

Vliv povrchové energie kompozitních částic na dlouhodobou stabilitu suspenzí

Alena Ronzová

Bakalářská práce
2017

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav výrobního inženýrství
akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Alena Ronzová
Osobní číslo: T14886
Studijní program: B3909 Procesní inženýrství
Studijní obor: Technologická zařízení
Forma studia: prezenční

Téma práce: Vliv povrchové energie kompozitních částic na dlouhodobou stabilitu suspenzí

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na zadané téma
2. Připravte vzorky magnetických kompozitních částic
3. Proveďte analýzu změny povrchové energie částic po jejich modifikaci
4. Vyhodnoťte vliv modifikace částic na jejich sedimentační a magnetoreologické chování u připravených suspenzí
5. Diskutujte získané výsledky

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. **BARTOVSKÁ L., ŠIŠKOVÁ M.** Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav. Praha 2005, ISBN 80-7080-579-X
2. **DE VICENTE J., KLINGENBERG D.J., HIDALGO-ALVAREZ R.** Magnetorheological fluids: A review. *Soft Matter*. 2011, vol. 7, no. 8, p. 3701-3710
3. **SEDLACIK M., PAVLINEK V.** A tensiometric study of magnetorheological suspensions' stability. *RSC Advances*. 2014, vol. 4, no. 102, p. 58377-58385
4. Časopisecké publikace dostupné v databázích prostřednictvím Knihovny UTB

Vedoucí bakalářské práce:

doc. Ing. Michal Sedláčik, Ph.D.

Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání bakalářské práce:

2. ledna 2017

Termín odevzdání bakalářské práce:

19. května 2017

Ve Zlíně dne 30. ledna 2017



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



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

Příjmení a jméno: Alena Ronzová

Obor: 3201R001/
Technologická zařízení

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 užit 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 6.5.2017



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 nevydělččně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledek 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 nahlédnutí 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 políhovat 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, učiní-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výluce 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 díla:

(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 užit či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

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

ABSTRAKT

Cílem této bakalářské práce bylo studium povrchové energie kompozitních částic a její vliv na dlouhodobou stabilitu v magnetoreologických suspenzích. Byla popsána závislost mezi povrchovou energií a kontaktním úhlem smáčení kapaliny pro rozdílné typy povrchů. Bylo vysvětleno, co jsou magnetoreologické suspenze a podrobněji uvedena jejich problematika. V experimentální části je obsažena úprava povrchu magnetických částic karbonylového železa různými typy polysiloxanů, následné měření jejich povrchové energie, rozdílů mezi modifikovanými a čistými magnetickými částicemi z různých hledisek pohledu. V závěru praktické části byly vytvořeny suspenze s různě modifikovanými částicemi, jejichž vlastnosti byly též otestovány.

Klíčová slova: povrchová energie, suspenze, kontaktní úhel smáčení, magnetoreologická suspenze, modifikace částic

ABSTRACT

The purpose of this Bachelor thesis was study of the surface energy of composite particles and influence of the surface energy of prepared composites particles on the long-term stability of magnetorheological suspensions. The dependence between the surface energy and the wetting contact angle for different types of surfaces have been described. The meaning of magnetorheological suspensions together with comprehensive introduction into their problematics have been explained. The experimental part contains the modification of carbonyl iron particles surface with various kinds of polysiloxanes, then the measurement of their surface energy as well as other differences between modified and pure particles from various points of views. At the end of the practical part the magnetorheological suspensions of differently modified particles were prepared and subsequently analyzed in appropriate level of testing.

Keywords: surface energy, suspension, contact angle of wetting, magnetorheological suspensions, modification of the particles

PODĚKOVÁNÍ

V první řadě mé poděkování patří vedoucímu této bakalářské práce doc. Ing. Michalu Sedláčkovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, trpělivost, pomoc a podporu v průběhu vzniku této práce. Další dík patří Ing. Martinu Cvekovi za odbornou pomoc a důležité rady při měření a experimentech. Nakonec bych chtěla poděkovat své rodině a svým blízkým za oporu a pomoc během mého studia.

MOTTO

„Když už člověk jednou je, tak má koukat, aby byl ...“

Úryvek z citátu Jana Wericha (*6. 2. 1905 – †31. 10. 1980)

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

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 POVRCHOVÁ ENERGIE	11
2 POVRCHOVÉ NAPĚTÍ, KAPILARITA	13
3 FÁZOVÁ ROZHRAŇÍ	16
3.1 FÁZOVÉ INTERAKCE	16
3.1.1 Lifshitz – van der Waalovy interakce	17
3.1.2 Lewisovy acido – bazické (AB) interakce	17
3.2 YOUNGOVA ROVNICE	18
3.3 YOUNG – DUPRÉHO ROVNICE	19
3.4 YOUNG – LAPLACEOVA ROVNICE	20
3.5 KELVINOVA ROVNICE	22
4 KONTAKTNÍ ÚHEL	23
4.1 HYSTEREZE ÚHLU SMÁČENÍ.....	23
4.2 MĚŘENÍ ÚHLU SMÁČENÍ	23
4.2.1 Washburnova rovnice v Tenziometrickém měření	25
5 DISPERZNÍ SOUSTAVY	26
5.1 KLASIFIKACE DISPERZNÍCH SOUSTAV	26
5.1.1 Podle počtu fází.....	26
5.1.2 Podle velikosti částic	26
5.1.3 Podle tvaru částic	27
5.1.4 Podrobnější dělení soustav podle skupenství.....	27
6 SEDIMENTACE	28
6.1 RYCHLOST SEDIMENTACE	28
7 REOLOGIE	30
7.1 VSKOZITA	30
7.2 USTÁLENÝ SMYKOVÝ TOK	30
7.3 TEKUTINY DLE REOLOGICKÉHO CHOVÁNÍ	31
7.4 VSKOELASTICITA	32
7.5 TYPY VSKOZIMETRŮ.....	34
8 MAGNETOREOLOGICKÉ SUSPENZE	36
II PRAKTICKÁ ČÁST	38
9 ÚVOD DO PRAKTICKÉ ČÁSTI	39
10 ÚPRAVA POVRCHU	40
10.1 AKTIVACE POVRCHU	40
10.2 POTAŽENÍ CI ČÁSTIC	41
10.2.1 Výpočet množství silanu	42
10.2.1.1 Tetraethoxysilan	43
10.2.1.2 (3-aminopropyl)triethoxysilan	43
10.2.1.3 Bis[3(trimethoxysilyl)propyl]amin	44
10.2.1.4 Vinyltrimethoxysilan.....	45

11	STANOVENÍ POVRCHOVÉ ENERGIE	47
11.1	TENZIOMETRIE – METODIKA.....	47
12	PŘÍPRAVA MR SUSPENZÍ	51
13	MĚŘENÍ SEDIMENTACE	52
13.1	SEDIMENTAČNÍ MĚŘENÍ POSUVNÝM MĚŘIDLEM.....	52
13.1.1	Výsledky sedimentačních měření s využitím posuvného měřidla	53
13.2	SEDIMENTAČNÍ MĚŘENÍ NA TENZIOMETRU	53
13.2.1	Výsledky sedimentačních měření s využitím tenziometru.....	54
14	CHEMICKÁ STABILITA	56
14.1	VÝSLEDKY MĚŘENÍ CHEMICKÉ STABILITY	57
15	TERMOOXIDAČNÍ ODOLNOST	58
15.1	VÝSLEDKY TERMOOXIDAČNÍ ODOLNOSTI.....	58
16	MAGNETICKÉ VLASTNOSTI	60
16.1	VÝSLEDKY MĚŘENÍ	60
17	REOLOGIE	62
17.1	USTÁLENÝ SMYKOVÝ TOK	62
17.1.1	Výsledky	64
17.2	MĚŘENÍ FREKVENČNÍHO SWEEPUPU	67
17.2.1	Výsledky	68
	ZÁVĚR	74
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	75
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	78
	SEZNAM OBRÁZKŮ	82
	SEZNAM TABULEK	84

ÚVOD

Povrchová energie částic má obecně velký význam při jejich chování v tekutinách. Při přípravě suspenzí z různých typů částic se často jeví jako hlavní problém sedimentace daných částic. Sedimentace je tedy úzce spojena s povrchovou energií částic. Díky povrchové energii se povrchy obecně dělí na lyofilní a lyofobní. Lyofilní povrch vykazuje vysokou hodnotu povrchové energie a povrch lyofobní ji má naopak menší. Povrchy lyofilní kapalina dobře smáčí, což jsou například kovy, oxidy, sulfidy apod. Druhým případem jsou povrchy, které kapalina už tak snadno nesmáčí, jsou to většinou organické materiály a polymery. Částice, které mají lyofilní povrch, tedy ve výsledku snáze sedimentují.

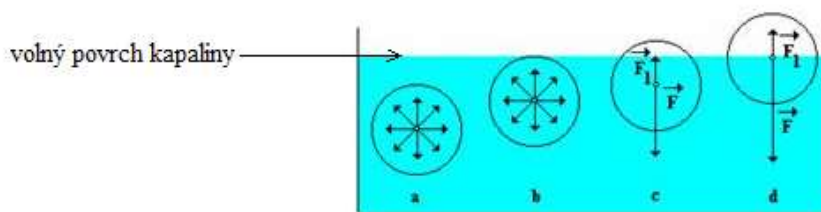
Speciálním druhem suspenzí jsou magnetoreologické (MR) suspenze, což jsou chytré materiály, které dokáží kontrolovaně a výrazně měnit své mechanické a reologické vlastnosti. Tato změna je způsobena účinky vnějšího magnetického pole. Magnetické pole ovlivní makroskopické chování MR suspenzí tak, že suspenze přejde během řádů milisekund z kapalného do pevného stavu, a naopak při vyjmutí takového systému z účinků magnetického pole přejde opět do stavu kapalného. Tato schopnost je využita v široké škále různých oborů, například v automobilovém průmyslu, v biomedicínských aplikacích, chemických průzkumech, při šíření zvuku či při přenosu tepelné energie.

Teoretická část předkládané bakalářské práce se věnuje nezbytným tématům, a to od povrchové energie částic, přes fázová rozhraní, kontaktní úhly, suspenze, sedimentace až po MR suspenze. Praktická část se zabývá modifikací povrchu částic karbonylového železa o definované šarži (CI – ES), ze kterých jsou následně vytvořeny MR suspenze. Částice CI – ES jsou v povrchové vrstvě modifikovány různými typy polysiloxanů. Dále je u takto připravených částic analyzována jejich povrchová energie, a to za účelem zjistit, zdali pokrytí částic polymerem zlepšilo jejich vlastnosti a zda pozitivně či negativně ovlivnilo jejich odolnost a magnetické vlastnosti. Právě uvedené je diskutováno vždy v souvislosti s polymerní strukturou použitých polysiloxanů. V samotném závěru jsou prozkoumány finální vlastnosti vytvořených MR suspenzí.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POVRCHOVÁ ENERGIE

Mluvíme-li o povrchové energii, myslíme tím povrchovou energii kapalin. Každá kapalina je složená z molekul, které u sebe drží pomocí přitažlivých sil. Tyto síly se zmenšují se zvětšující se vzdáleností molekul, což znamená, že každá molekula kapaliny má své určité přitažlivé silové působení, tedy sféru molekulového působení. Velikost sféry molekulového působení je velikostně vyjádřena pomocí poloměru r . Na molekulu působí síly ostatních molekul, pouze pokud se nachází právě v oblasti koule molekulového působení o poloměru r , síly molekul za touto oblastí jsou zanedbatelné. Toto silové působení zapříčiňuje to, že když na volný povrch kapaliny položíme určitý předmět, například minci, tak můžeme pozorovat, že se předmět hned nepotopí, ale povrch kapaliny se pod ním prohne. Povrchová vrstva kapaliny je oblast, kterou vytváří molekuly, jež jsou vzdálené od volného povrchu méně, nežli je poloměr molekulového působení [1].



Obr. 1. Sféra molekulového působení [1]

Jak je možné vidět na Obr. 1., na molekulu a, b působí molekuly uvnitř kapaliny, čímž je výslednice přitažlivých sil nulová, kdežto u c, d působí síly dvě. Výsledná síla F je způsobena přitažlivými silami molekul okolní kapaliny a síla F_1 je zapříčiněna molekulami plynu nad volným povrchem kapaliny, avšak sílu F_1 je možné zanedbat díky malé hustotě plynu, oproti hustotě kapaliny, což znamená, že výslednice sil směřuje dolů [1].

Každá molekula má určitou potenciální energii, od níž se odvíjí množství práce, kterou je nutno vykonat při přemístění molekuly do povrchové vrstvy. Povrchová energie E odpovídá molekulám v povrchové vrstvě. Povrchová energie je také jednou ze složek vnitřní energie a vypočítá se pomocí vztahu:

$$E = S \cdot \sigma \quad [J \cdot m^{-2}] \quad (1)$$

, kde S je plocha volného povrchu kapaliny a σ je povrchové napětí [1].

Při důkladnějším zaměření na daný vztah je jasné, že čím menší povrch bude molekula mít, tím menší bude její povrchová energie. Kapaliny se chovají tak, aby jejich povrch byl co nejmenší, což znamená, že se tvarují do koulí [1].

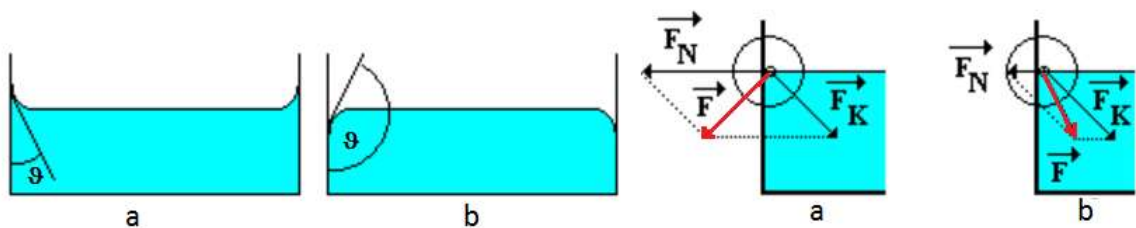
2 POVRCHOVÉ NAPĚTÍ, KAPILARITA

Povrchové napětí způsobuje, že se kapalina snaží dosáhnout co nejdokonalejšího hladkého stavu povrchu s minimální plochou [2]. To znamená, že se její povrch snaží vytvořit tenkou vrstvou, která je pružná a zaujímá co nejmenší prostor. Bez působení vnějších sil na kapalinu by kapalina zaujala tvar koule, jelikož kulovitý tvar má nejmenší povrch ze všech těles téhož objemu. Toto chování má za následek vzájemné působení přitažlivých sil atomů a molekul povrchové vrstvy. Velikost povrchového napětí kapaliny je nepřímo úměrná velikosti povrchové síly a délky okraje povrchu kapaliny, na který síla působí kolmo [3].

$$\sigma = \frac{F}{l} [N \cdot m^{-1}] \quad (2)$$

Je známo, že kapaliny zaujímají tvar dle nádoby, a právě u stěn nádoby se kapalina zformuje do určité pozice. Tato pozice je dána výslednicí dvou sil, které působí na molekulu u stěny nádoby. První silou je výsledná síla částic molekul stěny nádoby F_N , která směřuje kolmo ke stěně nádoby, a druhou je výsledná síla molekul kapaliny F_K , která míří dovnitř nádoby. Na uvažovanou molekulu působí silou ještě molekuly vzduchu a tíhová síla, avšak tyto dvě síly jsou oproti F_N a F_K tak malé, že je lze zanedbat. Je-li síla F_N větší než síla F_K , výslednice F směřuje směrem ven z nádoby a volný povrch kapaliny u stěny je dutý, v opačném případě je vypuklý. Úhel ϑ se nazývá stykový úhel a nachází se mezi stěnou nádoby a kapalinou [4].

- 1) Kapalina dokonale smáčí stěnu, je-li $\vartheta = 0^\circ$
- 2) Kapalina dokonale nesmáčí stěnu, je-li $\vartheta = 180^\circ$
- 3) Povrch je nezakřivený, je-li $\vartheta = 90^\circ$



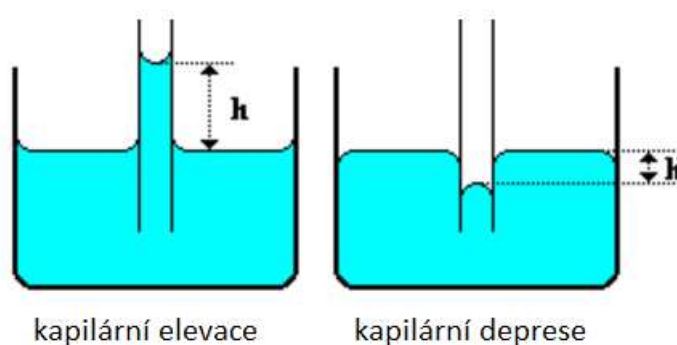
Obr. 2. Jev na rozhraní pevného tělesa a kapaliny [4]

Vložíme-li kapiláru (trubicu s malým vnitřním průměrem) do kapaliny v nádobě tak, aby byla kapilára rovnoběžná se stěnou nádoby, můžeme sledovat ohyb hladiny kapaliny v kapiláře a její zvýšení, či pokles [5]. V kapiláře nastane větší rozdíl tlaků, a to z důvodu zakřivení povrchu kapaliny. Sloupec kapaliny bude klesat při vypuklé podobě (konvexní tvar), nebo se naopak

zvyšovat při vyduté podobě (konkávním tvaru) nad výši volné hladiny [6]. Nastávají dvě možnosti:

1. Kapilární elevace – vydutá podoba (konkávní tvar), sloupec kapaliny stoupá nad výši volné hladiny [6].
2. Kapilární deprese – vypuklá podoba (konvexní tvar), sloupec kapaliny klesá pod výši volné hladiny [6].

Oba tyto jevy jsou pojmenovány jako kapilarita. Tvar hladiny v kapiláře se nazývá meniskus [5].



Obr. 3. Kapilární elevace a deprese [5]

Má-li kapalina určité povrchové napětí σ a kapilára vnitřní poloměr R , pak se tlak pod zakřivením hladiny v kapiláře změní o hodnotu Δp (rovnice 3) oproti tlaku, který působí na volnou hladinu tekutiny [6].

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R} \quad (3)$$

Kapalina tedy proudí z místa o vyšším tlaku do místa s nižším tlakem tak dlouho, dokud nenastane rovnovážný stav, kdy bude v každé hladině stejný tlak. Děje se to, že hydrostatický tlak sloupce vody vyrovnává tlak kapilární. Proto u kapilární elevace kapalina vystoupá výš a u kapilární deprese klesá níž. Rovnováha tlaků znamená, že hydrostatický tlak se rovná výšce sloupce h (Obr. 3.), do kterého kapalina stoupne, či klesne [6].

$$h\rho g = \frac{2\sigma}{R} \quad (4)$$

$$h = \frac{2\sigma}{R\rho g} \quad (5)$$

Pro reálnou kapalinu je dále nutné uvažovat vliv stykového úhlu, proto se rovnice (5) upraví následovně [6]:

$$h = \frac{2\sigma}{R\rho g \cos\vartheta} \quad (6)$$

Kapilarita z hlediska praktického využití je významná u vzlínivosti vody, tj. stoupání vody ze spodních vrstev směrem nahoru kapilárami.

3 FÁZOVÁ ROZHRAŇÍ

Pojem fáze označuje určitou část objemu zkoumaného systému, která má konstantní, či spojitě se v prostoru měnící vlastnosti. Samostatné fáze jsou odděleny fázovým rozhraním. Fázové rozhraní je oblast, kde se jedna, případně více vlastností fáze mění skokově [7]. Každé fázové rozhraní má svou velikost, tedy jistou tloušťku a objem. Tyto rozměry jsou ve velikostech průměrů molekul. Podle skupenství jednotlivých stýkajících se fází jsou fázová rozhraní rozlišována jako rozhraní kapalina/plyn, kapalina/kapalina, pevná látka/plyn, pevná látka/kapalina, pevná látka/pevná látka. Povrchem nazýváme fázové rozhraní kapalina/plyn a pevná látka/plyn. Rozhraní mohou mít jak určité shodné vlastnosti, tak i rozdílné. Nejdůležitější rozdíly jsou v povaze povrchu kapaliny a povrchu pevné látky. V některých případech lze zanedbat vliv fázového rozhraní na systémové vlastnosti, a to v případech, kdy je množství molekul ve fázovém rozhraní velmi malé oproti podílu molekul v objemové fázi. V opačné variantě fázové rozhraní značně přispívá na vlastnosti celého systému [8].

Pro vytvoření nového povrchu je potřebná určitá práce. Tato práce dW je vyjádřena jako součin konstanty γ , která říká, kolik je nutno dodat povrchové energie a velikosti vzniknutého rozhraní dA . To znamená, že vzniklá plocha rozhraní je přímo úměrná potřebné práci [7].

$$dW = \gamma \cdot dA \quad (7)$$

3.1 Fázové interakce

Mezi atomy i molekulami (částicemi) existují mnohé typy interakcí, dle kterých můžeme určit, zda jde o částice, které jsou nenabitě, polární nebo nepolární, či naopak částice nabitě [8].

Mezi nabitými molekulami existují interakce, které popisujeme pomocí Coulombova zákona. Tento zákon popisuje vztah mezi elektrickým nábojem a elektrickou silou, jinak řečeno uvádí, jak moc se silově přitahují, či odpuzují elektricky nabitě částice [8].

U nenabitých molekul je možné pozorovat tři druhy interakcí mezi dipóly [8]. Dipól tvoří dva stejně velké samostatné elektrické náboje, jeden kladný a druhý záporný. Velikost dipólu se vyjadřuje vektorovou veličinou dipólový moment, který má směr od záporného pólu ke kladnému. Dipólový moment popisuje rozpoložení elektrického náboje v elektroneutrální molekule.

V nepolární molekule nebo atomu jsou elektrické náboje rozloženy symetricky, což znamená, že mají stejné těžiště a molekula má nulový dipólový moment. Naopak u polární molekuly v jednom místě dominuje kladný náboj a v druhém zase záporný. Indukovaný dipól vzniká tehdy, když se k nepolární molekule přiblíží například záporně nabitá částice. V molekule se rozdělí náboje tak, že kladné jsou přitahovány přibližující se záporně nabitou částicí. Takový dipól hned po ukončení vlivu nabité částice končí a molekula se vrací do původního stavu, z tohoto důvodu se nazývá dočasný dipól. Na druhou stranu existuje i permanentní (stálý) dipól, který přetrvává v molekulách s lišící se elektronegativitou. Elektronegativita je schopnost atomu přitahovat vazebné elektrony [9].

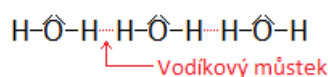
U všech druhů interakcí se počítá přitažlivá energie mezi dvěma molekulami. Dané druhy interakcí se celkově označují jako Lifshitz – van der Waalsovy (LW) interakce.

3.1.1 Lifshitz – van der Waalsovy interakce

První typ je označován jako Keesomovy interakce, které působí mezi dvěma permanentními dipóly. Další se nazývají Debeyeovy interakce, jež mají vliv mezi permanentním a indukovaným dipólem. Nakonec Londonovy (disperzní) interakce mezi dvěma indukovanými dipóly. V porovnání s předchozími dvěma interakcemi jsou Londonovy nejslabší, ale nejvýznamnější. To z důvodu, že se nacházejí ve všech druzích molekul. Keesomovy a Debeyeovy interakce se nachází pouze v polárních molekulách. Nutné je říci, že jejich vliv razantně klesá se zvětšující se vzdáleností [7,8].

3.1.2 Lewisovy acido – bazické (AB) interakce

V molekulách můžeme najít také další síly, které jsou účinkem vzájemné přitažlivosti mezi donory (dárci) a akceptory (příjemci) elektronů. Jmenují se Lewisovy acido-bazické (AB) interakce. Vyskytují se ve sloučeninách s vodíkovými vazbami, kde jsou značné interakce vodíku se silně elektronegativními prvky [7]. V takových sloučeninách vznikají vodíkové můstky. Je známo, že vodík má pouze jeden elektron, kterým je schopen utvořit pouze jednu vazbu s jiným atomem. Máme-li vytvořené vazby mezi atomy vodíku a atomy kyslíku, může vzniknout slabá interakce mezi sousedními atomy vodíku a kyslíku, které mají již vytvořenou vazbu s jiným atomem vodíku a kyslíku. Taková interakce se nazývá vodíkový můstek. Jeho síla nepřesahuje ani iontovou, ani kovalentní vazbu, avšak je silnější než mezimolekulární síly [10].



Obr. 4. Vodíkový můstek

3.2 Youngova rovnice

Youngova rovnice vyjadřuje podmínku rovnováhy mezi pevnou fází, kapalnou fází, fází pevná látka/kapalina. Každá fáze má svoji povrchovou energii, a to [7]:

γ_{SG} ... povrchová energie pevné látky

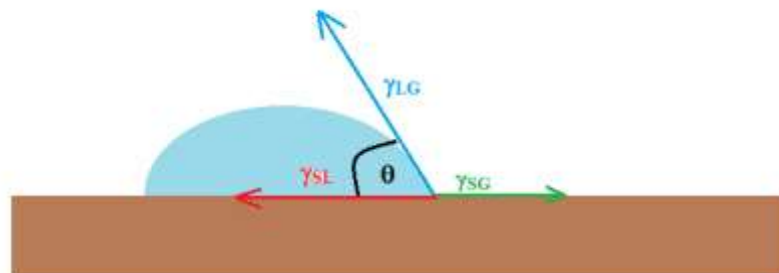
γ_{LG} ... povrchová energie kapaliny

γ_{SL} ... mezifázová energie pevná látka/kapalina

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta \quad (8)$$

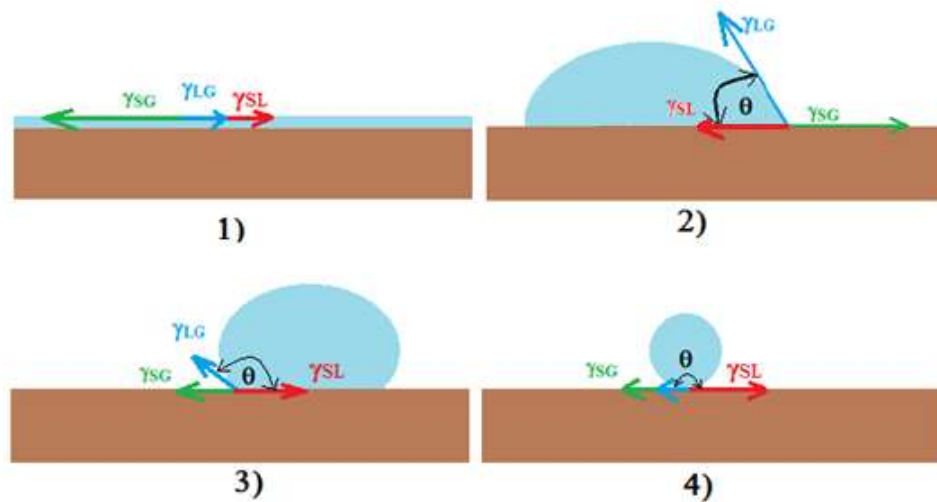
$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} + \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (9)$$

, kde θ je úhel smáčení neboli kontaktní úhel (Youngův úhel), svírající tečnu povrchu kapky kapaliny s rozhraním pevná látka/kapalina. Rovnice (8) je charakterizována pro ideální povrch, který je dokonale hladký, pevný, chemicky homogenní, nerozpustný a nereaktivní [7,8].



Obr. 5. Znárodnění mezifázových energií na rovném povrchu [8]

Linie smáčení je pojem pro křivku, kde se stýkají kapalina, pevná látka a plyn. Díky velikosti úhlu smáčení mohou nastat následující případy [8]:



Obr. 6. Případy smáčení kapky kapaliny na povrchu pevné látky [8]

- 1) Dokonalé smáčení $\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG}$, $\theta = 0^\circ$
- 2) Dobré smáčení $\gamma_{SG} > \gamma_{SL}$, $0^\circ < \theta < 90^\circ$
- 3) Špatné smáčení (nesmáčení) $\gamma_{SG} < \gamma_{SL}$, $90^\circ < \theta < 180^\circ$
- 4) Dokonalé nesmáčení $\gamma_{SG} = \gamma_{SL} - \gamma_{LG}$, $\theta = 180^\circ$

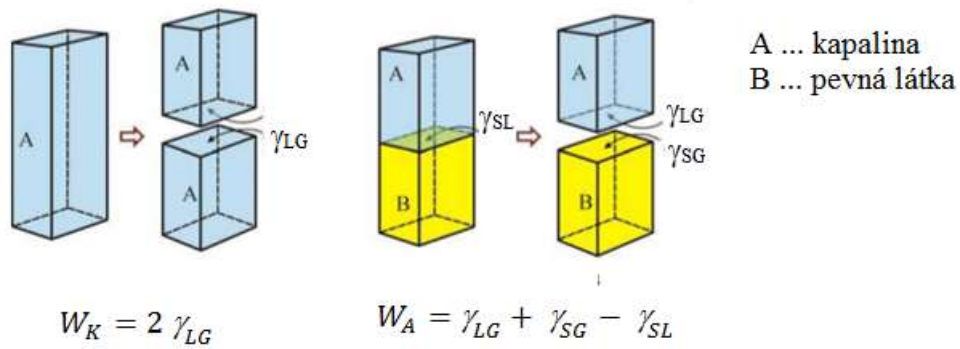
3.3 Young – Duprého rovnice

Young – Duprého rovnice (12) umožňuje definovat vztah mezi adhezní prací a velikostí úhlu smáčení [7]. Adheze je vlastnost dvou rozdílných materiálů k sobě přilnout, tzn. schopnost přilnavosti fází. Jakmile se kapalina rozprostírá po povrchu pevné látky, vzniká konkurence dvou sil, a to sil kohezních, které přitahují molekuly přímo v kapalině, a sil adhezních, jež jsou mezi oběma fázemi. Kohezní síly v kapalině charakterizuje kohezní práce W_k , která je potřebná k „izotermnímu roztržení sloupce kapaliny nebo tuhé látky o jednotkové ploše průřezu, tj. pro vytvoření dvou nových rovnovážných rozhraní s plynnou fází [8].“

$$W_k = 2 \gamma_{LG} \quad (10)$$

Adhezní práce, W_A , je definována jako „práce potřebná k odtržení sloupce kapaliny A o jednotkovém průřezu od druhé fáze B [8].“

$$W_A = \gamma_{LG} + \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \quad (11)$$



Obr. 7. Definice kohezní a adhezní práce [8]

Nyní je možné dosadit Youngovu rovnici (8) do rovnice adhezní práce (11), čímž je definována Young – Duprého rovnice (12) [7]:

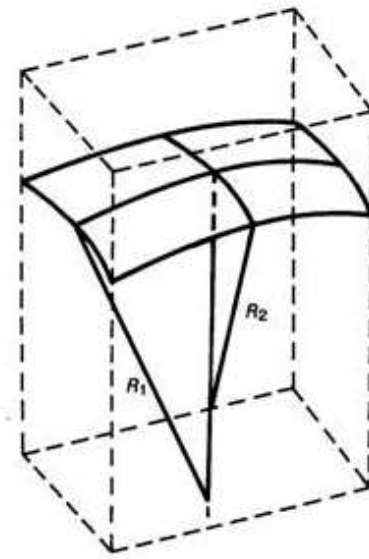
$$W_A = \gamma_{LG}(1 + \cos \theta) \quad (12)$$

3.4 Young – Laplaceova rovnice

Tato rovnice vyjadřuje rovnováhu na zakřiveném fázovém rozhraní. Pro tuto rovnováhu je nutné znát rozdíl tlaků ve vnitřní a vnější fázi. Rozdíl těchto tlaků Δp se nazývá Laplaceův neboli kapilární tlak. Je vyjádřen pomocí dvou hlavních poloměrů křivosti R_1 a R_2 , které mohou nabývat kladných i záporných hodnot [7].

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (13)$$

$$\Delta p = p^\alpha + p^\beta \quad (14)$$



Obr. 8. Poloměry křivosti [6]

Udávají se tři typy rovnice (13) pro různé případy. Prvním případem je, když poloměry R_1 a R_2 jsou si rovny, $R_1 = R_2 = R_s$, čili kulovité rozhraní [6,7,8]:

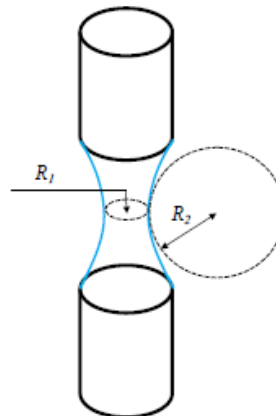
$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R_s} \quad (15)$$

Druhým případem je rozhraní, které má tvar válcové plochy, kdy $R_1 \rightarrow \infty$ [6]:

$$\Delta p = \frac{\gamma}{R_2} \quad (16)$$

V posledním případě rovinného povrchu $R_1 = R_2 \rightarrow \infty$, což je tvar sedla [7]:

$$\Delta p = 0 \quad (17)$$



Obr. 9. Poloměry křivosti kapky spojující dva válce [7]

Pro mnoho systémů se do rovnice (15) přidává dále hydrostatický tlak, vyjádřený součinem hustoty ρ , gravitačního zrychlení g a výšky h [7]:

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + h\rho g \quad (18)$$

Navíc se ještě zavádí kapilární konstanta I [7]:

$$I = \sqrt{\frac{2\gamma}{\rho g}} \quad (19)$$

Kapilární konstantu lze zanedbat u kapalných systémů, jejichž zakřivení je mnohem menší než její hodnota.

3.5 Kelvinova rovnice

Zakřivení fázového rozhraní popisuje také Kelvinova rovnice. Existují dvě Kelvinovy rovnice, první pro kulovitou kapku a druhá pro kulovitou bublinu. Každá z těchto rovnic popisuje „závislost tlaku nasycené páry kapalně, popřípadě tuhé fáze na zakřivení fázového rozhraní za konstantní teploty“ [8].

Pro kulovitou kapku platí:

$$R \cdot T \cdot \ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma V_M}{r} = \frac{2 M \gamma}{\rho r} \quad (20)$$

$$R \cdot T \cdot \ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma V_M}{r} \quad (21)$$

, kde R ($8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) je molární plynová konstanta, T značí termodynamickou teplotu, V_M je molový objem kapky, jejíž poloměr je r , molová hmotnost M a hustota ρ . Dále zde máme tlak plynné fáze zakřiveného rozhraní p a tlak par rovného povrchu p_0 [7,8].

4 KONTAKTNÍ ÚHEL

Kontaktní úhel (θ) neboli úhel smáčivosti je veličina, kterou měříme pro určení smáčivosti povrchu, a to konkrétně na rozhraní pevná látka – kapalina – plyn. Smáčení je děj, kdy se pohybující kapalina na pevném povrchu zastaví a zaujme rovnovážný stav. Úhel smáčení (kontaktní úhel) charakterizuje tvar kapky v ustáleném stavu, díky němuž je možno určit, o jaký případ smáčení se jedná. Povrch se nazývá lyofilním, je-li kontaktní úhel ostrý a kapalina povrch smáčí. Pokud je kontaktní úhel tupý, tak kapalina vyšetřovaný povrch nesmáčí a povrch se nazývá lyofobní. Při použití vody k vyšetření povrchu nazýváme povrch buď hydrofilní (voda smáčí zkoumaný povrch) anebo hydrofobní (voda nesmáčí zkoumaný povrch). I u smáčivosti povrchů existují dva extrémní případy. Prvním případem je, když kapalina povrch dokonale nesmáčí, kontaktní úhel je roven 180° a tvar kapky je dokonale sférický (dokonalá koule). Druhý případ nastane, když se kontaktní úhel rovná 0° a kapalina je dokonale rozložena (rozestřená) na povrchu [8, 11].

Povrch se dá obecně dále rozdělit na lyofilní a lyofobní pomocí povrchové energie. Povrch lyofilní má vysokou hodnotu povrchové energie, u povrchu lyofobního je tomu naopak. Materiály, které mají vysokou hodnotu povrchové energie (lyofilní), kapalina je tedy dobře smáčí, jsou například kovy, sulfidy, oxidy, anorganické soli, sklo apod. Naopak materiály s nízkou povrchovou energií (lyofobní) jsou většinou organické materiály a polymery. Smáčení pevné látky nastane, jestliže je povrchová energie zkoumané pevné látky vyšší, nežli použité kapaliny [7].

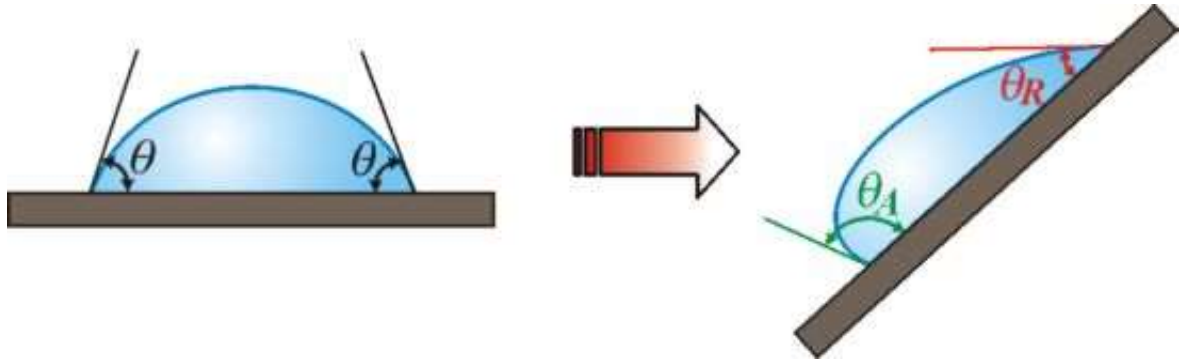
4.1 Hystereze úhlu smáčení

V případě, že se kapalina pohybuje (ustupuje, či postupuje) na určitém pevném povrchu, dochází k rozdílnosti úhlů smáčení od úhlu v rovnovážné poloze kapky. Existují dva typy úhlů, úhel natékání (postupující úhel, θ_A), jenž je ve směru natékání kapaliny a úhel odtékání (ustupující úhel, θ_B), který je na straně, kde kapalina ustupuje. Rozdíl těchto dvou úhlů nám dá výsledný úhel θ , který je nazýván jako hystereze úhlu smáčení. Tato hodnota se pohybuje od 0° do 50° , dokonalý povrch má hodnotu hystereze úhlu smáčení nulovou. Faktory ovlivňující rozsah hodnot úhlu θ jsou drsnost povrchu (čím je povrch hladší, tím bude úhel θ menší, což je lepší), nečistoty v povrchu pevné látky a různé příměsi v kapalině [7, 8, 13].

4.2 Měření úhlu smáčení

První je „metoda měření úhlu mezi nakloněnou deskou z měřeného materiálu a vodorovným povrchem kapaliny.“ Jedná se o metodu, kdy se do kapaliny vloží destička ze zkoumaného

materiálu, která je nakláněna až do doby, kdy je povrch kapaliny rovný až k linii kontaktu mezi deskou a kapalinou. Při měření je důležitá čistota kapaliny i destičky. Tento způsob měření kontaktního úhlu je vhodný pro měření úhlů menších než 10° [8, 12].



Obr. 10. Měření úhlu smáčení první metodou [13]

Následující je „metoda vyvažování destičky,“ kdy je měřena síla, jež je potřebná k vyvážení destičky svisle ponořené do kapaliny a na kterou vzlíná kapalina. Také je možné měřit výšku, do které kapalina vystoupá na vertikálně položené destičce do kapaliny [8].



Obr. 11. Měření úhlu smáčení druhou metodou [12]

Třetím typem je „měření na přisedlé kapce, či přilnavé bublině.“ Tato metoda je prováděna na mikroskopu s goniometrickým okulárem, který umožňuje odečítat úhel smáčení u osvětlené přisedlé kapky, nebo bubliny přisedlé k tuhé látce. Zde je možné vyhotovit snímek zkoumané kapky a vyhodnocovat úhel smáčení právě z daného snímku. Tato metoda není příliš přesná, jelikož závisí na lidském faktoru a zkušenostech osoby, která experiment provádí. Pro zvýšení přesnosti je možno snímat kapku kamerou s následnou automatickou počítačovou analýzou [12,8].

4.2.1 Washburnova rovnice v Tenziometrickém měření

Přístroj pojmenovaný jako Tenziometr obecně umožňuje provádět nespočet různých měření látek, například stanovit povrchové a mezifázové napětí, kontaktní úhel, hustoty kapalin, sedimentaci a penetraci, sorpční měření a další. Při sorpčním měření přístroj využívá právě Washburnovu rovnici [20].

Washburnova rovnice se používá pro výpočet krajního úhlu, který odpovídá kontaktnímu úhlu mezi kapalinou a pevnou látkou, přičemž kapalina prochází vrstvou práškového materiálu, kdy tato vrstva prášku je považována za svazek kapilár. Použije se tedy rovnice, vztahující se na kapiláry [20]:

$$\frac{l^2}{t} = \frac{\sigma_l \cdot r \cdot \cos\theta}{2\eta} \quad (22)$$

, kde l je čelo toku, t je doba toku, σ_l je povrchové napětí kapaliny, r je poloměr kapiláry, θ je krajový úhel, η je viskozita kapaliny [20].

U práškového vzorku poloměr kapiláry r musí být nahrazen veličinou, která popisuje orientaci mikrokapilár a jejich střední poloměr. To je důvodem, kvůli kterému se místo r používá konstanta ($c \cdot r$), která se liší podle konkrétního vzorku [20]:

$$\frac{l^2}{t} = \frac{\sigma_l \cdot (c \cdot r) \cdot \cos\theta}{2\eta} \quad (23)$$

U rovnice (23) je předpokladem, že hustota celého objemu vzorku je stejná. Protože polohu čela toku nelze měřit přímo, musí se vypočítat z přírůstku hmotnosti, který je zaznamenán přístrojem, hustoty kapaliny a průměru trubičky. Viskozita a povrchové napětí jsou známy z tabulek pro daný materiál a kapalinu. Zjišťovaný kontaktní úhel a materiálová konstanta jsou veličiny, které je nutné zjistit pomocí měření. Z toho důvodu se nejprve provede měření s optimálně smáčivou kapalinou (např. hexanem, jehož kontaktní úhel se blíží 0); tím lze zjistit hodnotu $c \cdot r \text{ pro } \cos \theta$ přibližně roven 1, a to, pokud vyneseme tuto hodnotu výrazu:

$$2\eta \frac{l^2}{\sigma_l} \quad (24)$$

V závislosti na čase vznikne lineární úsek, jehož směrnice je požadovanou konstantou. Dále se měří s jinými kapalinami, u kterých se použije zjištěná konstanta ve Washburnově rovnici, což následně dovolí určit okrajový úhel pro jiné kapaliny. Z hodnoty kontaktního úhlu je možné vypočítat požadovanou povrchovou energii pevné látky [20].

5 DISPERZNÍ SOUSTAVY

Disperzní soustavu, jinak také disperzi, tvoří minimálně dva druhy hmoty, kde prvním druhem jsou částice, jež jsou rozptýleny ve druhém typu hmoty, kterým je disperzní prostředí. Jinými slovy jsou rozptýlené částice disperzním podílem a spojitý druh hmoty disperzním prostředím. Disperzní podíl a disperzní prostředí se mohou, nebo také nemusí, od sebe lišit, a to například ve fázi, chemickém složení apod. Fáze je část soustavy, která má ve všech směrech konstantní, či plynule se měnící vlastnosti. Jako příklad fáze může být skupenství: kapalné, plynné a pevné, dále také rozlišení na látky feromagnetické – velmi dobře zesilují magnetické pole (Fe, Ni, Co apod.) a paramagnetické – mírně zesilují magnetické pole (Na, K, Al apod.). Díky tomu je možné soustavy dělit na homogenní a heterogenní. Homogenní mají ve všech směrech stejné vlastnosti, jsou tedy jednou fází, kdežto heterogenní soustavy jsou naopak složeny ze dvou či více fází. Právě díky tomuto rozdělení je možné definovat disperzní podíl a disperzní prostředí. Disperzní soustavy jsou převážně systémy, tvořené z více složek [8, 14, 15].

5.1 Klasifikace disperzních soustav

Disperze se dělí podle různých kritérií. Těchto kritérií je opravdu mnoho, proto následuje pouze několik základních typů [8, 14].

5.1.1 Podle počtu fází

Podle počtu fází se dělí disperzní soustavy na disperzní soustavy homogenní, u nichž jsou jednotlivé složky tvořeny jedinou fází, a disperzní soustava heterogenní, které jsou tvořeny více fázemi [8, 14].

5.1.2 Podle velikosti částic

a) Analytické disperze – velikost částic je do 10^{-9} m. Částice mají silný tepelný pohyb a nesedimentují. Dokáží projít i filtračním papírem či membránami. Jsou homogenní. Pomocí chemické analýzy lze zjistit, zda je tento systém tvořen dvěma či více druhy hmoty. Takovýto systém je tvořen jednotlivými molekulami nebo ionty [8].

b) Koloidní disperze – velikost částic je od 10^{-9} m až do 10^{-5} m. Tyto částice lze snadno identifikovat pomocí elektronového mikroskopu anebo i pomocí optického mikroskopu, který má ovšem ty nejlepší funkce a vlastnosti. Procházejí filtračním papírem, avšak už nezvládnou projít určitými membránami. Velmi pomalu sedimentují a vykonávají střední tepelný pohyb [8].

c) Hrubé disperze – velikost těchto disperzí se dělí do dvou podkategorií, a to mikro – s velikostí částic od 10^{-6} m do 10^{-5} m a makro – s velikostí od 10^{-5} m. Jsou viditelné i okem.

Neprojdou ani filtračním papírem, ani membránou. Nejsou schopny skoro žádného tepelného pohybu, rychle sedimentují [8].

5.1.3 Podle tvaru částic

Částice mohou být svým tvarem symetrické nebo asymetrické. U asymetrických částic je jeden rozměr buď mnohem větší či menší než ostatní rozměry částice [8, 14].

5.1.4 Podrobnější dělení soustav podle skupenství

Tab. 1.: Dělení heterogenních soustav dle skupenství [14]

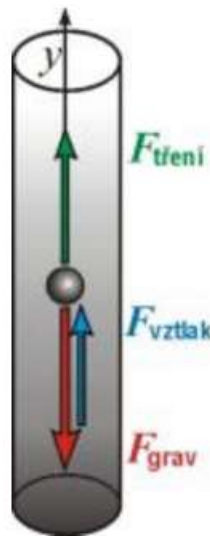
Disperzní prostředí	Disperzní podíl	DISPERZE	
		koloidní	hrubé
plynné	plynný	-----	-----
	kapalný	aerosoly (mlhy)	děšť, mlhy
	tuhý	aerosoly (dýmy)	prach, dýmy
kapalné	plynný	pěny	bubliny, pěny
	kapalný	emulze	emulze
	tuhý	lyosoly	suspenze
tuhé	plynný	tuhé pěny	tuhé pěny, minerály s uzavřenými plyny
	kapalný	tuhé emulze	tuhé emulze, minerály s uzavřenými kapičkami
	tuhý	tuhé soly	tuhé směsi, např. eutektika

6 SEDIMENTACE

Sedimentací je obecně nazýván proces, kdy v koloidním systému nastává ustálený, stejnosměrný pohyb příčinou působení silového pole (například gravitační nebo odstředivé). Pohyb částic vlivem takového pole je závislý na vlastnostech částic (tvar, hustota) a také na vlastnostech prostředí, v němž se částice pohybují. Vlivem pole se mohou mnohdy částice dokonce zcela usadit v stejnoměrném rozdělení dle jejich velikosti.

6.1 Rychlost sedimentace

Pro výpočet rychlosti sedimentace je nutno brát v úvahu všechny vlastnosti koloidní soustavy, tj. velikost částic, tvar částic, jejich hmotnost, hustotu; téže vlastnosti prostředí, ve kterém se částice pohybují, tedy hustotu, viskozitu apod. Nicméně nejenom tyto vlastnosti ovlivňují rychlost pohybu částic. Na pohybující se částice působí zpravidla ještě další dvě síly, a to vztlaková a třecí síla. Dohromady tedy nastává trojí silové působení, gravitační F_g , vztlakové F_{VZ} a třecí F_T síly [8, 16].



Obr. 12. Působení sil na sedimentující částici [16]

Vztah působení sil lze vyjádřit jako [8, 16]:

$$F_g = F_{VZ} + F_T \quad (25)$$

, kdy gravitační sílu lze zjistit podle [8, 16]:

$$F_g = V_{\text{č}}(\rho + \rho_0)g \quad (26)$$

, kde $V_{\text{č}}$ je objem sedimentující částice, ρ je hustota částice, ρ_0 je hustota disperzního prostředí a g je gravitační zrychlení [8, 16].

Pokud by byla částice kulového tvaru, její objem by byl:

$$V_{\zeta} = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad (27)$$

Při zrychlování pohybu kulové částice se všechny síly v určitém okamžiku vyrovnají [8, 16]:

$$\frac{4}{3}\pi r^3 (\rho + \rho_0)g = 6\pi\eta r v \quad (28)$$

Ze vztahu (25) je poté možné vyjádřit rychlost sedimentace:

$$v = \frac{2r^2 (\rho + \rho_0)g}{9\eta} \quad (29)$$

, kde η je dynamická viskozita prostředí [N.s.m⁻² neboli Pa.s]. Dynamická viskozita udává odpor kapaliny (prostředí) proti v ní se pohybující částici. Má-li kapalina vysokou hodnotu viskozity, bude více brzdit těleso, které se v ní pohybuje. Ze vztahu pro rychlost sedimentace je zřejmé, že rychlost usazování částic roste s velikostí částic a rozdílem hustot [8, 16].

Pro zjištění rychlosti sedimentace částic vlivem odstředivého pole, například v centrifuze, je nezbytné uvažovat další pohyb, ovlivňující veličiny. U odstředivé síly je sedimentace mnohem výraznější. Při zvyšující se rychlosti se částice pohybují ve směru od osy otáčení a místo gravitační síly zde na částice působí síla odstředivá [8, 16].

$$F_g = F_O = m\omega x \quad (30)$$

, kde F_O je odstředivá síla, ω ($2\pi n$) je úhlová rychlost [rad.s⁻¹], x je vzdálenost od osy otáčení a n je počet otáček [8, 16].

Celková rychlost kulové sedimentující částice je ve výsledku vyjádřena vztahem [8,16]:

$$v = \frac{2r^2 (\rho + \rho_0)\omega x}{9\eta} \quad (31)$$

7 REOLOGIE

Reologie je věda zabývající se nejen tokovým chováním, ale i deformací tuhých těles, která za určitých podmínek též tečou. Její zaměření se vztahuje na deformaci a tok. V průmyslu a technologických využitích je reologické chování materiálu kritické [25, 31].

7.1 Viskozita

Nejdůležitější veličinou v reologii je viskozita, která určuje míru vnitřního odporu materiálu vůči působení vnějších sil (zatížení), tzn. odpor proti tečení. Viskozita se dá rozdělit dle druhu zatížení a způsobu měření [25].

Tab. 2.: Rozdělení viskozit

viskozita podle			
druhu zatížení		způsobu měření	
smyková viskozita	značení: η_0	dynamická viskozita	značení: η
	jednotka: N.s.m ⁻²		jednotka: N.s.m ⁻² , Pa.s
elongační viskozita	značení: η_E	kinematická viskozita	značení: ν
	jednotka: N.s.m ⁻²		jednotka: N.s.m ⁻¹

Dynamická a kinematická viskozita popisují kapalinu pohybující se ve smyku mezi dvěma deskami, vůči sobě se pohybujícími rovnoměrně přímočaře. Dynamická viskozita je viskozita kapaliny ve smyku mezi dvěma rovnoběžnými deskami, popisuje vnitřní tření kapaliny, je závislá na teplotě a z části i na tlaku. Při zvýšení teploty kapaliny klesá, naopak je tomu u plynů, kdy při zvýšení teploty roste [31]. Kinematická viskozita vyjadřuje podíl dynamické viskozity a hustoty měřené kapaliny. U smykové viskozity je tekutina namáhána smykem, kdežto u elongační viskozity se tekutiny namáhají tahem [25].

7.2 Ustálený smykový tok

Viskózní kapaliny lze popsat pomocí Newtonova zákona pro smykové napětí τ [Pa].

$$\tau = \eta \cdot \frac{du}{dx} = \eta \cdot D = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (32)$$

, kde η je dynamická viskozita, $\dot{\gamma}$ je rychlost smykové deformace, du je vzájemná rychlost pohybu smykových rovin, dx je vzdálenost mezi pohybujícími se rovinami a D je tzv. gradient rychlosti (rychlost deformace), který udává tvarové změny v proudící tekutině [31].

Pro kapaliny, které se nechovají podle Newtonova zákona, platí tento typ rovnice:

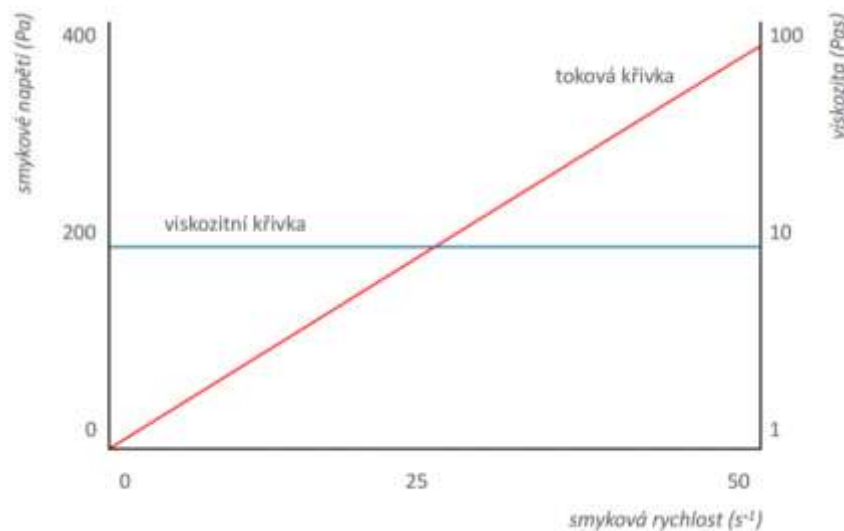
$$\tau = \eta_A \cdot \dot{\gamma} \quad (33)$$

, kde η_A je zdánlivá viskozita přímo úměrná zdánlivé rychlosti smykové deformace. Při měření je důležité hlídat a upravovat tyto veličiny, jelikož chování dané tekutiny se může prudce změnit [31].

7.3 Tekutiny dle reologického chování

Z obecného hlediska se dají tekutiny rozdělit na dva typy, jimiž jsou Newtonovské tekutiny a ne – Newtonovské tekutiny. Newtonovské tekutiny se chovají podle Newtonova zákona, naopak je tomu u ne – Newtonovských tekutin, které rázově mění své vlastnosti podle zatížení.

Newtonovská tekutina se při laminárním toku chová tak, že mezi napětím a rychlostním gradientem je lineární závislost [26, 27]. Je to nejjednodušší model, používaný k popisu reologického chování, při smykovém namáhání.



Obr. 13. Toková a viskozitní křivka Newtonské kapaliny [32]

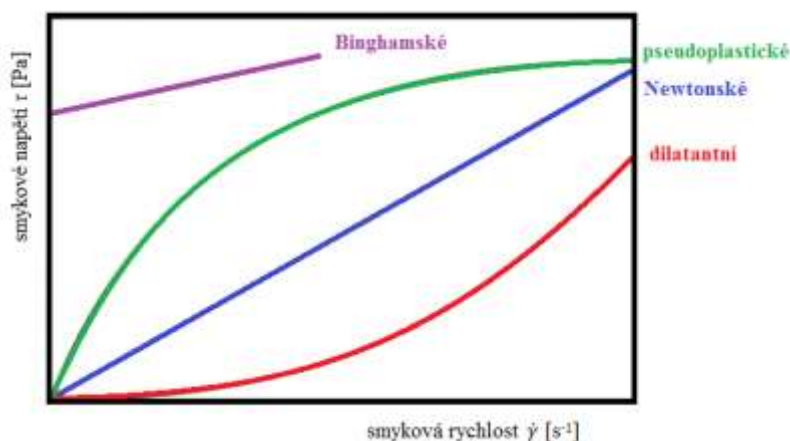
Dilatantní tekutina se chová jako ideální kapalina (nestlačitelná, bez vnitřního tření) jen při nízkém smykovém napětí. Jakmile se začne smykové napětí zvyšovat (zvyšuje se rychlost smykové deformace), viskozita úměrně tomuto vzrůstá. Dilatantní látky jsou například disperze škrobu ve vodě a toto chování je obecně ve zpracovatelských podmínkách nežádoucí, jelikož se zvyšující se rychlostí smykové deformace se začnou částice uspořádávat a zaujmou charakteristickou rovnovážnou polohu a strukturu [27, 31].

Pseudoplastické tekutiny svoji viskozitu se zvyšujícím se napětím snižují. Po dosažení specifického napětí se tekutina chová dále ideálně. Toto chování je typické pro většinu tavenin polymerů [27]. Díky tomuto chování snižuje energetickou náročnost zpracování těchto materiálů (snáze míchatelné díky své tekutosti). Podrobněji je lze rozdělit na další dvě skupiny, lišící se hodnotou zdánlivé smykové viskozity, a to pseudoplastické kapaliny a strukturně viskózní kapaliny [31].

Binghamské tekutiny se chovají jako tuhé těleso, když nejsou namáhány, tzn. nevykazují žádné tokové vlastnosti. Jámile se zatíží až na prahové smykové napětí (tzv. mez kluzu – látka se v tomto bodě začíná prodlužovat, bez zvýšení zatížení) dochází k jejich toku. Jsou to například olejové barvy, zubní pasty, bláto atd. [31].

Dalším základním typem reologického členění tekutin jsou tixotropní látky, které při konstantním zatížení v čase snižují svoji viskozitu. Po ukončení zatížení, tj. v klidovém stavu, tyto látky svoji viskozitu opět zvýší na původní hodnotu. Tixotropní látky jsou například nátěrové hmoty [27].

Opakem látek tixotropních jsou reopexní látky, které při působení smykového napětí po delší časový interval zvyšují svoji viskozitu, avšak po odejmutí daného napětí v čase opět snižují viskozitu na její původní hodnotu. Typickým příkladem látek reopexních mohou být latexové disperze či vaječný bílek vyšlehaním tvořící pěnu [27].



Obr. 14. Tokové křivky tekutin

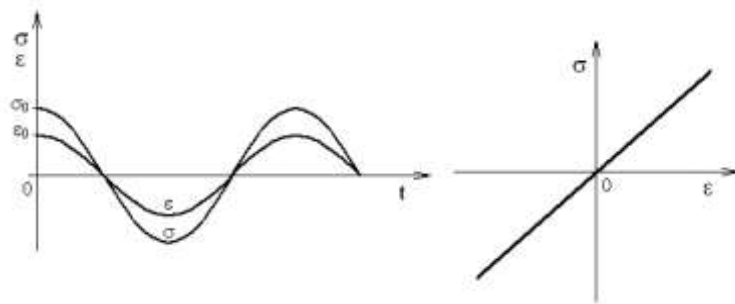
7.4 Viskoelastická

Při reologických měřeních se pro určení vnitřní struktury látek s výhodou používají viskoelastická měření v oscilačním smykovém poli. Viskoelastická zahrnuje jak elastické, tak viskózní interakce uvnitř látky [29].

Ideální elastické látky jsou schopny vratné deformace, což znamená, že všechnu energii, kterou materiál přijme při mechanickém harmonickém namáhání, je schopen vrátit (zpětné využití přijaté energie). Hookeův zákon u ideálních elastických látek je vztah mezi napětím a deformací [33]:

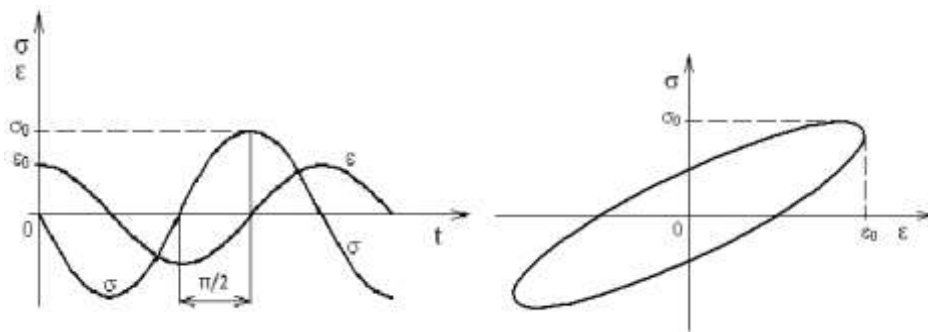
$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (34)$$

, kde E je konstanta úměrnosti neboli Youngův modul pružnosti v tahu materiálu, který je pro každý materiál charakteristický (materiálová konstanta), ε je poměrné délkové prodloužení [30].



Obr. 15. Závislosti deformace a napětí na čase při harmonickém namáhání ideálních elastických látek [33]

Ideální viskózní materiály naopak při souladném mechanickém namáhání vloženou energii přemění v teplo. Napětí zde předbíhá deformaci o $\pi/2$.



Obr. 16. Závislosti deformace a napětí na čase při harmonickém namáhání ideálních viskózních látek [33]

Komplexní smykový modul G^* slouží k popisu látek, které se v rozsahu malých deformací v oscilačním režimu chovají jako plastické Binghamské tekutiny. Dynamický soufázový modul G' , kterému se také říká elastický modul, udává elastické chování látky (reálná složka).

Další komponentou tvořící komplexní smykový modul je viskózní modul G'' , který charakterizuje viskózní chování látky (imaginární složka) [28, 31]. Viskoelastické materiály jsou charakterizovány právě těmito dvěma moduly.

$$G^* = G' + iG'' \quad (35)$$

Při měření jedna část geometrie osciluje. Oscilace je volena tak, aby byl vztah mezi napětím a rychlostí lineární. Pro takovou oscilaci se zvolí hodnota deformace. Tato oblast se nazývá oblast lineární viskoelastivity. V této oblasti jsou obě složky systému, tj. elastická a viskózní část, nezávislé na úhlové frekvenci, ω [rad.s⁻¹]. Při takovém měření nedochází k zničení systému (překročení meze kluzu), dochází zde jen k deformacím vnitřních struktur [31].

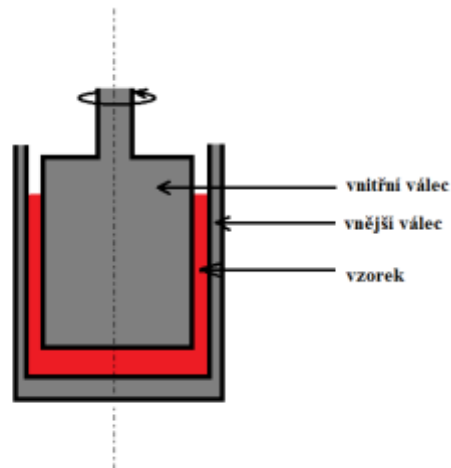
7.5 Typy viskozimetrů

V základním členění existují dva druhy viskozimetrů neboli reometrů, a to rotační a kapilární. Při nízkých rychlostech smykových deformací ($10^{-2} - 10^2$ s⁻¹) se používá rotační reometr. Kapilární reometr se používá v rozsahu středních a vysokých rychlostí smykové deformace ($10 - 10^3$ s⁻¹) [30].

Nečastějším typem z kapilárních reometrů je zařízení k měření indexu toku taveniny (ITT). ITT udává množství taveniny v gramech, které proteče kapilárou o definovaném průřezu a délce za 10 minut při definované teplotě a zatížení [30].

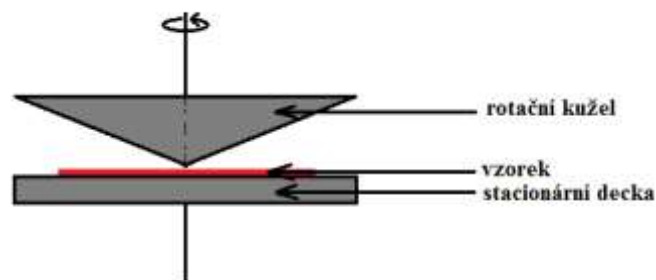
U rotačních reometrů (typ použitý v této práci) se nejběžněji používají tři druhy geometrie:

- Válec – válec: tato geometrie se používá pro nízkoviskózní materiály. Měřený materiál je umístěn mezi dvěma soustřednými válci, z nichž vnitřní se otáčí konstantní úhlovou rychlostí a druhý je nehybný.



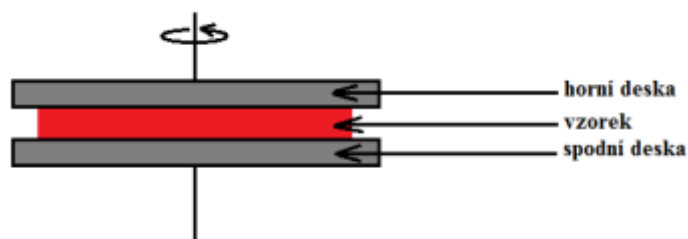
Obr. 17. Typ reometru válec – válec [30]

- Kužel – deska: u tohoto typu geometrie se otáčí kužel. Výhodou zde je, že rychlost smykové deformace je stejná v celém prostoru.



Obr. 18. Typ reometru kužel – deska [30]

- Deska – deska: nevýhodou je, že smyková deformace není ve všech místech stejná, jelikož závisí na vzdálenosti mezi deskami. Na druhou stranu lze využít homogenního magnetického pole a měření v různých vzdálenostech.

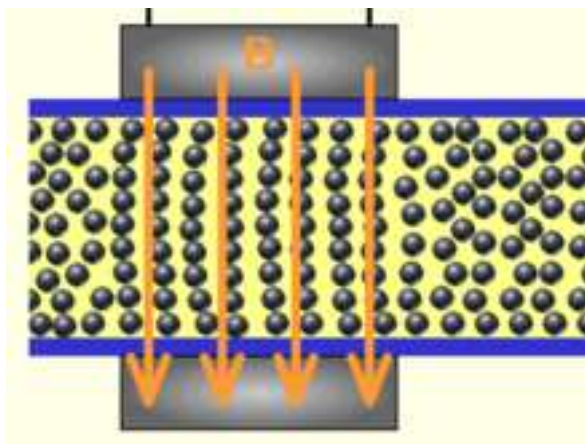


Obr. 19. Typ reometru deska – deska [30]

8 MAGNETOREOLOGICKÉ SUSPENZE

Magnetoreologické suspenze (MR suspenze) jsou speciálním, skoro až inteligentním, druhem suspenzí. Jejich výjimečnost se projevuje tím, že jejich mechanické vlastnosti mohou být kontrolovány a měněny vnějším magnetickým polem. Magnetoreologické suspenze zahrnují kapaliny, elastomery a pěny [17].

Magnetoreologické suspenze patří mezi dvoufázové systémy. Vznikly rozptylem (disperzí) velkého množství malých (rozměry mikrometrů) magnetických částic v nemagnetickém disperzním prostředí. Díky velké magnetizaci se používají železné částice. Jako disperzní prostředí se obvykle volí minerální a silikonové oleje, polyestery, polyethery, syntetické uhlovodíky nebo voda. Magnetické pole ovlivňuje MR suspenze tak, že MR suspenze rychle přechází z kapalného do pevného stavu, a to vratným způsobem, který probíhá v řádu milisekund. Při působení magnetického pole na MR suspenze se částice v systému magnetizují a orientují se ve směru siločar působícího vnějšího magnetického pole, kde vytvoří anizometrické uspořádání (pravidelné uspořádání díky působení magnetického pole – podél siločar) [17].



Obr. 20. MR suspenze v magnetickém poli [18]

Díky této schopnosti mají MR suspenze široké použití například jako spojky, brzdy, seismické tlumiče vibrací, regulační ventily apod. Také se dají využít k přenosu tepelné energie, v biomedicínských aplikacích, přesném leštění, chemických průzkumech, šíření zvuku a mnoha dalších inovativních aplikacích [17].

Bohužel jak je známo, pevné částice se v tekutině usazují (sedimentují). Kvůli zbytkové magnetizaci částic může nastat situace, kdy se od sebe částice špatně separují po vyjmutí MR suspenze z účinků vnějšího magnetického pole. Dalším problémem je nerovnováha mezi hustotou magnetických částic a hustotou disperzního prostředí, v němž mají být rozdispergovány.

V neposlední řadě je současným negativem u MR suspenzí také chemická ztráta kvality magnetických částic v čase a prostředí. Všechny tyto komplikace zasahují do použití MR suspenzí, proto je velmi důležité řešit všechny tyto problémy. Naštěstí se dá těmto negativním záležitostem předejít, a to například potažením povrchu částic, využitím média, které bude zabraňovat sedimentaci částic, přidáním různých aditiv, přidáním částic menších než hlavní složka magnetických částic, které budou rozbíjet agregáty tvořené z větších částic. Obvykle se do MR suspenzí přidávají různé přísady k potlačení usazování (sedimentaci), shlukování (agregaci), a k získání dostatečných mazacích vlastností, jako například zahušťovací činidla, povrchově aktivní látky (snižují povrchovou, nebo mezifázovou energii tím, že se na fázovém rozhraní samovolně hromadí) a polymery. Čím budou mít částice větší kinetickou stabilitu, tím budou hůře sedimentovat a budou lépe odolávat shlukování zbytkovou magnetizací. Tyto záležitosti mohou být ovlivněny i velikostí a tvarem částic. Velikost částic je omezena v řádech nanometrů, z důvodu Brownova pohybu. Brownův pohyb je neuspořádaný tepelný pohyb částic v suspenzi, či plynném prostředí. Je způsoben vysokou kinetickou energií malých částic, které svoji kinetickou energii předávají ostatním (větším částicím, jež nemají tak velkou kinetickou energii) vzájemnými srážkami, s vyšší teplotou srážky rostou. To znamená, že budou méně kineticky stabilní [17,19].

Potažení magnetických částic určitou povrchovou vrstvou se zdá být jednou z nejlepších variant. Tato metoda zaručuje lepší chemickou odolnost částic, vhodně upravuje jejich povrchovou energii, a také snižuje hustotu dispergovaných částic [19].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

9 ÚVOD DO PRAKTICKÉ ČÁSTI

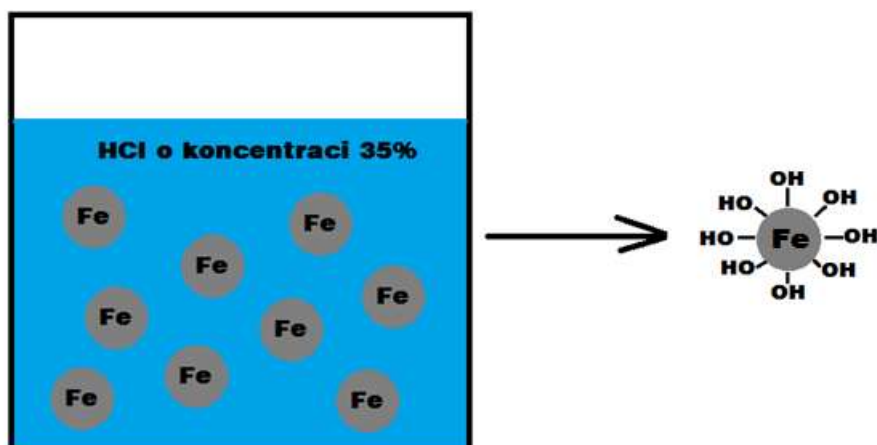
Z důvodů zlepšení vlastností MR suspenzí se praktická část této bakalářské práce bude zabývat potažením železných částic polymerem na bázi silanu. Právě polymerní potažení částic na bázi silanu má za výsledek nejen snížení sedimentace částic v suspenzi, ale také i zlepšenou magnetickou stabilitu a lepší chemickou a tepelnou odolnost. Jako magnetické částice budou využity částice karbonylového železa CI_ES. Nakonec budou provedena různá měření, a to za účelem, aby se zjistilo, zda modifikace částic proběhla úspěšně a do jaké míry různé typy silanů zlepšují vlastnosti částic, a to včetně jejich vlastností nezbytných pro účinné MR suspenze.

Zlepšení těchto vlastností bude prokázáno měřením úhlu smáčení, které je založeno na Washburnově metodě. Za využití těchto znalostí bude posléze určena povrchová energie, která poukazuje na povrchové napětí, díky čemuž je možné popsat interakce mezi fázemi pevnou a kapalnou. Dále budou provedena měření sedimentační, penetrační, měření magnetizace částic, termooxidační odolnost, chemická stabilita a na závěr samotná MR měření.

10 ÚPRAVA POVRCHU

10.1 Aktivace povrchu

Jako základní magnetická složka budoucích MR suspenzí budou využity komerčně dostupné částice CI – ES (karbonylové železo o velikosti 6 μm od firmy BASF Germany; jinak řečeno CI částice). Tyto částice jsou z více než 99,5 % čisté železo, avšak říká se jim částice karbonylového železa, jelikož byly připraveny tepelným rozkladem pentakarbonylu železa. Než začneme se samotnou modifikací povrchové vrstvy částic, musí se jejich povrch aktivovat. Znamená to, že na povrchu částic musíme vytvořit OH skupiny, na které se dále naváže polymer. Tohoto se docílí reakcí CI částic s kyselinou chlorovodíkovou HCl o koncentraci 35 % (Penta s.r.o, ČR).



Obr. 21. Aktivace částic

Do 500 ml odměrné baňky je třeba naředit kyselinu HCl, tak aby byla v 35 % koncentraci.

$$c = \frac{n}{V} \quad (36)$$

$$n = \frac{m}{M} \quad (37)$$

$$c = \frac{\frac{m}{M}}{V} = \frac{m}{M \cdot V} \quad (38)$$

$$m = c \cdot M \cdot V = 0,5 \cdot 36,46 \cdot 0,5 = 9,1145 \text{ g}$$

$$100\% \dots \dots \dots 9,1145$$

$$\underline{35\% \dots \dots \dots x}$$

$$x = \frac{100}{35} \cdot 9,1145 = 26,0414 \text{ g}$$

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (39)$$

$$V = \frac{26,0414}{1,18} = 22,069 \text{ ml}$$

Do 500 ml kádinky bylo nasypáno 100 g CI částic a pomalu se přidávalo 250 ml 35 % HCl. Tuto směs promíchávám 10 minut míchací aparaturou. Po promíchání se musí směs pročistit promýváním s využitím magnetu pro zachycení magnetických částic, a to následujícím způsobem:

Destilovaná voda 5–10 x po 300 ml

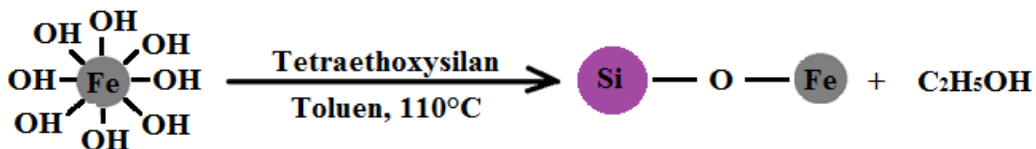
Ethanol 3–5 x po 150 ml

Aceton 3–5 x po 100 ml

Částice nakonec musí být vysušeny v sušárně za teploty 60 °C a tlaku 50 mbar cca 2-3 hodiny.

10.2 Potažení CI částic

Potahování CI částic probíhá v předem připravené aparatuře, která se skládá z hřídelové míchačky s míchadlem zakončeným půlměsíkovou lopatkou, topného hnízda, 500 ml tříhrdlé baňky, chladiče a teploměru. Každý druh polymeru na základě silanu se na aktivované CI částice chemicky váže právě přes křemík, který obsahuje ve své struktuře.



Obr. 22. Schéma potažení částic tetraethoxysilanem



Obr. 23. Aparatura pro potahování částic

Samotný postup modifikace magnetických částic CI lze popsat následovně. Vysušené aktivované částice by měly být rozetřeny v třecí misce s tlučkem, aby byl jejich povrch snadno přístupný pro modifikaci a nevznikaly shluky částic. Navážených 90 g částic se následně vpraví do baňky a přileje se 300 ml toluenu (Penta s.r.o, ČR). Toluén slouží jako reakční médium, hlavně kvůli teplotě, potřebné k hladkému průběhu reakce. Po dokončení přípravy se při zapnutém míchání (250 otáček za minutu) vstříkne přes gumovou zátku do baňky polymer. Množství silanu je použito dle výpočtů viz níže. Po vstříknutí silanu se začne aparatura zahřívát na var toluenu, tedy 110 °C. Po zahřátí na 110 °C se začne měřit čas a samotná silanizace probíhá po dobu 6 hodin. Reakci je nutné neustále kontrolovat a vhodně redukovat teplotu, aby probíhala bezpečně, tj. aby se nepřepřelňoval chladič v důsledku zvýšeného tlaku. Po dokončení reakce se směs zchladí a přelije do kádinky za účelem jejího propláchnutí obdobným způsobem, jako tomu bylo u aktivace magnetických částic, tj.:

Toluen 3–4 x 150 ml,

Etanol 5 x 100 ml,

Aceton 3–4 x 100 ml.

Po propláchnutí byly modifikované CI částice daným typem silanu sušeny při 60 °C a 50mbar po dobu 6 hodin.

10.2.1 Výpočet množství silanu

Pro výpočet množství jednotlivých silanů, vstupujících do reakce, bylo použito následujících výpočtů, kdy pro srovnatelnost následných výsledků bylo nutno použít vždy ekvivalentní

látkové množství silanu, tzn. zbylé silany byly vztaženy na známý objem tetraetoxysilanu, který činil 10 ml pro dané množství CI částic a byl definován vedoucím práce.

10.2.1.1 Tetraethoxysilan

Tetraethoxysilan (TEOS), jehož vzorec je $(C_2H_5O)_4Si$, je bezbarvá, nízce toxická kapalina, která se snadno rozkládá ve vodě. Vzniká reakcí chloridu křemičitého s etanolem. Používá se jako síťovadlo nebo pro vytvoření vrstvy na různých předmětech. V této práci byl použit v čistotě 98 % od firmy Sigma – Aldrich z USA. Jeho hustota je $0,933 \text{ g.mm}^{-3}$ při $20 \text{ }^\circ\text{C}$ a molekulová hmotnost $208,33 \text{ g.mol}^{-1}$.

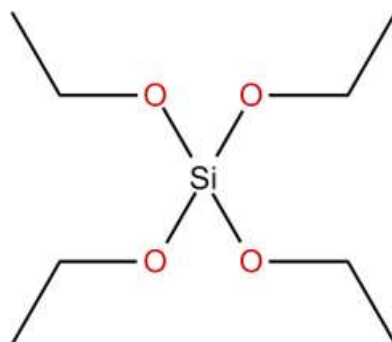
Vypočítané množství:

$$M_1 = 208 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\rho_1 = 0,933 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$V_1 = 10 \text{ ml}$$

Strukturní vzorec:



Obr. 24. Tetraethoxysilan

10.2.1.2 (3-aminopropyl)triethoxysilan

(3-aminopropyl)triethoxysilan (APTES), s funkčním vzorcem $C_9H_{23}NO_3Si$, je silan patřící mezi aminosilany, což znamená, že obsahuje skupinu $-NH_2$. Též se používá k pokrývání různých povrchů. Má mnohem vyšší toxicitu než TEOS, kdy při jeho použití mimo vhodné prostory (např. digestoř) může dojít k poškození sliznice a horních cest dýchacích. V této práci byl použit v čistotě nejméně 99 % od firmy Sigma – Aldrich z USA. Jeho hustota je $0,946 \text{ g.mm}^{-3}$ při $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a molekulová hmotnost $221,37 \text{ g.mol}^{-1}$.

Výpočet množství:

$$M_2 = 221,37 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\rho_2 = 0,946 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$V_2 = ? \text{ ml}$$

$$n_1 = n_2 \quad (40)$$

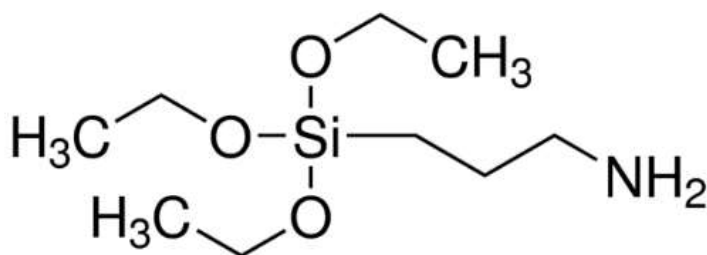
$$\frac{m_1}{M_1} = \frac{m_2}{M_2} \quad (41)$$

$$\frac{\rho_1 \cdot V_1}{M_1} = \frac{\rho_2 \cdot V_2}{M_2} \quad (42)$$

$$V_2 = \frac{\rho_1 \cdot V_1 \cdot M_2}{M_1 \cdot \rho_2} \quad (43)$$

$$V_2 = \frac{0,933 \cdot 10 \cdot 221,37}{208 \cdot 0,949} = 10,463353 \text{ ml}$$

Strukturní vzorec:



Obr. 25. (3-aminopropyl)triethoxysilan

10.2.1.3 Bis[3(trimethoxysilyl)propyl]amin

Jedná se o mírně nažloutlý silan, jehož vzorec je $\text{C}_{12}\text{H}_{31}\text{NO}_6\text{Si}_2$. Je specifický díky tomu, že obsahuje dva atomy křemíku. Má také charakteristický zápach. Je rozpustný v alkoholech, nebo aromatických (mají cyklicky uzavřený hlavní řetězec), či alifatických (hlavní řetězec je neuzavřený) uhlovodících. Používá se jako promotér adheze mezi anorganickými materiály (sklo, kovy apod.) a organickými polymery. Dráždí kůži, nesmí se dostat do očí, u vdechnutí hrozí riziko podráždění dýchacích cest. V této práci byl použit v čistotě nejméně 90 % od firmy Sigma – Aldrich z USA. Jeho hustota je $1,04 \text{ g.mm}^{-3}$ při $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a molekulová hmotnost $341,55 \text{ g.mol}^{-1}$.

Výpočet množství:

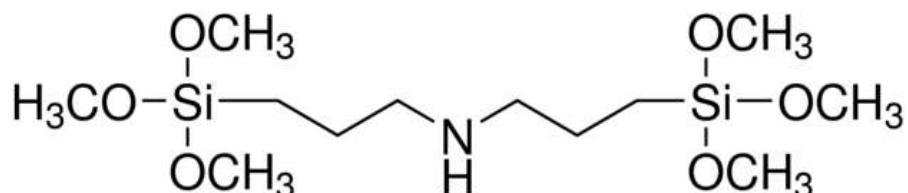
$$M_3 = 341,55 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\rho_3 = 1,04 \text{ g.cm}^{-3}$$

$V_3 = ? \text{ ml}$

$$n_1 = n_3 \quad (44)$$

$$V_3 = \frac{\rho_1 \cdot V_1 \cdot M_3}{M_1 \cdot \rho_3} = \frac{0,933 \cdot 10 \cdot 341,55}{208 \cdot 1,04} = 14,731238 \text{ ml}$$

Strukturní vzorec:

Obr. 26. Bis[3(trimethoxysilyl)propyl]amin

10.2.1.4 Vinyltrimethoxysilan

Tento silan se vzorcem $C_5H_{12}O_3Si$ je hořlavá, toxická kapalina, škodlivá při vdechnutí a nebezpečná pro životní prostředí. Používá se jako promotér adheze v nátěrech. V této práci byl použit v čistotě nejméně 97 % od firmy Sigma – Aldrich z USA. Jeho hustota je $0,968 \text{ g}\cdot\text{mm}^{-3}$ při $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a molekulová hmotnost $148,23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Výpočet množství:

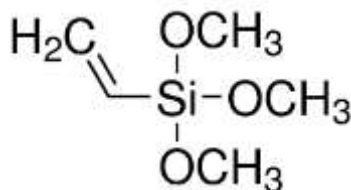
$$M_4 = 148,23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\rho_4 = 0,968 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$$

 $V_4 = ? \text{ ml}$

$$n_1 = n_4 \quad (45)$$

$$V_4 = \frac{\rho_1 \cdot V_1 \cdot M_4}{M_1 \cdot \rho_4} = \frac{0,933 \cdot 10 \cdot 148,23}{208 \cdot 0,968} = 6,868771 \text{ ml}$$

Strukturní vzorec:

Obr. 27. Vinyltrimethoxysilan

Obdobným způsobem tedy byla provedena modifikace povrchu CI částic jednotlivými typy silanů, z čehož plyne skutečnost, že pro následující měření bude k dispozici vždy pět druhů vzorků, tj. čisté CI částice a čtyři druhy CI částic, modifikované vždy jiným silanem. Čisté CI částice budou značeny jako PURE, částice potažené tetraethoxysilanem jako MOD1, částice modifikované (3-aminopropyl)triethoxysilanem jako MOD2, částice které jsou upraveny bis[3(trimethoxysilyl)propyl]aminem jako MOD3 a nakonec částice pokryté vinyltrimethoxysilanem jako MOD4.

Tab. 3.: Značení modifikací

<i>modifikace CI částic pomocí sloučeniny</i>	<i>označení</i>
bez modifikace (čisté CI částice)	PURE
tetraethoxysilan	MOD1
(3-aminopropyl)triethoxysilan	MOD2
bis[3(trimethoxysilyl)propyl]amin	MOD3
vinyltrimethoxysilan	MOD4

11 STANOVENÍ POVRCHOVÉ ENERGIE

11.1 Tenziometrie – metodika

Tenziometrie je experimentální metoda, používaná mimo jiné pro zjištění povrchové energie pevných látek v práškové formě (sorpční měření). Za účelem stanovení povrchové energie zkoumaných CI částic bylo nejdříve nutné změřit kontaktní úhly všech vzorků s testovacími kapalinami, které tvořily voda a diiodomethan. Díky těmto naměřeným kontaktním úhlům bylo následně pomocí programu, operujícím na základě metody OWRK (Owen – Wendt – Rabel – Kaeble teorie), s využitím Washburnovy metody možné vypočítat povrchovou energii zkoumaných CI částic.



Obr. 28. Tenziometr Krüss K100

Pro měření v tenziometru typu Krüss K100 je potřeba speciální skleněná trubička s kovovým prstýnkem, do které je třeba nasypat práškový vzorek (*Obr. 28.*).

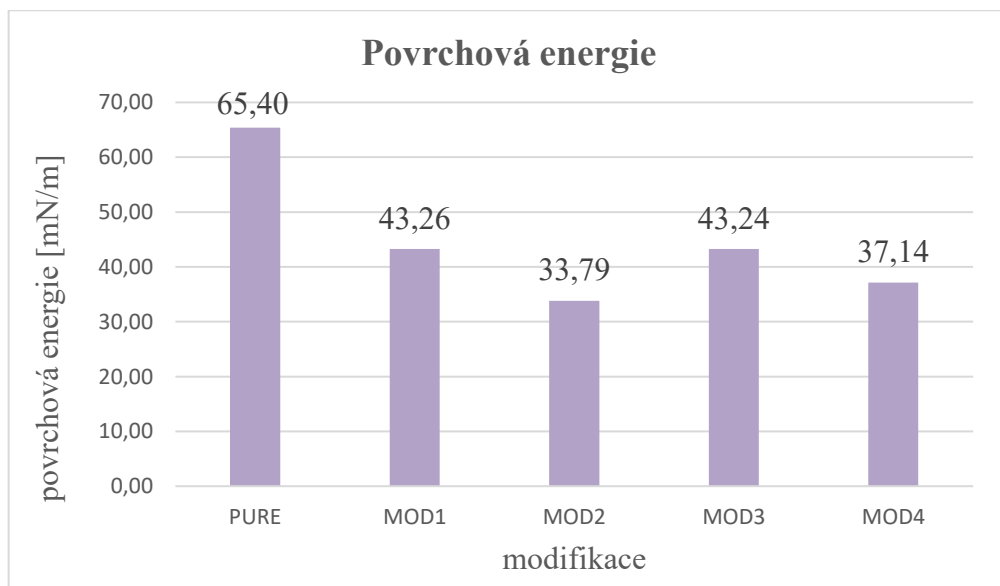


Obr. 29. Skleněná trubička s kovovým prstýnkem a filtrační papírky

Do kovového prstýnku se umístí filtrační papír a zatlačí se skleněnou trubicí. Do takto připravené trubice se násypkou vpraví cca 3 g částic. Aby se mohla umístit připravená skleněná trubička se vzorkem do váhy tenziometru, musí se do ní nejprve zasunout nástavec, který bude připravenou skleněnou trubicí se vzorkem držet. Pod váhy se umístí kádinka s testovací kapalinou o objemu 40 ml. Po zahájení měření se řízeným pohybem postupně přibližuje testovací kapalina k trubicí se zkoumaným materiálem do té doby, než je detekován jejich vzájemný kontakt. Nyní přístroj opět řízeně ponoří kovovou část obsahující filtrační papír do předem definované hloubky a je zaznamenávána rychlost, kterou kapalina stoupá v prášku pomocí změny hmotnosti za jednotku času. Kapalina vzlíná v prášku jen určitými místy, které považujeme za svazek kapilár. To umožňuje přístroji použít Washburnovu rovnici, která se vztahuje na kapiláry, a vypočítat kontaktní úhel mezi vzorkem a používanou kapalinou.



Obr. 30. Umístění pomůcek pro měření v tenziometru



Obr. 31. Výsledky povrchové energie

Na Obr. 31. jsou výsledky povrchové energie všech měřených typů částic. Hned na první pohled je jasné, že nejvyšší povrchovou energii mají čisté částice železa. Znamená to, že čisté železo bude snáze tvořit větší aglomeráty částic a bude docházet k zvýšené sedimentaci. Povrchová energie u ostatních částic, které byly modifikovány, je o poznání menší. Nejmenší povrchová energie je u modifikace č. 2, modifikace pomocí (3-aminopropyl)triethoxysilanu, a modi-

fikace č. 4, modifikace pomocí vinyltrimethoxysilanu. Ostatní modifikace však také snížily povrchovou energii částic, což příležitostně ovlivní chování částic v kapalinách o malém povrchovém napětí. U polymerů je obecně známo, že mají nižší povrchovou energii než kovy, měření tedy dokazuje, že částice jsou úspěšně modifikovány polymerem.

12 PŘÍPRAVA MR SUSPENZÍ

Bylo připraveno celkem pět druhů MR suspenzí, lišících se typem použitých magnetických částic. Pro všechny suspenze bylo totožné disperzní prostředí ve formě silikonového oleje (Lukosiol M200, Lučební závody Kolín) s dynamickou viskozitou $\eta = 194$ mPa.s. Koncentrace MR suspenzí byla nastavena na 60 hm.%. Pro jednotlivá měření byla připravena čerstvá suspenze. Před každou analýzou (sedimentace, MR vlastnosti) byly vždy suspenze dokonale homogenizovány v celém svém objemu pomocí ultrazvukového trnu.

13 MĚŘENÍ SEDIMENTACE

Měření sedimentace bylo měřeno dvěma různými způsoby. Jako první se provedlo vizuální měření rozhraní jednotlivých fází, separujících se v důsledku sedimentace částic pomocí posuvného měřidla. Druhý způsob měření byl proveden na tenziometru.

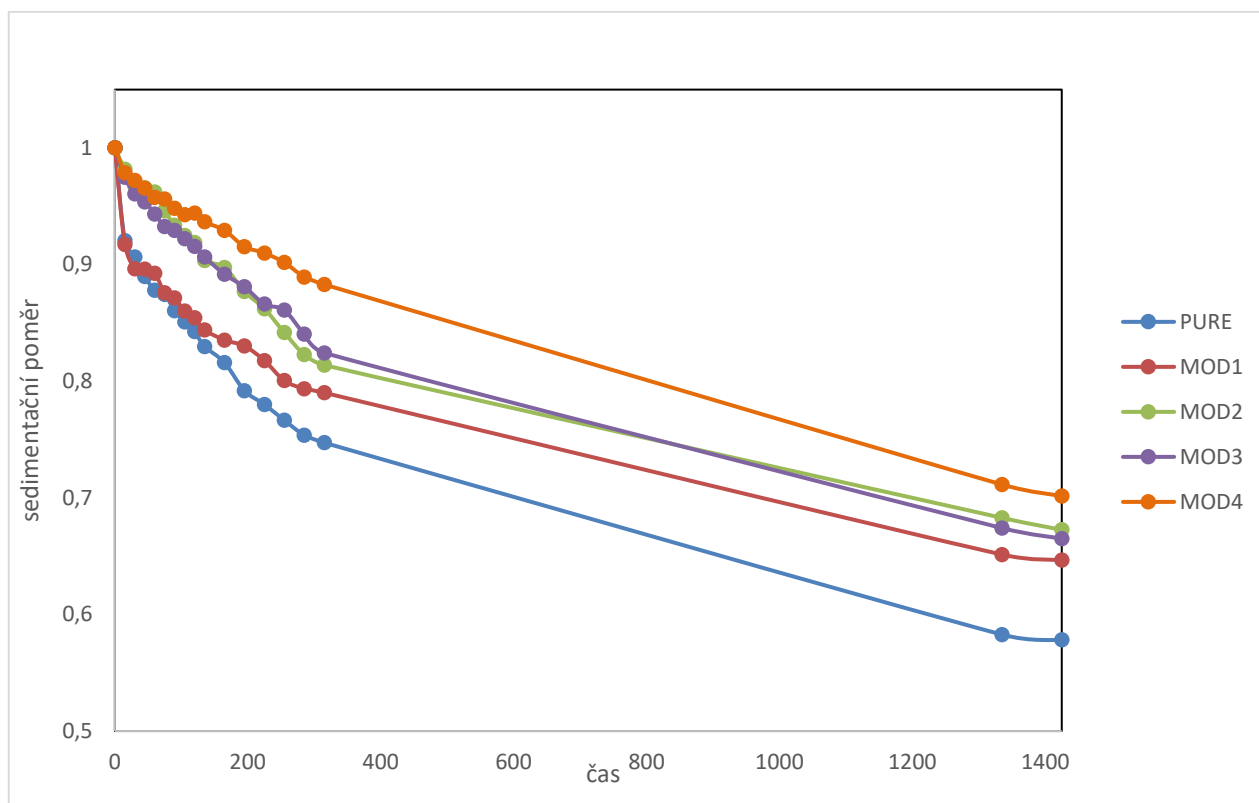
13.1 Sedimentační měření posuvným měřidlem

Pro tento způsob měření bylo nezbytné připravit MR suspenze o 60 hm.%. Jako nosná kapalina pro všechny MR suspenze zkoumané v této práci byl použit silikonový olej s dynamickou viskozitou $\eta = 194 \text{ m.Pa.s}^{-2}$ a hustotou $\rho = 0,850 \text{ g.cm}^{-3}$. K přípravě suspenze bylo potřeba 18 g CI částic a 12 g silikonového oleje. Připravené MR suspenze byly nejprve rozmíchány ručně za pomoci skleněné tyčinky a poté rozdispergovány pomocí ultrazvukového trnu. Za všechny suspenze byl umístěn bílý papír (bílé pozadí), aby se lépe mohla odečítat výška zmíněného rozhraní fází. Výška rozhraní fází byla nejprve měřena posuvným měřidlem v časovém intervalu 15 min po dobu 5,5 hod a poté byl tento interval doplněn o časově vzdálené hodnoty pro postihnutí dlouhodobého charakteru sedimentace CI částic. Pro správné vynesení sedimentace do grafu byly spočítány hodnoty sedimentačního poměru tak, že daná hodnota výšky sloupce CI částic pro určitý čas byla vydělena počáteční hodnotou výšky sloupce pro čas nula.

$$S_{Px} = \frac{h_x}{h_0} \quad (46)$$

, kde S_{Px} je sedimentační poměr v daném čase, h_x je výška sloupce CI částic v daném čase v milimetrech a h_0 je výška sloupce částic v čase nula v milimetrech. Hodnota sedimentačního poměru je tudíž bezrozměrná veličina.

13.1.1 Výsledky sedimentačních měření s využitím posuvného měřidla



Obr. 32. Sedimentace šuplerou

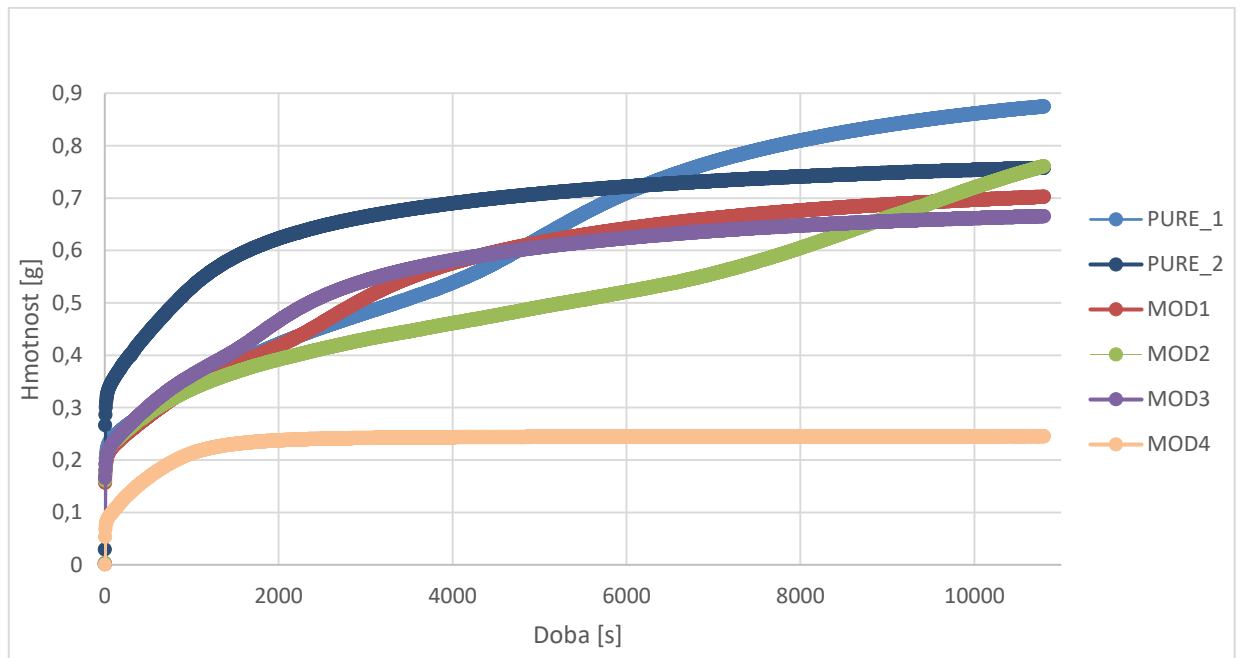
Jak je patrné z grafu, křivka suspenze s čistými částicemi železa je na nejnižší pozici. To znamená, že její sloupec částic měl nejmenší výšku, a částice tak nejrychleji sedimentovaly. Nejlepší potlačení sedimentace prokázala modifikace č. 4, a to modifikace pomocí vinyltrimet-hoxysilanu. Ostatní modifikované CI částice však také prokázaly mnohem lepší odolnost proti sedimentaci, nežli čisté CI částice.

13.2 Sedimentační měření na tenziometru

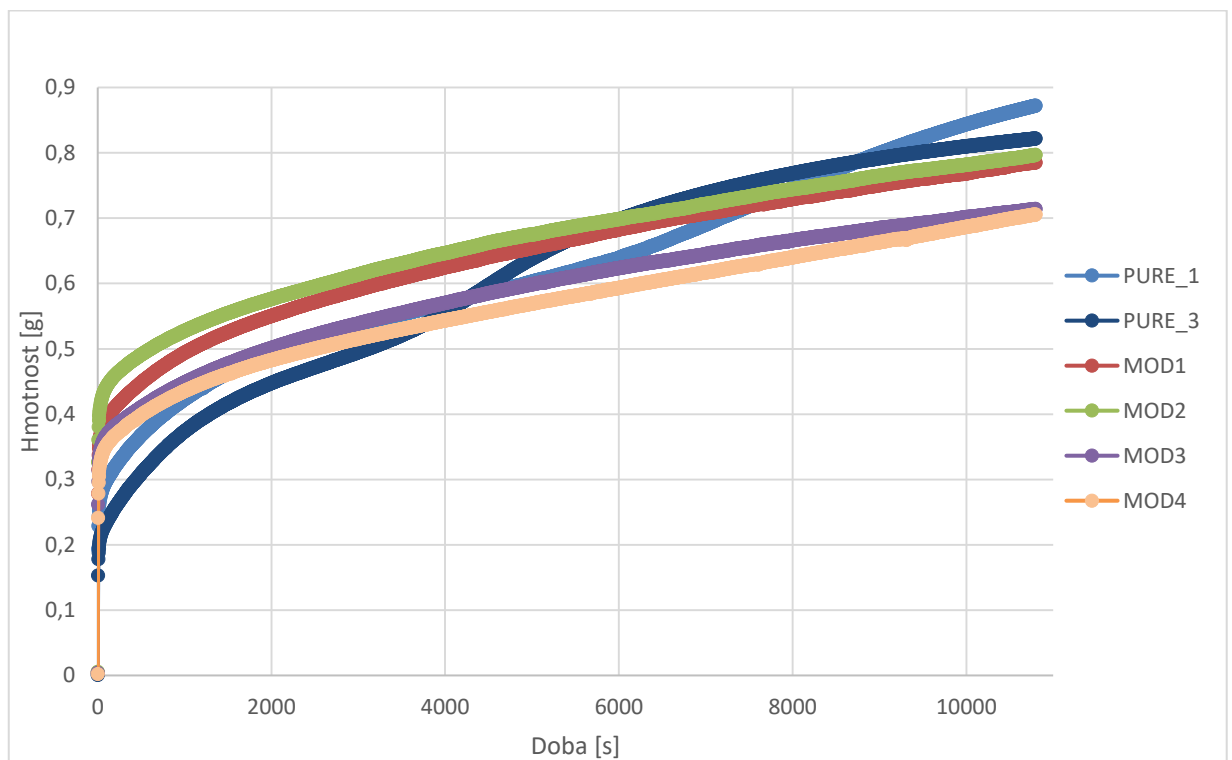
U sedimentačního měření s využitím tenziometru musí být částice v suspenzi co nejlépe rozdispergovány, k čemuž byl využit ultrazvukový trn. K měření slouží speciální sonda, která je upevněna na vahách tenziometru a má specifický kuželovitý tvar pro zachycení sedimentujících částic. Sonda se ponoří do požadované hloubky v suspenzi, kde do ní sedimentují částice. Tenziometr zaznamenává změnu hmotnosti zesedimentovaných částic v sondě po nastavený časový interval.

Sedimentační měření byla prováděna ve dvou hloubkách, a to v deseti a patnácti milimetrech pod hladinou MR suspenze, obojí po dobu 3 hod.

13.2.1 Výsledky sedimentačních měření s využitím tenziometru



Obr. 33. Graf výsledků sedimentačního měření na tenziometru v hloubce 10 mm



Obr. 34. Graf výsledků sedimentačního měření na tenziometru v hloubce 15 mm

Z Obr. 33. je patrné, že změna hmotnosti za čas byla největší u suspenze s čistými CI částicemi. Tato MR suspenze byla měřena opakovaně, aby bylo zřejmé, že čisté CI částice nej-

snáze sedimentují v dlouhodobějším časovém horizontu. Čisté CI částice buď sedimentují okamžitě, nebo nejprve tvoří větší agregáty, které poté značně zesedimentují v určitém čase, potřebném pro jejich vytvoření, jak je možné vidět na *Obr. 34*. Modifikace CI částic tedy také zabránila tvorbě agregátů magnetických částic v MR suspenzích v čase. Ve všech měřeních se ukázala jako nejlepší opět modifikace číslo č. 4, tj. modifikace pomocí vinyltrimethoxysilanu. Ovšem i ostatní modifikace značně pozitivně potlačují sedimentaci částic.

14 CHEMICKÁ STABILITA

Chemická stabilita byla měřena pomocí pH metru Senso direct 150, Lovibond (Německo) s vhodnou pH sondou. Před každým měřením byla sonda pH metru očištěna destilovanou vodou a nakalibrována dvěma základními pufrů. Všechna měření probíhala za standardní pokojové teploty. Díky tomuto měření lze určit, jak jsou čisté a modifikované CI částice odolné vůči účinkům HCl o koncentraci 0,05 mol, pomocí které se zrychleným stárnutím simulují reálné podmínky, kterým budou dané částice vystaveny v reálných MR aplikacích. Ze všech předpokladů plyne, že pokryté částice budou odolnější než čisté částice. V *Obr. 35* je vykresleno, jak se mění pH vzorků v čase. Čím je pH systému nižší, tím lépe vzorky odolávají kyselině chlorovodíkové, jelikož narůstající pH indikuje redukcí kyseliny probíhající oxidací povrchu magnetických částic.

Výpočet množství HCl:

$$c = \frac{n}{V} \quad (47)$$

$$n = \frac{m}{M} \quad (48)$$

$$c = \frac{\frac{m}{M}}{V} = \frac{m}{M \cdot V} \quad (49)$$

$$m = c \cdot M \cdot V \quad (50)$$

$$m = 0,05 \cdot 36,46 \cdot 0,5 = 0,9115 \text{ g}$$

$$100\% \dots \dots \dots 1,823$$

$$\underline{35\% \dots \dots \dots x}$$

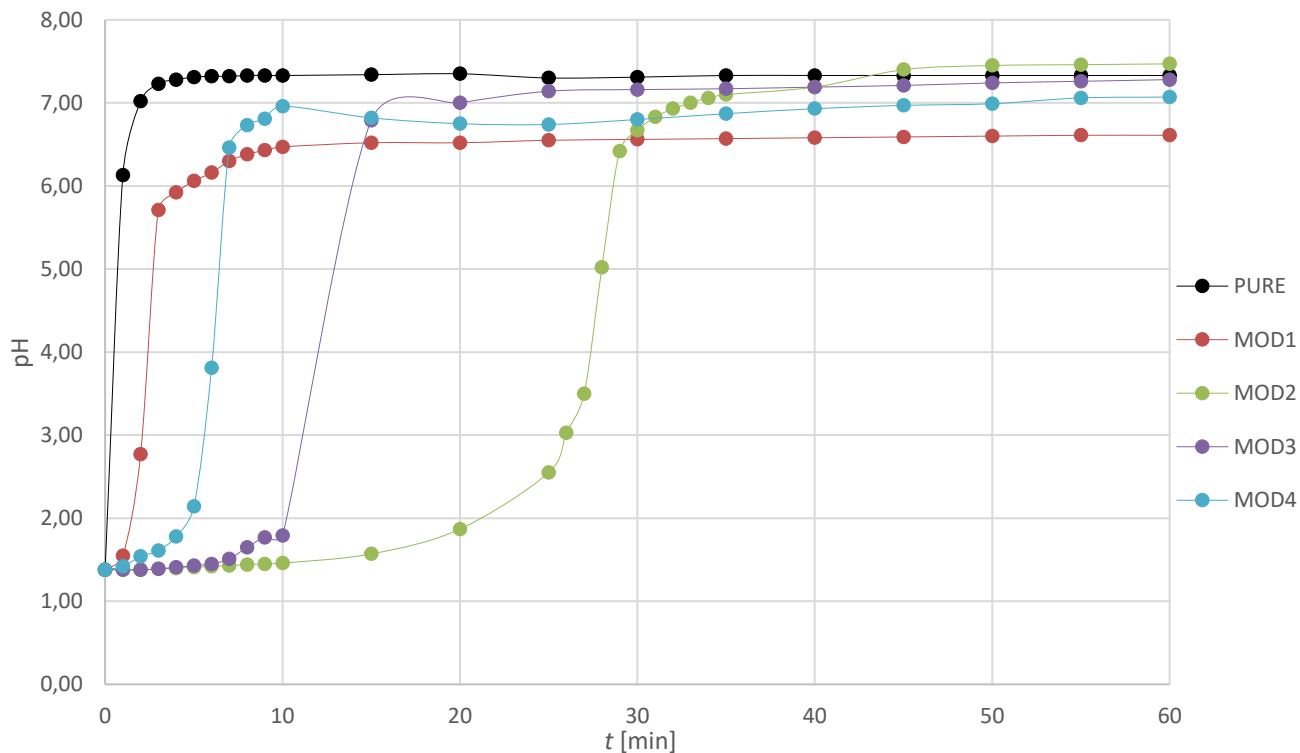
$$x = \frac{100}{35} \cdot 0,9115 = 2,604286 \text{ g}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{2,604286}{1,18} = 2,207022 \text{ ml}$$

Samotná měření probíhala v digestoři, v níž byla umístěna aparatura, která se skládala z hřidelové míchačky s míchadlem zakončeným půlměsíkovou lopatkou, 500 ml kádinkou a výše uvedeným pH metrem. Nejdříve bylo vždy změřeno pH původní HCl o koncentraci 0,05 mol, a to z důvodu ověření správného naředění kyseliny a určení počátečního bodu v grafu. Poté

bylo do kádinky vpraveno 10 g částic, které bylo zalito 100 ml připravené HCl, do tohoto systému byla vložena pH sonda a spuštěno jeho míchání (100 ot. /min) a bylo započato měření doby působení kyseliny na částice.

14.1 Výsledky měření chemické stability



Obr. 35. Graf výsledků chemické stability

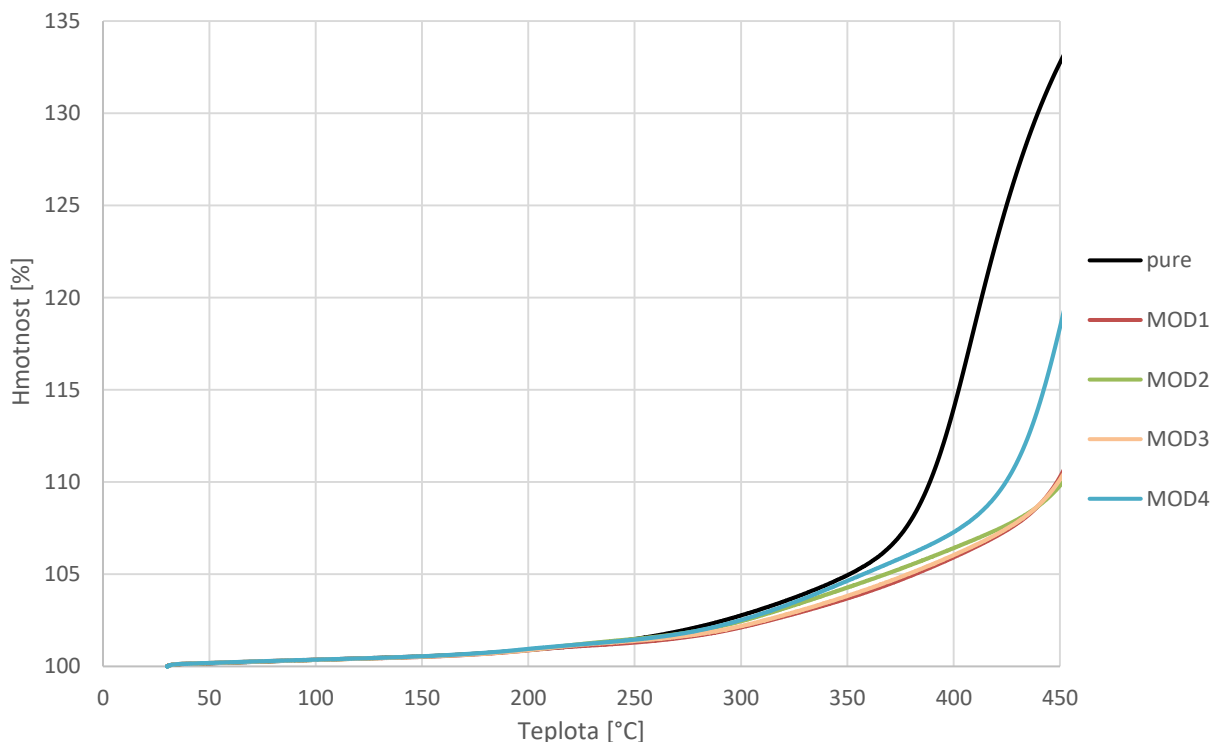
Z měření vyplývá, že chemická stabilita je nejnižší u čistých CI částic. Po přidání kyseliny do kádinky s čistými částicemi železa CI – ES začalo pH okamžitě stoupat, jelikož vzorek začal s kyselinou ihned reagovat a z kyselého prostředí (pH o nízkých hodnotách <7) vzniklo prostředí zásaditější (pH > 7). Všechny sledované typy modifikace částic zajistily jejich ochranu před účinky HCl a pH se začalo měnit až po rozrušení modifikované vrstvy na zkoumaných částicích.

15 TERMOOXIDAČNÍ ODOLNOST

K určení termooxidační odolnosti bylo využito metody termogravimetrické analýzy (TGA), která využívá zaznamenávání nepatrné změny hmotnosti vzorku s řízenou změnou teploty v definované atmosféře. U takto zatěžovaného vzorku se zaznamenávají fyzikální a chemické vlastnosti. Měřený vzorek umístěný na mikrováhách s velmi vysokou přesností je zatížen tepelným namáháním. Mikrováhy zaznamenávají změnu hmotnosti vzorku. Při měření je uvnitř přístroje volitelné prostředí, buďto inertní (dusík, argon), či oxidační (vzduch) [22, 23].

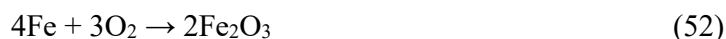
Měření probíhalo na přístroji TGA, TA Instruments Q500, USA se zvolenou oxidační atmosférou – vzduch. Řízený ohřev vzorku byl 10 °C/min.

15.1 Výsledky termooxidační odolnosti



Obr. 36. Graf výsledků termooxidační odolnosti

Výsledky TGA taktěž potvrdily vyšší odolnost modifikovaných CI – ES částic v porovnání s částicemi původními. Čisté částice CI – ES začaly rapidně zvyšovat svoji hmotnost již při teplotě 350 °C, a to v důsledku tvorby oxidů železa na povrchu částic dle následující rovnice:



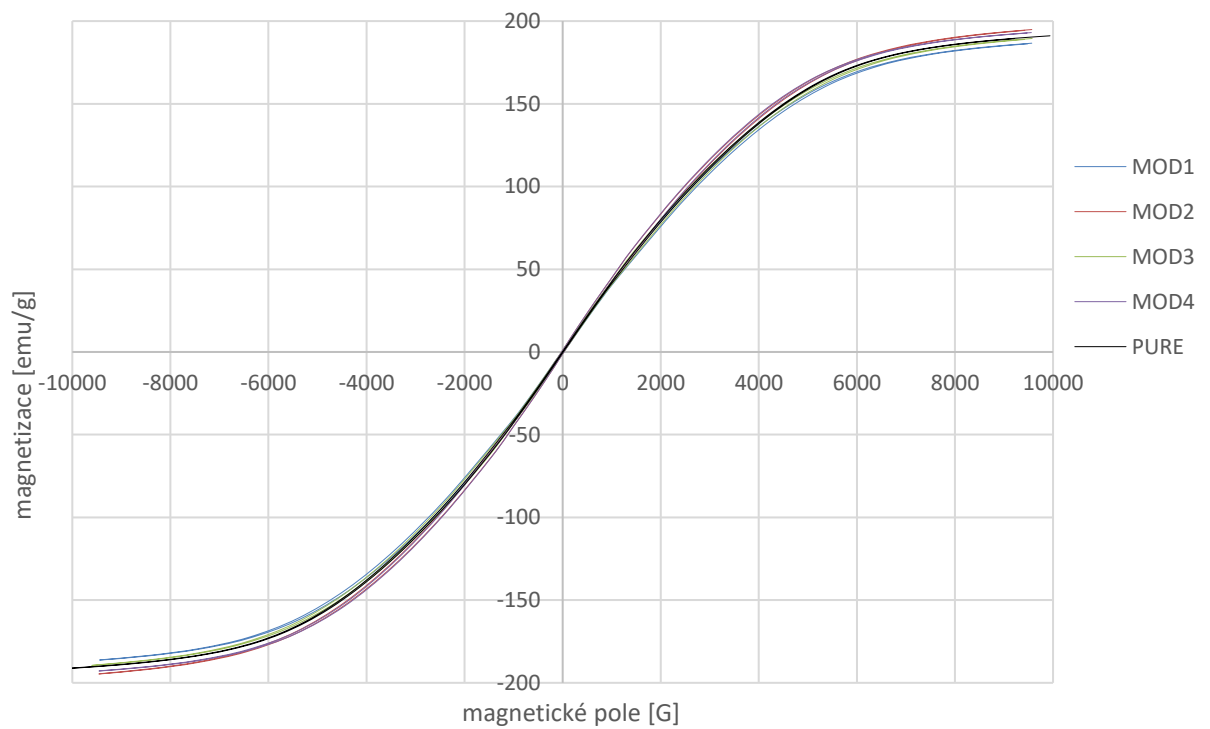
Modifikované vzorky chránila vrstva polymeru, zvyšování hmotnosti nastupuje až při rozkladu právě této ochranné vrstvy. Účinnou ochranu proti tepelné oxidaci prokázaly částice, modifikované polysiloxany MOD1, MOD2 a MOD3. Nicméně i částice modifikované polysiloxanem MOD4 prokázaly zvýšenou termooxidační odolnost v porovnání s původními CI částicemi.

16 MAGNETICKÉ VLASTNOSTI

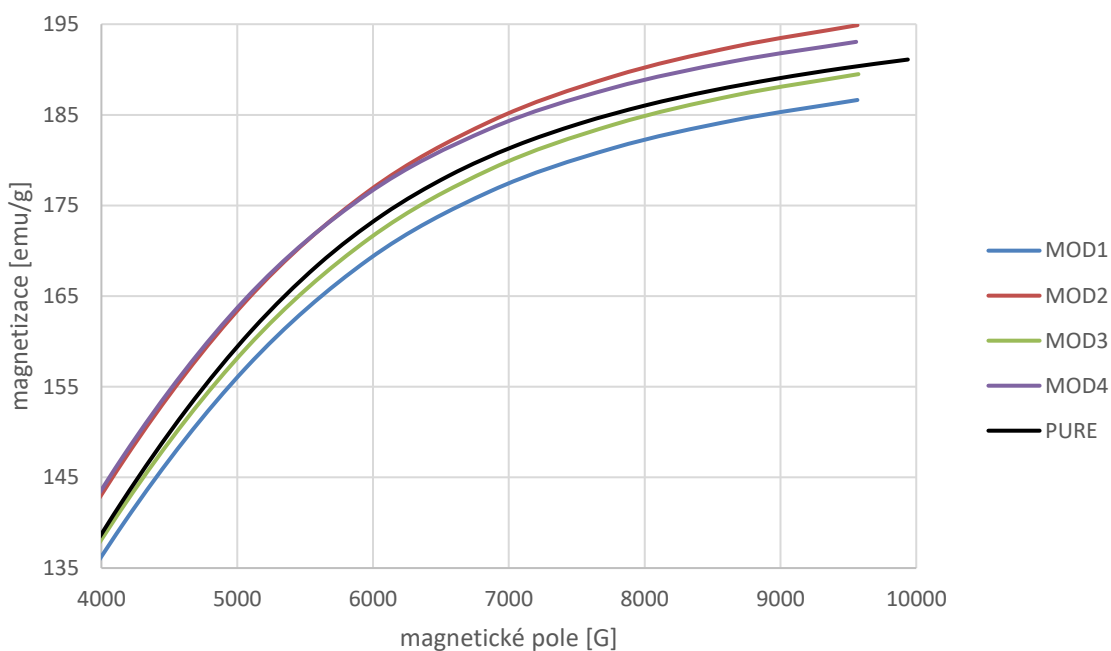
Vibrační magnetometr (VSM) je zařízení, používané k určení magnetických vlastností širokého spektra materiálů. Vzorek je umístěn do externího magnetického pole na tyč, která se vzorkem vibruje. Externí magnetické pole je vytvářeno elektromagnetem. Vzorkem indukované napětí se snímá pomocí cívek a toto napětí je přímo úměrné magnetickému momentu, neboli magnetizaci měřeného vzorku [24].

Dané měření probíhalo na magnetometru VSM, EG&G PARC 704, Lake Shore, USA za pokojové teploty.

16.1 Výsledky měření



Obr. 37. Magnetická hysterezní smyčka zkoumaných částic



Obr. 38. Detail hysterezní smyčky zkoumaných částic v okolí magnetické saturace vzorků

Obecně by měla polymerní krycí vrstva na částicích CI – ES ovlivnit i jejich chování v magnetickém poli. Při pohledu na magnetické vlastnosti zkoumaných vzorků (Obr. 37, Obr. 38.) je patrné, že všechny částice se chovají velmi podobně. Čisté CI – ES částice znázorňuje právě prostřední křivka. Pod čistým vzorkem leží MOD3 a MOD4, u kterých vnější povrchová nemagnetická vrstva polysiloxanu lehce zeslabila magnetické chování částic. Naopak u CI částic modifikovaných polysiloxanem MOD1 a MOD4 nedochází k výraznému snížení hodnoty magnetizace. Z tohoto měření lze usoudit, že pokrytí částic CI – ES polymerní vrstvou nemělo výrazný vliv na jejich magnetické vlastnosti, kdy odchylky u jednotlivých vzorků jsou spíše způsobeny odchylkou měření nežli utlumením magnetické odezvy magnetických částic, což nasvědčuje faktu, že modifikace CI částic byla optimálně provedena pro všechny druhy použitých polysiloxanů.

17 REOLOGIE

Díky reologickým měřením se dá popsat chování a charakter MR suspenzí při různých podmínkách (v magnetickém poli, bez magnetického pole) a smykových zatíženích.

17.1 Ustálený smykový tok

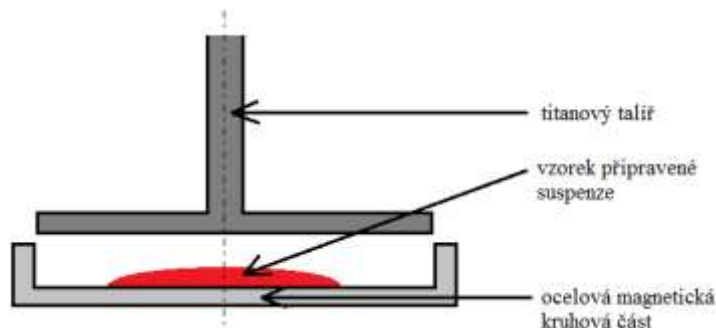
V tomto měření je zjišťováno chování suspenze při ustáleném smykovém toku, v rozsahu malých rychlostí smykových deformací. Magnetoreologické suspenze lze měřit jak v aktivovaném, tak neaktivovaném stavu, tzn. jak s magnetickým polem, tak bez něj. Výsledkem měření bude závislost smykového napětí τ [Pa] na smykové rychlosti (rychlost smykové deformace) $\dot{\gamma}$ [$1/s$, s^{-1}].

Měření bylo prováděno na rotačním reometru Physica MCR 502 (Anton Paar GmbH, Rakousko). K měření byla využita geometrie deska – deska, konkrétně PP20/MRD/TI (magnetoreological device, titan) určená pro MR celu. Tato cela dokáže vyvinout proud až 1,5 A, čímž zajišťuje dostatečně stálý stav magnetického pole při měření. Pro každé měření na reometru bylo připraveno 5 g suspenze o koncentraci 60 hm.%, tj. 3 g částic a 2 g silikonového oleje. Suspenze byly měřeny jak v neaktivovaném, tak v aktivovaném stavu.



Obr. 39. Reometr Anton Paar MCR 502

Množství 0,25 ml připravené rozdispergované suspenze bylo vstříknuto na střed ocelové magnetické kruhové části (ocelový talíř), která byla zafixována nemagnetickým titanovým talířem. Před každým měřením byly povrchy talířů dostatečně vyčištěny ethanolem.



Obr. 40. Schéma umístění vzorku připravené suspenze

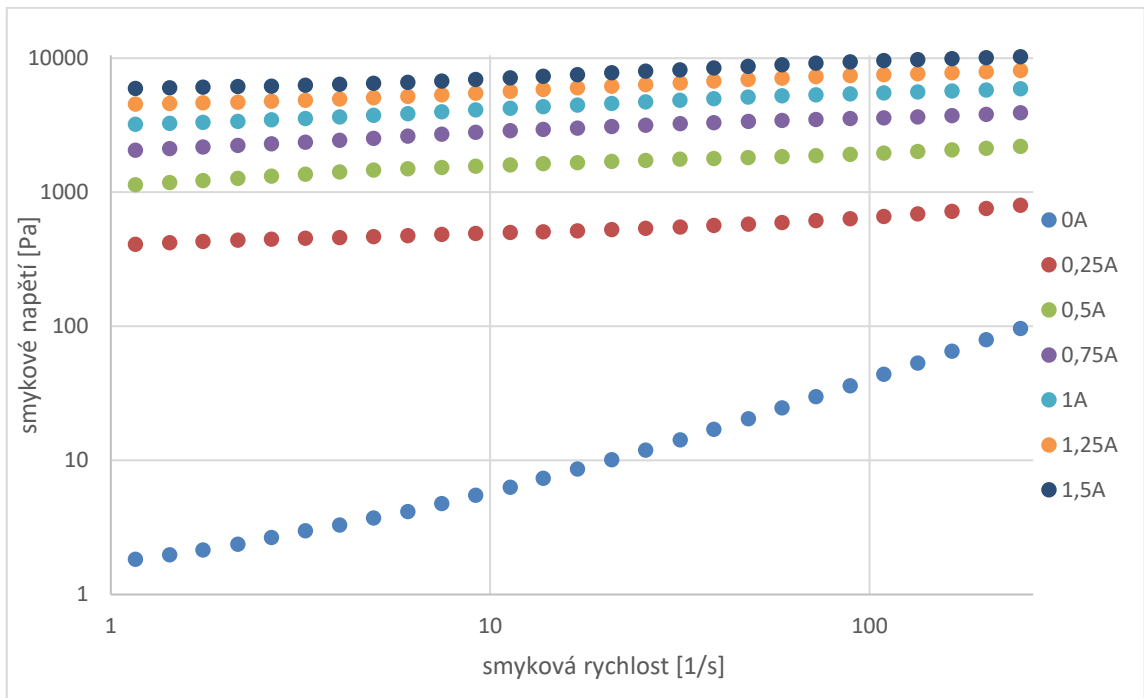
Mezera mezi měřícími deskami (talíři) byla nastavena na 0,5 mm. Vzorek MR suspenze byl zatěžován ustáleným smykovým tokem v rozsahu rychlostí smykových deformací $10^{-2} - 2,5 \cdot 10^2$ 1/s. Hodnoty proudu v cívice byly korelovány s hodnotami intenzity vnějšího magnetického pole pomocí teslametru (Magnet Physic, FH 51, Dr. Steingroever GmbH, Německo), přičemž bylo zjištěno, že $0,25 \text{ A} = 0,75 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$. Proud se zvyšoval po krocích 0,25 A v intervalu 0 - 1,5 A, tím se zvyšovalo i vnější magnetické pole, jehož síla dosahovala od 0 - 432 $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$. Teplota 25 °C byla udržována pomocí termostatického přístroje (Julabo FS18, Německo) po celou dobu reologických měření.

Tato geometrie není zdrsněná, což může způsobit skluz částic po její stěně. Pro maximální eliminaci stěnového skluzu se vždy před započítáním smykového toku u každého měření aplikovalo po dobu 1 min magnetické pole. Částice v suspenzi utvoří sloupcovou strukturu, která zvýší kontakt mezi stěnami geometrie a suspenzí. Tento fakt také zabrání sedimentaci částic a vylepší rozmístění částic v měřící geometrii, avšak k úplné eliminaci stěnového skluzu nedojde. Měření probíhalo ve čtyřech fázích:

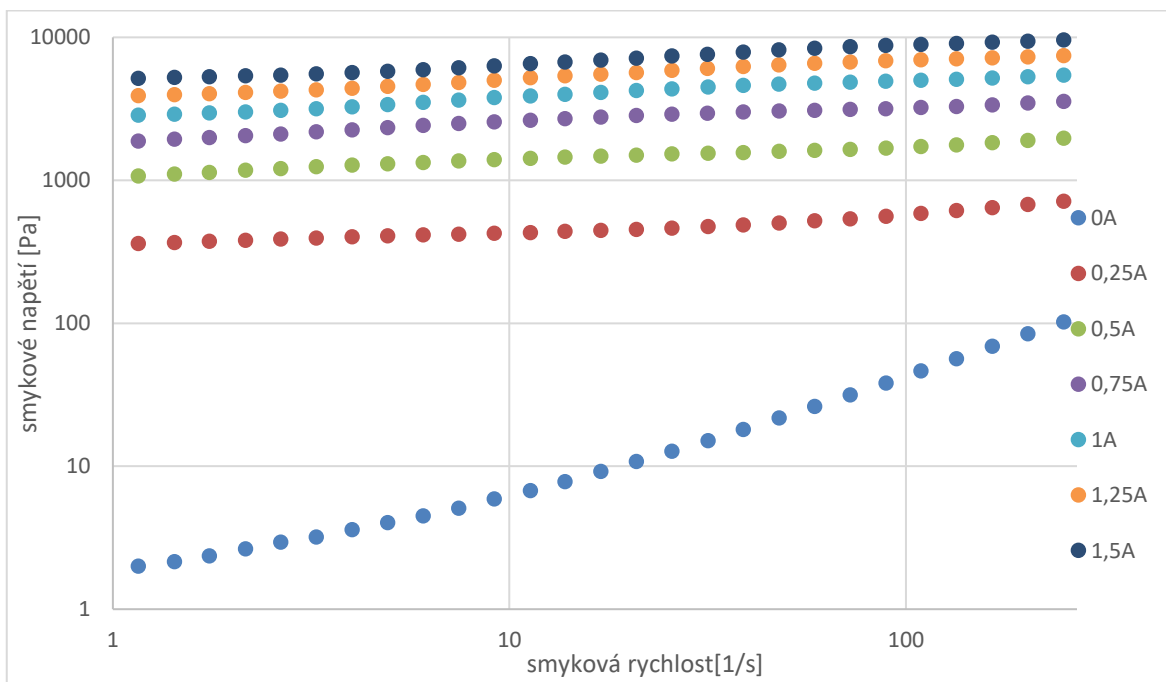
1. Promíchání suspenze po dobu 1 min o smykové rychlosti 50 1/s,
2. Změření reologického chování suspenze v neaktivovaném stavu,
3. Aplikace odpovídajícího magnetického pole pro každé měření po dobu 1 min, samotné reologické měření a následná sumarizace dat,
4. Promíchání zindukované suspenze po dobu 1 min smykovou rychlosti 50 1/s.

Reologická data každé suspenze byla přeměřena třikrát, ke každému měření byla čerstvě připravená suspenze. Výsledné závislosti byly vytvořeny z průměrných hodnot.

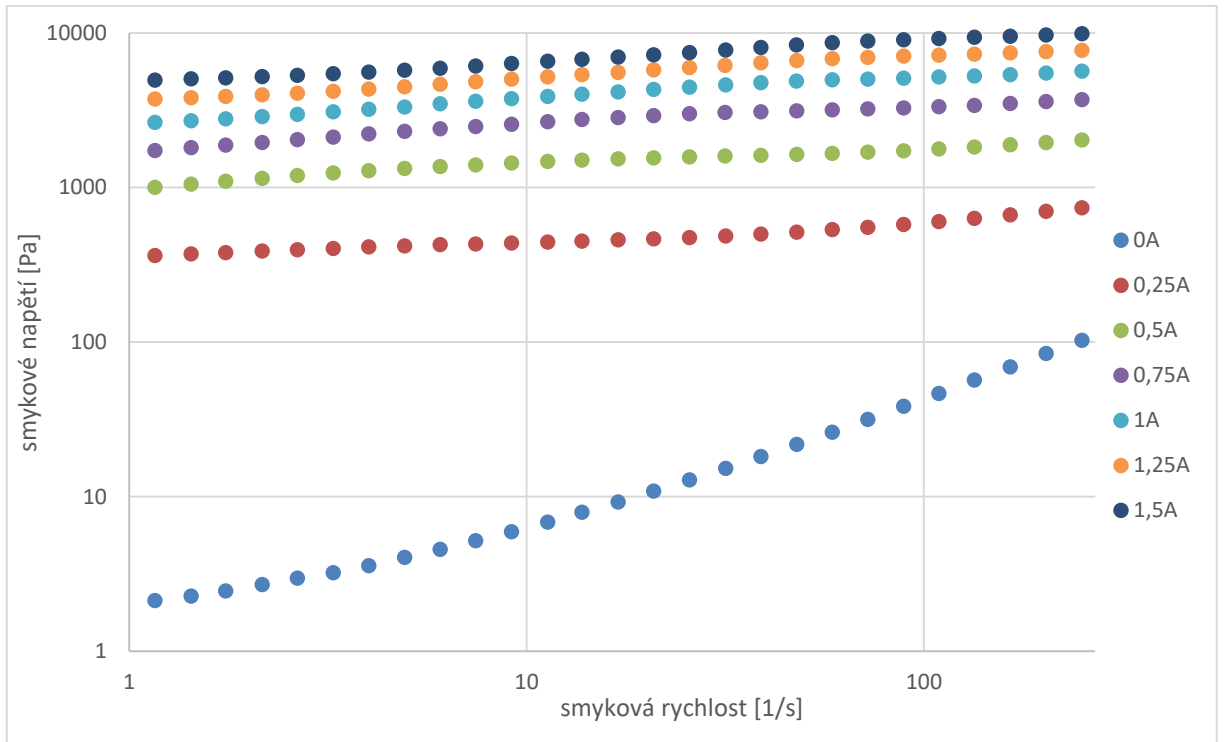
17.1.1 Výsledky



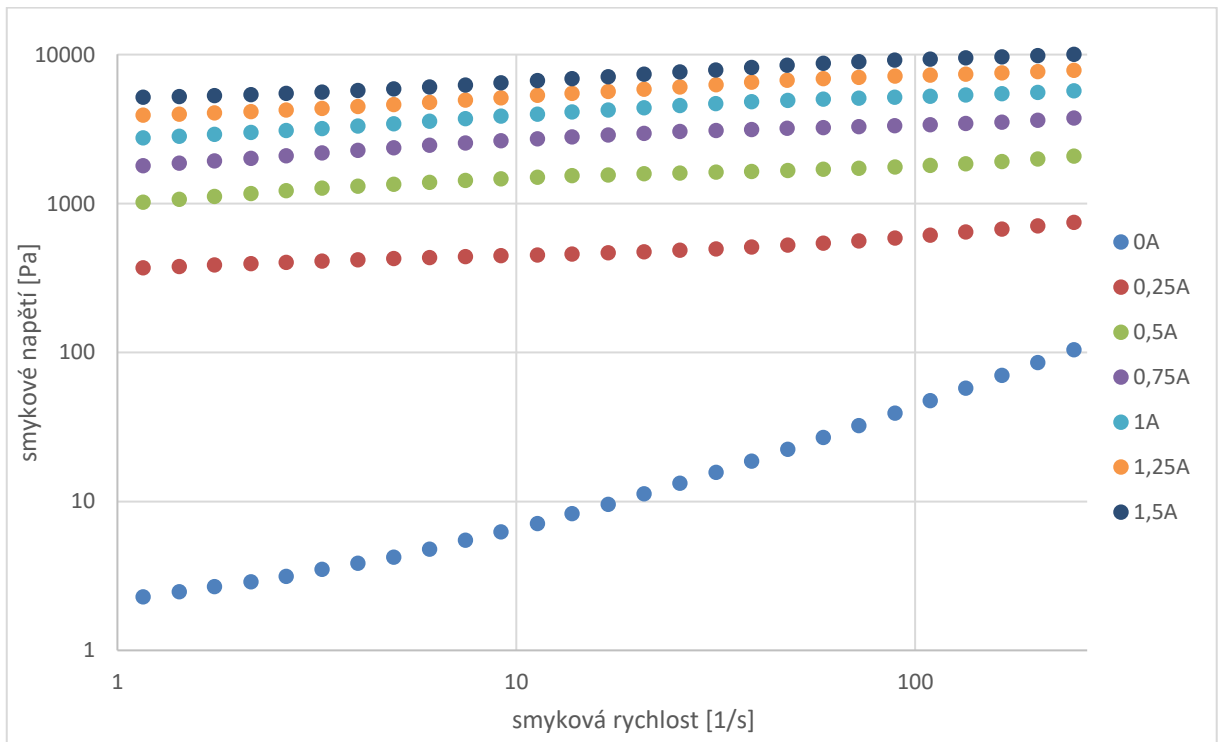
Obr. 41. Závislost smykového napětí na smykové rychlosti pro systém PURE



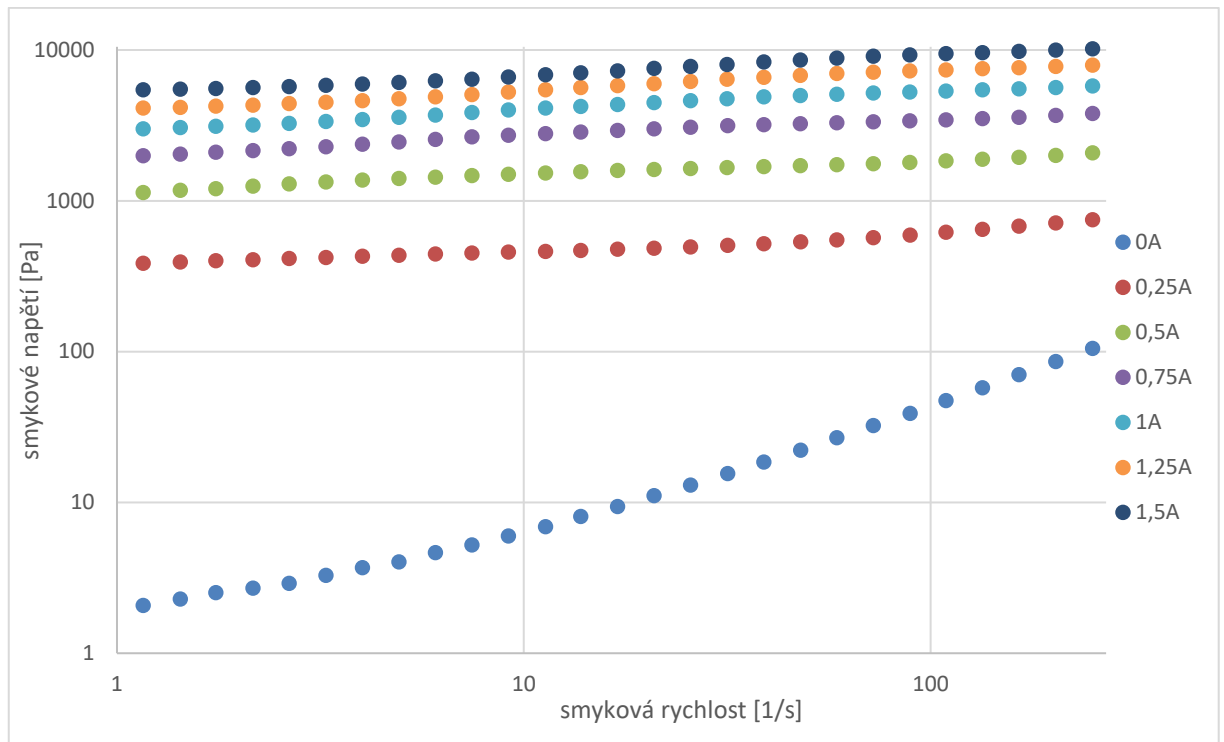
Obr. 42. Závislost smykového napětí na smykové rychlosti pro systém MOD1



Obr. 43. Závislost smykového napětí na smykové rychlosti pro systém MOD2



Obr. 44. Závislost smykového napětí na smykové rychlosti pro systém MOD3



Obr. 45. Závislost smykového napětí na smykové rychlosti pro systém MOD4

Již při měření magnetických vlastností částic (kapitola 16.1) bylo zjištěno, že částice CI – ES modifikované polymerní vrstvou mají téměř totožnou magnetizaci, jako částice CI – ES čisté. Z grafů závislosti smykového napětí na smykové rychlosti lze vyčíst, zdali polymerní vrstva ovlivnila slučitelnost částic se silikonovým olejem. Všechny suspenze vykazují malé pseudoplastické chování bez přítomnosti magnetického pole s malou smykovou rychlostí. Avšak po aplikaci magnetického pole se všechny suspenze chovají při nízkém namáhání jako tuhé těleso a při vysokém namáhání proudí jako viskózní kapalina, takto chovajícímu systému se říká Binghamický materiál. Znamená to, že v suspenzích v magnetickém poli se vytvoří řetězcové struktury, které jsou schopny odolávat určitému deformačnímu napětí, aniž by vykazovaly točkové chování. Čím se zvyšuje síla magnetického pole, tím suspenze vykazují vyšší tuhost. Všechny měřené suspenze mají velmi podobné výsledky, což znamená, že polymerní pokrytí CI – ES částic nijak negativně neovlivnilo jejich vlastnosti, využívané v MR suspenzích.

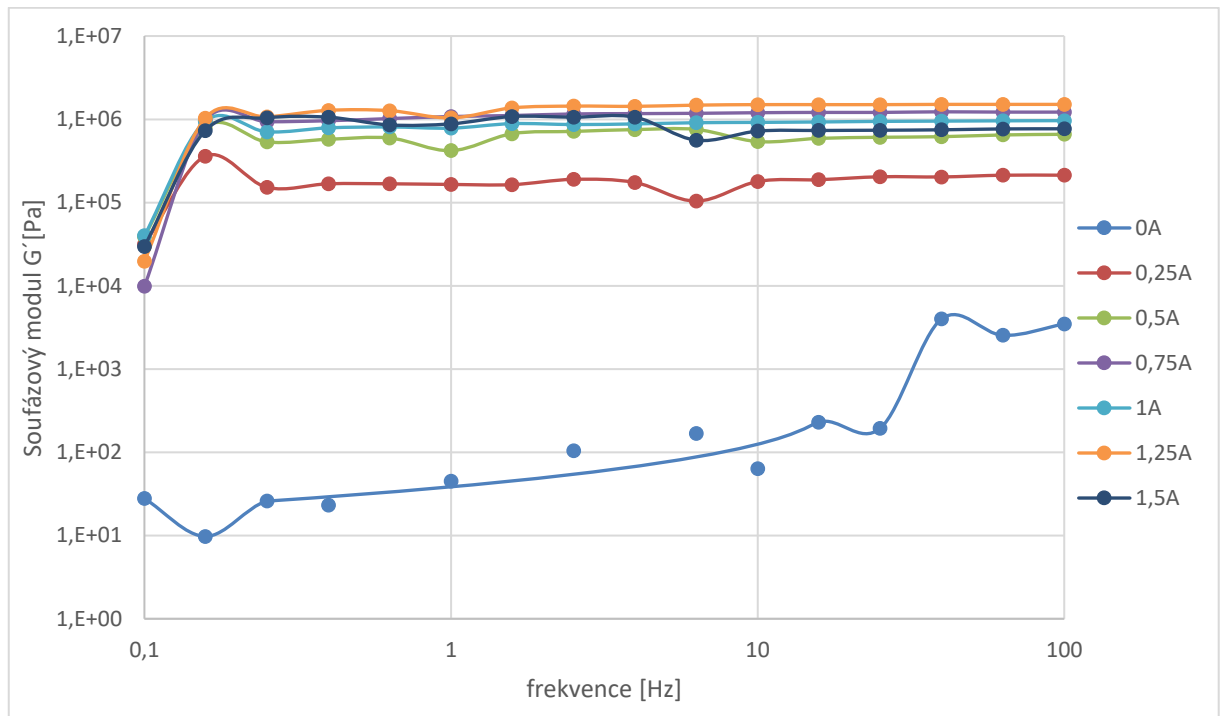
17.2 Měření frekvenčního sweepu

V tomto měření je zjišťováno, jak se suspenze chová, když se zatěžuje různými frekvencemi při určitých proudcích, díky kterým je vytvořeno v cívce vnější magnetické pole. Díky oscilačním testům na reometru je možné studovat mikrostruktury a jejich dynamické chování v MR suspenzích. Napěťový modul G' charakterizuje elastické chování systému, kdežto ztrátový modul G'' udává viskózní chování systému, v závislosti na frekvenci.

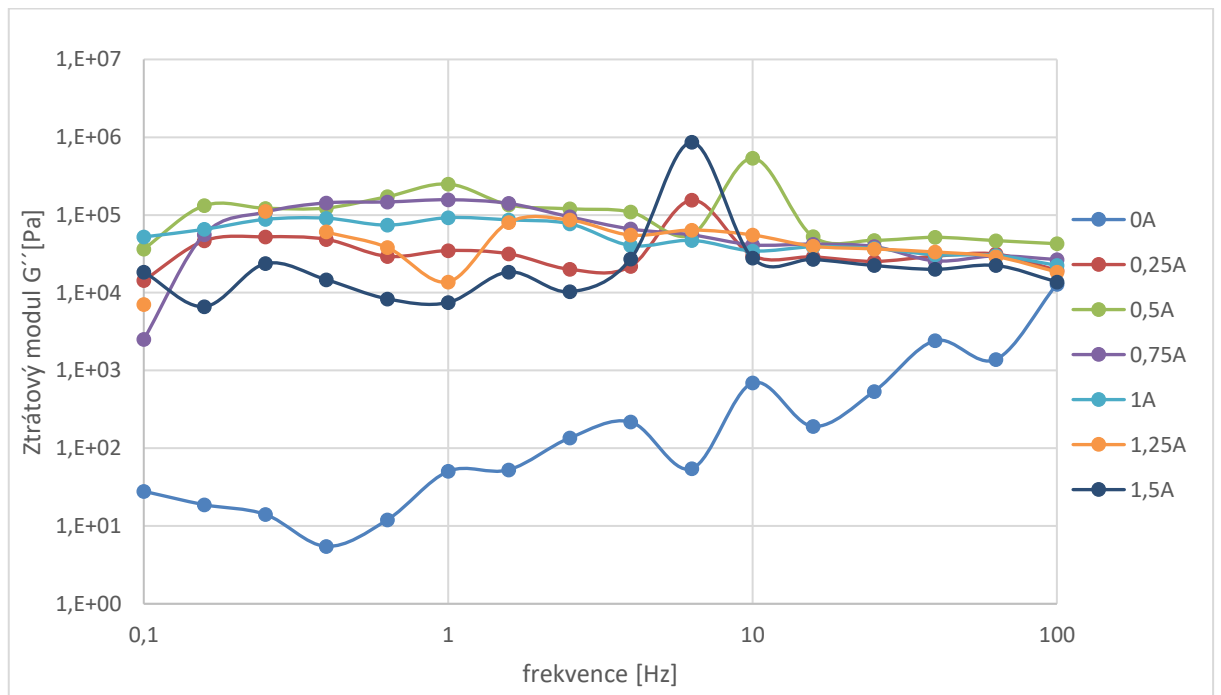
Při měření je nutné nejdříve najít oblast lineární viskoelasticity (LVE). Na suspenzi čistých částic CI – ES, se měří závislost G' na amplitudě deformace γ . Z této závislosti se vyčte hodnota γ , při které dochází k poklesu G' a jako oblast lineární viskoelasticity se bere právě hodnota počátku závislosti původně nezávislého G' na deformaci γ . Určená hodnota γ při začínajícím poklesu G' by měla být co možná v nejvyšších hodnotách ještě nezávislého G' kvůli citlivosti přístroje. Nyní je možné pokračovat v dalších frekvenčních měřeních. Zjištěná hodnota γ se vkládá konstantně do měření frekvenčního sweepu. Pod touto hodnotou je totiž vnitřní struktura systému namáhána v nedestruktivním stavu při různých frekvencích. Frekvence, při kterých se suspenze měří, jsou obecně voleny dle reálného využití studovaného systému.

Rozsah γ při deformačního sweepu je $10^{-3} - 10^1$ % při frekvenci 1 Hz a různých intenzitách vnějšího magnetického pole. Oblast LVE použitá pro veškerá zbývající měření je 0,02 % a tato hodnota se použila při měření frekvenčního sweepu, které probíhalo v rozsahu frekvencí $10^{-1} - 10^2$ Hz.

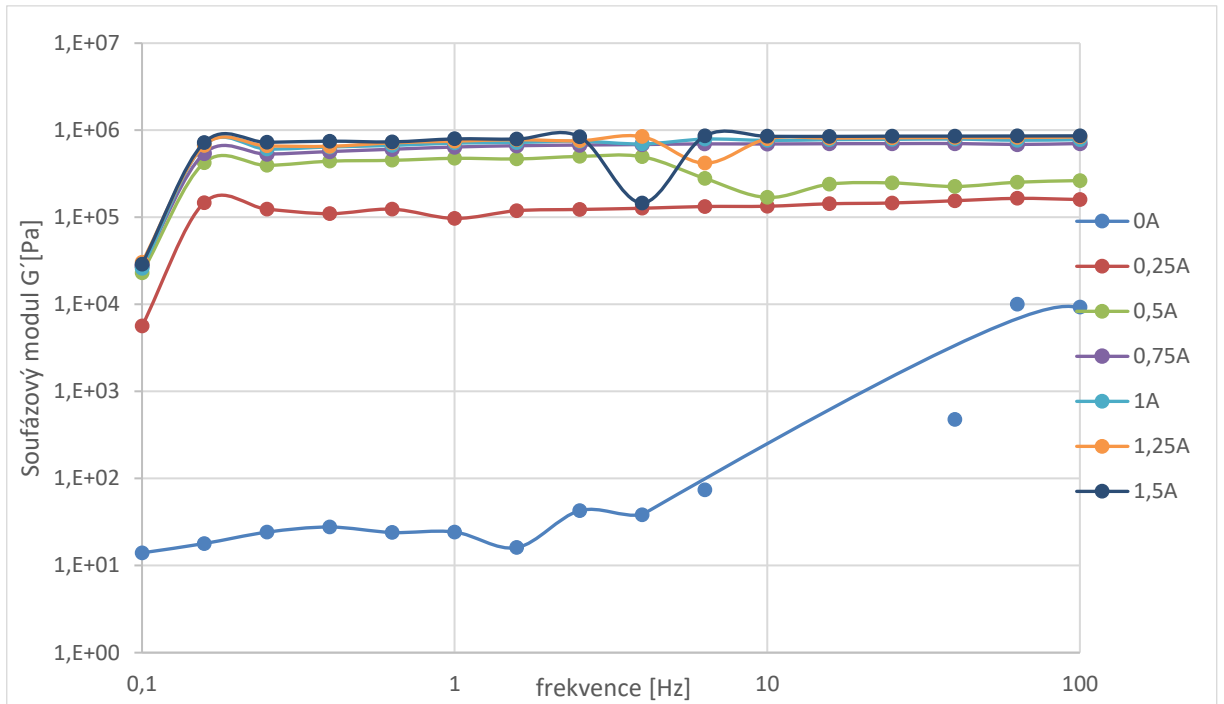
17.2.1 Výsledky



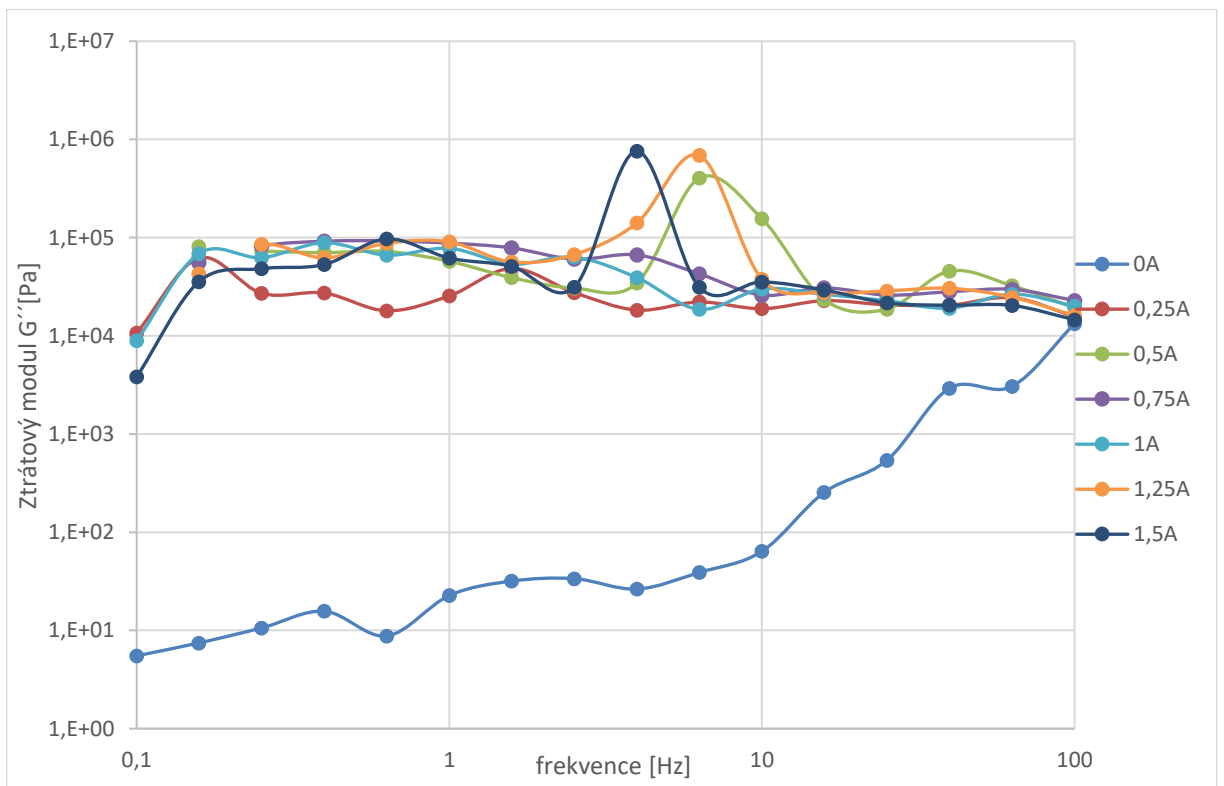
Obr. 46. Závislost souřazového modulu G' na frekvenci pro systém PURE



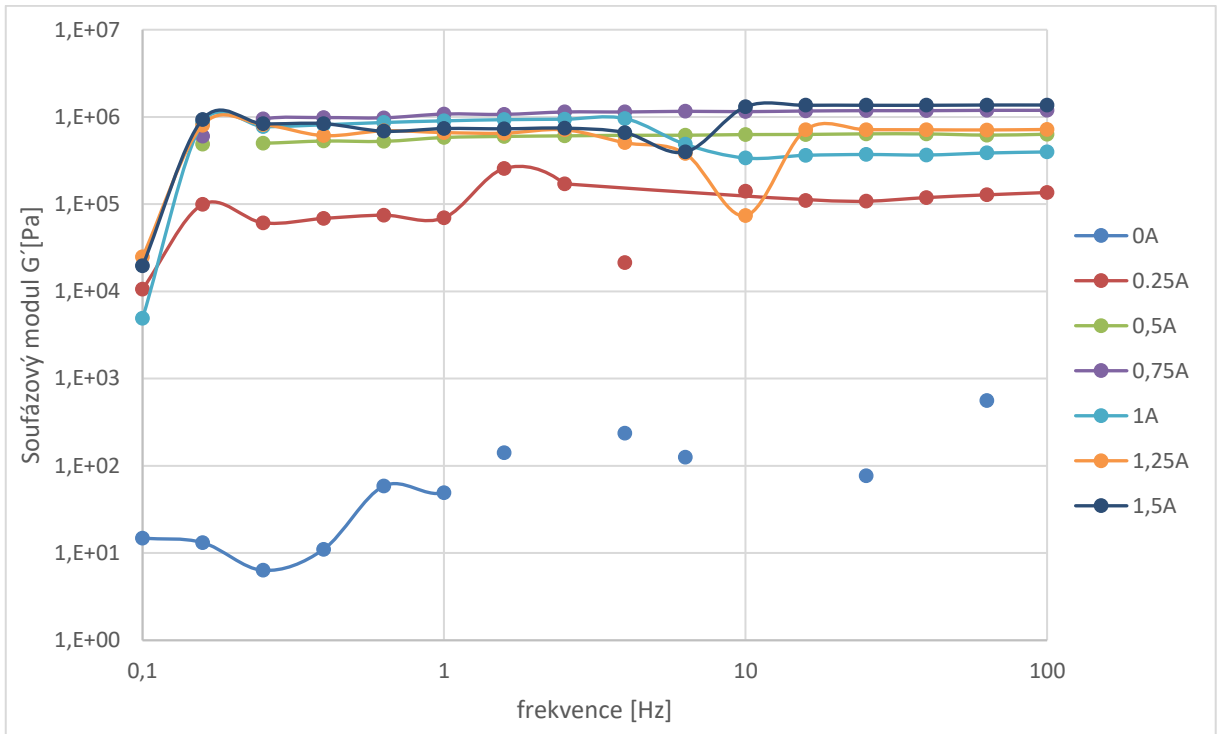
Obr. 47. Závislost ztrátového modulu G'' na frekvenci pro systém PURE



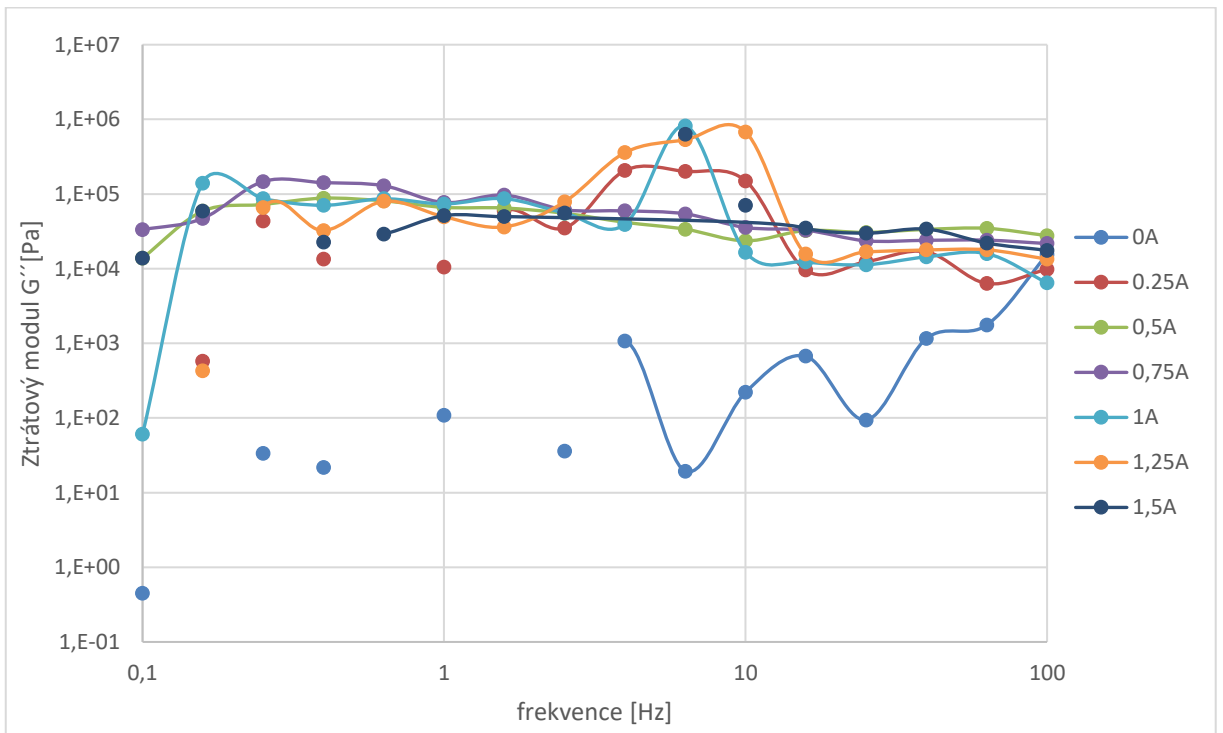
Obr. 48. Závislost soufázového modulu G' na frekvenci pro systém MOD1



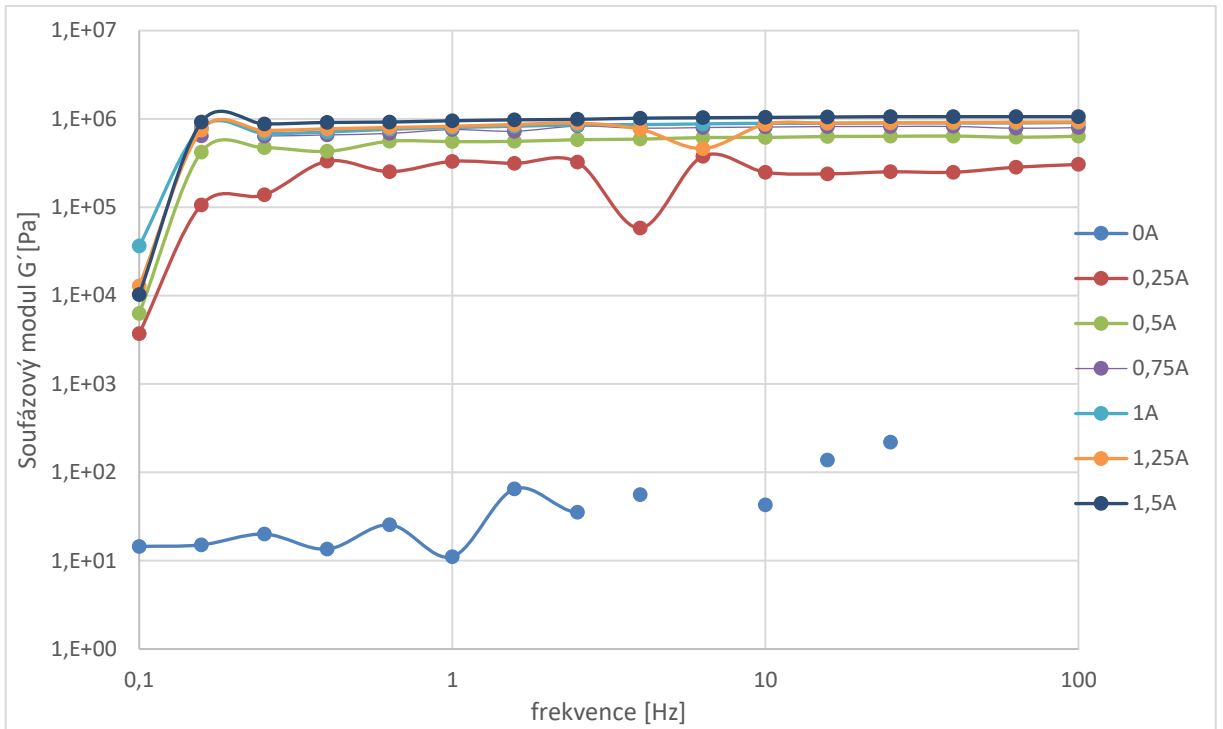
Obr. 49. Závislost ztrátového modulu G'' na frekvenci pro systém MOD1



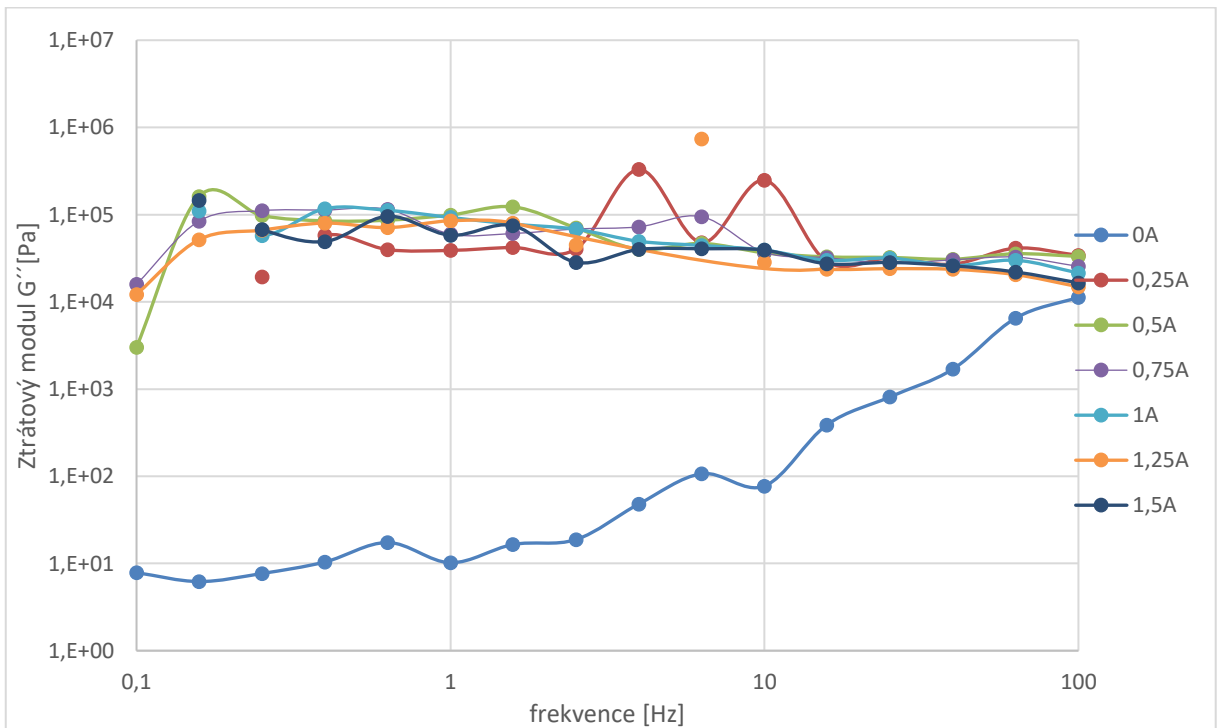
Obr. 50. Závislost souřazového modulu G' na frekvenci pro systém MOD2



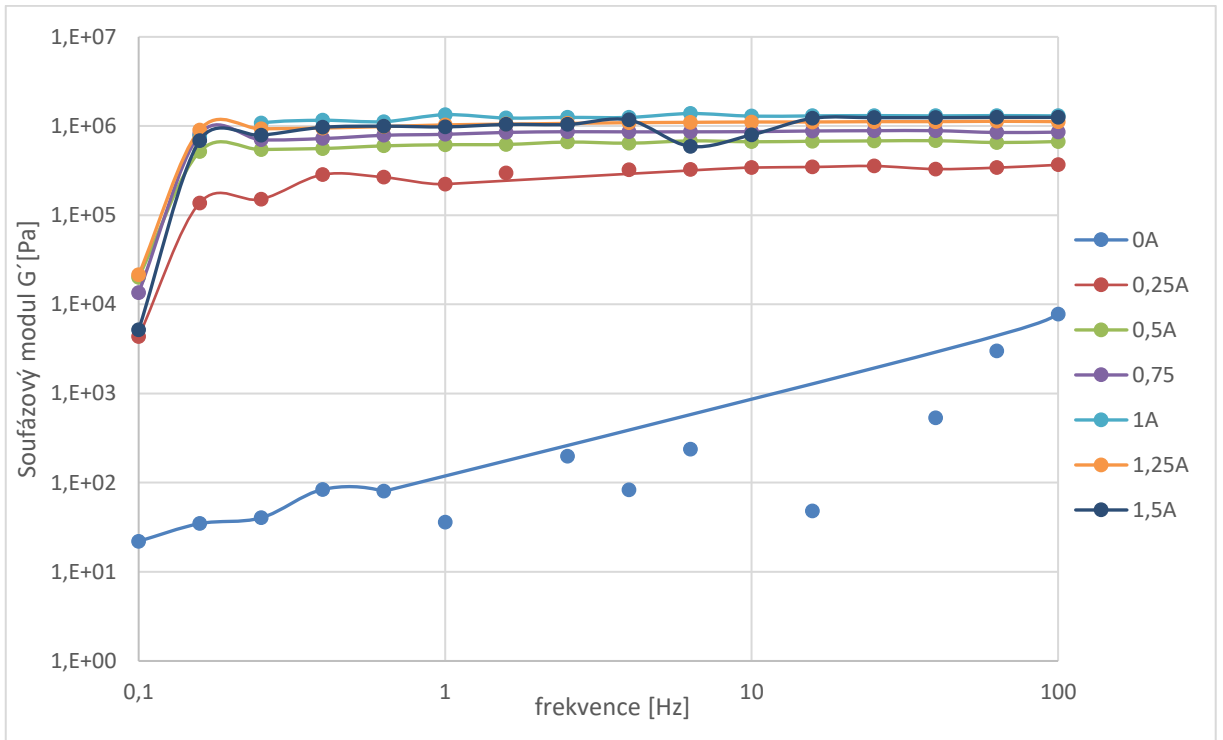
Obr. 51. Závislost ztrátového modulu G'' na frekvenci pro systém MOD2



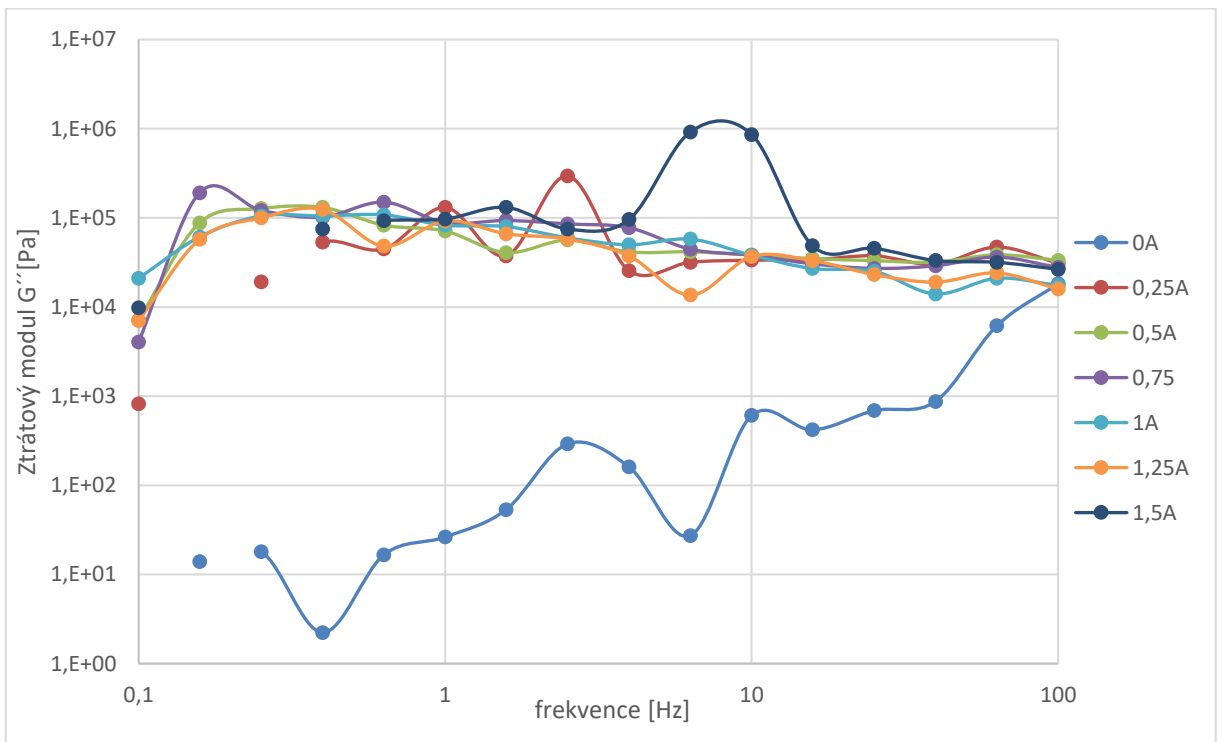
Obr. 52. Závislost souřazového modulu G' na frekvenci pro systém MOD3



Obr. 53. Závislost ztrátového modulu G'' na frekvenci pro systém MOD3



Obr. 54. Závislost souřazového modulu G' na frekvenci pro systém MOD4



Obr. 55. Závislost ztrátového modulu G'' na frekvenci pro systém MOD4

Po změření všech MR suspenzí bylo zjištěno, že při absenci magnetického pole je u každé suspenze G'' o něco vyšší nežli G' . Toto je důkazem, že bez přítomnosti magnetického pole viskózní chování převládá nad elastickým. Naopak je tomu v přítomnosti magnetického pole. Obě veličiny jak G' , tak G'' zvětší svoji velikost v rámci tří řádů a křivka charakterizující napěťový modul G' je vyšší, nežli křivka pro ztrátový modul G'' . Toto je důkaz, že při aplikaci magnetického pole převažuje elastické chování, a v MR suspenzi vznikne tuhá třírozměrná síť, která je schopna odolávat určitému deformačnímu napětí. Všechna měření suspenzí dokázala právě takové chování a získané výsledky pro různé typy částic byly opět jako u měření ustáleného smykového toku takřka totožné, což potvrdilo vhodnost použitého postupu při modifikaci magnetických částic, jelikož tyto měly srovnatelné MR chování s částicemi nemodifikovanými, a navíc měly zlepšeny kritické parametry běžných MR suspenzí jako je termooxidační, chemická a dlouhodobá stabilita.

ZÁVĚR

V této práci proběhla úprava povrchu magnetických částic karbonylového železa různými typy polysiloxanů. Byla prozkoumána povrchová energie všech vzorků. Výsledky ukázaly, že úprava částic proběhla úspěšně ve všech případech modifikací. V měřeních sedimentace, chemické odolnosti a termooxidační odolnosti bylo potvrzeno, že modifikace částic vylepšila jejich vlastnosti. Z měření magnetizace bylo zjištěno, že modifikovaná vrstva negativně neovlivnila magnetické vlastnosti částic. V závěrečné části práce byla prováděna reologická měření. Tato měření dokázala, že všechny vzorky vykazovaly typické reologické vlastnosti pro MR suspenze a modifikace částic záporně neovlivnila kritické vlastnosti pro MR suspenze.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Encyklopedie fyziky. *MEF*. [online]. 20.11.2016 [cit. 2016-11-20]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/639-povrchova-vrstva-kapaliny>
- [2] Fyzika 007. *Fyzika 007*. [online]. 20.11.2016 [cit. 2016-11-20]. Dostupné z: <http://www.fyzika007.cz/struktura-a-vlastnosti-latek/povrchova-sila-povrchove-napeti>
- [3] Mechanika. *Nerovnovážná termodynamika*. [online]. 20.11.2016 [cit. 2016-11-20]. Dostupné z: <http://kof.zcu.cz/vusc/pg/termo09/mechanics/v/v2.htm>
- [4] Encyklopedie fyziky. *MEF*. [online]. 19. 1. 2017 [cit. 2017-01-19]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/642-jevy-na-rozhrani-pevneho-telesa-a-kapaliny>
- [5] Encyklopedie fyziky. *MEF*. [online]. 19. 1. 2017 [cit. 2017-01-19]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/643-kapilarita>
- [6] Mechanics. *mechanika*. [online]. 18.1.2017 [cit. 2017-01-18]. Dostupné z: <http://kof.zcu.cz/vusc/pg/termo09/mechanics/v/v2.htm>
- [7] Bc. Mária Juremíková. *Studium smáčivosti vybraných typů povrchů a její modifikace*. Zlín: UTB Zlín, 2011. ISBN
- [8] *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. [online]. 23.1.2017 [cit. 2017-01-23]. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-80-7080-579-X/pages-pdf/011.html
- [9] Termodynamika. *Termodynamika*. [online]. 24.1.2017 [cit. 2017-01-24]. Dostupné z: <http://fikus.omska.cz/~bojkovsm/termodynamika/vdws.html>
- [10] Daniel Coritar. *Určování povrchové energie a smáčecích charakteristik syntetických polymerních materiálů*. Zlín: UTB, 2008. ISBN
- [11] Kontaktní úhel – úhel smáčivosti - Optikarium.cz - svět oční optiky a optometrie. *Optikarium.cz - oční optika, optometrie, brýle, kontaktní čočky - Optikarium.cz - svět oční optiky a optometrie* [online]. Copyright © Martin Falhar, 2017 Optikarium.cz [cit. 01.02.2017]. Dostupné z: <http://www.optikarium.cz/kontaktni-cocky-a-roztoky/kontaktni-uhel-smacivost>
- [12] *Měření úhlu smáčení*. Vydavatelství VŠCHT Praha [online]. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/mereni_uhlu_smaceni.html
- [13] *Hystereze úhlu smáčení*. Vydavatelství VŠCHT Praha [online]. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/hystereze_uhlu_smaceni.html

- [14] Disperzní systém. Vydavatelství VŠCHT Praha [online]. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/disperzni_system.html
- [15] Magnetické vlastnosti látek: *MEF. Fyzika*: MEF [online]. Copyright © 2006 [cit. 27.02.2017]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/295-magneticke-vlastnosti-latek>
- [16] Kvítek L., Panáček A. *Základy koloidní chemie*, Olomouc, Katedra fyzikální chemie, přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého, 2007.
- [17] Juan de Vicente, Daniel J. Klingenberg, Roque Hidalgo-Alvarez. Magnetorheological fluids: a review. *rsc.org Journals, books & databases*. [online]. 11.11.2016 [cit. 2016-11]. Dostupné z: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2011/sm/c0sm01221a>
- [18] *Elektro-reologické a magneto-reologické vlastnosti polymerních roztoků* | Ústav pro hydrodynamiku. Ústav pro hydrodynamiku. [online]. Copyright © 2017 ÚH AV ČR, v. v. i. [cit. 05.03.2017]. Dostupné z: <http://www.ih.cas.cz/vyzkum/reologie/elektro-reologicke-a-magneto-reologicke-vlastnosti-polymernich-roztoku>
- [19] Sedlacim M., Pavlinek V. *A tensiometric study of magnetorheological suspensions' stability*. RSC Advances. 2014, vol. 4, no. 102, p. 58377-58385
- [20] Tenziometr K100, *Uživatelská příručka MK2/SF/C*. Krüss GmbH, Hamburg 2001-2005
- [21] Mrlík M., Pavlínek V. *Magnetorheological suspensions based on modified carbonyl iron particles with an extremely thin poly(n-butyl acrylate) layer and their enhanced stability properties*, Smart Mater., 2016, 25, 085011
- [22] Termická analýza – termogravimetrie (TGA) | Titulek webu. ChemPoint [online]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kucerik-1>
- [23] Termogravimetrická analýza (TGA) - METTLER TOLEDO. 301 Moved Permanently [online]. Copyright © Mettler [cit. 08.04.2017]. Dostupné z: http://www.mt.com/cz/cs/home/library/on-demand-webinars/lab-analytical-instruments/Thermogravimetric_Analysis.html
- [24] *Vibrační magnetometr s příslušenstvím*, [online]. Dostupné z: <http://static.rmtvc.s8.upgates.com/5/529da92404bcc-4-5-vibracni-magnetometr.pdf>
- [25] 3. Kapitola, *Reologie*, [online]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_03.pdf
- [26] *Viskozita disperzních systémů*. Vydavatelství VŠCHT Praha [online]. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/viskozita_disperznich_systemu.html

- [27] Fyzika polymerů -utb.cz, MAKRO_2_SEMIN, Základy reologie[online]. Dostupné z: www.utb.cz/file/36196_1_1/
- [28] SKRIPTA – *Reologie potravin a kosmetických prostředků* – Fakulta technologická – UTB - Primát.cz - informační portál pro studenty. Primát.cz - informační portál pro studenty [online]. Copyright © 2007 [cit. 14.03.2017]. Dostupné z: http://www.primat.cz/moje-materialy/detail/338634?seoId=utb-ft&_fid=1czb#notify
- [29] Úvod do viskoelasticity. *Úvod do viskoelasticity* [online]. Dostupné z: Copyright © 2017 [cit. 20.03.2017]. Dostupné z: <https://www.viskoelasticita.cz/>
- [30] 5 *Měření tokových vlastností*, [online]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP_05.pdf
- [31] Bc. Radek Vyroubal. *Vliv nanotyčinek železa na vlastnosti magnetoreologických suspenzí*. Zlín: UTB Zlín, 2012. ISBN
- [32] Seminář reologie [online]. [cit. 20.04.2017]. Dostupné z: http://www.pragolab.cz/files/download/Seminar_reologie_2015.pdf
- [33] 6. *Viskoelasticita materiálů*, [online]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/env_fyzika/EF_06.pdf

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

MR	Magnetoreologické
CI	Carbonyl Iron
ES	Velkost 6 μm
r, R	Poloměr
F	Síla
S	Plocha
σ	Napětí
l	Délka
F_N	Výsledná síla částic molekul stěny nádoby
F_K	Výsledná síla molekul kapaliny
ϑ	Stykový úhel
h	Výška
p	Tlak
Δp	Změna tlaku
g	Gravitační zrychlení
ρ	Hustota
dW	Práce
γ	Konstanta míry dodání povrchové energie
dA	Vzniklé rozhraní
LW	Lifshitz-van der Waalsovy
AB	Lewisovy acido – bazické
γ_{SG}	Povrchová energie pevné látky
γ_{LG}	Povrchová energie kapaliny
γ_{SL}	Mezifázová energie pevná látka/kapalina
θ	Úhel smáčení (Youngův úhel)

W_k	Kohezní práce
W_A	Adhezní práce
A	Kapalina
B	Pevná látka
R_1, R_2	Hlavní poloměry křivosti
p^α	Tlak vnitřní fáze
p^β	Tlak vnější fáze
R_S	Poloměr křivosti
∞	Nekonečno
I	Kapilární konstanta
R	Molární plynová konstanta
T	Termodynamická teplota
M	Molová hmotnost
p_0	Tlak par rovného povrchu
θ_A	Postupující úhel
θ_B	Ustupující úhel
t	Doba toku
σ	Povrchové napětí kapaliny
η	Viskozita kapaliny
(c.r)	Veličina popisující orientaci mikrokapilár a jejich střední poloměr
Fe	Železo
Ni	Nikl
Co	Kobalt
Na	Sodík
K	Draslík
Al	Hliník

F_g	Gravitační síla
F_{VZ}	Vztlaková síla
F_T	Třecí síla
ρ_0	Hustota disperzního prostředí
η	Dynamická viskozita prostředí
ω	Úhlová rychlost
x	Vzdálenost od osy otáčení
n	Počet otáček
v	Celková rychlost
η_0	Smyková viskozita
η_E	Elongační viskozita
τ	Smykové napětí
$\dot{\gamma}$	Rychlost smykové deformace
du	Vzájemná rychlost pohybu smykových rovin
dx	Vzdálenost mezi pohybujícími se rovinami
D	Gradient rychlosti
η_A	Zdánlivá viskozita
E	Konstanta úměrnosti (Youngův modul pružnosti v tahu materiálu)
ε	Poměrné délkové prodloužení
G^*	Komplexní smykový modul
G'	Dynamický soufázový modul
G''	Viskózní modul
c	Koncentrace
V	Objem
S_{Px}	Sedimentační poměr v daném čase
h_x	Výška sloupce CI částic v daném čase

h_0	Výška sloupce částic v čase nula
PURE	Čisté částice železa CI_ES
MOD1	Modifikované částice železa CI_ES tetraethoxysilanem
MOD2	Modifikované částice železa CI_ES (3-aminopropyl)triethoxysilanem
MOD3	Modifikované částice železa CI_ES bis[3(trimethoxysilyl)propyl]aminem
MOD4	Modifikované částice železa CI_ES vinyltrimethoxysilanem
TGA	Termogravimetrická analýza
VSM	Vibrační magnetometr
LVE	Oblast lineární viskoelastivity
γ	Amplituda deformace

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Sféra molekulového působení [1]	11
Obr. 2. Jev na rozhraní pevného tělesa a kapaliny [4]	13
Obr. 3. Kapilární elevace a deprese [5]	14
Obr. 4. Vodíkový můstek	17
Obr. 5. Znázornění mezifázových energií na rovném povrchu [8]	18
Obr. 6. Případy smáčení kapky kapaliny na povrchu pevné látky [8].....	19
Obr. 7. Definice kohezní a adhezní práce [8].....	20
Obr. 8. Poloměry křivosti [6]	21
Obr. 9. Poloměry křivosti kapky spojující dva válce [7].....	21
Obr. 10. Měření úhlu smáčení první metodou [13].....	24
Obr. 11. Měření úhlu smáčení druhou metodou [12].....	24
Obr. 12. Působení sil na sedimentující částici [16]	28
Obr. 13. Toková a viskózní křivka Newtonské kapaliny [32].....	31
Obr. 14. Tokové křivky tekutin	32
Obr. 15. Závislosti deformace a napětí na čase při harmonickém namáhání ideálních elastických látek [33].....	33
Obr. 16. Závislosti deformace a napětí na čase při harmonickém namáhání ideálních viskózních látek [33]	33
Obr. 17. Typ reometru válec – válec [30]	35
Obr. 18. Typ reometru kužel – deska [30]	35
Obr. 19. Typ reometru deska – deska [30]	35
Obr. 20. MR suspenze v magnetickém poli [18].....	36
Obr. 21. Aktivace částic	40
Obr. 22. Schéma potažení částic tetraethoxysilanem	41
Obr. 23. Aparatura pro potahování částic.....	42
Obr. 24. Tetraethoxysilan	43
Obr. 25. (3-aminopropyl)triethoxysilan	44
Obr. 26. Bis[3(trimethoxysilyl)propyl]amin	45
Obr. 27. Vinyltrimethoxysilan.....	45
Obr. 28. Tenziometr Krüss K100	47
Obr. 29. Skleněná trubička s kovovým prstýnkem a filtrační papírky.....	48
Obr. 30. Umístění pomůcek pro měření v tenziometru.....	49
Obr. 31. Výsledky povrchové energie.....	49
Obr. 32. Sedimentace šuplerou.....	53
Obr. 33. Graf výsledků sedimentačního měření na tenziometru v hloubce 10 mm.....	54
Obr. 34. Graf výsledků sedimentačního měření na tenziometru v hloubce 15 mm.....	54
Obr. 35. Graf výsledků chemické stability.....	57
Obr. 36. Graf výsledků termooxidační odolnosti	58
Obr. 37. Magnetická hysterezní smyčka zkoumaných částic.....	60
Obr. 38. Detail hysterezní smyčky zkoumaných částic v okolí magnetické saturace vzorků.....	61
Obr. 39. Reometr Anton Paar MCR 502	62
Obr. 40. Schéma umístění vzorku připravené suspenze.....	63
Obr. 41. Závislost smykového napětí na smykové rychlosti pro systém PURE	64
Obr. 42. Závislost smykového napětí na smykové rychlosti pro systém MOD1	64
Obr. 43. Závislost smykového napětí na smykové rychlosti pro systém MOD2	65

Obr. 44. Závislost smykového napětí na smykové rychlosti pro systém MOD3	65
Obr. 45. Závislost smykového napětí na smykové rychlosti pro systém MOD4	66
Obr. 46. Závislost soufázového modulu G' na frekvenci pro systém PURE	68
Obr. 47. Závislost ztrátového modulu G'' na frekvenci pro systém PURE	68
Obr. 48. Závislost soufázového modulu G' na frekvenci pro systém MOD1	69
Obr. 49. Závislost ztrátového modulu G'' na frekvenci pro systém MOD1	69
Obr. 50. Závislost soufázového modulu G' na frekvenci pro systém MOD2	70
Obr. 51. Závislost ztrátového modulu G'' na frekvenci pro systém MOD2	70
Obr. 52. Závislost soufázového modulu G' na frekvenci pro systém MOD3	71
Obr. 53. Závislost ztrátového modulu G'' na frekvenci pro systém MOD3	71
Obr. 54. Závislost soufázového modulu G' na frekvenci pro systém MOD4	72
Obr. 55. Závislost ztrátového modulu G'' na frekvenci pro systém MOD4	72

SEZNAM TABULEK

Tab. 1.: Dělení heterogenních soustav dle skupenství [14].....	27
Tab. 2.: Rozdělení viskozit.....	30
Tab. 3.: Značení modifikací	46