

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

19019

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRUMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2008 - 20144**
(22) Přihlášeno: **28.02.2008**
(47) Zapsáno: **23.10.2008**

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.

H01B 1/00 (2006.01)
H01B 1/02 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01)

(73) Majitel:
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, CZ

(72) Původce:
Kazantseva Natalie E. doc. MSc. Ph.D., Moskva, RU
Sapurina Irina Y. MSc. Ph.D., St. Petersburg, RU
Stejskal Jaroslav RNDr. CSc., Praha, CZ
Sáha Petr prof. Ing. CSc., Zlín, CZ
Vilčáková Jarmila doc. Ing. Ph.D., Zlín, CZ

(54) Název užitného vzoru:
Hybridní feromagnetické plnivo a polymerní magnetický komposit na jeho bázi

CZ 19019 U1

Hybridní feromagnetické plnivo a polymerní magnetický kompozit na jeho bázi

Oblast techniky

Technické řešení se týká hybridního feromagnetického plniva s vysokou magnetickou permeabilitou a dále polymerních magnetických kompozitů na bázi tohoto plniva. Polymerní magnetické kompozity podle předloženého technického řešení jsou určeny hlavně pro uplatnění jako radioabsorpční materiály (RAM) pracující ve velmi vysokém frekvenčním (VVF) pásmu elektromagnetického záření.

Dosavadní stav techniky

Tradičními plnivy radioabsorpčních materiálů jsou magneticky měkké ferity různých typů, které díky spojení elektrických a magnetických vlastností zajišťují ochranu před elektromagnetickým zářením v různých frekvenčních pásmech. Během posledních deseti let prudce vzrostla potřeba RAM v pásmu VVF, což se vysvětluje širokým uplatněním přístrojů pracujících v pásmu VVF (televizory, mikrovlnné trouby, mobilní telefony apod.) v běžném životě. Radioabsorpční materiály jsou nutné především pro ochranu člověka před škodlivým vlivem VVF záření, stejně jako řešení problémů elektromagnetické kompatibility (EMK) elektronických zařízení. Nehledě na široký výběr feritů, které navrhují špičkoví tuzemští a zahraniční výrobci, nejsou známy materiály, které by efektivně chránily oblasti telekomunikačních frekvencí 1 až 3 GHz. Důvodem je magnetický charakter známých feritů - pro některé z nich (se spinelovou a granátovou strukturou) leží oblast magnetické disperze ve frekvenčním rozsahu 10^2 až 10^9 Hz, zatímco pro hexagonálně usporádané ferity se disperzní oblast nachází mezi 3 až 100 GHz.

Základní možnosti posunu oblasti magnetické disperze kompozitních magnetických materiálů k vyšším frekvencím je výběr vhodného tvaru a velikosti plniva - magnetických částic, a stejně tak koncentrace magnetické složky v nemagnetickém prostředí. Nicméně v důsledku ředění magnetického systému lze pozorovat značný pokles základních magnetických charakteristik materiálu, včetně efektivní magnetické permeability (μ^*).

V současné době je ale vytčen i nový směr - vytvoření kompozitních polymerních materiálů obsahujících jak magnetické tak elektricky vodivé složky.

Z konkrétních řešení je znám např. magnetický kompozitní materiál na bázi prášků kovových nebo polokovových feromagnetických částic (které mají slabou disperzi), pokrytých vrstvou feritu s nízkou vodivostí, připravených lisováním - patentová přihláška USA č. 20040238796. Kompozitní materiál má ve své struktuře feromagnetické částice, navzájem oddělené, ale propojené mezi sebou magneticky, což zabezpečuje vysokou "nasycenou magnetizaci" při vysokém elektrickém odporu. Kromě toho je v takových materiálech možno dosáhnout vysoké magnetické permeability ($\mu' \sim 10$ v oblasti 2 GHz). Feritová vrstva pokryvající částici, se vytváří elektrolytickou metodou nebo elektrochemickým způsobem koagulace z roztoku solí. Základním nedostatkem uvedeného materiálu je požadavek úzké distribuce velikosti magnetických částic, kterou je obtížné dodržet při výrobě. Důsledkem je zhoršená reprodukovatelnost magnetického materiálu.

Jiným příkladem kompozitního magnetického materiálu je polymerní kompozit plněný Ni-Zn feritem a slitinou (Fe₅₅Ni₄₅) - viz publikace Kasagi T., Tsutaoka T., Hatakeyama K.: Complex permeability of permalloy-ferrite hybrid composite materials., J. Magn. Magn. Mater. 2004, 272-276, 2224-2226. Přidání polymeru - polyfenylensulfidu zde způsobuje lepší zpracovatelnost materiálu. Používání dvousložkového plniva, kde obě složky jsou magnetické, přičemž jedna z nich je polovodivým ferimagnetikem (NiZn ferit), a druhá je kovovým feromagnetikem (slitinou Fe₅₅Ni₄₅), vede k nárůstu magnetické permeability téměř na dvojnásobnou hodnotu oproti kompozitnímu materiálu na bázi čistého NiZn feritu. Nicméně, přitom není pozorován žádný vliv na polohu frekvence feromagnetické rezonance, která pokrývá oblast od 0,1 až 2 GHz.

Z technického hlediska patří k doposud nejdokonalejším materiálům polymerní magnetické kompozity na bázi prášků magneticky měkkého plniva - kovových feromagnetik nebo polovodivých feritů, pokrytých vodivými polymery - polyanilinem, polypyrolem nebo jejich analogy - Evropský patent č. 0 403 180, patentová přihláška USA č. 2003021644 a publikace Kazantseva N.E., Vilčáková J., Kresálek V., Sapurina I., Stejskal J., Sáha P.: Magnetic behaviour of composites containing polyaniline-coated manganese-zinc ferrite., J. Magn. Magn. Mater. 2004, 269, 30-37. Jako krycí materiál se používá Fe, Ni, Co, jejich oxidy, a také jejich slitiny Co/Cr, Ni/Fe, ocel a ferity různých složení: $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, a stejně tak i MnZn, NiZn, NiMnZn s různým obsahem Mn a Zn. Částice mohou mít různý tvar (granule, vlákna i šupinky) a širokou distribuci velikostí (20 až 250 μm). Technologie vytvoření vicesložkových částic je založena na elektrochemické nebo chemické metodě nanášení vodivých polymerů na povrch magnetických částic. Proces může být proveden ve vodním nebo nevodním prostředí, jak s katalyzátorem, tak bez něj. Výběr prostředí, oxidantu a katalyzátoru záleží na typu monomeru. Přednostně se používají následující oxidanty: dvojchroman draselný nebo amonný a peroxydvojsíran amonný. Jako katalyzátor se dají využít ionty přechodných kovů například Mo^{V} , Ru^{III} , Mn^{III} . Přitom důležitou zvláštností jak elektrochemické tak chemické metody koagulace je přidávání plniva do reakčního prostředí v průběhu polymerace monomeru.

Základní přínos takovýchto magnetických materiálů spočívá v kombinování elektrických a magnetických vlastností vicesložkových částic, které interagují jak s elektrickou tak i s magnetickou složkou elektromagnetického pole. Nespornou kvalitou těchto známých kompozitních magnetických materiálů je také skutečnost, že zabezpečují efektivitu radioabsorpčních materiálů na jejich základě v MHz rozsahu elektromagnetického záření. Ve známých kompozitních magnetických materiálech nicméně nelze dosáhnout řízené změny frekvenční charakteristiky magnetické permeability a dosáhnout požadovaných hodnot magnetické permeability v VVF rozsahu.

Za přímého předchůdce předloženého technického řešení se dá považovat polymerní magnetický kompozit vytvořený lisováním magneticky měkkého plniva - polykrystalických částic MnZn feritu, pokrytých polyanilinem s různým stupněm elektrovodivosti - publikace Kazantseva N.E., Bespyatykh Yu.I., Sapurina I., Stejskal J., Vilčáková J., Sáha P.: Magnetic materials based on manganese-zinc ferrite with surface-organized polyaniline coating., J. Magn. Magn. Mater., 2006, 301, 155-165).

Ferit používaný jako magnetická složka je nízkofrekvenční MnZn ferit značky MnZn 3000 NM (Firma MAGNETON, vědeckovýzkumná základna DOMEN). Jeho základní parametry jsou: počáteční magnetická permeabilita $\mu_i \sim 2700-3000$, maximální magnetická permeabilita $\mu_{\max} \sim 3700-5200$, magnetizace nasycení $M_s = 3,5 \text{ kHs}$, Neelova teplota $T_N = 473 \text{ K}$, elektrická vodivost $\sigma_f = 0,02 \text{ S cm}^{-1}$, hustota $\rho_f = 4,8 \text{ g/cm}^3$. Chemické složení feritu podle údajů výrobce: 53,75 mol. % Fe_2O_3 , 26,10 mol. % MnO a 21,15 mol. % ZnO. Prášek feritu s různou distribucí velikosti částic je vytvořen rozemletím feritových jader pomocí vibračních mlýnů s následným prošíváním.

V kompozitu jsou použity prášky s velikostí částic od 20 μm až po 250 μm . Proces vytvoření polymerního kompozitního magnetického materiálu se skládá ze dvou základních kroků: (1) pokrývání částic feritu vodivým polymerem; (2) slisování prášku do tvaru výrobku. První krok se provádí přímou oxidativní polymerací anilinu (ve vodním prostředí) na povrchu polykrystalických vicedoménových částic MnZn feritu. Jako oxidant se používá peroxydvojsíran amonný. Teplota syntézy se pohybuje v rozsahu od 0 °C do 50 °C. To umožňuje vytvořit na povrchu feritových částic film s různou tloušťkou (50 až 250 nm). Prášek feritu se přidává přímo do polymerační směsi, obsahující monomer (anilin) a oxidant.

Exotermický proces polymerace proběhne za 5 až 30 minut, podle použité teploty nastavené při syntéze a zvolených koncentracích reaktantů. Stupeň exotermičnosti procesu a analýza složení kompozitu ukazuje, že jak v přítomnosti tak i v nepřítomnosti feritu se konverze monomeru pohybuje kolem 100 %, tzn. jedná se o úplnou přeměnu na polyanilin. Výsledný produkt reakce se odfiltruje, promývá se 0,2 M roztokem HCl pro odstranění vedlejších produktů reakce, načež ná-

sleduje jeho sušení při pokojové teplotě až do konstantní hmotnosti. Část prášku se deprotoňuje hydroxidem amonným, přičemž vodivost na povrchu feritu klesá od 1 S cm^{-1} až na $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$. Poté se prášek lisuje do vzorků různých tvarů při tlaku 200 MPa.

Povaha frekvenční závislosti (μ^*) MnZn-PANI kompozitu je určena strukturou a vlastnostmi polovodivého organického filmu, které se dají řídit podmínkami syntézy polyanilinu. Důvodem toho mohou být jak povrchové jevy upevnění hranic domén na aktivních centrech, tak i kontaktní jevy, vznikající na mezifázovém rozhraní mezi polovodivým feritem typu n a polovodivým polyanilinem typu p. Jak bylo zjištěno, v prototypu plniva je spolu s částicemi MnZn-PANI přítomen vždy volný polyanilin, vzniklý při polymeraci mimo povrch feritu. Množství volného polyanilinu je obtížné řídit; podle zjištění může dosahovat 10 až 20 %.

Podstatným nedostatkem výše uvedeného známého materiálu jsou nedostatečně vysoké hodnoty magnetické permeability ve VVF rozsahu ($\mu' \sim 1,5$ a $\mu''_{\max} \sim 2,5$ v oblasti 1 až 3 GHz).

Obdobně také všechny známé a výše uvedené technologické postupy neumožňují vytvořit kompozitní magnetické materiály vhodné pro výrobu radioabsorpčních materiálů, zabezpečujících efektivní elektromagnetickou ochranu v oblasti VVF, zejména v rozsahu telekomunikačních frekvencí 1 až 3 GHz.

Podstata technického řešení

Cílem technického řešení bylo tedy vytvoření magneticky měkkého vícerožkového plniva, zesilujícího energii magnetické interakce magnetických částic v kompozitním materiálu, a stejně tak polymerních kompozitních magnetických materiálů, které pak mají vysoké hodnoty efektivní magnetické permeability v VVF rozsahu.

Podstata řešení spočívá v tom, že hybridní feromagnetické plnivo je tvořeno magneticky měkkými částicemi o velikosti 10 až 300 μm na bázi feritů s polem nízké krystalografické magnetické anizotropie, při čemž tyto částice jsou povrchově modifikovány strukturovaným elektricky vodivým polymerem, který na nich vytváří povrchovou vrstvu tloušťky 10 až 300 nm.

Feritem magneticky měkkých částic plniva je s výhodou alespoň jeden ferit vybraný ze skupiny tvořené ferity obsahujícími spinelové struktury s atomy Mn a Ni, různě valentní atomy Fe^{II} a Fe^{III}, nebo magnetit, hexagonálně uspořádané ferity, obsahující různě valentní kationty železa, a ferit ytria s granátovou strukturou, případně legovaný alespoň jedním prvkem ze skupiny Si, Ge, Ti, Gd, Al, Cd, Sm, In, Co.

Strukturovaným vodivým polymerem je s výhodou polymer vybraný ze skupiny zahrnující polyanilin, polypyrrrol, polytoluidin (polymethylanilin), polyanisidin (polymethoxyanilin).

Polymerní magnetický kompozit podle předloženého technického řešení obsahuje jako plnivo výše specifikované magneticky měkké feromagnetické plnivo. Vedle tohoto magneticky měkkého feromagnetického plniva v množství 75 až 90 % hmotnostních obsahuje kompozit dále polymerní dielektrikum v množství 10 až 25 % hmotnostních.

Tímto polymerním dielektrikem je s výhodou polymer vybraný ze skupiny zahrnující polyurethan, polydimethylsiloxan, nebo perfluorovaný polyether.

Souhrn podstatných atributů magneticky měkkého plniva podle předloženého řešení vede především k technickému účinku spočívajícímu ve zvýšení efektivnosti jeho použití jako magnetické složky kompozitních materiálů díky zlepšenému magnetickému propojení magnetických částic v kompozitních magnetických materiálech připravených na jeho bázi a stejně tak zlepšení kvality plniva díky dosažení jeho lepší homogenitě a reprodukovatelnosti vlastnosti.

Plnivo podle technického řešení se liší od známých druhů magnetických plnív řadou podstatných atributů. Za prvé, toto plnivo obsahuje jádro z feromagnetika pokryté slupkou ze strukturovaného vodivého polymeru. Jak bylo výše uvedeno, v prototypu plniva kromě částic "jádro-slupka" je přítomen volný (nevázaný) vodivý polymer, např. polyanilín, vznikající při polymeraci. Za

druhé, v předkládaném plnivu jsou použita různá feromagnetika a řada vodivých polymerů. Za třetí, rozsah velikosti jádra a tloušťky slupky je širší, ve srovnání s klasickými případy. Vhodný výběr velikosti jádra a tloušťky slupky umožňuje řídit frekvenční disperzi magnetické permeability - posouvá oblast maxima magnetických ztrát do oblasti 1 až 3 GHz.

- 5 Souhrn podstatných atributů polymerních magnetických kompozitních materiálů podle předloženého řešení vede k technickému účinku spočívajícímu v dosažení řízené frekvenční charakteristiky magnetické permeability s vysokými hodnotami magnetické permeability v rozsahu VVF; zlepšení kvality kompozitů díky řízené struktuře a, jako výsledek, reprodukovatelnosti charakteristik materiálu.
- 10 Předkládané polymerní magnetické kompozity se také liší od známých kompozitů se strukturou plniva - "jádro-slupka" přísně určeným kvalitativním a kvantitativním zastoupením jednotlivých složek (u známých kompozitů množství nestrukturované polymerní složky není řízeno) i širokým spektrem používaných typů plniv a polymerů.

Příklady provedení

15 Příklad 1

Magneticky měkké plnivo: jádro z MnZn feritu, rozměr částic 40 až 60 μm , slupka z polyanilinu tloušťky 170 nm.

Polymerní kompozitní magnetický materiál: slisované magneticky měkké plnivo.

20 Polyanilinová vrstva tloušťky 170 nm vytvořená metodou přímé oxidativní polymerace anilinu na povrchu polykrystalických multidoménových částic MnZn feritu. Prášek feritu se suspenduje ve vodném roztoku anilinu hydrochloridu při pokojové teplotě.

25 Směs se disperguje ultrazvukem. Polymerace se zahajuje přidáním oxidantu, roztoku peroxydvojsíranu amonného, do suspenze. Ze zvýšení teploty lze po kalibraci usuzovat na konverzi anilinu na polyanilin. Konverze monomeru se blíží 100 % při molárním poměru oxidantu k monomeru rovným 1,25.

Na povrchu feritu se vytváří kompaktní film polyanilinu s granulární morfologií, o čem svědčí snímky elektronové mikroskopie částic feritu před a po jejich pokrytí polyanilinem. Po polymeraci se sediment odfiltruje, pomývá se v 0,2 M roztokem kyseliny chlorovodíkové, a dále se suší při pokojové teplotě na vzduchu do konstantní hmotnosti.

30 Po pokrytí částic feritu polyanilinem vzorek může obsahovat i volný polyanilin. Obě složky lze separovat pomocí magnetu. U části vzorku se polyanilin v kompozitních částicích deprotonuje v 1 M roztoku hydroxidu amonného, pokud je cílem získat polyanilin v nevodivé formě. Dále prášky se slisují v kovových formách při tlaku 200 MPa během 10 minut.

35 Vzorky polymerních kompozitních magnetických materiálů jsou charakterizovány následujícimi parametry:

- (1) Pro kompozity MnZn-PANI připravené tzv. standardním způsobem je vodivost deponovaného polyanilinového filmu $\sigma_{\text{PANI}} = 4 \text{ S cm}^{-1}$, oblast magnetické disperze rozšiřuje se na obsah od 10^7 do $3 \times 10^9 \text{ Hz}$ s maximem magnetických ztrát $\mu''_{\text{max}} = 5$ při rezonanční frekvenci $f_{\text{res}} = 5 \times 10^8 \text{ Hz}$.
- 40 (2) Pro deprotonované kompozity je vodivost polyanilinové slupky $\sigma_{\text{PANI}} \sim 10^9 \text{ S cm}^{-1}$; oblast magnetické disperze 3×10^8 až $3 \times 10^9 \text{ Hz}$, $\mu''_{\text{max}} = 3,5$ při $f_{\text{res}} = 1 \times 10^9 \text{ Hz}$.

Pro porovnání, polymerní kompozity čistého (tj. nepokrytého polyanilinem) MnZn feritu stejněho elementárního složení a velikosti částic v polyuretanové matrici (50 obj. %) mají oblast magnetické disperze 10^8 až 10^9 Hz ; $\mu''_{\text{max}} \sim 3,5$ při $f_{\text{res}} = 7 \times 10^7 \text{ Hz}$.

Příklad 2

Magneticky měkké plnivo: jádro z MnZn feritu, velikost částic 40 až 60 μm , slupka z polyanilinu tloušťka 200 nm.

Polymerní kompozitní magnetický materiál: slisované magneticky měkké plnivo.

- 5 Polyanilinová vrstva tloušťky 200 nm je vytvořená metodou přímé oxidační polymerace anilinu ve vodném prostředí při teplotě 0 °C na povrchu polykristalických vícedoménových částic MnZn feritu za jinak podobných podmínek jako v Příkladu 1.

Vzorky polymerních kompozitních magnetických materiálů jsou charakterizovány následujícími parametry:

- 10 (1) Pro kompozity MnZn-PANI je vodivost polyanilinového filmu $\sigma_{\text{PANI}} \sim 0,2 \text{ S cm}^{-1}$, oblast magnetické disperze 10^8 až 10^9 Hz ; $\mu''_{\max} = 6$ při $f_{\text{res}} = 3,5 \times 10^8 \text{ Hz}$;
 (2) Pro deprotonované kompozity je σ_{PANI} v řádu $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$; oblast magnetické disperze 10^7 až 10^9 Hz , $\mu''_{\max} = 4$ při $f_{\text{res}} = 7 \times 10^8 \text{ Hz}$.

Příklad 3

- 15 Magneticky měkké plnivo: jádro z MnZn feritu, velikost částic 40 až 60 μm , slupka z polyanilinu tloušťky 50 nm.

Polymerní kompozitní magnetický materiál: slisované magneticky měkké plnivo.

- 20 Polyanilinová vrstva tloušťky 50 nm je vytvořená metodou přímé oxidační polymerace anilinu ve vodném prostředí při teplotě 50 °C na povrchu polykristalických vícedoménových částic MnZn feritu za jinak podobných podmínek jako v Příkladu 1.

- (1) Pro kompozity MnZn-PANI, vodivost polyanilinového filmu je $\sigma_{\text{PANI}} \sim 1 \text{ S cm}^{-1}$, oblast magnetické disperze 10^8 až $3 \times 10^9 \text{ Hz}$, $\mu''_{\max} = 3,5$ při $f_{\text{res}} = 1 \times 10^8 \text{ Hz}$.
 (2) Pro deprotonované kompozity, σ_{PANI} v řádu $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$, oblast magnetické disperze 5×10^8 až $1 \times 10^{10} \text{ Hz}$, $\mu''_{\max} = 2,5$ při $f_{\text{res}} = 3 \times 10^9 \text{ Hz}$.

Příklad 4

Magneticky měkké plnivo: jádro z MnZn feritu, velikost částic 40 až 60 μm , slupka z polyanilinu tloušťky 10 nm. Souvislost deponované vrstvy není v tomto případě zaručena.

Polymerní kompozitní magnetický materiál: slisované magneticky měkké plnivo.

- 30 Polyanilinová vrstva tloušťky 10 nm je vytvořená metodou přímé oxidační polymerace anilinu ve vodném prostředí při teplotě 80 °C na povrchu polykristalických vícedoménových částic MnZn feritu za jinak podobných podmínek jako v Příkladu 1.

Vzorky polymerních kompozitních magnetických materiálů se charakterizují následujícími parametry:

- 35 (1) Pro kompozity MnZn-PANI, vodivost polyanilinového filmu je $\sigma_{\text{PANI}} \sim 10 \text{ S cm}^{-1}$, oblast magnetické disperze 10^8 až $3 \times 10^9 \text{ Hz}$, $\mu''_{\max} = 3,5$ při $f_{\text{res}} = 2,5 \times 10^9 \text{ Hz}$.
 (2) Pro deprotonované kompozity, σ_{PANI} v řádu $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$; oblast magnetické disperze 5×10^8 až $1 \times 10^{10} \text{ Hz}$, $\mu''_{\max} = 3$ při $f_{\text{res}} = 3,5 \times 10^9 \text{ Hz}$.

Příklad 5

- 40 Magneticky měkké plnivo: jádro z MnZn feritu, velikost částic 40 až 60 μm , slupka z polyanilinu tloušťky 300 nm.

Polymerní kompozitní magnetický materiál: slisované magneticky měkké plnivo.

Polyanilinová vrstva tloušťky 300 nm je vytvořená metodou přímé oxidační polymerací anilinu ve vodném prostředí při teplotě -12 °C na povrchu polykristalických vícedoménových částic MnZn feritu za jinak podobných podmínek jako v Příkladu 1.

5 Vzorky polymerních kompozitních magnetických materiálů jsou charakterizovány následujícími parametry:

(1) Pro kompozity MnZn-PANI, vodivost polyanilinového filmu je $\sigma_{\text{PANI}} \sim 0,1 \text{ S cm}^{-1}$, oblast magnetické disperze 10^7 až 10^9 Hz , $\mu''_{\max} = 6,5$ při $f_{\text{res}} = 2,5 \times 10^8 \text{ Hz}$.

10 (2) Pro deprotonované kompozity, σ_{PANI} v řádu $10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$; oblast magnetické disperze 5×10^8 až $10 \times 10^{10} \text{ Hz}$, $\mu''_{\max} = 4,5$ při $f_{\text{res}} = 5 \times 10^8 \text{ Hz}$.

Příklad 6

Magnetický měkký plnivo: jádro z MnZn feritu, velikost částic 10 až 20 μm , slupka z polyanilinu tloušťky 200 nm.

Polymerní kompozitní magnetický materiál: slisované magneticky měkké plnivo.

15 Vzorky polymerních kompozitních magnetických materiálů se charakterizují následujícími parametry:

(1) Pro kompozity MnZn-PANI, vodivost polyanilinového filmu je $\sigma_{\text{PANI}} \sim 0,2 \text{ S cm}^{-1}$, oblast magnetické disperze 2×10^8 až $3 \times 10^9 \text{ Hz}$, $\mu''_{\max} = 3$ při $f_{\text{res}} = 1,5 \times 10^9 \text{ Hz}$.

20 (2) Pro deprotonované kompozity, σ_{PANI} v řádu $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$; oblast magnetické disperze 5×10^8 až $5 \times 10^9 \text{ Hz}$, $\mu''_{\max} = 2,5$ při $f_{\text{res}} = 3 \times 10^9 \text{ Hz}$.

Příklad 7

Magnetický měkký plnivo: jádro z MnZn feritu, velikost částic 250 až 300 μm , slupka z polyanilinu tloušťky 300 nm.

Kompozitní magnetický materiál: slisované magneticky měkké plnivo.

25 Vzorky polymerních kompozitních magnetických materiálů jsou charakterizovány následujícími parametry:

(1) Pro kompozity MnZn-PANI, vodivost polyanilinového filmu je $\sigma_{\text{PANI}} \sim 0,1 \text{ S cm}^{-1}$, oblast magnetické disperze 10^6 až 10^8 Hz , $\mu''_{\max} = 8,5$ při $f_{\text{res}} = 2,5 \times 10^8 \text{ Hz}$.

30 (2) Pro deprotonované kompozity, σ_{PANI} v řádu $10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$; oblast magnetické disperze 10^7 až 10^9 Hz , $\mu''_{\max} = 5$ při $f_{\text{res}} = 6 \times 10^8 \text{ Hz}$.

Příklad 8

Magnetický měkký plnivo: jádro z NiZn feritu, velikost částic 40 až 60 μm , slupka z polyanilinu tloušťky 200 nm.

Kompozitní magnetický materiál: slisované magneticky měkké plnivo.

35 Vzorky polymerních kompozitních magnetických materiálů jsou charakterizovány následujícími parametry:

(1) Pro kompozity NiZn-PANI, vodivost polyanilinového filmu je $\sigma_{\text{PANI}} \sim 0,1 \text{ S cm}^{-1}$, oblast magnetické disperze 10^7 až 10^9 Hz , $\mu''_{\max} = 4,5$ při $f_{\text{res}} = 4,5 \times 10^8 \text{ Hz}$;

40 (2) Pro deprotonované kompozity, σ_{PANI} v řádu $10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$; oblast magnetické disperze 10^7 až 10^9 Hz , $\mu''_{\max} = 3$ při $f_{\text{res}} = 9 \times 10^8 \text{ Hz}$.

Pro porovnání, polymerní kompozity s maximálním obsahem čistého (polyanilinem nepokrytého) NiZn feritu stejného elementárního složení a velikosti částic v polyuretanu (50 obj. %) mají $\mu''_{\max} \approx 2$ až 3 při $f_{res} = 5 \times 10^8$ Hz.

Příklad 9

- 5 Magneticky měkké plnivo: jádro z magnetitu, velikost částic 40 až 60 μm , slupka z polyanilinu tloušťky 300 nm.

Kompozitní magnetický materiál: slisované magneticky měkké plnivo.

Vzorky polymerních kompozitních magnetických materiálů jsou charakterizovány následujícími parametry:

- 10 (1) Pro kompozity magnetit-PANI, vodivost polyanilinového filmu je $\sigma_{PANI} \sim 0,1 \text{ S cm}^{-1}$, oblast magnetické disperze 10^6 až 10^8 Hz, $\mu''_{\max} = 3,5$ při $f_{res} = 5 \times 10^8$ Hz;
- (2) Pro deprotované kompozity, σ_{PANI} v řádu $10^{11} \text{ S cm}^{-1}$; oblast magnetické disperze 10^6 až 10^8 Hz, $\mu''_{\max} = 3$ při $f_{res} = 10^9$ Hz.

15 Pro porovnání, polymerní kompozity s maximálním obsahem čistého (polyanilinem nepokrytého) magnetitu stejného elementárního složení a velikosti částic v polyuretanu (50 obj. %) mají $\mu''_{\max} \approx 1,5$ až 2 při $f_{res} = 6 \times 10^7$ Hz.

Příklad 10

Magneticky měkké plnivo: jádro z granátovou strukturou feritu ytria, legovaného gadoliniem (Y-Gd ferit s granátovou strukturou), velikost částic 40 až 60 μm , slupka z polyanilinu tloušťka 200 nm

Kompozitní magnetický materiál: slisované magneticky měkké plnivo.

Materiál je vytvořený stejně jako v příkladu 1. Část vzorků se deprotonuje 1 M roztokem hydroxidu amonného.

Vzorky kompozitních magnetických materiálů jsou charakterizovány následujícími parametry:

- 25 (1) Pro kompozity, které byly vytvořeny slisováním feritových částic, pokryté polyanilinovým filmem z $\sigma_{PANI} \sim 0,2 \text{ S cm}^{-1}$, oblast magnetické disperze 10^6 až 10^9 Hz, pozorujeme široké maximum magnetických ztrát $\mu''_{\max} = 2,5 \div 3$ ležící v oblasti frekvencí od 2×10^7 Hz do 3×10^8 Hz;
- (2) Pro deprotované kompozity: $\sigma_{PANI} \sim 10^7 \text{ S cm}^{-1}$; oblast magnetické disperze 10^7 až 5×10^9 Hz, $\mu''_{\max} = \approx 2 \div 2,7$ v oblasti frekvencí od 2×10^7 Hz do 10^9 Hz.

30 Pro porovnání, polymerní kompozity s maximálním obsahem čistého (polyanilinem nepokrytého) Y-Gd feritu s granátovou strukturou stejného elementárního složení a velikosti částic v polyuretanu (50 obj. %) mají $\mu''_{\max} \approx 0,7$ v oblasti frekvencí od 10^7 do 10^8 Hz.

Příklad 11

35 Magneticky měkké plnivo: jádro z granátovou strukturou feritu ytria, legovaného gadoliniem, hliníkem, manganem, samariem (Y-Gd-Al-Mn-Sm ferit s granátovou strukturou), velikost částic 40 až 60 μm , slupka z polyanilinu tloušťky 200 nm.

Kompozitní magnetický materiál: slisované magneticky měkké plnivo.

40 Materiál je vytvořený stejně jako v příkladu 1. Část vzorků se deprotonuje 1 M roztokem hydroxidu amonného.

Vzorky kompozitních magnetických materiálů jsou charakterizovány následujícími parametry:

- (1) Pro kompozity, které byly vytvořené slisováním feritových částic, pokryté polyanilinovým filmem z $\sigma_{\text{PANI}} \sim 0,2 \text{ S cm}^{-1}$, oblast magnetické disperze 10^7 až $2 \times 10^9 \text{ Hz}$, pozorujeme široké maximum magnetických ztrát $\mu''_{\max} = 2,5 \div 2,5$ ležící v oblasti frekvencí od 10^8 Hz do $3 \times 10^9 \text{ Hz}$;
- 5 (2) Pro deprotované kompozity: $\sigma_{\text{PANI}} \sim 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$; oblast magnetické disperze 10^6 až 10^9 Hz , $\mu''_{\max} = \approx 3$ v oblasti frekvencí od $2 \times 10^7 \text{ Hz}$ do $3 \times 10^8 \text{ Hz}$.

Pro porovnání, polymerní kompozity s maximálním obsahem čistého (nepokrytého polyanilinem) Y-Gd-Al-Mn-Sm feritu s granátovou strukturou stejného elementárního složení a velikosti částic v polyuretanu (50 obj. %) mají $\mu''_{\max} \approx 1$ v oblasti frekvencí od 10^7 Hz do 10^8 Hz .

10 Příklad 12

Magneticky měkké plnivo: jádro z granátovou strukturou feritu ytria, legovaného gadoliniem, hliníkem, indiem, kobaltem, germaniem, (Y-Gd-Al-In-Co-Ge ferit s granátovou strukturou), velikost částic 40 až 60 μm , slupka z polyanilinu tloušťky 200 nm.

Kompositní magnetický materiál: slisované magneticky měkké plnivo.

15 Materiál je vytvořený stejně jako v příkladu 1. Část vzorků se deprotoňuje 1 M roztokem hydroxidu amonného.

Vzorky kompozitních magnetických materiálů jsou charakterizovány následujícími parametry:

- (1) Pro kompozity, které byly vytvořené slisováním feritových částic, pokryté polyanilinovým filmem z $\sigma_{\text{PANI}} \sim 0,2 \text{ S cm}^{-1}$, oblast magnetické disperze 5×10^7 až $4 \times 10^9 \text{ Hz}$, pozorujeme široké maximum magnetických ztrát $\mu''_{\max} = 3$ ležící v oblasti frekvencí od $5 \times 10^8 \text{ Hz}$ do $3 \times 10^9 \text{ Hz}$;
- 20 (2) Pro deprotované kompozity: $\sigma_{\text{PANI}} \sim 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$; oblast magnetické disperze 5×10^7 až $4 \times 10^9 \text{ Hz}$, $\mu''_{\max} = 4$ v oblasti frekvencí od $7 \times 10^7 \text{ Hz}$ do $3 \times 10^8 \text{ Hz}$.

25 Pro porovnání, polymerní kompozity s maximálním obsahem čistého (polyanilinem nepokrytého) Y-Gd-Al-In-Co-Ge feritu s granátovou strukturou stejného elementárního složení a velikosti částic v polyuretanu (50 obj. %) mají $\mu''_{\max} \approx 1,7$ v oblasti frekvencí od 10^7 Hz do 10^8 Hz .

Příklad 13

Magneticky měkké plnivo: jádro z kobaltnatého hexagonálního feritu Z struktury (Co_2Z), velikost částic 10 μm , slupka z polyanilinu tloušťky 200 nm.

30 Kompositní magnetický materiál: slisované magneticky měkké plnivo.

Materiál je vytvořený stejně jako v příkladu 1. Část vzorků se deprotoňuje 1 M roztokem hydroxidu amonného.

Vzorky kompozitních magnetických materiálů se charakterizují následujícími parametry:

- (1) Pro kompozity Co_2Z -polyanilin, vodivost polyanilinového filmu σ_{PANI} je 4 S cm^{-1} , oblast magnetické disperze se rozšiřuje na oblast od 10^8 do $6 \times 10^9 \text{ Hz}$; maximum magnetických ztrát $\mu''_{\max} = 4$ při rezonanční frekvenci $f_{\text{res}} = 2,5 \times 10^9 \text{ Hz}$;
- 35 (2) Pro deprotované kompozity: $\sigma_{\text{PANI}} \sim 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$; oblast magnetické disperze 3×10^8 až $3 \times 10^9 \text{ Hz}$, $\mu''_{\max} = 2$ při $f_{\text{res}} = 3,5 \times 10^9 \text{ Hz}$.

40 Pro porovnání, polymerní kompozity s maximálním obsahem čistého (polyanilinem nepokrytého) Co_2Z feritu stejného elementárního složení a velikosti částic v polyuretanu (50 obj. %) mají oblast magnetické disperze 10^8 až $6 \times 10^9 \text{ Hz}$; $\mu''_{\max} \sim 1,8$ při $f_{\text{res}} = 5 \times 10^9 \text{ Hz}$.

Příklad 14

Magneticky měkké plnivo: jádro z MnZn feritu, velikost částic 40 až 60 μm , slupka z polypyroolu tloušťky 150 nm.

Kompozitní magnetický materiál: slisované magneticky měkké plnivo.

- 5 Polypyrolová vrstva tloušťky 150 nm je vytvořena metodou přímé oxidační polymerace pyrolu (ve vodném prostředí) při pokojové teplotě na povrchu polykristalických vícedoménových částic MnZn feritu.

Vzorky kompozitních magnetických materiálů jsou charakterizovány následujícími parametry:

- 10 (1) Pro kompozity MnZn-PPy, vodivost polypyrolového filmu je $\sigma_{\text{PPy}} \sim 7 \text{ S cm}^{-1}$, oblast magnetické disperze se rozšiřuje na rozsah od 3×10^7 až $3 \times 10^9 \text{ Hz}$; maximum magnetických ztrát $\mu''_{\max} = 4,5$ při rezonanční frekvenci $f_{\text{res}} = 1 \times 10^9 \text{ Hz}$;
- (2) Pro deprotované kompozity: $\sigma_{\text{PPy}} \sim 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$; oblast magnetické disperze 7×10^7 až $4 \times 10^9 \text{ Hz}$, $\mu''_{\max} = 2,5$ při $f_{\text{res}} = 2 \times 10^9 \text{ Hz}$.

Příklad 15

- 15 Magneticky měkké plnivo: jádro z MnZn feritu, velikost částic 40 až 60 μm , slupka z polypyroolu tloušťky 10 nm.

Kompozitní magnetický materiál: slisované magneticky měkké plnivo.

- 20 Polypyrolová vrstva tloušťky 10 nm je vytvořena metodou přímé oxidační polymerace pyrolu (ve vodném prostředí) při pokojové teplotě na povrchu polykristalických vícedoménových částic MnZn feritu.

Vzorky kompozitních magnetických materiálů jsou charakterizovány následujícími parametry:

- 25 (1) Pro kompozity MnZn-PPy, vodivost polypyrolového filmu je $\sigma_{\text{PPy}} \sim 7 \text{ S cm}^{-1}$, oblast magnetické disperze se rozšiřuje na rozsah od 10^8 do $5 \times 10^9 \text{ Hz}$; maximum magnetických ztrát $\mu''_{\max} = 5$ při rezonanční frekvenci $f_{\text{res}} = 3 \times 10^9 \text{ Hz}$;
- (2) Pro deprotované kompozity: $\sigma_{\text{PPy}} \sim 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$; oblast magnetické disperze 3×10^8 až 10^{10} Hz , $\mu''_{\max} = 2,5$ při $f_{\text{res}} = 4,5 \times 10^9 \text{ Hz}$.

Příklad 16

Magneticky měkké plnivo: jádro z MnZn feritu, velikost částic 40 až 60 μm , slupka z polytoluidinu tloušťky 100 nm.

- 30 Kompozitní magnetický materiál: slisované magneticky měkké plnivo.

Polytoluidinová vrstva tloušťky 100 nm je vytvořena metodou přímé oxidační polymerace pyrolu (ve vodném prostředí) při pokojové teplotě na povrchu polykristalických vícedoménových částic MnZn feritu.

Vzorky kompozitních magnetických materiálů se charakterizují následujícími parametry:

- 35 (1) Pro kompozity MnZn-polytoluidin, vodivost polytoluidinového filmu je $\sigma_t \sim 0,1 \text{ S cm}^{-1}$, oblast magnetické disperze se rozšiřuje na rozsah od 5×10^7 do $4 \times 10^9 \text{ Hz}$; maximum magnetických ztrát $\mu''_{\max} = 4$ při rezonanční frekvenci $f_{\text{res}} = 1,5 \times 10^9 \text{ Hz}$;
- (2) Pro deprotované kompozity: $\sigma_t \sim 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$; oblast magnetické disperze od 7×10^7 do $5 \times 10^9 \text{ Hz}$, $\mu''_{\max} = 2$ při $f_{\text{res}} = 3 \times 10^9 \text{ Hz}$.

Příklad 17

Magnetický měkké plnivo: jádro z MnZn feritu, velikost částic 40 až 60 μm , slupka z polyanisidinu tloušťky 100 nm.

Kompozitní magnetický materiál: slisované magnetický měkké plnivo.

- 5 Polyanisidinová vrstva tloušťky 100 nm je vytvořená metodou přímé oxidační polymerace pyrolyzu (ve vodném prostředí) při pokojové teplotě na povrchu polykristalických vícedoménových částic MnZn feritu.

Vzorky kompozitních magnetických materiálů jsou charakterizovány následujícími parametry:

- 10 (1) Pro kompozity MnZn-polyanisidin, vodivost polyanisidinového filmu je $\sigma_{AI} \sim 0,3 \text{ S cm}^{-1}$, oblast magnetické disperze se rozšiřuje na rozsah od 5×10^7 do $4 \times 10^9 \text{ Hz}$; maximum magnetických ztrát $\mu''_{\max} = 5$ při rezonanční frekvenci $f_{res} = 2 \times 10^9 \text{ Hz}$;
- (2) Pro deprotonované kompozity: $\sigma_{AI} \sim 10 \text{ S cm}^{-1}$; oblast magnetické disperze od 7×10^7 do $5 \times 10^9 \text{ Hz}$, $\mu''_{\max} = 2,5$ při $f_{res} = 4 \times 10^9 \text{ Hz}$.

Příklad 18

- 15 Magnetický měkké plnivo: jádro z MnZn feritu, velikost částic 40 až 60 μm , pokrytého polyanilinovým filmem s $\sigma_{PANI} \sim 4 \text{ S/cm}$ a tloušťky 170 nm.

Polymerní kompozitní magnetický materiál: odlity polymerní magnetický kompozit s 85 hm. % magnetický měkkého plniva a 15 hm. % polymeru-dielektrika polyuretanu (AXSON, Francie).

- 20 Kompozity jsou tvořeny způsobem mechanického míchání prášků plniva s polymerem a tvrdidlem v patřičném podílu. Vzorky se vloží mezi kovové desky, slisují se a vytvrdí při teplotě 80 °C během 4 hodin ve vakuové sušárně. Hustota kompozita je $2,7 \text{ g cm}^{-3}$.

Vzorky polymerních kompozitních magnetických materiálů jsou charakterizovány následujícími parametry:

- 25 oblast magnetické disperze se rozšiřuje na rozsah od 5×10^8 do 10^{10} Hz , maximum magnetických ztrát $\mu''_{\max} = 2,5$ při $f_{res} = 3,2 \times 10^9 \text{ Hz}$.

Příklad 19

Magnetický měkké plnivo: jádro z NiZn feritu, velikost částic 40 až 60 μm , pokrytého polypyrolovým filmem s $\sigma_{PPY} \sim 7 \text{ S cm}^{-1}$ a tloušťky 10 nm.

- 30 Polymerní kompozitní magnetický materiál: odlity polymerní magnetický kompozit s 85 hm. % magnetický měkkého plniva a 15 hm. % polymeru-dielektrika polysiloxanu (Dow Corning, USA).

Kompozity jsou tvořeny způsobem mechanického míchání prášků plniva s polymerem a tvrdidlem v patřičném podílu. Vzorky se vloží mezi kovové desky, slisují se a vytvrdí při pokojové teplotě během 24 hodin. Hustota kompozitu je $2,8 \text{ g cm}^{-3}$.

- 35 Vzorky polymerních kompozitních magnetických materiálů jsou charakterizovány následujícími parametry:

oblast magnetické disperze se rozšiřuje na rozsah od 10^8 do $3 \times 10^9 \text{ Hz}$; maximum magnetických ztrát $\mu''_{\max} = 2$ při $f_{res} = 1 \times 10^9 \text{ Hz}$.

Příklad 20

- 40 Magnetický měkké plnivo: jádro z feritu Co₂Z, pokryté polytoluidinovým filmem $\sigma_I \sim 0,1 \text{ S cm}^{-1}$ a tloušťky 100 nm, velikost částic 10 μm .

Polymerní kompozitní magnetický materiál: odlity polymerní magnetický kompozit s 90 hm. % magneticky měkkého plniva a 10 hm. % polymeru-dielektrika perfluorovaného polyetheru (RUSKÝ VĚDECKÝ INSTITUT SYNTETICKÝCH KAUČUKŮ, RF).

5 Kompozity jsou tvořeny způsobem mechanického míchání prášků plniva s polymerem a tvrdidlem v patřičném podílu. Vzorky se vloží mezi kovové desky, slisují se a vytvrdí při pokojové teplotě během 48 hodin. Hustota kompozita je 3 g cm^{-3} .

Vzorky polymerních kompozitních magnetických materiálů jsou charakterizovány následujícími parametry:

10 oblast magnetické disperze se rozšiřuje na rozsah od 10^8 do $6 \times 10^9 \text{ Hz}$; maximum magnetických ztrát $\mu''_{\max} = 3$ při $f_{res} = 4 \times 10^9 \text{ Hz}$.

Strukturní charakteristiky, homogenitu distribuce plniva lze kontrolovat pomocí RTG metody a elektronové mikroskopie.

Příklad 21

15 Magneticky měkké plnivo: jádro z feritu magnetitu, pokrytý polyanilinovým fílmem $\sigma_{PANI} \sim 0,1 \text{ S cm}^{-1}$ a tloušťky 170 až 200 nm, velikost částic $60 \mu\text{m}$.

Polymerní kompozitní magnetický materiál: odlity polymerní magnetický kompozit s 75 hm. % magneticky měkkého plniva a 25 hm. % polymeru-dielektrika perfluorovaného polyetheru (RUSKÝ VĚDECKÝ INSTITUT SYNTETICKÝCH KAUČUKŮ, RF).

20 Kompozity jsou tvořeny způsobem mechanického míchání prášků plniva s polymerem a tvrdidlem v patřičném podílu. Vzorky se vloží mezi kovové desky, slisují se a vytvrdí při pokojové teplotě během 48 hodin. Hustota kompozita je 3 g cm^{-3} .

Vzorky polymerních kompozitních magnetických materiálů jsou charakterizovány následujícími parametry:

25 oblast magnetické disperze se rozšiřuje na rozsah od 10^8 do $6 \times 10^9 \text{ Hz}$; maximum magnetických ztrát $\mu''_{\max} = 2,5$ při $f_{res} = 2 \times 10^9 \text{ Hz}$.

Využitelnost technického řešení

Při několikerém opakování příkladu 1 až 21 byla pozorována dobrá reprodukovatelnost strukturálních charakteristik a vlastností magneticky měkkého plniva a kompozitního magnetického materiálu

30 Údaje, uvedené v příkladech 1 až 21 svědčí o tom, že jsou vytvořeny homogenní magneticky měkká plniva, přísné struktury "jádro-slupka" a reprodukovatelnosti kvality, zabezpečující magnetickou propojcnost magnetických částic v kompozitních materiálech. Polymerní kompozitní magnetické materiály na základě předkládaných magneticky měkkých plniv mají vysoké hodnoty magnetické permeability v oblasti VVF s řízenou frekvenční charakteristikou.

I. Hybridní feromagnetické plnivo, **vyznačující se tím**, že je tvořeno magneticky měkkými částicemi o velikosti 10 až 300 μm na bázi feritů s polem nízké krystalografické magnetické anizotropie, při čemž tyto částice jsou povrchově modifikovány strukturovaným elektricky vodivým polymerem, který na nich vytváří povrchovou vrstvu tloušťky 10 až 300 nm.

2. Hybridní feromagnetické plnivo podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že feritem jeho magneticky měkkých částic je alespoň jeden ferit vybraný ze skupiny tvořené ferity obsahujícími spinelové struktury s atomy Mn a Ni, různě valentní atomy Fe^{II} a Fe^{III}, nebo magnetit, hexagonálně uspořádané ferity, obsahující různě valentní kationty železa, a ferit ytria s granátovou strukturou, případně legovaný alespoň jedním prvkem ze skupiny Si, Ge, Ti, Gd, Al, Cd, Sm, In, Co.
3. Hybridní feromagnetické plnivo podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že strukturovaným elektricky vodivým polymerem je polymer vybraný ze skupiny zahrnující polyanilin, polypyrrrol, polytoluidin, tj. polymethylanilin a polyanisidin, tj. polymethoxyanilin.
4. Polymerní magnetický kompozit, **vyznačující se tím**, že jeho plnivo je hybridní feromagnetické plnivo podle nároků 1 až 3 ve slisovaném stavu
5. Polymerní magnetický kompozit podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že vedle hybridního feromagnetického plniva podle nároků 1 až 3 v množství 75 až 90 % hmotnostních obsahuje dále polymerní dielektrikum v množství 10 až 25 % hmotnostních.
6. Polymerní magnetický kompozit podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že polymerním dielektrikem je polymer vybraný ze skupiny zahrnující polyurethan, polydimethylsiloxan, nebo perfluorovaný polyether.