavková

Diplomová práce
2018



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Daniela Václavková**

Osobní číslo: **T16200**

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

Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Příprava core-shell magnetických částic s řízenou polymerní strukturou a jejich využití**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na dané téma
2. Modifikujte povrch magnetických částic pomocí dendritických struktur
3. Charakterizujte připravené částice
4. Posudte aplikační potenciál připravených částic
5. Vyhodnoťte provedené měření

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Fréchet J.M.J. and T. D.A., *Dendrimers and Other Dendritic Polymers*. 2001, Edithvale (Australia): John Wiley & Sons.
2. de Vicente, J., D.J. Klingenberg, and R. Hidalgo-Alvarez, *Magnetorheological fluids: a review*. *Soft Matter*, 2011. 7(8): p. 3701–3710.
3. Carlson, J.D. and M.R. Jolly, *MR fluid, foam and elastomer devices*. *Mechatronics*, 2000. 10(4-5): p. 555–569.
4. Vasiliev, V.G., et al., *Magnetorheological fluids based on a hyperbranched polycarbosilane matrix and iron microparticles*. *Smart Materials and Structures*, 2016. 25(5): p. 9.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Tomáš Plachý, PhD.

Centrum polymerních systémů

Datum zadání diplomové práce:

2. ledna 2018

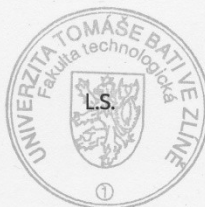
Termín odevzdání diplomové práce:

16. května 2018

Ve Zlíně dne 1. března 2018



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
děkan



doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: Václavková Daniela

Obor: Inženýrství polymerů

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 obhajoby¹⁾;
- 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. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ 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 § 60³⁾ 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, považuji se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 15.5.2018

Václavková Daniela

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

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

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

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

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

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

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

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

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jim 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 okolnosti až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídně k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

Ve Zlíně, dne 12. 12. 2012

1) 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:
2) Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.
3) 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.
4) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jim 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 okolnosti až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídně k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Cílem této diplomové práce bylo připravit kompozitní core-shell (jádro-obal) magnetické částice s řízenou polymerní strukturou. Jako jádro bylo v tomto případě použito čisté karbonylové železo (CI), jehož povrch byl řízeně modifikován vrstvou polyamidoaminu (PAMAM). U takto připravených částic byla nejprve ověřena úspěšná modifikace povrchu, a poté byly provedeny testy oxidační a sedimentační stability, společně s vyhodnocením magnetického chování částic. Následně byly připraveny magnetoreologické suspenze zamícháním částic do silikonového oleje, u kterých byla stanovena prahová napětí. Pomocí řízeného modifikování povrchu bylo dosaženo magnetických core-shell částic s výbornou oxidační stabilitou za současného zachování hodnot saturační magnetizace.

Klíčová slova: Magnetoreologická kapalina, magnetoreologický efekt, core-shell částice, prahové napětí

ABSTRACT

The aim of this master thesis was to prepare composite core-shell magnetic particles with a controlled polymeric structure. A core of these composite structures was composed of carbonyl iron (CI) and the surface was coated with polyamidoamine (PAMAM). Firstly, a successful modification of the particles with the polymer was verified and then oxidation and sedimentation stability tests, together with the evaluation of the magnetic behavior of the particles were performed. In the next step the particles were dispersed in silicone oil in order to prepare MR suspensions, whose yield stresses were estimated. Using controlled surface modification, the magnetic core-shell particles with excellent oxidation stability were prepared, in addition, the prepared magnetic particles preserved their values of saturation magnetization.

Keywords: Magnetorheological fluid, magnetorheological effect, core-shell particles, yield stress

Mé velké díky patří vedoucímu diplomové práce Ing. Tomáši Plachému Ph.D. za čas, trpělivost a všestrannou pomoc, kterou mi při zpracování této diplomové práce věnoval. Dále bych chtěla poděkovat lidem z Centra polymerních systémů, jmenovitě Ing. Lukáši Minstrovovi a Ing. Barboře Hanulíkové Ph.D., za pomoc v experimentální části s některými měřicími metodami. Nakonec děkuji mé rodině a přátelům, za podporu během celého studia.

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 MAGNETOREOLOGIE	12
1.1 MAGNETOREOLOGICKÁ SUSPENZE	12
1.2 MAGNETOREOLOGICKÝ EFEKT	13
1.3 SLOŽENÍ MR KAPALINY	14
1.3.1 Nosné médium	15
1.3.2 Částice	15
1.4 MAGNETICKÉ CHOVÁNÍ.....	15
1.4.1 Diamagnetikum	16
1.4.2 Paramagnetikum.....	16
1.4.3 Feromagnetikum	16
Magneticky měkká látka	17
Magneticky tvrdá látka.....	18
1.4.4 Hysterezní křivka	18
1.5 NEDOSTATKY MAGNETOREOLOGICKÝCH SUSPENZÍ.....	20
1.5.1 Sedimentace	21
1.5.2 Oxidace	22
1.5.3 Provozní houstnutí	23
1.5.4 Abrazivita.....	24
2 KAPITOLA CORE-SHELL	25
2.1 JÁDRO	25
2.2 OBAL.....	26
2.3 CORE-SHELL ČÁSTICE V MAGNETOREOLOGII.....	26
3 APLIKACE CORE-SHELL ČÁSTIC	28
3.1 POUŽITÍ MR KAPALIN V PRAXI	28
3.1.1 Automobilový průmysl	28
3.1.2 Stavatelství, architektura.....	31
3.1.3 Zdravotnictví	31
3.2 DALŠÍ VYUŽITÍ CORE-SHELL ČÁSTIC	32
3.2.1 Biomedicína	32
3.2.2 Aplikace v životním prostředí.....	34
4 REOLOGIE	35
4.1 PRAHOVÉ NAPĚTÍ U KAPALIN.....	36
4.2 ZÁKLADNÍ REOLOGICKÉ MODELY S PRAHOVÝM NAPĚTÍM	36
4.2.1 Binghamův model	36
4.2.2 Cassonův model	36
4.2.3 Herschel-Bulkley model.....	37
5 SHRUTÍ TEORETICKÉ ČÁSTI	38
II PRAKTICKÁ ČÁST	39
6 HLAVNÍ CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE	40

6.1	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE:.....	40
7	SYNTEZA CORE-SHELL ČÁSTIC.....	41
7.1	AKTIVACE POVRCHU	41
	ZAVEDENÍ -NH ₂ SKUPINY NA POVRCH ČÁSTIC	41
7.2	PŘÍPRAVA PRVNÍ GENERACE.....	42
7.3	POKRAČOVÁNÍ RŮSTU ROZVĚTVENÝCH STRUKTUR	43
8	PROKÁZÁNÍ ÚSPĚŠNÉ MODIFIKACE POVRCHU	45
8.1	TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (TEM)	45
8.2	SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (SEM).....	46
8.3	ENERGIOVĚ DISPERZNÍ SPEKTROSKOPIE (EDS)	47
8.4	FTIR SPEKTROMETRIE.....	48
9	ANALÝZA Vlivu TLOUŠŤKY OBALU A KONCOVÝCH SKUPIN.....	51
9.1	VIBRAČNÍ MAGNETOMETRIE.....	51
9.2	CHEMICKÁ STABILITA	53
9.3	SEDIMENTACE	54
10	MAGNETOREOLOGIE	57
10.1	OPTICKÁ MIKROSKOPIE	57
10.2	MAGNETOREOLOGICKÉ CHOVÁNÍ.....	58
	ZÁVĚR	65
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	67
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	71
	SEZNAM OBRÁZKŮ	73
	SEZNAM TABULEK.....	76

ÚVOD

Magnetoreologické (MR) suspenze, jsou velmi zajímavé a komerčně využívané inteligentní materiály schopné rychlé a reverzibilní změny reologických vlastností v závislosti na aplikovaném vnějším magnetickém poli. Jedná se o systémy složené z feromagnetických měkkých částic, rozptýlených v kapalném médiu, které bývá nejčastěji z tříd olejů.

Díky schopnosti obsažených magnetických částic podléhat magnetické polarizaci vykazují MR suspenze tzv. MR efekt, projevující se okamžitým nárůstem viskozity o několik řádů, kdy se systém začne chovat jako viskoplastická látka s prahovým napětím. Díky této vlastnosti jsou skvělými materiály pro mnohé reálné aplikace, a to zejména na místech, kde se řeší tlumení rázů nebo přenos krouticího momentu, nejčastěji využívané v automobilovém průmyslu, stavitelství nebo ve zdravotnictví.

Existuje však několik překážek, které brání jejich širšímu využití v praxi. Jedná se především o problémy se sedimentací magnetických částic v důsledku rozdílné hustoty jednotlivých komponentů, o špatnou redisperzibilitu (vznik agregátů), provozní houstnutí nebo o nízkou odolnost vůči oxidaci. Všechny zmíněné nedostatky mohou snížit celkový výkon MR suspenzí.

Nežádoucím zmíněným vlastnostem lze sice předejít přidáním různých aditiv do nosného média, ale jako účinnější metoda se jeví vytvoření pasivních vrstev na samotném povrchu magnetických částic, za vzniku kompozitních core-shell (jádro-obal) částic. Obal je v tomto případě nejčastěji tvořen polymerem, avšak tento postup není často plně kontrolovatelný, což vede ke vzniku polymerního povlaku, který nemá definovanou molekulovou hmotnost, ani tloušťku vzniklé vrstvy.

V této diplomové práci byly core-shell částice připraveny s řízenou strukturou formou přípravy dendronů polyamidoaminu na povrchu částic.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 MAGNETOREOLOGIE

V minulosti se nauka o pohybu kapalin (hydromechanika) omezovala pouze na problémy, ve kterých se neuplatňoval vliv elektrického ani magnetického pole. V posledních letech je však pozornost řady vědeckých skupin a průmyslu stále častěji obrácena na tzv. inteligentní tekutiny, aby vyřešily složité mechanické problémy. Jedná se o systémy, u nichž dochází k požadované změně jedné nebo více vlastností při jejich interakci s vybraným aplikovaným polem. Podle typu pole, na které tyto systémy reagují, je můžeme rozdělit na elektroreologické tekutiny, které mění reologické vlastnosti pod vlivem aplikovaného elektrického pole a magnetoreologické (MR) kapaliny, u kterých dochází k změnám reologických vlastností v poli magnetickém.

1.1 Magnetoreologická suspenze

Magnetoreologické (MR) kapaliny jsou dvoufázové suspenze připravené disperzací velkého množství pevných, vysoce magnetických částic v nemagnetické nosné kapalině [1, 2]. Tyto částice jsou nejčastěji z vysoce čistého železa, mají přibližně kulový tvar, jejichž průměr se řádově pohybuje v rozmezí 2 až 10 μm . Jako nosnou kapalinu lze použít vybrané médium (olej, voda, atd.), ale nejčastěji se používají syntetické oleje.

Magnetoreologické kapaliny jsou inteligentní materiály, které vykazují reverzibilní a velmi rychlý přechod (za zlomek milisekund) z kapalného stavu na viskoplastický až téměř pevný stav za přítomnosti vnějších magnetických polí (MR efekt). V neaktivovaném stavu (tj. bez aplikace magnetického pole) je MR kapalina volně tekoucí suspenze s nízkou viskozitou, kdy jsou její vlastnosti velmi podobné vlastnostem kapalného média. Pokud se ale MR kapalina dostane do magnetického pole, dojde k výraznému zvýšení její viskozity až do okamžiku, kdy se stane téměř pevnou látkou. Tento stav MR kapaliny lze označit jako aktivovaný stav, ve kterém MR kapalina vykazuje viskoplastické chování, které je charakteristické prahovým napětím (mezi kluzu), které je závislé na intenzitě aplikovaného magnetického pole. Právě tato závislost prahového napětí a její rychlá odezva dělá z MR kapalin atraktivní skupinu materiálů vhodnou pro použití v mnoha aplikacích.

Magnetoreologické kapaliny lze nalézt v různých oblastech techniky, biochemie, zdravotnictví, stavebnictví, atd. Výzkum MR kapalin má multidisciplinární charakter, proto lze očekávat, že se jejich aplikace bude rozšiřovat i do dalších vědních oblastí, a že budou rea-

lizovány nové přístroje a nové technologie, které v mnohých ohledech budou výhodnou alternativou k těm dosavadním.



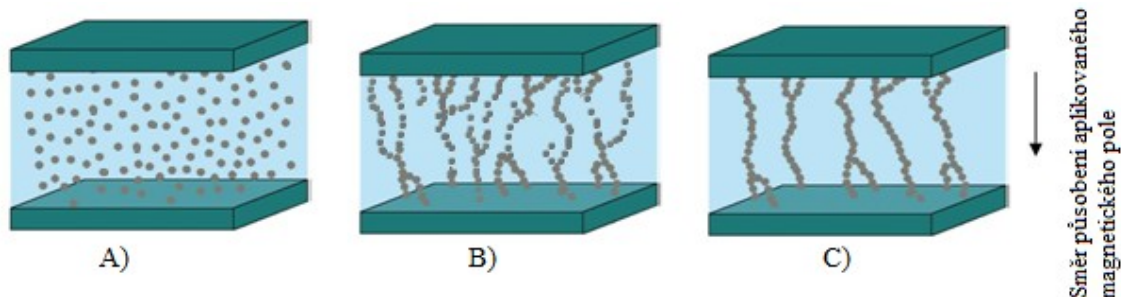
Obrázek 1: (A) neaktivovaná MR kapalina; (B) tatáž kapalina v magnetickém poli [3].

1.2 Magnetoreologický efekt

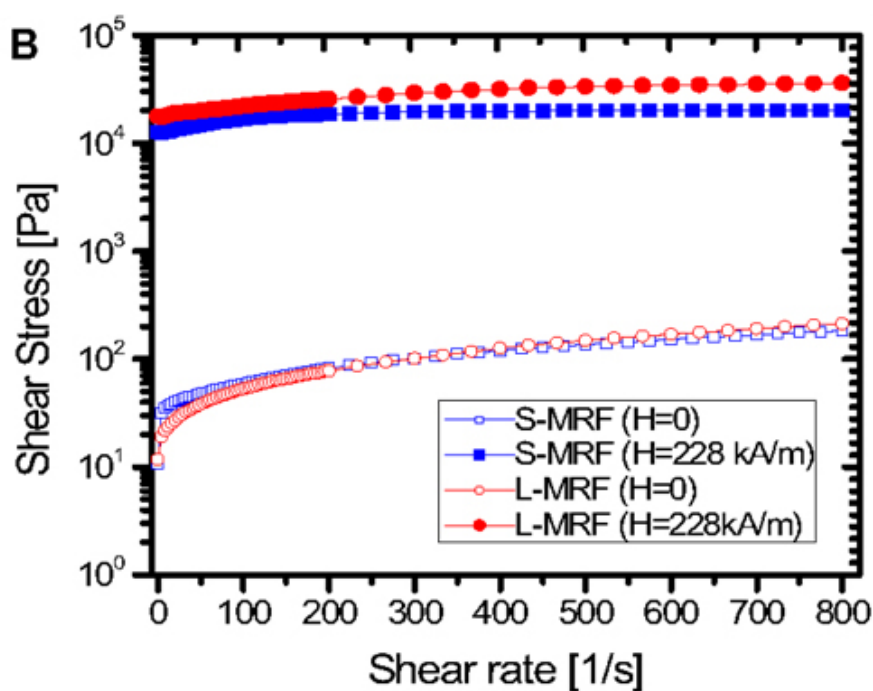
Nepůsobí-li na MR kapalinu magnetické pole, jsou částice v nosném médiu náhodně rovnoměrně rozptýlené a kapalina se navenek jeví jako nízkoviskózní.

V přítomnosti homogenního magnetického pole dochází k magnetizaci částic, což znamená, že orientují svůj magnetický dipól paralelně s linií síly magnetického pole. Během několika milisekund se částice mezi dvěma magnetickými póly shlukují do útvarů podobných řetězcům ve směru magnetických siločar aplikovaného pole (Obr. 2). Tento jev se makroskopicky projeví změnou některých fyzikálních vlastností (viskozita, prahové napětí, viskoelastické moduly) (Obr. 3). Suspenze tak přechází z kapalné fáze do téměř tuhé, kdy se zásadně mění její chování z látky viskózní na viskoplastickou.

Po odstranění magnetického pole, dochází ke zpětnému roz distribuování částic do nahodilého stavu v kapalném médiu, čímž MR kapalina ztrácí vlastnosti nabyté vlivem magnetického pole a vrací se zpět do počátečního stavu, kdy dochází k poklesu reologických parametrů na původní hodnoty [4]. Tento proces je pro většinu aplikací stejně tak důležitý jako výše popsany MR efekt. Stupeň transformace závisí na magnetických vlastnostech použitých částic, na jejich velikosti, tvaru a na intenzitě aplikovaného magnetického pole.



Obrázek 2: Ukázka aktivace MR kapaliny: (A) bez mag. pole; (B) ve chvíli, kdy začalo působit mag. pole; (C) v mag. poli (již plně vytvořené řetzkovité struktury).



Obrázek 3: Závislost smykového napětí na rychlosti smykové deformace při dvou různých intenzitách magnetického pole u MR kapaliny [5].

1.3 Složení MR kapaliny

MR kapalina se skládá ze dvou základních složek – magnetických částic a nosné kapaliny. Může popřípadě obsahovat další činidla, jako jsou aditivní přísady, tixotropní činidlo, disperganty, nasycené mastné kyseliny, antioxidanty, modifikátory viskozity či povrchově aktivní látky, které plní zejména roli předcházení usazování magnetických částic [4].

1.3.1 Nosné médium

Nosná kapalina má na výsledné vlastnosti MR tekutin velmi výrazný vliv, zejména na její sedimentační stabilitu a trvanlivost. Proto je nutné dodržet její chemickou čistotu. Neměla by obsahovat žádné těkavé rozpouštědla jako je toluen, cyklohexan, methylethylketon a aceton. Měla by být neprchavá, nepolární a neměla by obsahovat žádné významné množství vody, protože voda způsobuje problémy s oxidací, korozí a navíc snižuje bod varu.

Typická MR suspenze je obvykle tvořena z 60 až 85 obj.% nosnou kapalinou. Ty nejvhodnější lze nalézt v libovolné třídě olejů nebo kapalin známých jako nosné kapaliny pro MR tekutiny, jako jsou přírodní mastné oleje, minerální oleje, parafínové a silikonové oleje, jakož i jejich směsi a deriváty [6, 7].

1.3.2 Částice

Obvyklé MR suspenze obsahují objemovou koncentraci magnetických částic v rozsahu 15 až 40 obj. %. Měly by pocházet ze třídy feromagnetických látek a zároveň by mělo jít o magneticky měkké látky (viz kapitola 1.4.3), u kterých po vložení do magnetického pole dochází ke snadné orientaci magnetických domén ve směru působícího pole [8]. Výsledkem je pak okamžitý nástup požadovaného MR efektu (vytvoření řetězkových struktur). Po vyjmutí z magnetického pole u těchto látek dochází k opětovnému rozrušení naorientovaných domén, ztrácí téměř okamžitě své magnetické vlastnosti, a proto se budou MR suspenze rychle vracet do svého původního nízkoviskózního stavu.

Z tohoto důvodu se z velké části v magnetoreologii používá karbonylové železo (CI). To je vyráběno tepelným rozkladem pentakarbonylu železa $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. Tento rozklad probíhá nad teplotou 170 °C a výsledkem je vysoce čisté práškové železo, kulovitěho tvaru o velikosti v rozmezí 2 až 10 μm . Dalšími hojně využívanými materiály jsou oxidy železa (Fe_3O_4), ale také nikl, kobalt a jejich magnetické slitiny jako $(\text{CoFe}_2\text{O}_3)$ a $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)$ [9].

1.4 Magnetické chování

Všechny magnetické jevy jsou vyvolány silami, které souvisí s pohybem elektrických nábojů. V atomech všech látek obíhají elektrony kolem jádra (vytváří orbitální magnetický moment) a navíc rotují kolem své vlastní osy (vytváří spinový magnetický moment). Dle chování v magnetickém poli, tyto látky dále dělíme na diamagnetické, paramagnetické a feromagnetické [10-13].

1.4.1 Diamagnetikum

Tyto látky jsou magneticky nejméně aktivní. Jejich výsledný magnetický moment je před působením vnějšího pole nulový, což je způsobeno vzájemným vyrušením orbitálních a spinových magnetických momentů. Po vložení do magnetického pole dojde k precesnímu pohybu elektronů, který vytváří nový orbitální magnetický moment působící proti vnějšímu magnetickému poli (má zápornou susceptibilitu, která není ovlivněna teplotou). Látka tak nepatrně zeslabuje magnetické pole. Jakmile pole přestane působit, precese vymizí. Mezi diamagnetické látky jsou řazeny například inertní plyny, bromid draselný, voda, rtuť, zinek, olovo, stříbro, zlato, organické látky.

1.4.2 Paramagnetikum

Při absenci magnetického pole mají jednotlivé molekuly v této látce nenulový magnetický moment, avšak celkový magnetický moment je díky náhodné orientaci jednotlivých dipólů nulový. Ve vnějším magnetickém poli dochází k orientaci magnetického momentu ve směru působícího pole a tím k jeho mírnému zesílení. Susceptibilita¹ těchto látek je závislá na teplotě. Do skupiny paramagnetických látek je řazen např. plynný a kapalný kyslík, hliník, platina, draslík, přechodné kovy, kovy vzácných zemin.

1.4.3 Feromagnetikum

Vnější pole v těchto látkách ovlivňuje především elektrony na nezaplňených hladinách, které mají nevykompenzované spinové momenty (orbitální momenty mohou být úplně zanedbány). Feromagnetismus je vlastností pouze krystalických pevných látek.

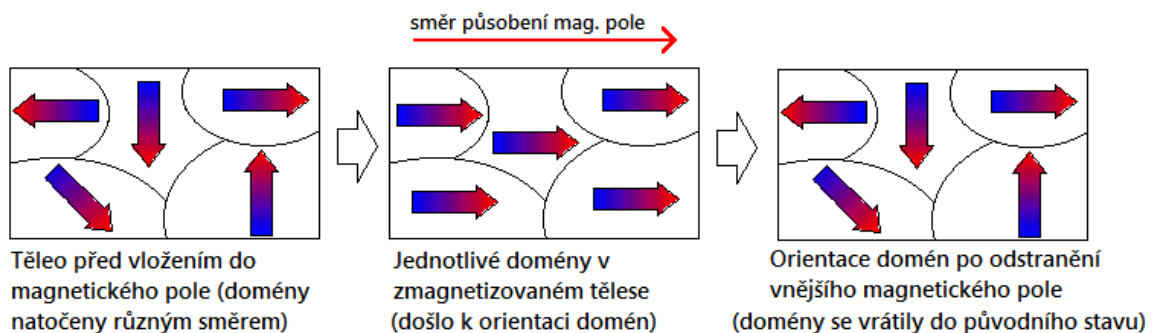
Dále se tyto látky od předchozích liší tím, že zde vznikají shluky elektronů se stejným spínem, které se nazývají domény. Každá doména je elementární magnet a ten je orientován v různých směrech. Bez vnějšího magnetického pole jsou domény orientovány náhodně a výsledný magnetický moment tělesa je nulový, proto se navenek nikterak magneticky neprojevují. Po vložení látky do magnetického pole dojde k orientaci magnetických momentů (natočí se ve směru působení magnetické síly) a ke zvětšování domén. Příspěvek jednotlivých domén k celkové magnetizaci je úměrný jejich objemu. Výsledná magnetizace může

¹ Magnetická susceptibilita je v systému jednotek SI bezrozměrná veličina vyjadřující schopnost látky získat indukovanou magnetizaci ve vnějším magnetickém poli.

nabývat hodnot od nuly až do určité maximální hodnoty, kdy celé těleso můžeme považovat za jednu velkou doménu. Feromagnetika značně zesilují magnetické pole. O tom, jestli magnetické pole předmětu po vyjmutí z magnetického pole vymizí, rozhoduje charakter předmětu. Je-li materiál magneticky měkký, naorientované domény se orientují do výchozích poloh, kdy je výsledný magnetický moment roven nule, je-li však materiál magneticky tvrdý, orientace domén zůstává zachována a z předmětu se stává trvalý magnet.

Magneticky měkká látka

Mohou být zmagnetizovány i po vložení do velmi slabého magnetického pole, kde dochází k snadné orientaci jejich magnetických domén ve směru působícího pole (Obr. 4). Po vyjmutí dochází k rozrušení vzniklé orientace magnetických domén, a látka tak ztrácí téměř ihned své magnetické vlastnosti. Z magneticky měkkých látek jsou vyrobeny tzv. dočasné magnety. Patří sem např. čistá ocel, nízkouhlíkové oceli, čisté železo.



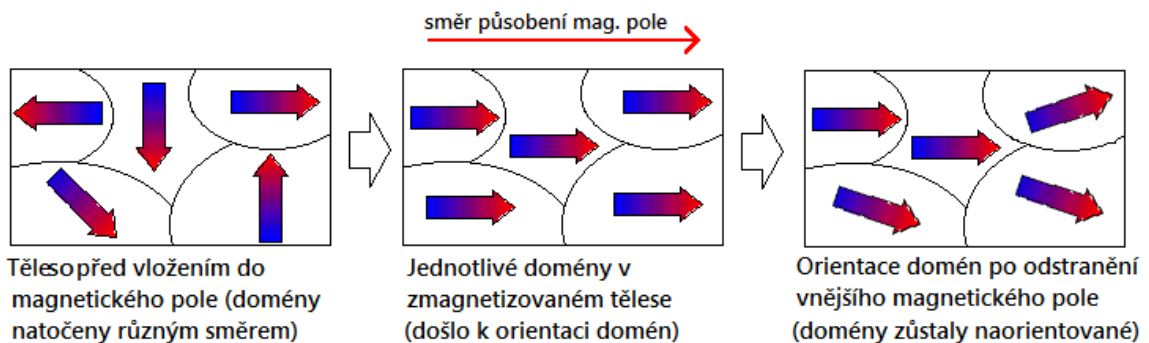
Obrázek 4: Chování magneticky měkké látky v aplikovaném vnějším magnetickém poli a po jeho odstranění.

Vlastnosti magneticky měkkých materiálů:

- Snadno se zmagnetují (i ve velmi slabých magnetických polích).
- Snadno se demagnetují (po vyjmutí z aplikovaného pole okamžitě ztrácí nabyté vlastnosti).
- Vykazují úzkou hysterezní smyčku s malou plochou (viz kapitola 1.4.4.).
- Mají vysokou saturační magnetizaci, nízkou remanenci a koercivitu.
- Křivka prvotní magnetizace má strmý průběh.

Magneticky tvrdá látka

Magneticky tvrdá látka se od magneticky měkké liší tím, že k jejímu zmagnetizování dochází v silných magnetických polích a po vyjmutí si udržují své magnetické vlastnosti. Je to díky tomu, že jejich domény se nevrací zpět do náhodně orientovaného stavu, ale zůstávají trvale uspořádány (Obr. 5). Vytváří tzv. permanentní (trvalé) magnety a patří sem např. magnetky v kompasech.



Obrázek 5: Chování magneticky tvrdé látky v aplikovaném vnějším magnetickém poli a po jeho odstranění.

Vlastnosti magneticky tvrdých materiálů:

- Nesnadno se zmagnetují (tj. silným vnějším magnetickým polem).
- Nesnadno se demagnetují (zachovávají si své nově nabyté vlastnosti).
- Vykazují širokou hysterezní smyčku s velkou plochou (viz kapitola 1.4.4.).
- Mají nízkou saturační magnetizaci, vysokou koercivitu a remanenci.
- Křivka prvotní magnetizace má pozvolnější průběh než u magneticky měkkých látek.

1.4.4 Hysterezní křivka

Magnetické materiály charakterizuje jejich hysterezní křivka. Je to graf závislosti magnetické indukce B na intenzitě magnetického pole H u daného materiálu. Intenzita magnetického pole se mění od nuly do (+) maxima, poté do (–) maxima a zpět k nule.

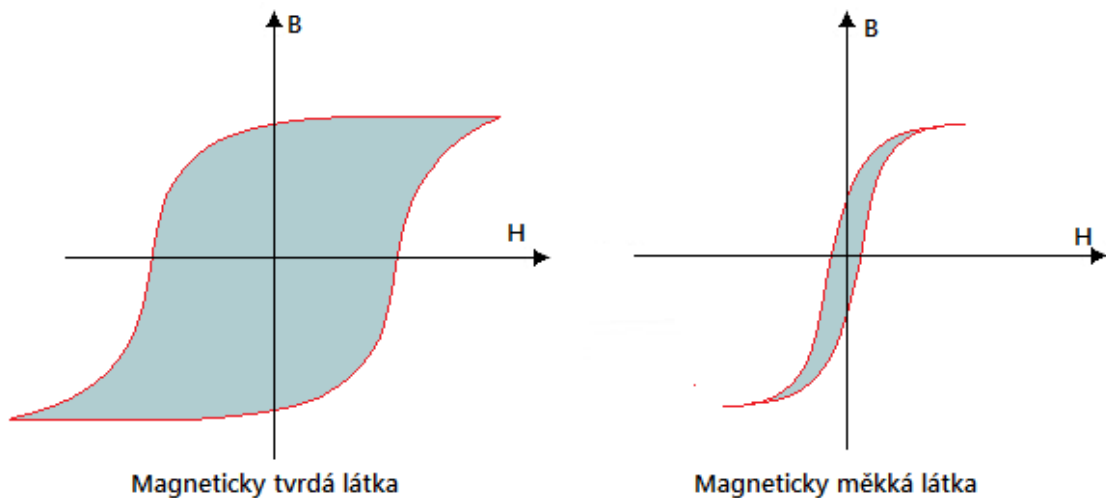
Při působení magnetického pole dojde k prvotnímu zmagnetování (při jakémkoli dalším magnetování již křivka neprochází bodem $H=0$, $B=0$). Pohybujeme se po křivce prvotní magnetizace, až dospějeme k bodu, kdy magnetizace materiálu již nenarůstá, tzv. saturační magnetizace, M_s . V tomto bodě jsou magnetické momenty natočeny ve směru vnějšího

pole, a proto již nemůže být látka dále magnetizována. Díky této vlastnosti lze získat větší tuhost suspenze při vystavení magnetickému poli.

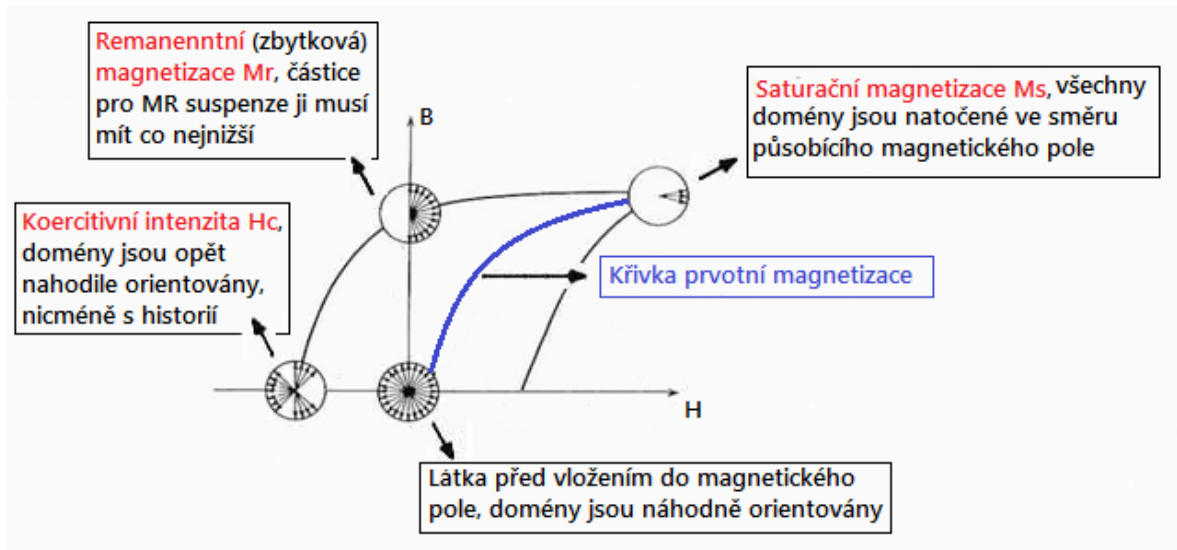
Pokud nyní snižujeme intenzitu vnějšího pole, magnetizace se již nemění podle křivky prvotní magnetizace. Je-li intenzita pole nulová, materiál si ponechává tak zvanou remanentní (zbytkovou) magnetizaci, M_r , tj. není zcela demagnetizován. Z tohoto faktu tedy vyplývá, že ideální částice v MR suspenzích musí mít co nejnižší remanenci (Obr.6), aby došlo k vymizení prahového napětí a systém se bez účinků vnějšího magnetického pole opět vrátil do původního kapalného stavu.

Abychom provedli celkovou demagnetizaci, musíme použít vnější magnetické pole, ale opačného směru než při prvotní magnetizaci. Intenzita opačného pole, která způsobí celkovou demagnetizaci, se nazývá koercitivní intenzita, H_C (Obr. 7) [14].

Celý cyklus se nazývá hysterezní smyčka, plocha hysterezní smyčky pak udává hysterezní ztráty (ztráty energie). Na základě jejího tvaru a plochy dělíme magnetické materiály na magneticky tvrdé a magneticky měkké.



Obrázek 6: Hysterezní křivky pro magneticky měkkou a tvrdou látku.



Obrázek 7: Detailní popis hysterezní magnetické křivky.

1.5 Nedostatky magnetoreologických suspenzí

Přestože by se čisté CI z pohledu svého magnetického chování mohlo zdát ideálním pro výrobu MR suspenzí, v praxi se potýkáme s dalšími překážkami, díky nimž nedosahují ideálních výsledků ve svých inženýrských aplikacích. Jak již bylo zmíněno výše, k přípravě MR suspenzí se používá práškové CI o velikosti částic 2 až 10 μm . Tyto rozměry, hmotnost a především hustota ($\rho = 7,86 \text{ g/cm}^3$) neumožňují rozptýlení částic Brownovým pohybem. Hustota používaných olejů jako nosné kapaliny bývá často nižší než 1 g/cm^3 , což je výrazně méně než v případě používaných CI. Z tohoto důvodu je sedimentace u MR kapalin velký problém, stejně jako nízká chemická stabilita, a zejména odolnost vůči oxidaci [15].

Proto se v posledních několika letech vědci soustředí na vývoj nových kompozitních částic typu core-shell (jádro-obal) [16-18], které od svého objevení uskutečnily velký krok vpřed. Opatření CI povrchovou látkou u takových kompozitů řeší problémy jak s oxidací, tak se sedimentační nestabilitou, vzájemným shlukováním částic nebo abrazivitou.

Tyto nedostatky pak mohou způsobovat znehodnocení nebo zhoršenou funkci MR kapalin. Jedná se o:

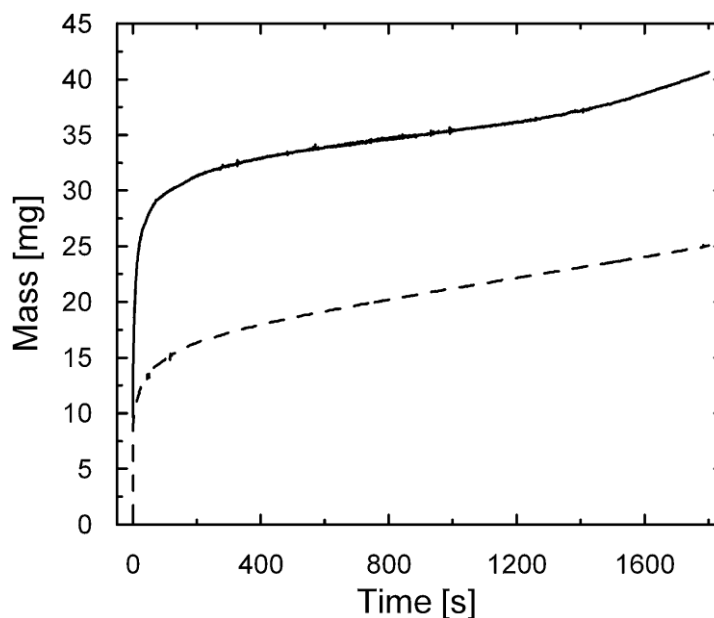
- sedimentaci,
- oxidaci,
- provozní houstnutí – tzv. „In-Use-Thickening“,
- abrazivitu.

1.5.1 Sedimentace

Magnetoreologické kapaliny, které jsou tvořené pouze feromagnetickými částicemi z čistých kovů nebo jejich slitin, mají velkou tendenci sedimentovat. To je způsobeno kvůli velkému rozdílu hustoty mezi částicemi ($\rho = 7,86 \text{ g/cm}^3$ pro železo) a disperzní tekutinou ($\rho \sim 1 \text{ g/cm}^3$ pro vybrané oleje) [19].

Tento problém byl v minulosti řešen tím, že se změnilo například složení samotné nosné kapaliny, například použitím oleje s vysokou hustotou. Další známé řešení spočívalo v přidání povrchově aktivní složky do nosné tekutiny, což pomáhalo nejen udržovat částice ve vznosu, ale také zabraňovalo jejich shlukování. Tato řešení však nejsou uspokojivá, protože v prvním případě může docházet k nežádoucímu nárůstu viskozity bez přítomnosti magnetického pole, a ve druhém případě může docházet ke zhoršování vlastností systému v aktivovaném stavu.

Vytvořením core-shell částic, feromagnetického jádra obklopeného pláštěm druhého materiálu (jehož specifická hmotnost je nižší než hmotnost jádra), dochází ke snížení hustoty a tím i sedimentační rychlosti MR suspenzí [20]. Například částice CI, které byly zapouzdřeny pomocí silanu, získaly nižší hustotu než původní částice a zároveň i vyšší kompatibilitu s nosným médiem, jejich sedimentace se zpomalila (Obr. 8) [21].



Obrázek 8: Sedimentační průběh MR suspenzí s nepotaženými (plná čára) a potaženými částicemi (přerušovaná čára) [21].

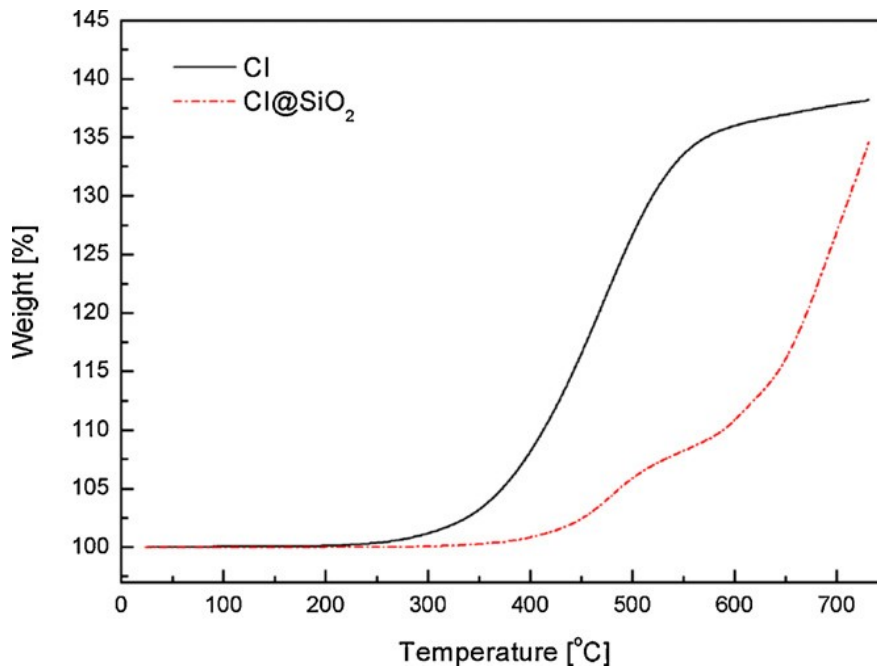
1.5.2 Oxidace

Vysoká teplota nebo přítomnost reaktivních látek vedou k degradaci magnetických částic a vzniku méně magnetických produktů (oxidy železa a jiné). V MR suspenzích nejsou částice přímo vystaveny vzduchu, ale vlhkost a kyslík mohou difundovat přes nosnou kapalinu. Tento proces se dále zrychluje při vyšších teplotách a nakonec vede ke snížení odolnosti vůči abrazivitě částic a k celkovému snížení výkonu celé MR suspenze.

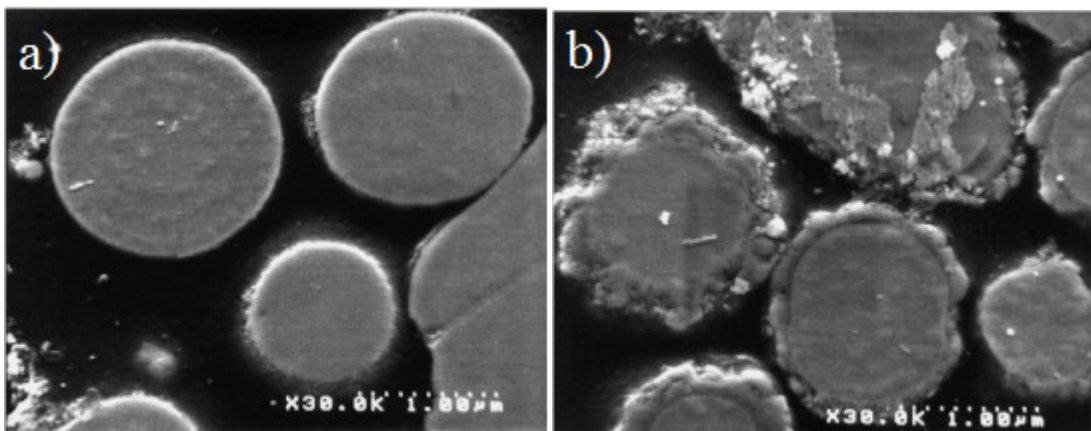
Oxidace výrazně ovlivňuje životnost MR kapalin. Může se jednat o oxidaci nosné kapaliny nebo o oxidaci rozptýlených částic. Oxiduje-li nosná kapalina, dochází ke změně její viskozity, meze kluzu nebo samotného chemického složení. Magnetoreologická kapalina tak neumožňuje částicím stejný pohyb jako v nezoxidovaném stavu.

Při oxidaci částic se na jejich povrchu tvoří oxidické vrstvy, které jsou velice křehké. Je-li kapalina podrobena smykovému napětí, odlupují se z těchto vrstev nanočástice zoxidovaného kovu, které zvyšují viskozitu kapaliny v neaktivovaném stavu. Tím se zhoršují MR vlastnosti kapalin [21]. Core-shell částice jsou opět velmi příznivým řešením, protože dojde k zaobalení a tím pádem k ochraně náchylné vrstvy.

U MR suspenzí využívaných v průmyslových a strojírenských aplikacích je tedy potřebná dostatečná termooxidační stabilita. Z Obr. 9 je vidět, že potažené částice vykazují vyšší tepelnou stabilitu než nepotažené. Ulicny et al. se ve své práci zabýval testováním stárnutí MR kapaliny v MR spojce, kdy pozorovali při provozu teploty až 250 °C, která vedla k výrazné oxidaci částic (Obr. 10).



Obrázek 9: TGA křivka, zachycující termální nestabilitu nepotažených a potažených magnetických částic [22].



Obrázek 10: snímky ze SEM analýzy; (a) nezoxidované částice železa obsažené v MR suspenzi; (b) částice s oxidovaným povrchem obsažení v MR suspenzi po 540 h provozu spojky [23].

1.5.3 Provozní houstnutí

Provozní houstnutí je důsledek oxidace částic v MR suspenzích. Vlivem odlupování oxidické vrstvy ze železných částic dochází ke zvýšení viskozity systému v neaktivovaném stavu. Během dlouhodobých zatěžovacích zkoušek MR kapalin s počtem zatěžovacích

cyklů dochází poté k navyšování tlumící síly. Tento jev se nazývá provozní houstnutí – „*In-Use-Thickening (IUT)* [23, 24].

1.5.4 Abrazivita

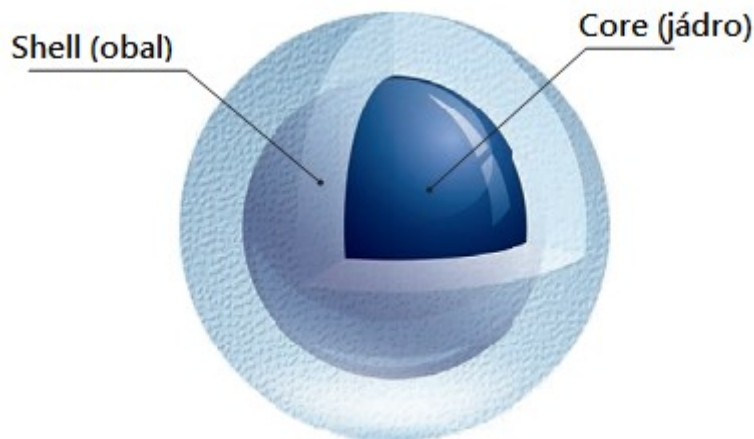
V případě MR suspenzí musí být brána v úvahu i abrazivita magnetických částic. Díky nimž je aktivita těchto tekutin také do jisté míry ovlivněna. Opět dochází ke změně viskozity nosného média v důsledku odírání povrchu částic vzájemnými srážkami, způsobenými gravitací a dynamickým zatěžováním, avšak povrch částic nemusí být v tomto případě zoxidován. Obal zajišťuje snížení opotřebení jejich vzájemného povrchu i mechanických částí přístroje, které jsou v kontaktu s kapalinou, a to díky lepší kluznosti, kterou polymerní obal výrazně navyšuje.

2 KAPITOLA CORE-SHELL

Tyto heterostruktury, kdy je magnetická částice opatřena nemagnetickou povrchovou vrstvou (neboli core-shell částice (Obr. 11)), byly poprvé připraveny v pozdních osmdesátých letech [25-27] a doposud jim byla věnována spousta pozornosti a výzkumu, které přináší řadu systémů se zajímavými vlastnostmi a aplikacemi. Tyto kompozity kombinují dva materiály, které korelují dvěma vlastnostmi v jednom. Tedy samotná struktura je charakterizována vlastnostmi jádra i obalu.

Například částice oxidu železa pokryté vrstvou oxidu křemičitého vykazují magnetické vlastnosti vycházející z jádra a luminiscenční optické vlastnosti vyplývající z pláště [28]. Některé magnetické částice mohou být opatřeny povrchem, který zajišťuje biologickou kompatibilitu a chemickou stabilitu. Takto vzniklé core-shell struktury mohou být využity v biomedicínských aplikacích [29]. Velká pozornost byla také věnována přípravě core-shell magnetických částic pro MR suspenze, které se připravují potahováním magnetického jádra polymerním materiálem.

Bylo zjištěno, že tenké povrchové vrstvy na částicích podstatně mění jejich vlastnosti, jako je chemická či tepelná stabilita, katalytická aktivita, disperzibilita nebo optické, magnetické a elektronické vlastnosti.



Obrázek 11: Ilustrační obrázek částice typu core-shell [30].

2.1 Jádro

Jádro core-shell částic využívaných v oblasti MR suspenzí obvykle mívá sférický tvar, ale existuje mnoho dalších možných typů, jako jsou jehly, tyčinky, kostky, destičkovitá tělíska nebo elipsoidy [31, 32]. Různé tvary a jejich velikost pak mohou ovlivnit některé vlastnos-

ti, jako je katalytická aktivita, elektrické nebo optické vlastnosti. Například, pro MR efekt se nejvíce hodí tyčovité nebo jehlovité, které mají svou osu natočenou ve směru působícího magnetického pole a tím získávají větší magnetický moment a celkově pevnější strukturu [33].

Z hlediska magnetoreologie se jeví jako ideální velikost dispergovaných částic v rozmezí 2 až 10 μm . Menší částice se sice v nosné kapalině pohybují náhodným tepelným (Brownovým) pohybem, ale velmi špatně a slabě magnetizují, a také vykazují nižší prahové napětí. Na druhou stranu, větší rozměry a hmotnost částic mají za následek rychlejší sedimentaci, což je nežádoucí.

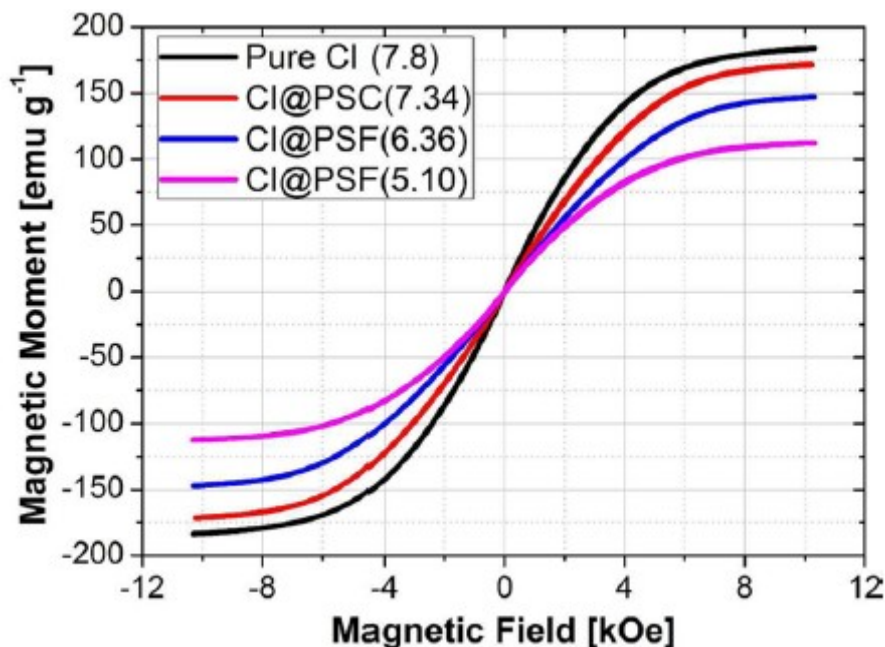
2.2 Obal

Obecně zlepšuje povrchové vlastnosti a chrání jádro před vnějšími vlivy. Jádra jsou potažena buď polymerem nebo jiným inertním materiálem (křemík, zlato,...), aby se zvýšila jejich odolnost vůči oxidaci ať už tepelné nebo chemické, sedimentační stabilita vlivem snížení celkové hustoty dispergovaných částic a celková životnost MR systémů, spojená se snížením abrazivity.

2.3 Core-shell částice v magnetoreologii

Využití core-shell částic v magnetoreologii, kdy je na magnetické jádro navázána polymerní struktura, je v poslední době poměrně rozšířeným řešením, jak předejít některému z nedostatků u MR suspenzí. V literatuře lze najít řadu odkazů na přípravu MR suspenzí, kdy po opatření magnetických částic polymerními systémy došlo k výraznému snížení sedimentace, resp. bylo dosaženo zlepšené sedimentační stability [34, 35]. Zároveň je možné pomocí opatření magnetických částic organickým obalem zvýšit termoxidační či chemickou stabilitu. Nicméně, tento přístup kdy je povrchová vrstva nekontrolovaně navázána na povrch magnetických částic může vést k drastickému poklesu hodnot M_S [36]. V některých případech může dojít až k poklesu téměř na polovinu původní hodnoty M_S odpovídající čistým magnetickým částicím (Obr. 12). Chuah ve své práci opatřil CI částice různými formami polystyrenu, kdy dosáhl výrazného navýšení sedimentační stability MR suspenzí díky snížení hustoty částic a navýšení třecích sil při sedimentaci částic. Avšak, zároveň došlo k nežádoucímu poklesu M_S a to ze 184 emu/g pro čisté CI až na 112 emu/g pro CI potažené napěněným polystyrenem, což je téměř o 40 % z původní hodnoty. Tento rapidní pokles M_S vedl také k výraznému snížení statického prahového napětí jejich MR suspenzí, a

to téměř o třetinu. Pro čisté CI byla hodnota prahové napětí stanovena na 24000 Pa, kdežto pro částice CI se zpěněnou formou polystyrenu na povrchu bylo prahové napětí 8000 Pa [35].



Obrázek 12: Magnetizační křivky pro čisté CI a částice CI potažené různými formami polystyrenu. Čísla v závorkách odpovídají hustotě daných částic.

Core-shell částice byly také připraveny řízenou polymerizací, kdy tyto řízené povrchové struktury zvýšily sedimentační i oxidační stabilitu takto připravených částic, ale zároveň došlo jen k mírnému poklesu jejich M_S . Cvek et al. ve své práci například využil k potažení CI částic poly(glycidyl methakrylátem) a radikálové polymerace s přenosem atomu, díky níž bylo možné řídit molekulovou hmotnost řetězců na povrchu CI částic. Připravené tenké vrstvy o molekulových hmotnostech 5000 g/mol a 9700 g/mol vedly ke snížení M_S z původních 178,8 emu/g na 171,8 emu/g, respektive 169,3 emu/g. Potažené částice vykazovaly zároveň i zvýšenou oxidační a sedimentační stabilitu a jejich MR suspenze vyšší dynamickou MR efektivitu² [37].

² Dynamická MR efektivita může být vyjádřena jako rozdíl elastického modulu v přítomnosti magnetického pole a při jeho absenci poděleného elastickým modulem při jeho absenci.

3 APLIKACE CORE-SHELL ČÁSTIC

3.1 Použití MR kapalin v praxi

V současné době MR kapaliny zažívají velký rozvoj. Jedná se hlavně o aplikace na místech, kde se řeší tlumení rázů nebo přenos krouticího momentu. Nejintenzivnější vývoj samozřejmě probíhá v automobilovém průmyslu, kde jsou MR kapaliny používány v tlumičích, spojkách, brzdách, atd [38]. Dalším odvětvím, které se zabývá touto technologií, je stavitelství, které toto médium využívá v tlumičích vibrací při konstrukcích lanových mostů nebo výškových budov [39, 40]. A nakonec to může být i zdravotnictví, kde lze MR kapalin využít v ortopedické protetice.

3.1.1 Automobilový průmysl

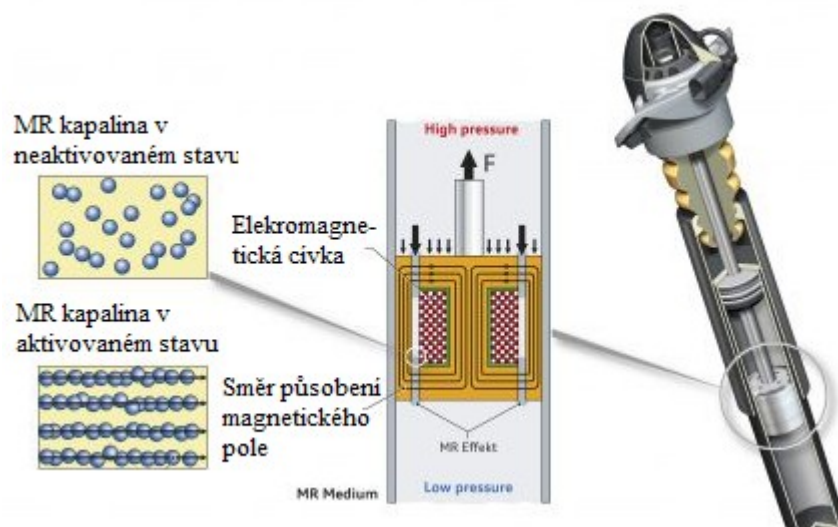
Magnetoreologický tlumič

Je jednou z nejzajímavějších inženýrských aplikací MR kapaliny. Vývojem MR tlumičů zvyšujících komfort jízdy a zlepšení jízdních vlastností se zabývají zejména výrobci osobních automobilů, kteří investují do nové technologie nemalé prostředky.

Od klasických hydraulických tlumičů se liší tím, že využívají tuto MR kapalinu, jejíž viskozita se dá měnit v závislosti na změně intenzity magnetického pole. V pracovním pístu tlumiče je umístěna cívka, kterou prochází elektrický proud a vytváří tak magnetické pole, které mění viskozitu kapaliny tím, že způsobí vytvoření řetízovitých struktur z magnetických částic a tím zdánlivé navýšení viskozity kapaliny (Obr. 13), čímž zároveň mění charakter tlumení podle potřeby (vznik MR efektu). Pokud je potřeba velká tlumící síla, prochází cívkou velký proud, zvýší se viskozita kapaliny a vyvolá se potřebná tlumící síla. Proud v cívce ovládá řídicí jednotka, která vyhodnocuje signály o stavu vozidla, čímž nastavuje charakter tlumení vozu.

Tento systém tlumení dokáže včas a rychle reagovat na nerovnosti na vozovce i na styl a rychlost jízdy, a tak ovlivnit pohodlí cestujících i jejich bezpečnost. Dokonalejší tlumení zabraňuje přenosu vibrací do kabiny, omezuje odskakování kol, snižuje pravděpodobnost aquaplaningu a zvyšuje stabilitu vozu v zatáčkách.

Magnetoreologický systém tlumení již využívá například model Audi TT, kde je tento systém veden pod názvem Magnetic ride.

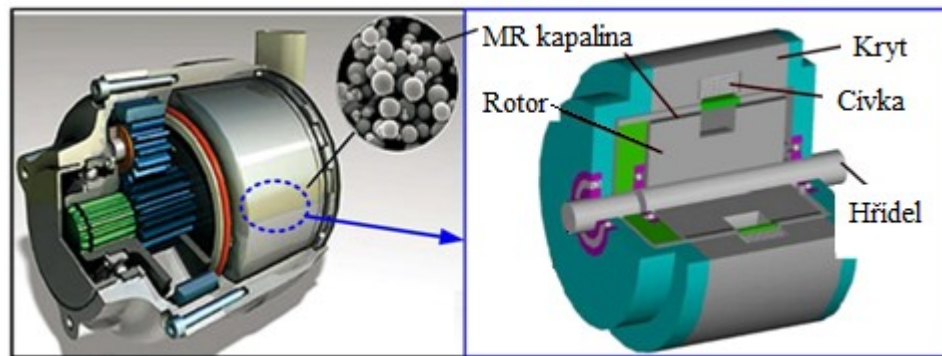


Obrázek 13: Znárodnění funkce magnetoreologického tlumiče [41].

Magnetoreologická spojka [42, 43]

Spojka je jednou z nejdůležitějších součástí hnacího systému u motorových vozidel. Dochází zde k přenosu kroutivého momentu mezi klikovou hřídelí a převodovkou. Můžeme je rozdělit do tří kategorií: třecí spojky, hydraulické spojky a konečně elektromagnetické spojky (Obr. 14), které umožňují přenos kroutivého momentu pomocí MR kapaliny. Díky ní dochází k omezení vibrací, chvění a nechtěným nárazům během startování vozidla či řazení, jak je tomu u třecí spojky, a tak se zvyšuje její životnost i komfort jízdy. Také mají výrazně nižší časovou odezvu během spínání a vypínání přenosu momentu. Tento čas se pohybuje v řádech jednotek milisekund, a je to čas, který potřebuje kapalina na zrušení aktivovaného stavu při vypnutí zdroje magnetického pole.

Mají však určité nevýhody, jako jsou vysoké pořizovací náklady nebo přehřívání během chodu vozidla, zejména v městských oblastech, kde může k akceleraci spojky dojít velmi frekventovaně ve velmi krátkých intervalech. Během těchto podmínek dochází k vzájemnému tření mezi částicemi, které vyvíjí teplo, to zvyšuje teplotu celé MR suspenze a následně ovlivňuje výkon celé spojky.

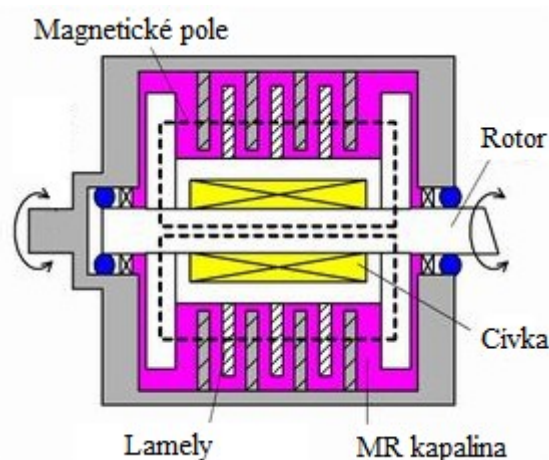


Obrázek 14: Ukázka spojky, využívající MR kapalinu [42].

Magnetoreologické brzdy

Brzdy využívající MR kapalinu také přináší spoustu výhod, jako je rychlejší odezva v řádech setin vteřiny, jednoduchá konstrukce, není potřeba hydraulického rozvodu, ani brzdových destiček a navíc mohou mít zavedenou elektronickou řídicí jednotku v každém kole, které umožňuje jejich nezávislé brzdění.

Skládá se z hřídele osazené rotorovými lamelami, a statorové části osazené statorovými lamelami. Mezi statorovými a rotorovými lamelami je mezera, která je vyplněna MR kapalinou. Po obvodu statorové části nebo přímo na rotoru je navinuta cívka, která při průtoku proudu vyvolává magnetické pole (Obr. 15). Brzdný moment je tvořen změnou viskozity MR kapaliny. V neaktivovaném stavu klade kapalina nízký odpor otáčejícímu se disku, zatímco v aktivovaném stavu se zvyšuje v závislosti na velikosti magnetického pole vyvolaného proudem protékajícím cívkami, které jsou umístěny ve vhodné pozici okolo disku.

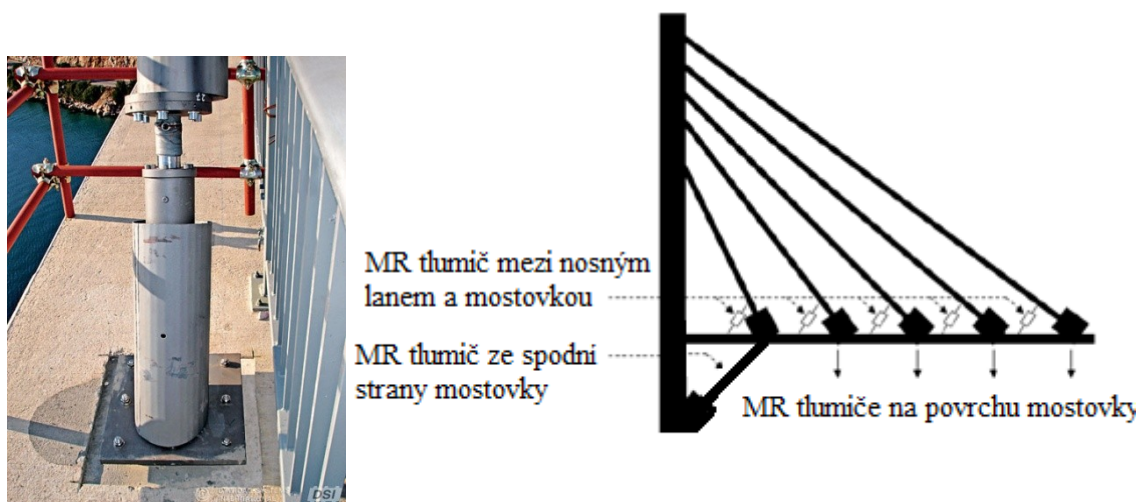


Obrázek 15: Ukázka brzdy založené na principu MR kapaliny [44].

3.1.2 Stavitelství, architektura

Lanové mosty

Konstrukce (mostovka) lanových mostů je zavěšena na nosných lanech upevněných v jednom nebo více pevných bodech, na tzv. pilířích. Jsou velmi oblíbenými a hojně konstruovány nejen pro jejich elegantní vzhled, ale také pro možnost překlenutí dlouhých vzdáleností. Se vzrůstající délkou jsou však náchylnější na přírodní vlivy, jako silné větry a zemětřesení, které mohou způsobit rozkmitání konstrukce, což v minulosti vedlo dokonce k jejich několika zřícení. V dnešní době je u těchto mostů umístěno několik MR tlumičů, které vzniklé vibrace eliminují, a tak předchází potencionálním katastrofám z minulosti (Obr. 16). Mohou být umístěny buďto přímo na povrchu mostovky, mezi pilířem a mostovkou ze spodní strany nebo mohou vytvářet jakýsi uzel mezi mostovkou a nosným lanem.



Obrázek 16: Ukázka využití MR tlumičů na lanových mostech [45].

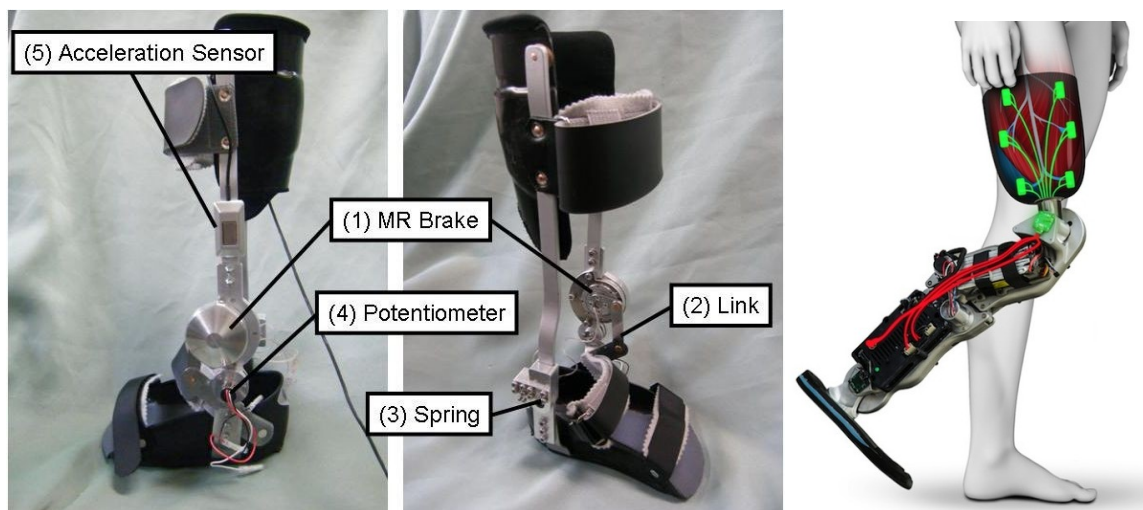
Výškové budovy

Ve výškových budovách se taktéž využívá MR tlumičů, které absorbují otřesy během zemětřesení, tím že působí proti kmitům, a tak mírní vychýlení celé stavby z osy. Velikost tlumiče je závislá na velikosti budovy a z pravidla je použit jeden v každém patře.

3.1.3 Zdravotnictví

Zdravotnictví je jedním z dalších odvětví, kde jsou MR systémy využívány jako médium v kloubních protézách nebo ortézách (Obr. 17). Náhradní kloub zde funguje na principu MR spojky, která se skládá z vnitřního válce s rotujícími lopatkami, vnějšího válce se statoro-

vými lopatkami, z motoru, cívky, hřídele a MR kapaliny, která vyplňuje prostor mezi lopatkami a přenáší kroutící moment [46].



Obrázek 17: Ortéza využívající MR kapalinu vpravo, protéza nahrazující dolní končetinu vlevo[47].

3.2 Další využití core-shell částic

Magnetické materiály typu core-shell byly syntetizovány pro mnoho praktických aplikací. Mimo široké využití magnetických částic v MR kapalinách, kde mohou struktury typu core-shell zlepšovat stabilitu systému, mohou být dále tyto částice využívány v řadě jiných aplikací, jako jsou biomedicínské obory, kde se používají zejména pro kontrolované podávání léků [29], senzory [48] nebo v aplikacích tkáňového inženýrství [49]. Dále jsou využívány při katalýze nebo při čištění odpadních vod (při adsorpci těžkých kovů). Několik aplikací je podrobně popsáno níže.

3.2.1 Biomedicína

Cílená doprava léčiv – in vivo

V tomto procesu se využívá magnetických nanočástic o velikosti 1-100 nm, které jsou obaleny biokompatibilními molekulami vytvářející porézní povrch, do něhož je posléze potřebný lék uchycen (zapouzdřen) nebo dojde k jeho uchycení na povrch (Obr. 18). Takto připravená látka je nejprve injekčně vpravena do krevního řečiště a pomocí vnějšího magnetického pole dopravena do cílené oblasti.

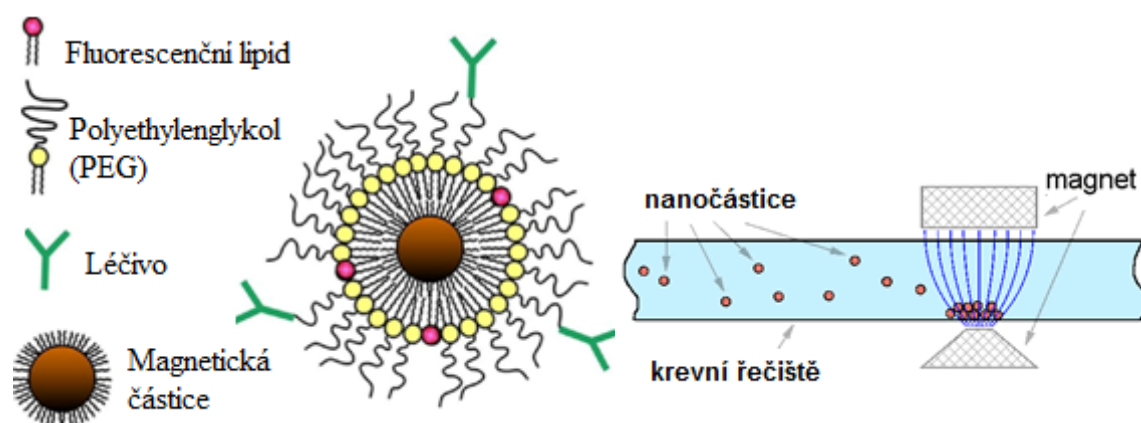
Po dosažení postiženého místa dojde k uvolnění léku z magnetické částice buďto enzymaticky, externě teplem, světlem, nebo dokonce využitím místního chemického prostředí,

jako je pH nebo koncentrace specifických iontů. Tímto způsobem se dopravují například látky na potlačení růstu rakovinotvorných buněk přímo do oblasti nádoru [50].

Pokud je materiál zároveň potažen fluorescenčním materiálem, pak částice kromě dopravy slouží jako senzor umožňující sledování částice, čímž se ověřuje kontrolované podávání léku.

Nejčastěji se používají magnetické nanočástice, jako jsou oxidy železa, Fe, Ni, Co s vhodnými krycími povlaky, jako například oxid křemičitý, syntetické polymery jako polyethylenglykol (PEG), polyvinylalkohol (PVA), polyvinyl pyrrolidon (PVP), přírodní polymery (dextran, chitosan, želatina) nebo mastné kyseliny (kyselina palmitová, stearová, olejová, listová a citronová).

Hlavní výhodou této varianty léčby je redukce vedlejších účinků při standardní léčbě chemoterapie, protizánětlivých a jiných léků, dále redukce potřebné dávky léku a lokalizace cíle působení léku.



Obrázek 18: Schématické znázornění vzniklých kompozitních magnetických částic vlevo [51]; směrování magnetických částic do cílové oblasti pomocí magnetického pole vpravo [50].

Biosenzory

Senzory jsou zařízení, které měří fyzikální veličiny a převádějí je na analogový nebo digitální signál, který může číst pozorovatel nebo přístroj. V aplikacích in vivo se nanočástice používají jako senzor pro detekci poškozených buněk, DNA, RNA, glukózy, cholesterolu atd. Jako senzor lze použít magnetický materiál potažený fluorescenčním materiálem, jako je oxid křemičitý nebo fluorescenční polymer, případně nanočástice siliky v kombinaci s oxidy železa. Dalším případem může být využití magnetických částic v těle jako kon-

trastní látky, které se používají například pro snímání rakovinných buněk a nádorových buněk v těle pomocí magnetické rezonance. V tomto případě je zásadní biokompatibilita použitých částic, kterou právě může zaručovat polymerní či jiný obal magnetických částic, případně může dále obsahovat skupiny zajišťující dopravení částice do postiženého místa, či může sloužit jako zdroj dalších nízkomolekulárních látek.

3.2.2 Aplikace v životním prostředí

Core-shell částicím byla věnována pozornost také v oblasti ochrany životního prostředí. Jedná se zejména o jejich využití v dekontaminačních technologiích, např. při čištění odpadních vod, kdy hlavními zdroji znečištění jsou průmyslové a zemědělské odpady obsahující řadu těžkých kovů.

Obal core-shell částic má velký povrch, který může být schopen tyto ionty těžkých kovů z vodních roztoků adsorbovat. Například magnetické částice modifikované poly(methylakrylátem) s rozvětveným dendritickým povrchem mohou být použity k adsorpci Au^{3+} z vodného roztoku [52].

4 REOLOGIE

Reologie je vědní obor zabývající se tokem a deformací látek. Jedním z nejčastěji sledovaných parametrů je viskozita materiálu, charakterizující míru odporu kapaliny proti aplikované síle. Je vyjádřena jako poměr smykového napětí a rychlosti smykové deformace.

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

Kde η [Pa·s] je smyková viskozita, τ [Pa] smykové napětí a $\dot{\gamma}$ [s⁻¹] je rychlost smykové deformace. Pro ideální kapalinu má viskozita nulovou hodnotu. Kapaliny s nenulovou viskozitou, nezávislé na hodnotě smykového napětí, se označují jako viskózní nebo také jako newtonské kapaliny a jejich chování lze popsat výše zmíněným Newtonovým modelem, odkud když vyjádříme smykové napětí, tak dostaneme rovnici:

$$\tau = \dot{\gamma} \cdot \eta \quad (2)$$

Látky co se pod vlivem mechanického namáhání současně chovají jako pevné i jako viskózní kapaliny a reagují na deformaci se zpožděním, nazýváme jako viskoelastické nebo také neneutonské. Jejich chování je z reologického hlediska složitější a patří sem taveniny polymerů, odpadní kaly nebo suspenze. Platí pro ně také rovnice (1) a (2), jen s tím rozdílem, že η je zdánlivá viskozita, která není materiálovou konstantou a je závislá na smykovém napětí.

V případě MR kapalin viskozita závisí zejména na několika faktorech, jimiž jsou například objemový podíl dispergované fáze, velikost a tvar částic, vlastnosti nosné tekutiny, intenzita aplikovaného magnetického pole či teplota [53]. Zvýšení objemového podílu pevných látek způsobuje značné zvýšení viskozity.

Je nutné rozlišovat dva stavy, při kterých je chování MR kapaliny odlišné. Je to stav aktivovaný a stav neaktivovaný. Při absenci vnějšího magnetického pole (neaktivovaný stav) se MR suspenze chovají téměř newtonsky až mírně pseudoplasticky při vyšších plnění. Když je aplikováno vnější magnetické pole (aktivovaný stav), vlastnosti MR suspenzí se mění díky vytvoření vnitřních struktur a jejich chování se mění na neneutonské vykazující prahové napětí.

Pro popis jejich tokových vlastností je tedy potřeba využít složitější reologické modely, které jsou podrobněji popsány v kapitole 4.2.

4.1 Prahové napětí u kapalin

Díky MR efektu, který vzniká u MR suspenzí v aktivovaném stavu dochází ke zvýšení zdánlivé viskozity natolik, že se materiál začne chovat téměř jako pevná hmota, která má mezní (prahové) napětí. Toto prahové napětí je závislé na intenzitě aplikovaného magnetického pole a označuje hodnotu napětí (síly), které je potřeba vyvolat proto, aby bylo vyvoláno proudění tekutiny. Mezní (prahové) napětí je tedy minimální napětí, které je potřeba vyvolat na MR kapalinu v aktivovaném stavu, aby došlo k zahájení jejího toku. Má jednotku Pa (pascal) a jeho velikost je závislá na koncentraci magnetických částic použitých v suspenzi [54] nebo na velikosti působícího magnetického pole, morfologií a velikosti částic, jejich M_S , či teplotě.

4.2 Základní reologické modely s prahovým napětím

Magnetoreologické suspenze spadají do skupiny neneutronovských kapalin vykazující prahové napětí a zároveň se jejich reologické parametry mění v závislosti na přítomnosti vnějšího magnetického pole [55]. Tyto látky jsou často označovány jako binghamské a jejich chování lze popsat několika parametrickými modely. Nejrozšířenější z nich jsou Binghamův, Cassonův nebo Herschel-Bulkley model.

4.2.1 Binghamův model

Je velmi často využívaným modelem při posuzování hodnoty prahového napětí u MR kapalin. Model popisuje závislost smykového napětí τ na rychlosti smykové deformace $\dot{\gamma}$ podle vzorce:

$$\tau = \eta_B \cdot \dot{\gamma} + \tau_0 \quad |\tau| > |\tau_0| \quad (3)$$

Kde η_B [Pa·s] představuje binghamskou viskozitu, a τ_0 [Pa] je prahové napětí. Prahové napětí je poté prezentováno jako posunutí přímky od počátku o takovou hodnotu potřebnou právě k rozrušení vytvořených struktur, a tím uvedením MR kapaliny k toku. Nevýhodou tohoto modelu je jeho nepřesnost v oblasti malých smykových deformací, jelikož je schopen popsat pouze oblasti newtonského chování.

4.2.2 Cassonův model

Je založen na Binghamově modelu s tím rozdílem, že veškeré proměnné upravuje konstantou 0,5. Výsledkem tohoto rozdílu je nepatrně plynulejší přechod mezi newtonskou oblastí

a mezi kluzu. Tedy uvažuje jakési zakřivení popisované přímkou. Parametr η_C [Pa·s] vyskytující se v tomto modelu je Cassonova viskozita.

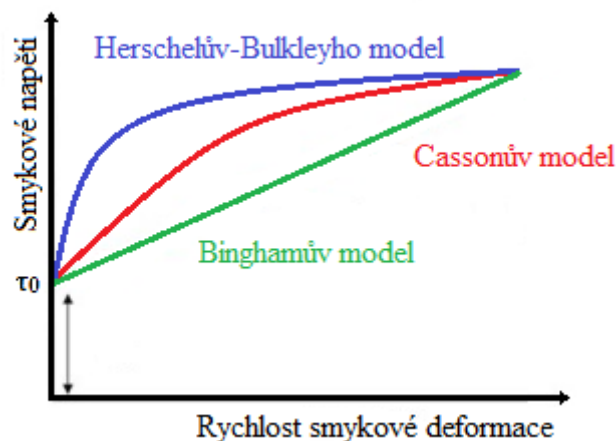
$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\eta_C \cdot \dot{\gamma}} + \sqrt{\tau_0} \quad (4)$$

4.2.3 Herschel-Bulkley model

Dalším modelem je Herschel-Bulkley model:

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n + \tau_0 \quad (5)$$

Kde n [-] je index tokového chování a K [Pa·sⁿ] je koeficient konzistence. Tato rovnice vychází z mocninového zákona, který popisuje chování neneutonských látek. Na rozdíl od Cassonova modelu, zachycuje plynulejší přechod z oblasti nízkých smykových rychlostí do oblasti vyšších smykových rychlostí.



Obrázek 19: Ilustrační obrázek zachycující přibližné chování jednotlivých výše popsaných modelů

Shah et al. ve své práci porovnávali využití výše zmíněných modelů (Binghamův, Cassonův, Herschel-Bulkley) pro predikci τ_0 u připravených MR suspenzí [56]. Na základě analýzy došli závěru, že nejpřesněji chování zkoumané MR kapaliny popíše model Herschel-Bulkley, který byl z tohoto důvodu pro stanovení τ_0 použit i v této diplomové práci.

5 SHRUTÍ TEORETICKÉ ČÁSTI

Zvolené magnetické částice pro přípravu MR suspenzí by měly být z řad feromagnetických látek, konkrétně magneticky měkkých, aby splňovaly podmínky pro jejich efektivní využití v MR suspenzích:

- snadné zmagnetizování (i ve velmi slabých magnetických polích), a opětovné snadné demagnetizování.
- jejich hysterezní smyčka by měla mít malou plochou, s vysokou M_S , nízkou M_r a H_C .

Vhodná modifikace povrchu vybraných magnetických částic (příprava částic typu core-shell) by poté měla zvýšit jejich oxidační a chemickou stabilitu, zlepšit problémy se sedimentací i abrazivitou.

Vhodnou nosnou kapalinou může být libovolný olej, jako jsou přírodní mastné či minerální oleje. Nosná kapalina by měla být volená tak, aby nedocházelo k její reakci s obsaženými částicemi a zároveň byla dostatečně viskózní, aby nedocházelo k rychlému sedimentování částic.

Takto vzniklá MR suspenze by měla pohotově reagovat na aplikované magnetické pole tvorbou řetízků, a přechodem z viskózní látky na viskoplastickou. V době kdy pole přestane působit, je důležité aby MR kapalina tyto nově nabyté vlastnosti ztratila.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 HLAVNÍ CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Praktická část se zabývá v první řadě syntézou core-shell částic, kdy jako jádro byly zvoleny částice CI. Následně byly porovnávány změny vlastností, jako jsou sedimentační a oxidační stabilita, či M_S potažených částic proti původním nepotaženým částicím CI. Následně byla posouzena možnost využít připravené magnetické core-shell částice v MR suspenzích.

Posloupnost praktické části lze zapsat v několika hlavních bodech:

- Syntéza přesně definovaných core-shell magnetických částic vycházejících z čistého CI. Pro povrchovou modifikaci byl vybrán polyamidoamin (PAMAM), kdy bylo snahou modifikovat částice CI, za pomoci střídavého dendritického růstu kombinací methylakrylátu a ethylendiaminu vytvářejících rozvětvené struktury. Tento přístup umožňuje kontrolu tloušťky vrstvy a tím i kontrolování specifických vlastností systému.
- Prokázání úspěšně připravené povrchové modifikace CI pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM), skenovací elektronové mikroskopie (SEM), energiově disperzní spektroskopie (EDS) a infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)
- Analýza vlivu tloušťky obalu a koncových skupin syntetizovaných core-shell částic na magnetické vlastnosti, chemickou stabilitu a sedimentaci. Vždy porovnáváno s referencí založenou na nemodifikovaných magnetických částicích karbonylového železa.
- Příprava MR suspenzí dispergací připravených částic v silikonovém oleji a následné vyhodnocení reologických vlastností připravených MR systémů pomocí vhodně zvoleného reologického modelu. Zároveň porovnat hodnoty statického a dynamického τ_0 u připravených MR suspenzí.

6.1 Použité chemikálie:

Jako magnetické jádro byly použity částice CI typu SL ($d_{50} = 8,5 \mu\text{m}$; obsah Fe 99,5%; hustota: $7,86 \text{ g/cm}^3$), k aktivaci povrchu byla použita 0,5 M kyselina chlorovodíková (HCl), k zavedení skupiny $-\text{NH}_2$ na částice CI byl použit (3-aminopropyl)triethoxysilan (APTES; čistota > 99 %), dále byly použity chemikálie: methylakrylát $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ (čistota > 99 %), ethylendiamin $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ (čistota > 99,5 %), aceton (p.a.), bezvodý metanol (99,8 %), etanol (99 %), a k přípravě MR suspenze byl použit silikonový olej Lukosoil M 200.

7 SYNTÉZA CORE-SHELL ČÁSTIC

7.1 Aktivace povrchu

V první řadě byla provedena povrchová aktivace CI částic, aby bylo možné navázání dalších produktů, které umožní dendritický růst PAMAMu. Tímto procesem byly odstraněny nemagnetické oxidy železa a případné jiné nečistoty, zároveň bylo na povrchu vytvořeno více aktivních míst (hydroxylových skupin), přes které je možné dále navázat APTES. Ve zkratce, CI specifikace SL o hmotnosti 55,023 g, bylo naváženo do 250 ml kádinky a smícháno s 150 ml 0,5 M HCl. Směs byla následně intenzivně míchána po dobu 15 minut. Částice železa byly zachyceny pomocí magnetu na dně kádinky a pomocí dekantace (Obr. 20) byl roztok důkladně promyt postupně destilovanou vodou, ethanolem a acetonem (každé promytí bylo provedeno dvakrát za sebou a směs při tom byla míchána vždy po dobu 10 min). Částice byly sušeny na Petriho misce ve vakuové sušárně při 200 mbar při 60 °C po dobu 1 hodiny.



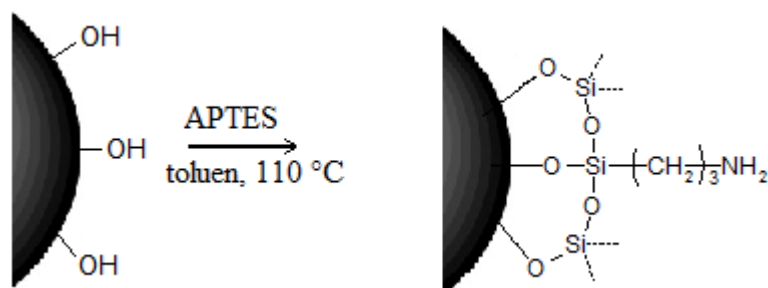
Obrázek 20: Ukázka dekantační metody (zachycení částic CI na dně kádinky pomocí magnetu).

Zavedení $-NH_2$ skupiny na povrch částic

Pro umožnění přípravy rozvětvené struktury na povrchu částic byl využit APTES, který se na povrch kovalentně naváže a zajistí začlenění $-NH_2$ skupiny (Obr 21).

Aktivované částice železa (44,301 g) byly převedeny do trojhrdlé varné baňky společně s 200 ml toluenu, a nakonec bylo přidáno 5 ml APTESu. Směs byla intenzivně míchána (250 ot/min) při 110 °C pod zpětným chladičem po dobu 6 hodin.

Po reakci byly částice důkladně promyty postupně toluenem, ethanolem a acetonem, stejně jako u předchozího kroku. Poté byly částice převedeny do Petriho misky a umístěny do vakuové sušárny (200 mbar) a sušeny při teplotě 60 °C po dobu 1 h. Tyto částice jsou dále v práci uváděny jako CI/APTES.



Obrázek 21: Reakce CI s látkou APTES (zavedení skupiny $-NH_2$ na povrch částice).

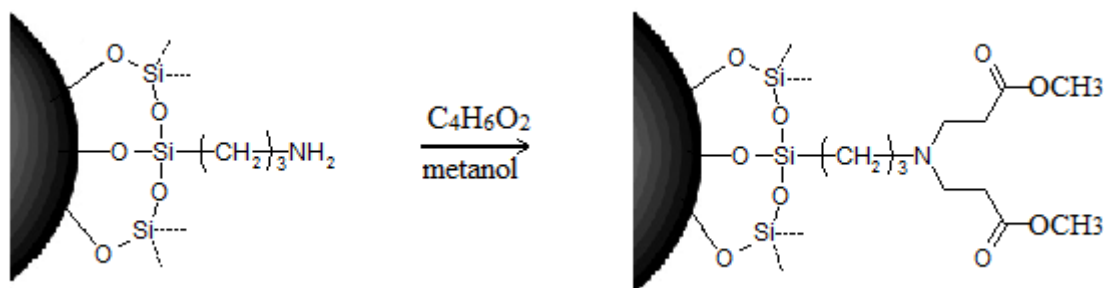
7.2 Příprava první generace

Vytvoření struktur první generace bylo prováděno ve dvou krocích. V první řadě došlo k reakci methylakrylátu s APTESem (reakce s $-NH_2$ skupinou) a následně k reakci ethylendiaminu s methylakrylátem, již navázaného v předchozím kroku (Obr. 22) (reakce s $-COH_3$ skupinou a následné opětovné vytvoření $-NH_2$ skupiny na konci řetězce). Všechny látky účastníci se reakce musely být před použitím důkladně vysušeny, z důvodu možné nežádoucí reakce s vázanou vlhkostí v použitých chemikáliích. Metanol byl sušen za pomoci molekulových sít a ethylendiamin za pomoci tenkých plátek sodíku.

1.) Potahování methylakrylátem

Vysušené částice CI/APTES spolu s 50 ml metanolu byly umístěny do trojhrdlé baňky, do níž byla po kapkách přidána směs 2,14 ml methylakrylátu a 40 ml metanolu. Množství použitého methakrylátu bylo v molárním poměru 2:1 vůči teoretickému množství APTESu na povrchu použitých částic. Reakce probíhala první hodinu při 5 °C a následně 29 h při pokojové teplotě pod zpětným chladičem a reakční směs byla míchána (250 ot/min).

Po reakci byly částice opět důkladně promyty metanolem, destilovanou vodou a acetonem (každé promytí bylo provedeno celkem 2x, přibližně 150 ml tekutiny). Poté byly částice umístěny do vakuové sušárny (200 mbar) a sušeny 60 °C po dobu 1 h.

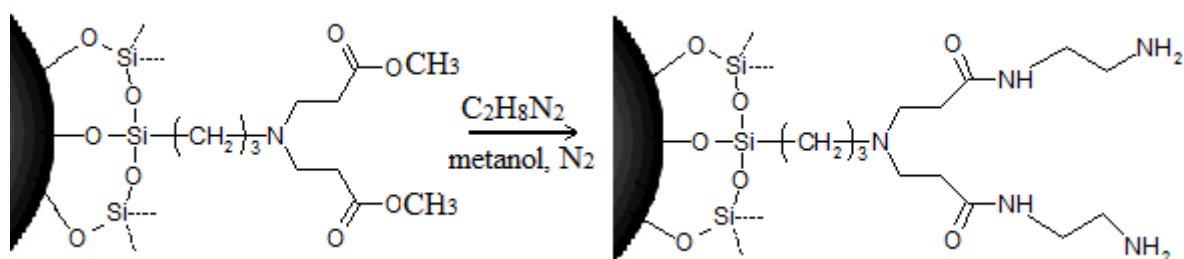


Obrázek 22: Reakce methylakrylátu s povrchovou vrstvou APTES.

2.) Potahování ethylendiaminem

Vysušené částice připravené v předchozím kroku byly opět převedeny do trojhrdlé baňky společně s 50 ml methanolu, do níž byla po kapkách přidána směs 1,55 ml ethylendiaminu a 40 ml methanolu. Množství použitého ethylendiaminu bylo v molárním poměru 1:1 vůči teoretickému množství $-\text{COH}_3$ skupin na povrchu částic (Obr. 23). Tato reakce byla míchána (250 ot/min) po dobu 30 h pod zpětným chladičem a v inertní atmosféře (v přítomnosti N_2).

Po reakci byly částice opět promyty stejně jako u potahování methylakrylátem a vloženy do vakuové sušárny (60°C) po dobu 1 h v 200 mbar.



Obrázek 23: Reakce s ethylendiaminem (dokončení první generace).

7.3 Pokračování růstu rozvětvených struktur

Opakováním kroků „potahování methylakrylátem“ a „potahování ethylendiaminem“ bylo dosaženo dalšího růstu dendronu PAMAM až do vytvoření generace 2,5. Množství zastoupených a použitých reaktantů je možno vidět v tabulce č. 1.

Tabulka 1: Přehled přípravy jednotlivých generací.

Generace	Přidávaná látka	Koncová skupina	Množství použitých částic [g]	Množství přidávané látky [ml]
-	APTES	-NH ₂	44,301	5
0,5	methylakrylát	-COH ₃	24,811	2,14
1	ethylendiamin	-NH ₂	23,185	1,55
1,5	methylakrylat	-COH ₃	22,665	4,20
2	ethylendiamin	-NH ₂	21,844	3,10
2,5	methylakrylat	-COH ₃	20,428	8,50

8 PROKÁZÁNÍ ÚSPĚŠNÉ MODIFIKACE POVRCHU

Veškeré testy byly prováděny vždy na čtyřech vzorcích:

- 1) čisté CI po povrchové aktivaci pomocí 0,5 M HCl, sloužící jako reference;
- 2) CI/APTES;
- 3) kompozitní core-shell částice (CI/PAMAM G 2) s koncovou skupinou $-NH_2$;
- 4) kompozitní core-shell částice (CI/PAMAM G 2,5) s koncovou skupinou $-COH_3$.

8.1 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Měření bylo provedeno na vysokorozlišovacím transmisním elektronovém mikroskopu JEOL JEM 2100. Byla zkoumána především tloušťka vzniklé vrstvy na povrchu všech čtyř výše uvedených vzorků.

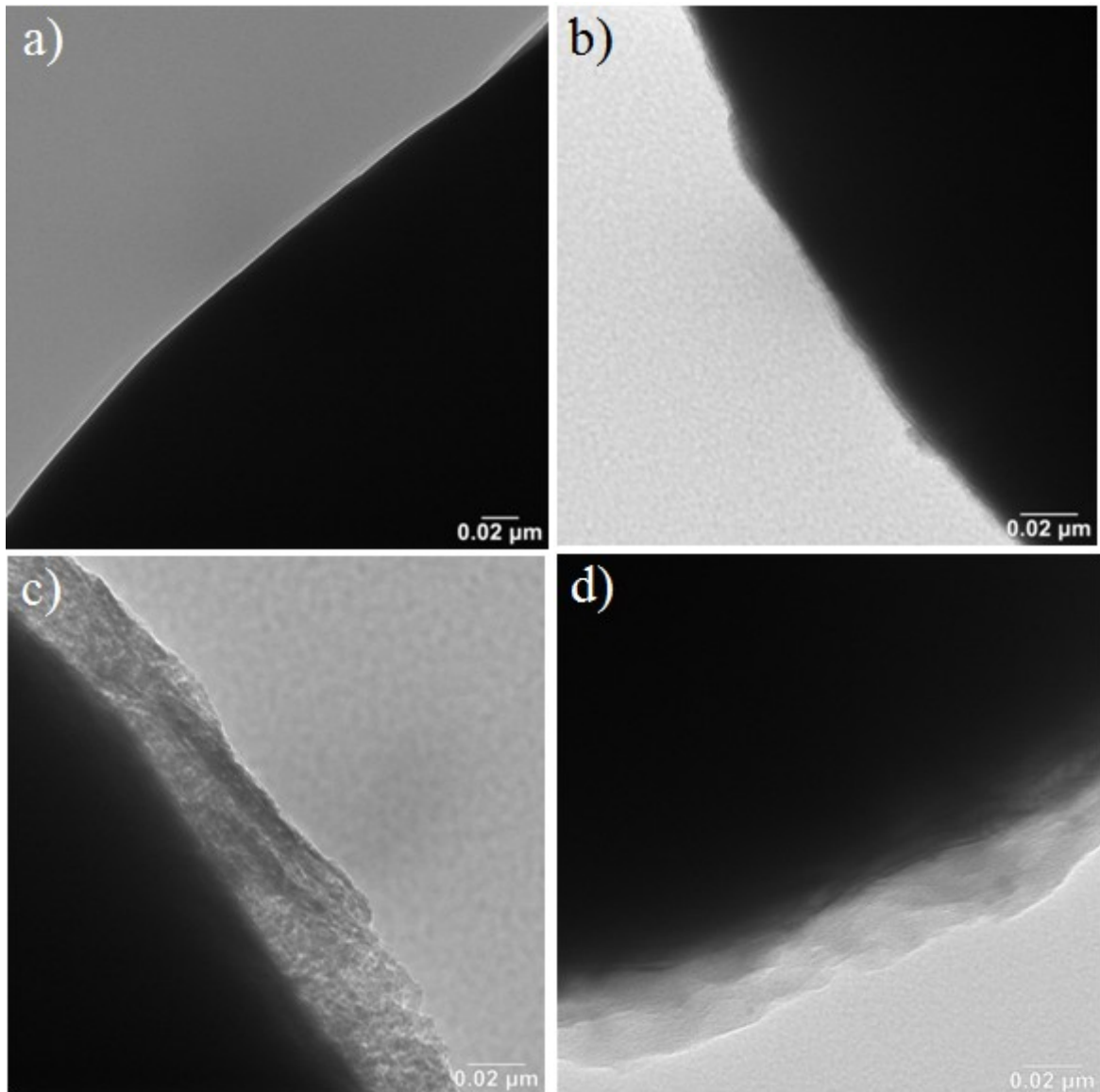
TEM je obdobou světelného mikroskopu. Světelný zdroj optického mikroskopu je zde nahrazen zdrojem elektronů (elektronovým dělem), skleněné čočky jsou nahrazeny čočkami elektromagnetickými a místo okuláru je zde fluorescenční stínítko. Je založen na detekci elektronů prošlých skrz zkoumaný vzorek.

Výsledný obraz je pak pozorován přes okno v projekční komoře (na fluorescenčním stínítku) [57, 58].

Příprava vzorku

Nejprve byly práškové vzorky rozdispergovány v metanolu (1% suspenze). Vzniklá suspenze byla pomocí mikropipety nakápnuta na podložní měděnou mřížku o průměru 3 mm. Takto připravený vzorek byl vysušen při pokojové teplotě, a poté byl umístěn do držáku v měřicím přístroji.

Na Obr. 24 a) pozorujeme ostrý přechod mezi částicemi CI a pozadím. Díky tomuto ostrému přechodu lze uvést, že částice neobsahují žádnou povrchovou úpravu a ani žádnou oxidovanou vrstvu tvořenou oxidy železa. Na Obr. 24 b) můžeme vidět velmi tenkou silanovou vrstvu u vzorku CI/APTES. S následným růstem dendronu PAMAM docházelo k nárůstu tloušťky vrstvy, jejichž přítomnost můžeme pozorovat na snímcích Obr. 24 c) CI/PAMAM G 2 a Obr. 24 d) CI/PAMAM G 2,5. Dosažená vrstva je silnější jak $0,02 \mu m$.



Obrázek 24: (a) povrch nepotažené CI částice; (b) povrch CI částice potažené pouze silanovou vrstvou (APTES); (c) potažená částice CI/PAMAM G 2; (d) potažená částice CI/PAMAM G 2,5.

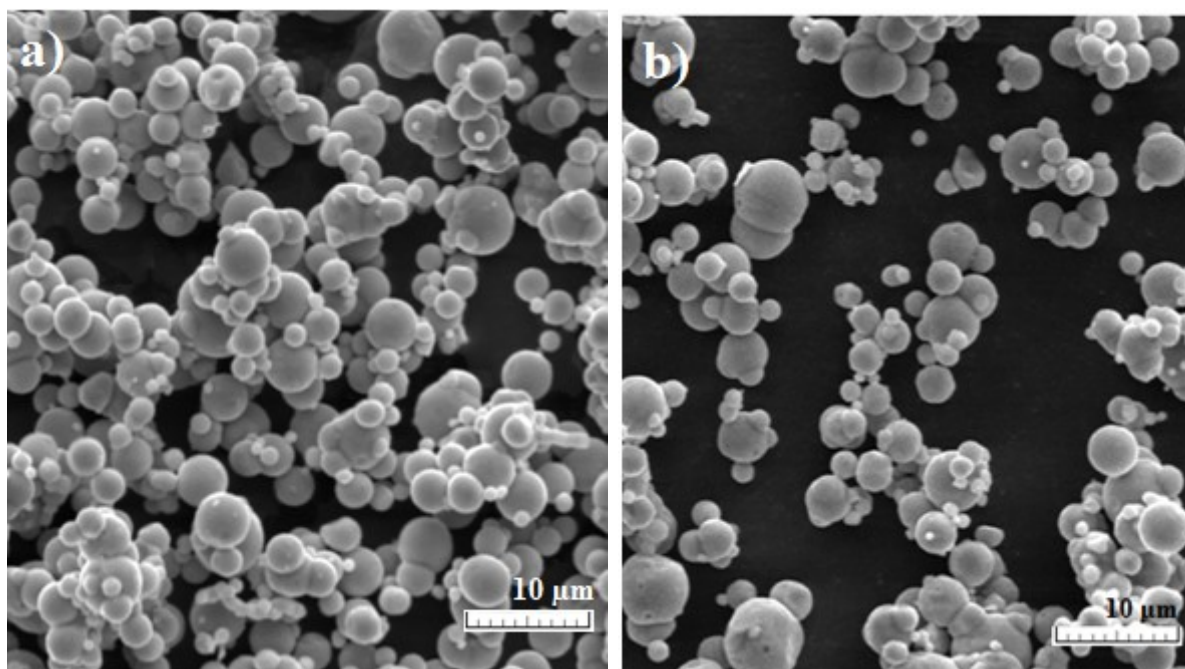
8.2 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Jsou zde využity primární elektrony (zdrojem je elektronová tryska), které dopadají na pozorovaný preparát, a interakcí s hmotou vyráží ze vzorku sekundární elektrony. Tyto elektrony jsou přitahovány na detektory, které vytváří signál upravený pro zpracování v zobrazovacím systému [57].

Vzorek pro toto měření byl připravován tak, že nejprve na hliníkovou podložku byla nalepena oboustranná uhlíková lepicí páska, na kterou byl umístěn vzorek ve formě prášku.

Takto připravené vzorky byly umístěny do vakuové komory přístroje. Výstupem jsou snímky, které byly pořízeny pomocí skenovacího (rastrovacího) elektronového mikroskopu (Vega II LMU, TESCAN).

Snímky na Obr. 25 (a), (b) zachycují povrchovou strukturu, velikost a tvar částic. V případě vzorku CI a CI/PAMAM G 2,5 se jedná o částice kulovitého tvaru s velkou polydisperzitou a kompaktním (hladkým) povrchem. Jejich velikost se pohybuje přibližně od 1 do 5 μm . Jelikož je vytvořená vrstva na povrchu CI částic velmi tenká (desítky nanometrů), nelze úspěšně potažení částic z vybraných snímků dobře rozpoznat. Avšak díky kompaktnímu povrchu částic CI/PAMAM G 2,5 lze říci, že syntéza dendronů PAMAM na povrch CI vedla k jejich rovnoměrnému zapouzdření. Vzorky CI/APTES a CI/PAMAM G 2 zde nejsou pro přehlednost uvedeny.



Obrázek 25: Snímky pořízené pomocí SEM: (a) původní nepotažené CI částice; (b) potažené částice CI/PAMAM G 2,5.

8.3 Energiově disperzní spektroskopie (EDS)

Energie disperzní spektroskopie slouží k rychlému určení prvkového složení vzorku. Dochází k interakci vzorku s primárními elektrony, kdy vzniká rentgenové záření, jehož detekce je zajištěna energiově disperzním spektrometrem (EDS). Výstupem této analýzy je spektrum četnosti rentgenového signálu v jednotlivých energetických vrstvách, což jsou píky, které odpovídají jednotlivým prvkům a jejichž výška je úměrná množství určitého

prvku ve vzorku [57]. Výsledky z analýzy EDS u připravených vzorků jsou shrnuty v tabulce č. 2.

Tabulka 2: Výsledky z analýzy EDS všech zkoumaných vzorků.

Prvek	CI	CI/APTES	CI/PAMAM G 2	CI/PAMAM G 2,5
	hmotnostní zlomek (%)			
C	3,06 ± 0,18	2,28 ± 0,17	2,88 ± 0,19	3,37 ± 0,20
N	-	0,31 ± 0,15	0,38 ± 0,17	0,43 ± 0,19
O	1,28 ± 0,09	0,96 ± 0,08	1,14 ± 0,10	1,13 ± 0,11
Si	-	0,14 ± 0,03	0,15 ± 0,03	0,13 ± 0,03
Fe	95,66 ± 0,20	95,74 ± 0,23	95,18 ± 0,26	94,94 ± 0,29

Analýza EDS prokázala přítomnost očekávaných prvků. V případě vzorků CI byl zjištěn dominantní podíl železa ve vzorku. Zároveň byla pozorována zbytková množství uhlíku, který může pocházet ze syntézy CI částic, které jsou připravovány tepelným rozkladem pentakarbonylu železa, a kyslíku, pocházejícího z možné oxidace povrchu částic či přítomnosti hydroxylových skupin. Nebyl zde detekován žádný křemík ani dusík.

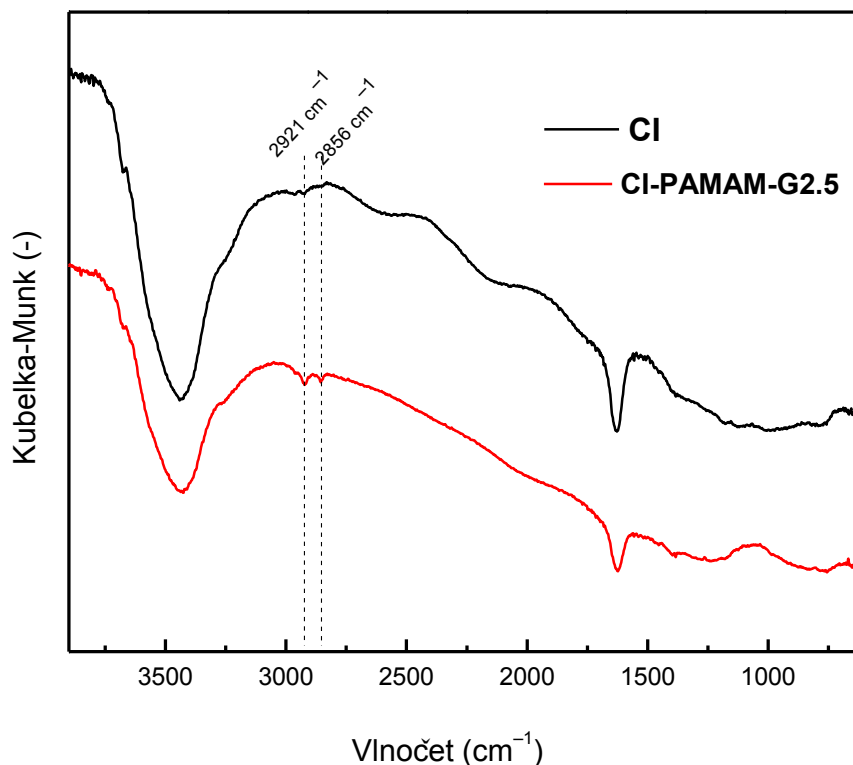
U dalších materiálů je patrný obsah křemíku, pocházejícího ze silanové (APTES) mikrovrstvičky na povrchu modifikovaných částic a dusíku který se vyskytuje jak v silanové vrstvě, tak zejména i v použitém ethylendiaminu, zakomponovaném v dendronových strukturách.

8.4 FTIR spektrometrie

Tato analytická metoda je založena na absorpci infračerveného záření (IR), které prochází zkušebním vzorkem materiálu. Při průchodu záření dochází k změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly.

K prokázání úspěšného potažení, byla použita metoda FTIR – DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy). Byl použit přístroj FT-IR spektrometr Nicolet iS5 vybavený nástavcem pro měření difusní reflektance. Při této metodě se infračervené záření přivádí na práškový vzorek, kde je část absorbována, část odražena ve formě spekulární složky a část rozptýlena. Odražené záření je převedeno vhodným optickým zařízením na detektor spektroskopu. Difúzně reflektanční spektra jsou vyjádřena v jednotkách Kubelka-Munk, které odpovídají jednotkám absorbance.

Práškový KBr se společně se zkoumaným vzorkem rozmělní v třecí misce. Zhomogenizovaná směs byla přenesena do misticčky na zasouvacím nástavci a zarovnána plastovou špachtlí.



Obrázek 26: Infračervené spektrum pro nepotažené částice CI a pro potažené CI/PAMAM G 2,5.

Na Obr. 26 je porovnáno čisté CI a částice s největší potaženou vrstvou CI/PAMAM G 2,5. Zásadní rozdíl mezi spektry těchto sledovaných materiálů se nachází v přítomnosti dvou píků, a to 2921 cm^{-1} a 2856 cm^{-1} u potažených částic CI/PAMAM G 2,5, které představují funkční skupiny $-\text{CH}_3$ a $-\text{CH}_2$, vyskytující se u alifatických uhlovodíků. Tyto skupiny jsou také typickým projevem pro dendrony nebo dendrimery PAMAM [59].

Částice se silanovým povrchem (CI/APTES) nebylo možné touto metodou analyzovat, protože vzniklá vrstva na povrchu byla tak tenká, že detektor nezaznamenal její přítomnost. Byla proto touto metodou analyzována pouze nejsilnější připravená vrstva.

Důvod obrácených pásů ve spektru, tj. směřují na opačnou stranu základní linie než by měly (v tomto případě dolů), může být způsobeno tím, že pozadí absorbuje více signálu než vzorek. Tedy že koncentrace CO_2 v laboratoři během měření backgroundu a měření

vzorku byla jiná. Nebo mohlo docházet ke ztrátě intenzity signálu ze vzorku, vlivem zvýšené absorpce záření vzorkem a k nedostatečné odezvě vzorku v odražené, resp. difúzně rozptýlené části záření, která jde do detektoru.

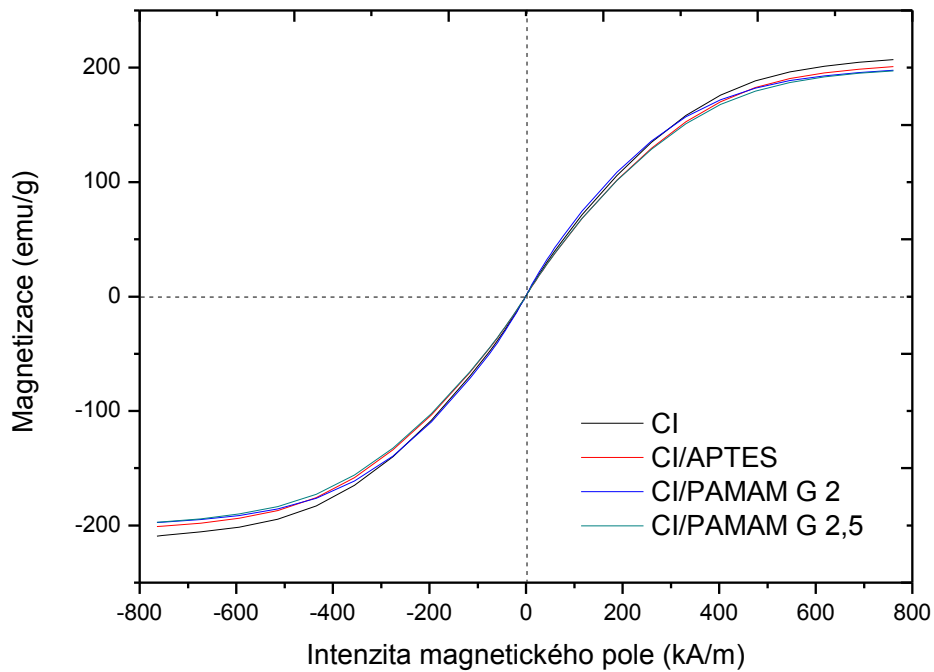
9 ANALÝZA VLIVU TLOUŠŤKY OBALU A KONCOVÝCH SKUPIN

9.1 Vibrační magnetometrie

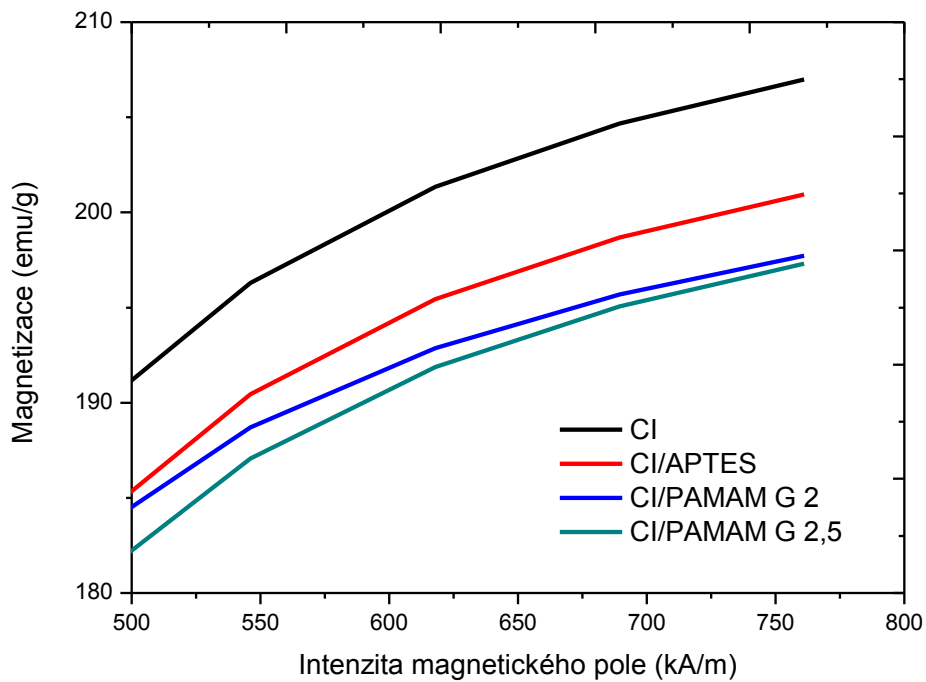
Díky úpravě povrchu magnetických částic potažením nemagnetickou polymerní vrstvou dochází ke snížení hodnoty M_S , což je pro jejich využití v MR kapalinách nežádoucí. Z tohoto důvodu bylo provedeno měření pro určení poklesu M_S za pomoci vibračního magnetometru (Lakeshore, USA).

Vibrační magnetometr (VSM) funguje na principu elektromagnetické indukce. Vzorek upevněný do vibrační hlavy kmitá v soustavě cívek, a tím se na cívkách generuje napětí vlivem vlastní magnetizace vzorku. Hodnota napětí je přímo úměrná magnetickému momentu nebo také magnetizaci vzorku [60].

Nejprve byl navážen práškový vzorek (120 – 140 mg) do měřicí ampule, která byla následně upevněna do vibrační hlavy na měřícím přístroji a vystavena působení magnetického pole v rozsahu -761 až $761 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$. Jelikož v měřeném rozsahu magnetických polí nedošlo k úplnému ustálení hodnoty magnetizace u měřených vzorků, byla jako M_S vzata hodnota při $761 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$.



Obrázek 27: Závislost magnetizace na intenzitě magnetického pole pro připravené vzorky.



Obrázek 28: Magnetizační křivky ve vyšších magnetických polích.

Na Obr. 27 vidíme, že námi vybrané feromagnetické částice pochází opravdu z řad magneticky měkkých materiálů, protože zde není pozorovatelná téměř žádná remanentní magnetizace. Navíc potažení těchto částic nemá na její změnu žádný vliv.

Dále na Obr. 28 můžeme pozorovat, že hodnota M_S s tloušťkou vzniklé vrstvy na povrchu částic klesá. Tento pokles je však velice mírný. V literatuře lze nalézt magnetické částice obalené polymery nebo nemagnetickými oxidy, kdy došlo k velmi výraznému poklesu magnetizace [36, 61], zatímco v našem případě zůstala zachována. V našem případě došlo k poklesu o pouhých 3 – 5 %. Z tohoto důvodu se postup přípravy CI/PAMAM částic, zvolený v této diplomové práci, jeví jako velmi dobrá metoda k přípravě core-shell magnetických částic vhodných pro využití v MR suspenzích. Hodnoty zjištěné M_S u připravených vzorků jsou shrnuty v tab. 3.

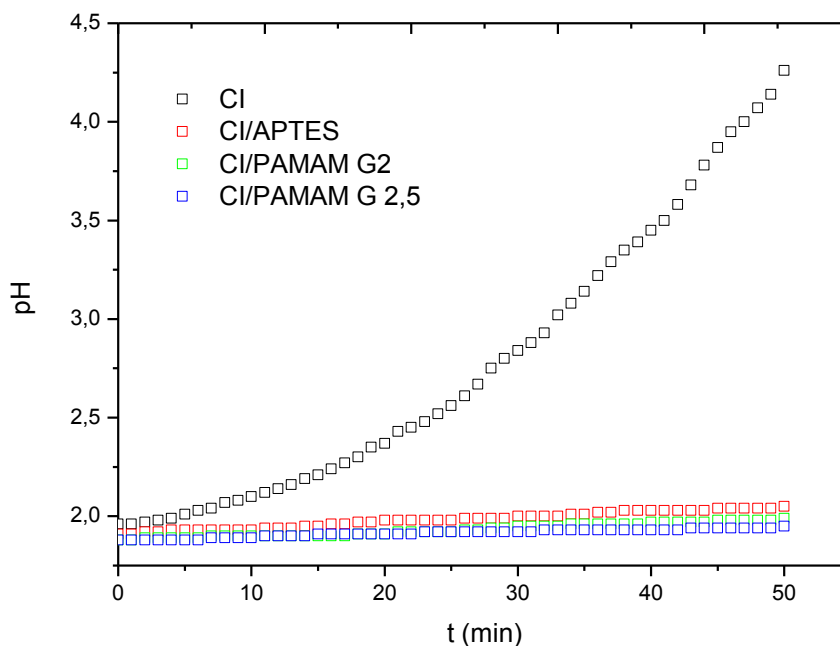
Tabulka 3: Hodnoty magnetické saturace M_S zkoumaných vzorků získané při 761 kA/m.

Zkoumaný vzorek	CI	CI/APTES	CI/PAMAM G 2	CI/PAMAM G 2,5
M_S [emu/g]	207,0	201,0	197,7	197,3
Pokles M_S vůči CI [%]	-	2,9	4,5	4,7

9.2 Chemická stabilita

Ke stanovení chemické stability byla použita metoda měření změny hodnot pH v kyselém prostředí roztoku HCl, v němž byly rozdispergovány připravené částice.

Vždy 0,5 g vzorku bylo v kádince rozmícháno v 10 ml 0,05 M HCl. Do vzniklé suspenze byla vložena sonda snímacího digitálního pH -metru (Lovibond Senso Direct 150), který bylo nutné před samotným měřením nakalibrovat. Měření bylo prováděno při pokojové teplotě po dobu 50 min. Jako výsledek měření je prezentována křivka závislosti pH roztoku na čase.



Obrázek 29: Stanovení oxidační stability připravených vzorků: sledování změny hodnoty pH roztoku $0,05\text{ M HCl}$ obsahujícího připravené částice v čase.

Na Obr. 29 můžeme jasně vidět, že jen krátce po zahájení experimentu, dochází k prudkému nárůstu pH suspenze s nepotaženými částicemi CI. V tomto případě dochází k výraznému poklesu kyselosti původní HCl, v důsledku chemické reakce HCl s povrchovými atomy CI částic za vzniku oxidů kovů na jejich povrchu. Během této reakce také vznikaly na povrchu částic bublinky (H_2).

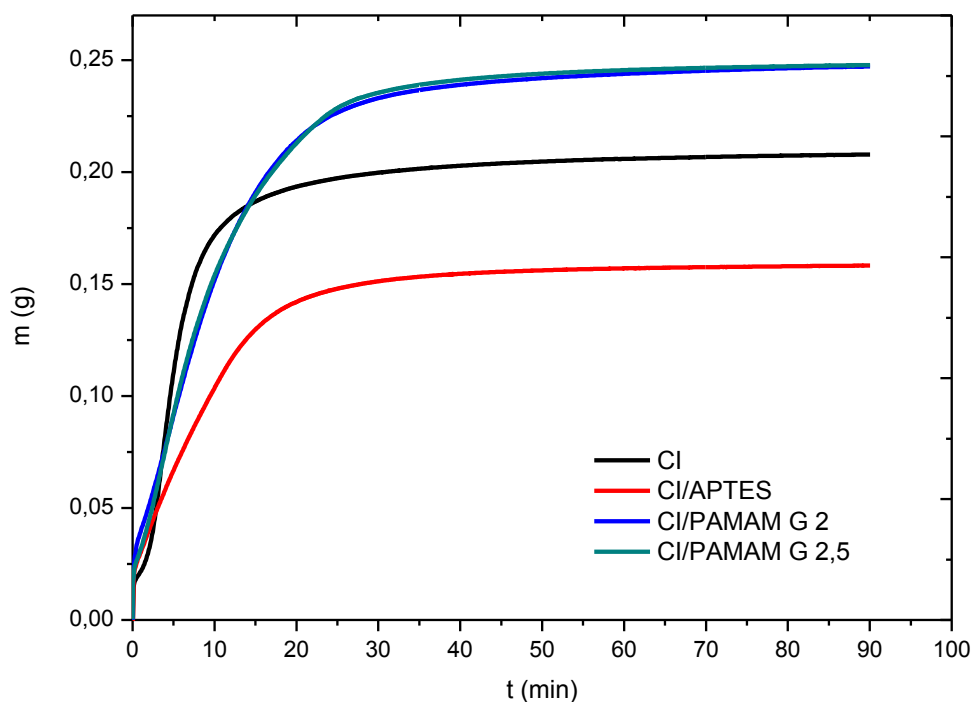
Hodnoty pH suspenzí s potaženými částicemi vykazují jen velmi mírný až téměř zanedbatelný nárůst pH během celé doby měření, což poukazuje na úspěšné a kompaktní potažení částic. Je však celkem překvapivé, že i částice CI/APTES vykazují tak výraznou odolnost vůči oxidaci, z čehož vyplývá, že za účelem zvýšení chemické stability je naprosto dostačující na povrch částic CI použít pouze velmi tenkou vrstvu.

9.3 Sedimentace

Sedimentační stabilita byla měřena za pomoci přístroje Tensiometer Krüss K100 (MK2/SF/C, GmbH, Hamburg, Německo), kdy je měřicí sonda (SH0640) ve tvaru deštničku zavěšena na váhy a ponořena do zkušební vzorku, kde zachycuje usazující se částice

a vyhodnocuje příbytek hmotnosti částic jako funkci času. To umožňuje stanovení rychlosti sedimentace.

Pro testování sedimentace byly připraveny 10 hm.% suspenze, kdy 2 g zkušební vzorku byly naváženy do kádinky a smíchány s 18 g silikonového oleje (M200). Tato směs byla nejprve manuálně rozmíchána a těsně před měřením homogenizována na sonikátoru po dobu 1 min. Měření bylo prováděno při pokojové teplotě po dobu 90 min.



Obrázek 30: Sedimentační křivka zkoumaných vzorků prezentována jako závislost příbytku hmotnosti částic v měřící sondě v závislosti na čase.

K porovnání sedimentační stability připravených vzorků bylo použito jednoduchého výpočtu:

$$x = \frac{90\%}{100\%} \cdot \text{množství } 100\% \text{ nasedimentovaných částic [g]} \quad (6)$$

Kde x je množství 90 % nasedimentovaných částic [g] a $t_{90\%}$ je odečtený čas při právě této hodnotě [min].

Poslední naměřená hodnota hmotnosti, tj. hodnota stanovená při 90 min, byla brána jako 100 % nasedimentovaných částic, kdy již došlo k ustálení hmotnosti. Pro porovnání vzorků

mezi sebou byl odečten čas, odpovídající usazení hmotnosti 90 % částic. Tato hodnota (v minutách) pak byla brána jako rozhodující a porovnána mezi sebou pro jednotlivé vzorky.

Z vypočítaných časů pak byla porovnána sedimentační stabilita pro jednotlivé vzorky. Tyto časy jsou zaznamenány v následující tabulce:

Tabulka 4: Vypočítané hodnoty sedimentace zkoumaných vzorků.

	CI	CI/APTES	CI/PAMAM G 2	CI/PAMAM G 2,5
množství zachycených částic [g] při 90 %	186	0,142	0,223	0,223
t_{90%} [min]	14,7	20,1	24,4	22,9

Z tabulky výsledků sedimentační analýzy je patrné, že dispergované core-shell částice v připravených MR suspenzích mají vyšší sedimentační stabilitu, než připravená suspenze o stejné koncentraci čistých CI, kde do měřicího zařízení sedimentovalo 90 % částic už za 14,7 min. U čistých CI dochází v důsledku jejich polarit k agregaci částic a tím pádem k rychlejší sedimentaci.

Zlepšení sedimentační stability MR suspenzí obsahující potažené částice může být způsobeno sníženou hustotou částic, ale především zde bude hrát jistou roli i rozvětvení, které vede k většímu tření mezi částicemi a nosnou tekutinou, a vliv koncových skupin, které poskytují lepší interakci se silikonovým olejem. V případě použití organického povlaku zakončeného $-NH_2$ skupinami na CI částicích byla jejich vyšší sedimentační stabilita v silikonovém oleji prokázána vlivem vyšší hodnoty disperzivní složky povrchové energie v porovnání s čistými částicemi, vedoucí k lepší smáčivosti nepolárním silikonovým olejem [21].

10 MAGNETOREOLOGIE

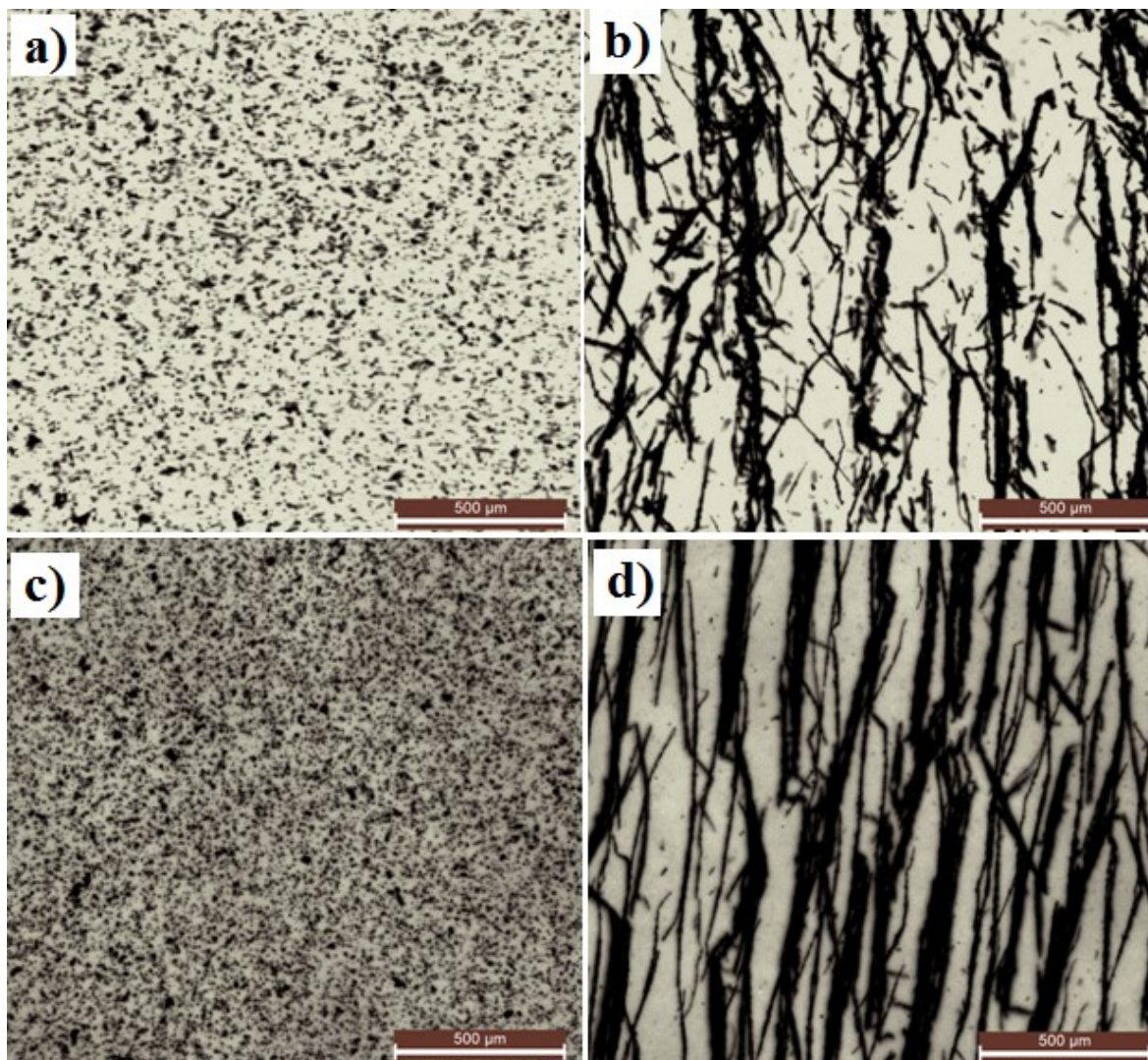
Připravené vzorky byly rozmíchány v silikonovém oleji M200 (Lukosiol M200, Chemical Works Kolín, Czech Republic, $\eta = 194$ mPa s; $\rho = 0,95$ g/cm³) v hmotnostní koncentraci 60 hm.%. Takto připravené MR suspenze byly před samotným měřením vždy důkladně rozmíchány ručním mícháním za pomoci skleněné tyčinky.

10.1 Optická mikroskopie

Chování MR suspenzí bez a v přítomnosti magnetického pole (MR efekt) bylo také pozorováno pomocí optického mikroskopu (LEICA DVM 2500).

Zkoumaný vzorek (10 hm.% suspenze v silikonovém oleji) byl nakápnut pomocí skleněné tyčinky na podložní sklíčko a přiklopen krycím sklíčkem. U takto připraveného vzorku byly pořízeny snímky jak při absenci magnetického pole, tak i v přítomnosti magnetického pole o intenzitě 138 mT.

Obr. 31 zachycuje přechod homogenně dispergovaných částic, před působením magnetického pole (Obr. 31 a) a c)), do organizovaných řetízkových struktur v důsledku MR efektu po krátkém působení magnetického pole (Obr. 31 b) a d)). Pro systémy s nepotaženými i potaženými částicemi lze konstatovat, že vytváří řetízkové struktury po aplikování magnetického pole, a jsou proto vhodnými kandidáty pro využití v MR suspenzích.



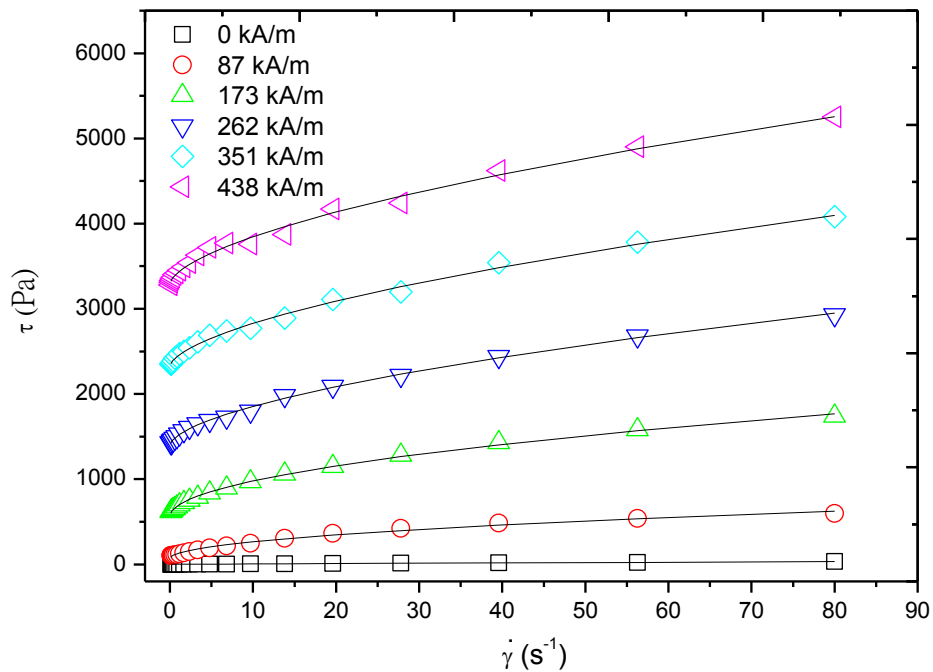
Obrázek 31: Pořízené snímky z optické mikroskopie při zvětšení 150x: (a) částice čistého CI před aplikací magnetického pole; (b) částice čistého železa po aplikaci mag. pole; (c) částice CI/PAMAM G 2,5 před aplikací mag. pole; (d) částice CI/PAMAM G 2,5 po aplikaci magnetického pole.

10.2 Magnetoreologické chování

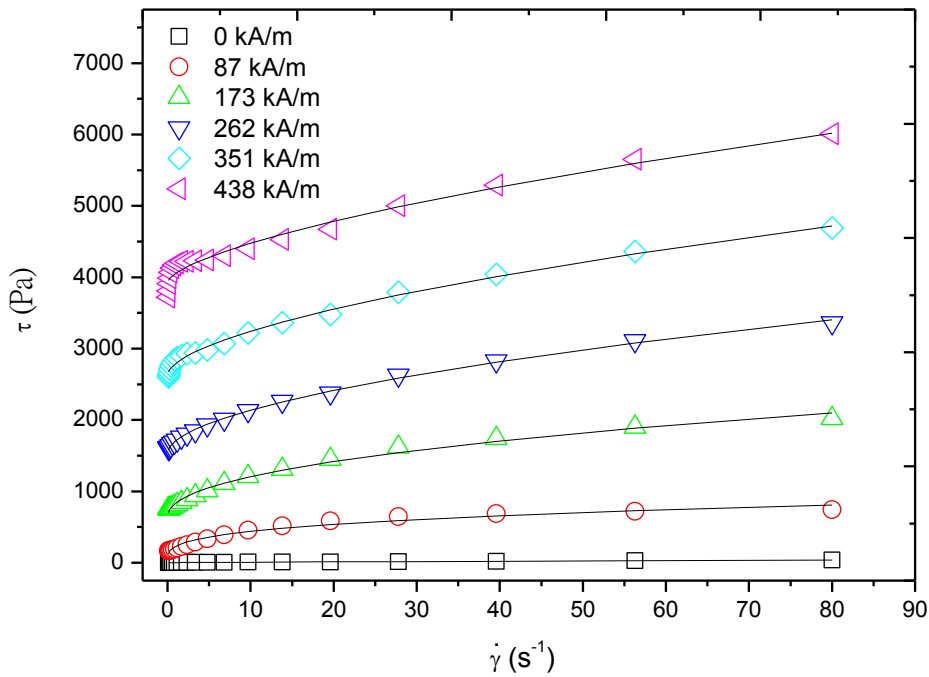
Magnetoreologické chování připravených suspenzí bylo sledováno pomocí rotačního reometru (MCR502 Anton Paar) s možností aplikace externího magnetického pole s využitím geometrie deska-deska (vzdálenost při měření 300 μm) při teplotě 25 °C.

Experimenty byly prováděny ve dvou různých módech: (i) CSR – "controlled shear rate" a (ii) CSS - "controlled shear stress". V prvním případě byla měření prováděna při rychlostech smykové deformace, $\dot{\gamma}$, od 0,1 do 80 s⁻¹. Ve druhém případě bylo nejprve měření prováděno za konstantní rychlosti smykové deformace, za účelem odečtení hodnoty napětí τ_a

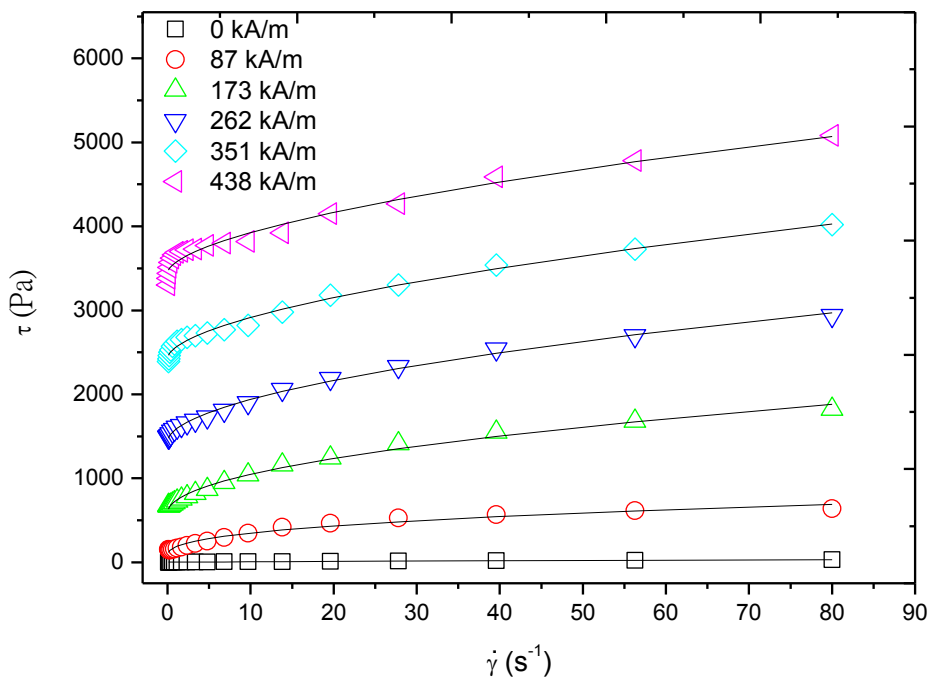
pro měření v režimu CSS. Tato hodnota byla tedy v dalším kroku použita jako maximální hodnota napětí, tzn. měření probíhala v rozmezí 0 Pa až τ_a .



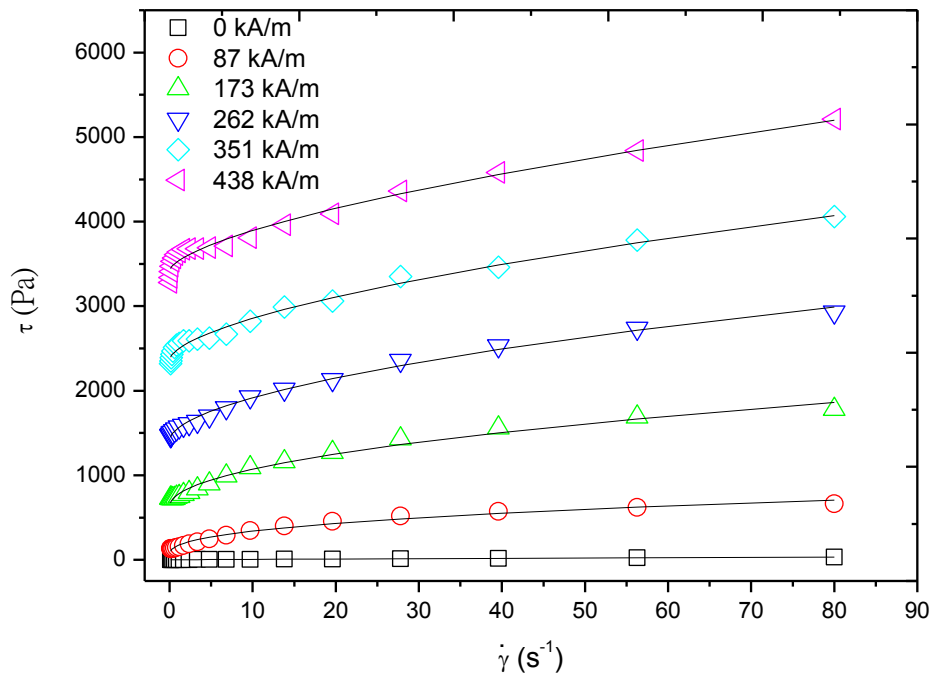
Obrázek 32: Graf závislosti smykového napětí na rychlosti smykové deformace z CSR měření, pro částice čistého CI v přítomnosti vybraných magnetických polí, naměřené hodnoty jsou proloženy Herschel-Bulkley modelem (černá čára).



Obrázek 33: Graf závislosti smykového napětí na rychlosti smykové deformace z CSR měření, pro částice CI/APTES v přítomnosti vybraných magnetických polí, naměřené hodnoty jsou proloženy Herschel-Bulkley modelem (černá čára).



Obrázek 34: Graf závislosti smykového napětí na rychlosti smykové deformace z CSR měření, pro částice CI/PAMAM G 2 v přítomnosti vybraných magnetických polí, naměřené hodnoty jsou proloženy Herschel-Bulkley modelem (černá čára).



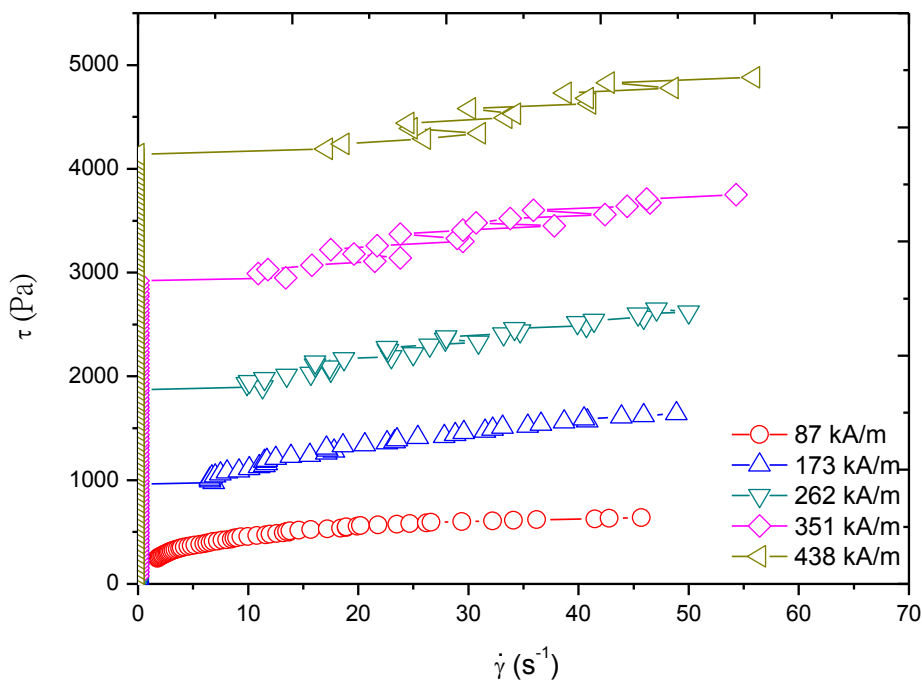
Obrázek 35: Graf závislosti smykového napětí na rychlosti smykové deformace z CSR měření, pro částice CI/PAMAM G 2,5 bez i v přítomnosti vybraných magnetických polí, naměřené hodnoty jsou proloženy Herschel-Bulkley modelem (černá čára).

Ze závislostí τ na $\dot{\gamma}$ získaných z měření v režimu CSR (Obr. 32-35) je patrné, že se zvyšující intenzitou magnetického pole se zvyšují i hodnoty pozorovaných τ . Dále můžeme vidět, že bez přítomnosti magnetického pole se zkoumané látky chovají téměř newtonsky, zatímco po aplikování magnetického pole se stávají viskoplastickými, vykazující hodnoty τ_0 v důsledku MR efektu.

Za účelem získání přesné hodnoty dynamického τ_0 byl použit model Herschel-Bulkley (viz kapitola 4.2.3.; rov. 4), kterým byla naměřená data proložena. Získané hodnoty z modelu (prahové napětí τ_0 [Pa], index tokového chování n [-], a index konzistence K [Pa·s ^{n}]) jsou shrnuty v tabulce č. 5.

Tabulka 5: Získané hodnoty z Herschel-Bulkley modelu pro MR suspenze připravených částic.

Disperzní fáze		0 kA/m	87 kA/m	173 kA/m	262 kA/m	351 kA/m	438 kA/m
CI	τ_0 [Pa]	0,29	65,27	563,4	1 392	2 322	3 290
	n [-]	0,89	0,50	0,51	0,58	0,60	0,61
	K [Pa·s ⁿ]	0,64	63,25	128,1	121,1	127,1	137,3
CI/APTES	τ_0 [Pa]	2,00	137	630,0	1 535	2 635	3 927
	n [-]	0,85	0,62	0,45	0,54	0,59	0,64
	K [Pa·s ⁿ]	0,81	72,8	204,5	173,6	157,2	125,3
CI/PAMAM G 2	τ_0 [Pa]	0,71	70,08	587,2	1 435	2 431	3 447
	n [-]	0,83	0,39	0,50	0,54	0,57	0,59
	K [Pa·s ⁿ]	0,76	113,1	147,3	147,0	129,5	124,1
CI/PAMAM G 2,5	τ_0 [Pa]	0,57	56,91	629,4	1 411	2 365	3 420
	n [-]	0,85	0,40	0,49	0,55	0,60	0,64
	K [Pa·s ⁿ]	0,73	112,1	143,5	144,0	123,7	109,7



Obrázek 36: Graf závislosti smykového napětí na rychlosti smykové deformace zachycující výsledky z CSS měření, pro částice čistého železa CI.

Obr. 36 zachycuje měření v CSS módu pro vzorek čistého CI. V případě měření v magnetických polích, můžeme pozorovat, že při vyvození hodnot $\tau < \tau_0$ nedochází k toku u daných systému, což je patrné díky neměnicím se hodnotám γ , tzn. hodnoty τ leží prakticky na nulové hodnotě osy x. V tomto případě se geometrie neotáčí, v důsledku vzniklého MR efektu. Samotné τ_0 je v tomto módu reprezentováno prudkým uskočením hodnoty γ . V tomto momentě také dojde k roztočení geometrie a toku MR suspenze. O takto odečteném τ_0 hovoříme jako o statickém τ_0 . Hodnoty statického τ_0 jsou sumarizovány v následující tabulce č. 6.

Tabulka 6: Hodnoty statických τ_0 připravených MR suspenzí z měření v CSS módu.

Disperzní fáze	0*	87	173	262	351	438
	kA/m	kA/m	kA/m	kA/m	kA/m	kA/m
	τ_0 [Pa]	τ_0 [Pa]	τ_0 [Pa]	τ_0 [Pa]	τ_0 [Pa]	τ_0 [Pa]
CI	0	239	961	1870	2920	4140
CI/APTES	0	271	956	1650	3410	4680
CI/PAMAM G 2	0	261	817	1880	2960	4000
CI/PAMAM G 2,5	0	219	910	1740	2850	3930

**Při měření v režimu CSS MR suspenze nevykazovaly statické τ_0 .*

Hodnoty naměřené v módech CSR a CSS uvedené v tabulkách č. 5 a č. 6 se od sebe liší. K výrazným rozdílům hodnot vypočítaných a hodnot naměřených dochází zejména při aplikaci malých magnetických polí. Tyto rozdíly jsou způsobeny tím, že v případě měření statického módu (CSS) se hodnota prahového napětí stanovuje jakožto napětí potřebné k uvedení materiálu do toku, zatímco u dynamického módu (CSR) je tato hodnota stanovena, jako hodnota potřebná k jeho zastavení (zastavení toku). V případě dynamického τ_0 vypočteného z modelu Herschel-Bulkley tedy jde o výsledek silně ovlivněný oblastí, ve které se již vyskytují značné hydrodynamické síly zkreslující poté následné hodnoty τ_0 . V případě stanovení statického τ_0 dochází k odečtení této hodnoty v oblasti, kdy nedochází k toku systému, a proto zde dominují magnetické síly nad hydrodynamickými.

Dále je z výsledků patrné, že τ_0 pro potažené částice v obou módech měření jsou vyšší než u nepotažených CI. V MR suspenzích čistých CI částic dochází ke vzniku aglomerátů díky jejich polárnímu charakteru, což vede k horší homogenitě těchto suspenzí a následně nižším MR efektům v porovnání se systémy, kde jsou částice od sebe dobře rozptýleny [62]. Jinými slovy, obsah nemagnetického nízkomolekulárního materiálu či tenkého obalu částic

může vést k zajištění lepší distribuce částic v MR suspenzi a tím vyšším MR efektům. V případě částic CI/PAMAM G 2 a CI/PAMAM G 2,5 došlo oproti systému s CI/APTES k poklesu hodnot τ_0 . Pokles může být vysvětlen nižší hodnotou M_s , kdy částice mohou být od sebe dobře rozdispergovány, avšak s nižší magnetizací.

ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo nejprve připravit core-shell částice karbonylového železa (CI) s dendronu polyamidoaminu (PAMAM) s řízenou polymerní strukturou, za účelem zvýšení jejich oxidační a sedimentační stability, přičemž by byly vhodnými kandidáty pro využití v magnetoreologii.

Jako jádro byly použity sférické částice CI specifikace SL, na jejichž povrchu byly díky řízenému dendritickému růstu za použití methylnakrylátu a ethylendiaminu v několika samostatných krocích nasyntetizovány dendronu PAMAM. Úspěšná modifikace povrchu byla potvrzena pomocí elementární analýzy energiově disperzní spektrometrie, které dokázala přítomnost očekávaných prvků (křemíku a dusíku) v připravené polymerní vrstvě. Tloušťka připravené vrstvy byla pozorována transmisní elektronovou mikroskopií, která potvrdila vznik tenké vrstvy (v desítkách nm) na povrchu CI. Dále byla velikost a morfologie částic pozorována skenovací elektronovou mikroskopií. Jako doplňkovou metoda byla použita infračervená spektroskopie. Vlastnosti kompozitních core-shell částic s různou generací dendronů byly sledovány na vzorcích s generací růstu 2 a 2,5 a byly vždy porovnány s čistými částicemi CI, jakožto referencí a částicemi CI modifikovanými nízkomolekulárním silanem (CI/APTES).

Magnetické vlastnosti připravených vzorků a částic čistého CI byly zkoumány pomocí vibrační magnetometrie, kdy bylo zjištěno, že i částice CI/PAMAM s nejsilnější polymerní vrstvou na povrchu si zachovávají nízkou remanenci a dochází jen k velmi malému poklesu saturační magnetizace (<5 %). Připravené core-shell částice, včetně tenkého povlaku APTESu, na rozdíl od nepotažených CI, vykazovaly výbornou chemickou stabilitu, která byla testována v přítomnosti 0,05 M HCl. Tento test také poukázal na úspěšné a kompaktní potažení PAMAMem. Potažení částic také vedlo ke zvýšení jejich sedimentační stability v silikonovém oleji způsobené jejich celkovou sníženou hustotou, rozvětvením a vlivem koncových skupin. Proto se proces řízeného potažení magnetických částic jeví vhodnou metodou pro přípravu core-shell částic používaných v magnetoreologii.

Nakonec bylo zkoumáno reologické chování připravených suspenzí (60 hm.% v silikonovém oleji) za pomoci rotačního reometru v přítomnosti různých magnetických polí. Toto měření bylo prováděno ve dvou módech: (i) CSR, kde bylo prahové napětí určeno za pomoci Herschel-Bulkley modelu, kterým byly naměřené hodnoty proloženy a (ii) CSS, kde bylo možné prahové napětí odečíst přímo z naměřených hodnot. Hodnoty měřené

v CSS módu vykazovaly τ_0 vyšší než hodnoty získané po proložení Herschel-Bulkley modelem, přičemž nejvyšší hodnoty τ_0 byly pozorovány pro systém CI/APTES z důvodů vysoké magnetizace částic a jejich dobré smáčivosti v silikonovém oleji.

Z výsledků lze tedy udělat závěr, že pro aplikaci v magnetoreologii je dostačující na magnetických částicích nanesení nepatrné silanové vrstvy. Tato vrstva je dostačujícím řešením, z hlediska chemické stability, sedimentační stability, a zároveň nejméně ovlivňuje změnu saturační magnetizace.

Avšak za účelem využití magnetických částic v jiných aplikacích, jako je např. filtrace těžkých kovů, řízená doprava léčiv, či jako senzorů využívaných v biomedicíně, mohou být rozvětvené struktury na povrchu užitečné díky přítomnosti velkého množství funkčních skupin.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. Lim, S.T., et al., *Magnetorheology of carbonyl-iron suspensions with submicron-sized filler*. Ieee Transactions on Magnetics, 2004. 40(4): p. 3033-3035.
2. Bica, I., *Advances in magnetorheological suspension: Production and properties*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2006. 12(4): p. 501-515.
3. Ghogh, J.N., *Application of smart technologies in drilling fluids*. Petroleum University of Technology, 2016.
4. Ashtiani, M., S.H. Hashemabadi, and A. Ghaffari, *A review on the magnetorheological fluid preparation and stabilization*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015. 374: p. 716-730.
5. Kruti Shah, S.-B.C., *The field-dependent rheological properties of magnetorheological fluids featuring plate-like iron particles*. Frontiers in materials, 2014. 1.
6. Bondi, A.A., *Magnetic fluids*, 1951-6-19, United States, patent US2751352.
7. Beth C. Munoz, A., N.C., *Magneorheological fluid*. 1997-11-4, Lord Corporation, Cary, N.C, patent US5683615.
8. Genc, S. and P.P. Phule, *Rheological properties of magnetorheological fluids*. Smart Materials & Structures, 2002. 11(1): p. 140-146.
9. Cvek, M., *Magnetorheological properties of the suspensions based on modified magnetic filler*. Tomas Bata University in Zlin, Faculty of Technology, 2014.
10. *Magnetické pole - Moodle, Střední průmyslová škola Brno, Dostupné z: https://moodle.sspbrno.cz/pluginfile.php/7452/mod_resource/content/1/Magnetické%20pole.pdf*.
11. *Magnetismus látek, Dostupné z: <http://artemis.osu.cz/MMi/Skerko/DIPLCELA/Diplhtm3/332.htm>*.
12. Hrabcová, L., *Magnetické pěny: jejich příprava a charakterizace*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2016.
13. J. Reichl, M.V., *Encyklopedie fyziky - elektrina a magnetismus, Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/219-elektrina-a-magnetismus>*. 2006 - 2018.
14. *Permeability and Saturation, Chapter 14 - Magnetism and Electromagnetism, Dostupné z: <https://www.allaboutcircuits.com/textbook/direct-current/chpt-14/permeability-and-saturation>*.
15. Wahid, S.A., et al., *Magneto-rheological defects and failures: A review*, in *2nd International Manufacturing Engineering Conference and 3rd Asia-Pacific Conference on Manufacturing Systems*, Z. Hamedon, Editor. 2016, Iop Publishing Ltd: Bristol.
16. Popplewell, J. and R.E. Rosensweig, *Magnetorheological fluid composites*. Journal of Physics D-Applied Physics, 1996. 29(9): p. 2297-2303.
17. Choi, J.S., et al., *Preparation and magnetorheological characteristics of polymer coated carbonyl iron suspensions*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006. 304(1): p. E374-E376.

18. Srdic, V.V., et al., *Recent progress on synthesis of ceramics core/shell nanostructures*. Processing and Application of Ceramics, 2013. 7(2): p. 45-62.
19. Cheng, H.B., et al., *Stability and Anti-Oxidization of Aqueous MR Fluids Improved by Modifying Iron Particle Surface with Organic Molecule*. Acta Physico-Chimica Sinica, 2008. 24(10): p. 1869-1874.
20. Fang, F.F., J.H. Kim, and H.J. Choi, *Synthesis of core-shell structured PS/Fe₃O₄ microbeads and their magnetorheology*. Polymer, 2009. 50(10): p. 2290-2293.
21. Sedlacik, M. and V. Pavlinek, *A tensiometric study of magnetorheological suspensions' stability*. Rsc Advances, 2014. 4(102): p. 58377-58385.
22. Liu, Y.D., H.J. Choi, and S.B. Choi, *Controllable fabrication of silica encapsulated soft magnetic microspheres with enhanced oxidation-resistance and their rheology under magnetic field*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2012. 403: p. 133-138.
23. Ulicny, J.C., et al., *Magnetorheological fluid durability test - Iron analysis*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2007. 443(1-2): p. 16-24.
24. Carlson, J.D., *What makes a good MR fluid?* Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 2002. 13(7-8): p. 431-435.
25. Spanhel, L., H. Weller, and A. Henglein, *Photochemistry of semiconductor colloids .22. Electron injection from illuminated cds into attached tio₂ and zno particles*. Journal of the American Chemical Society, 1987. 109(22): p. 6632-6635.
26. Youn, H.C., S. Baral, and J.H. Fendler, *Dihexadecyl phosphate, vesicle-stabilized and insitu generated mixed cds and zns semiconductor particles - preparation and utilization for photosensitized charge separation and hydrogen generation*. Journal of Physical Chemistry, 1988. 92(22): p. 6320-6327.
27. Henglein, A., *Small-particle research - physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles*. Chemical Reviews, 1989. 89(8): p. 1861-1873.
28. Chen, Z., et al., *Preparation of metallodielectric composite particles with multishell structure*. Langmuir, 2004. 20(8): p. 3042-3046.
29. Laurent, S., et al., *Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications*. Chemical Reviews, 2008. 108(6): p. 2064-2110.
30. *Core-shell structure using blender*, Dostupné z: <https://blender.stackexchange.com/questions/58240/core-shell-structure-using-blender>.
31. Kalele, S., et al., *Nanoshell particles: synthesis, properties and applications*. Current Science, 2006. 91(8): p. 1038-1052.
32. Chaudhuri, R.G. and S. Paria, *Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications*. Chemical Reviews, 2012. 112(4): p. 2373-2433.
33. de Vicente, J., et al., *Dynamic rheology of sphere- and rod-based magnetorheological fluids*. Journal of Chemical Physics, 2009. 131(19): p. 10.

34. Ko, S.W., et al., *Magnetorheological carbonyl iron particles doubly wrapped with polymer and carbon nanotube*. Journal of Applied Physics, 2009. 105(7): p. 3.
35. Chuah, W.H., et al., *Magnetorheology of Core-Shell Structured Carbonyl Iron/Polystyrene Foam Microparticles Suspension with Enhanced Stability*. Macromolecules, 2015. 48(19): p. 7311-7319.
36. Machovsky, M., et al., *Novel synthesis of core-shell urchin-like ZnO coated carbonyl iron microparticles and their magnetorheological activity*. Rsc Advances, 2014. 4(2): p. 996-1003.
37. Cvek, M., et al., *A facile controllable coating of carbonyl iron particles with poly(glycidyl methacrylate): a tool for adjusting MR response and stability properties*. Journal of Materials Chemistry C, 2015. 3(18): p. 4646-4656.
38. Skalski, P. and K. Kalita, *Role of magnetorheological fluids and elastomers in today's world*. Acta Mechanica Et Automatica, 2017. 11(4): p. 267-274.
39. Ok, S.Y., et al., *Semi-active fuzzy control of cable-stayed bridges using magnetorheological dampers*. Engineering Structures, 2007. 29(5): p. 776-788.
40. Pourzeynali, S., A. Bahar, and S. Pourzeynali, *Vertical vibration control of suspension bridges subjected to earthquake by semi-active MR dampers*. Scientia Iranica, 2017. 24(2): p. 439-451.
41. Audi Technology portal, Dostupné z: https://www.audi-technology-portal.de/en/chassis/suspension-control-systems/audi-magnetic-ride_en.
42. Wang, D.M., et al., *Simulation and experiment on transient temperature field of a magnetorheological clutch for vehicle application*. Smart Materials and Structures, 2017. 26(9): p. 12.
43. Fuit, V., *Magnetoreologická spojka*. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta elektrotechnická, Bakalářská práce, 2015.
44. Kikuchi, T., K. Kobayashi, and A. Inoue, *Gap-Size Effect of Compact MR Fluid Brake*. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 2011. 22(15): p. 1677-1683.
45. El-Katt, M., R. Shaker, and Y. Kassem, *Optimum Control System for Seismic and Aerodynamic Flutter Response of Cable-Stayed Bridge Using Magnetorheological Dampers*, in *Advances in Structures, Pts 1-5*, L.J. Li, Editor. 2011, Trans Tech Publications Ltd: Stafa-Zurich. p. 4269-4279.
46. Nguyen, T., et al., *Design and experimental analysis of a biomedical prosthetic knee with magnetorheological fluid*, in *Asme Conference on Smart Materials, Adaptive Structures and Intelligent Systems, 2015, Vol 2*. 2016, Amer Soc Mechanical Engineers: New York.
47. Research in Kikuchi Lab., Dostupné z: http://www2.hwe.oita-u.ac.jp/kikuchilab/Research/Research_eng.html#r_no0.
48. Knopp, D., D.P. Tang, and R. Niessner, *Bioanalytical applications of biomolecule-functionalized nanometer-sized doped silica particles*. Analytica Chimica Acta, 2009. 647(1): p. 14-30.
49. Stanciu, L., et al., *Magnetic Particle-Based Hybrid Platforms for Bioanalytical Sensors*. Sensors, 2009. 9(4): p. 2976-2999.

50. Poláková, K. *Magnetické nanočástice v medicíně*, Univerzita palackého, Dostupné z: http://nanosystemy.upol.cz/upload/15/polakova_ls_ii_pdf.pdf.
51. Briley-Saebo, K.C., et al., *Targeted Iron Oxide Particles for In Vivo Magnetic Resonance Detection of Atherosclerotic Lesions With Antibodies Directed to Oxidation-Specific Epitopes*. Journal of the American College of Cardiology, 2011. 57(3): p. 337-347.
52. Liu, X., et al., *The surface modification of magnetic poly(methyl acrylate) microspheres with dendron and application in Au(III) adsorption*. Journal of Applied Polymer Science, 2012. 126(6): p. 1956-1964.
53. Lopez-Lopez, M.T., et al., *Magnetorheology for suspensions of solid particles dispersed in ferrofluids*. Journal of Physics-Condensed Matter, 2006. 18(38): p. S2803-S2813.
54. Mark A. Golden, J.C.U., Keith S. Snavely, Anrhony L. Smith, *Magnetorheological fluids*. 2005-8-23, General Motors Corporation, Detroit, MI (US): United States, patent US6932917.
55. Mezger, T.G., *Applied Rheology*. Anton Paar GmbH, Austria, 2015. ISBN: 978-3-9504016-0-8.
56. Shah, K. and S.B. Choi, *Rheological properties of magnetorheological polishing fluid featuring plate-like iron particles*. Smart Materials and Structures, 2014. 23(11): p. 6.
57. Cais, J., *Elektronová mikroskopie, metalografie, Centrum pro studium vysokého školství*, 2015, Praha.
58. Karlík, M., *Transmisní elektronová mikroskopie: pohled do nitra materiálů*. Katedra materiálů FJFI ČVUT, 2005: p. 457-464.
59. Gautam, S.P., et al., *An Alternative Approach for Acetylation of Amine Terminated Polyamidoamine (PAMAM) Dendrimer*. Ars Pharmaceutica, 2015. 56(3): p. 5.
60. *Fyzikální princip měření magnetického pole*, Univerzita Palackého v Olomouci 2009, Dostupné z: <http://atmilab.upol.cz/texty/squid.pdf>.
61. Mrlik, M., et al., *Magnetorheology of carbonyl iron particles coated with polypyrrole ribbons: The steady shear study*, in *13th International Conference on Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions*, H.I. Unal, Editor. 2013, Iop Publishing Ltd: Bristol.
62. Lopez-Lopez, M.T., et al., *Effect of particle aggregation on the magnetic and magnetorheological properties of magnetic suspensions*. Journal of Rheology, 2008. 52(4): p. 901-912.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

APTES	(3-aminopropylo)triethoxysilan
CI	Carbonyl iron (karbonylové železo)
CSR	Controlled shear rate
CSS	Controlled shear stress
$\dot{\gamma}$	Rychlost smykové deformace
DRIFT	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy
emu	Elektromagnetická jednotka
EDS	Energiově disperzní spektroskopie
FTIR	Infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací
g	Gram
G	Generace
h	Hodina
H_c	Koercitivní intenzita
HCl	Kyselina chlorovodíková
K	Koeficient konzistence
kA	Kiloampér
m	Metr
min	Minuta
ml	Mililitr
mT	Militesla
M_r	Remanentní magnetizace
MR	Magnetoreologická
M_s	Magnetická saturace
n	Index tokového chování

nm	Nanometr
η	Smyková viskozita
PAMAM	Polyamidoamin
ρ	Hustota
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
t	Čas
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
τ	Smykové napětí
τ_0	Prahové napětí
μm	Mikrometr
VSM	Vibrační magnetometr

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: (A) neaktivovaná MR kapalina; (B) tatáž kapalina v magnetickém poli [3].....	13
Obrázek 2: Ukázka aktivace MR kapaliny: (A) bez mag. pole; (B) ve chvíli, kdy začalo působit mag. pole; (C) v mag. poli (již plně vytvořené řetízkoité struktury).....	14
Obrázek 3: Závislost smykového napětí na rychlosti smykové deformace při dvou různých intenzitách magnetického pole u MR kapaliny [5].....	14
Obrázek 4: Chování magneticky měkké látky v aplikovaném vnějším magnetickém poli a po jeho odstranění.....	17
Obrázek 5: Chování magneticky tvrdé látky v aplikovaném vnějším magnetickém poli a po jeho odstranění.....	18
Obrázek 6: Hysterezní křivky pro magneticky měkkou a tvrdou látku.....	19
Obrázek 7: Detailní popis hysterezní magnetické křivky.....	20
Obrázek 8: Sedimentační průběh MR suspenzí s nepotaženými (plná čára) a potaženými částicemi (přerušovaná čára) [21].....	21
Obrázek 9: TGA křivka, zachycující termální nestabilitu nepotažených a potažených magnetických částic [22].....	23
Obrázek 10: snímky ze SEM analýzy; (a) nezoxidované částice železa obsažené v MR suspenzi; (b) částice s oxidovaným povrchem obsažené v MR suspenzi po 540 h provozu spojky [23].....	23
Obrázek 11: Ilustrační obrázek částice typu core-shell [30].....	25
Obrázek 12: Magnetizační křivky pro čisté CI a částice CI potažené různými formami polystyrenu. Čísla v závorkách odpovídají hustotě daných částic.....	27
Obrázek 13: Znárodnění funkce magnetoreologického tlumiče [41].....	29
Obrázek 14: Ukázka spojky, využívající MR kapalinu [42].....	30
Obrázek 15: Ukázka brzdy založené na principu MR kapalin [44].....	30
Obrázek 16: Ukázka využití MR tlumičů na lanových mostech [45].....	31
Obrázek 17: Ortéza využívající MR kapalinu vpravo, protéza nahrazující dolní končetinu vlevo[47].....	32
Obrázek 18: Schématické znárodnění vzniklých kompozitních magnetických částic vlevo [51]; směrování magnetických částic do cílové oblasti pomocí magnetického pole vpravo [50].....	33

Obrázek 19: Ilustrační obrázek zachycující přibližné chování jednotlivých výše popsaných modelů	37
Obrázek 20: Ukázka dekantační metody (zachycení částic CI na dně kádinky pomocí magnetu).....	41
Obrázek 21: Reakce CI s látkou APTES (zavedení skupiny $-NH_2$ na povrch částice).....	42
Obrázek 22: Reakce methylnakrylátu s povrchovou vrstvou APTES.....	43
Obrázek 23: Reakce s ethylendiaminem (dokončení první generace).....	43
Obrázek 24: (a) povrch nepotažené CI částice; (b) povrch CI částice potažené pouze silanovou vrstvou (APTES); (c) potažená částice CI/PAMAM G 2; (d) potažená částice CI/PAMAM G 2,5.....	46
Obrázek 25: Snímky pořízené pomocí SEM: (a) původní nepotažené CI částice; (b) potažené částice CI/PAMAM G 2,5.....	47
Obrázek 26: Infračervené spektrum pro nepotažené částice CI a pro potažené CI/PAMAM G 2,5.....	49
Obrázek 27: Závislost magnetizace na intenzitě magnetického pole pro připravené vzorky.....	52
Obrázek 28: Magnetizační křivky ve vyšších magnetických polích.....	52
Obrázek 29: Stanovení oxidační stability připravených vzorků: sledování změny hodnoty pH roztoku 0,05 M HCl obsahujícího připravené částice v čase.....	54
Obrázek 30: Sedimentační křivka zkoumaných vzorků prezentována jako závislost příbytku hmotnosti částic v měřicí sondě v závislosti na čase.....	55
Obrázek 31: Pořízené snímky z optické mikroskopie při zvětšení 150x: (a) částice čistého CI před aplikací magnetického pole; (b) částice čistého železa po aplikaci mag. pole; (c) částice CI/PAMAM G 2,5 před aplikací mag. pole; (d) částice CI/PAMAM G 2,5 po aplikaci magnetického pole.....	58
Obrázek 32: Graf závislosti smykového napětí na rychlosti smykové deformace z CSR měření, pro částice čistého CI v přítomnosti vybraných magnetických polí, naměřené hodnoty jsou proloženy Herschel-Bulkley modelem (černá čára).....	59
Obrázek 33: Graf závislosti smykového napětí na rychlosti smykové deformace z CSR měření, pro částice CI/APTES v přítomnosti vybraných magnetických polí, naměřené hodnoty jsou proloženy Herschel-Bulkley modelem (černá čára).....	60
Obrázek 34: Graf závislosti smykového napětí na rychlosti smykové deformace z CSR měření, pro částice CI/PAMAM G 2 v přítomnosti vybraných magnetických	

<i>polí, naměřené hodnoty jsou proloženy Herschel-Bulkley modelem (černá čára).</i>	<i>60</i>
<i>Obrázek 35: Graf závislosti smykového napětí na rychlosti smykové deformace z CSR měření, pro částice CI/PAMAM G 2,5 bez i v přítomnosti vybraných magnetických polí, naměřené hodnoty jsou proloženy Herschel-Bulkley modelem (černá čára).</i>	<i>61</i>
<i>Obrázek 36: Graf závislosti smykového napětí na rychlosti smykové deformace zachycující výsledky z CSS měření, pro částice čistého železa CI.</i>	<i>62</i>

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1: Přehled přípravy jednotlivých generací.</i>	44
<i>Tabulka 2: Výsledky z analýzy EDS všech zkoumaných vzorků.</i>	48
<i>Tabulka 3: Hodnoty magnetické saturace M_S zkoumaných vzorků získané při 761 kA/m.</i>	53
<i>Tabulka 4: Vypočítané hodnoty sedimentace zkoumaných vzorků.</i>	56
<i>Tabulka 5: Získané hodnoty z Herschel-Bulkley modelu pro MR suspenze připravených částic.</i>	62
<i>Tabulka 6: Hodnoty statických τ_0 připravených MR suspenzí z měření v CSS módu.</i>	63

