

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

**КОСТРОВ**

**Сергей Александрович**

**СОЗДАНИЕ НИЗКОМОДУЛЬНЫХ МАГНИТОАКТИВНЫХ  
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ  
ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ ВО ВНЕШНИХ МАГНИТНЫХ  
ПОЛЯХ**

Специальность 1.4.7 - высокомолекулярные соединения

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

д. ф.-м.н., доцент, профессор РАН

Крамаренко Елена Юльевна

Москва

2024

## Оглавление

Введение .....	4
Глава 1 Литературный обзор .....	11
1.1.    Общее описание магнитоактивных полимерных материалов .....	11
1.2.    Магнитореологический эффект.....	16
1.3.    Влияние анизотропии на магнитомеханические свойства магнитополимерных композитов.....	21
1.4.    Заключение к главе 1 .....	25
Глава 2 Материалы и методы .....	27
Магнитореология .....	27
Микроскопия.....	28
Измерения краевого угла смачивания .....	28
Магнитные наполнители .....	28
Материалы для создания полимерных матриц с боковыми цепями в узлах полимерной сетки.....	30
МАЭ на основе гребнеобразных сополимеров.....	31
МАТЭ на основе гребнеобразных сополимеров .....	32
Глава 3 Низкомодульные магнитоактивные эластомеры с высоким откликом на магнитное поле .....	34
3.1 МАЭ на основе полимерных матриц с боковыми цепями в узлах полимерной сетки.....	34
3.1.1 Синтез .....	34
3.1.2 Частотные зависимости модулей упругости .....	39
3.1.3 Эффект Пэйна .....	42
3.1.4 Гидрофобные свойства.....	44
3.2 МАЭ на основе гребнеобразных сополимеров.....	45
3.2.1 Частотные зависимости модулей упругости .....	46
3.2.2 Эффект Пэйна .....	49
3.2.3 Гистерезис вязкоупругих свойств в магнитном поле.....	51
3.3 Заключение к главе 3 .....	53
Глава 4 Влияние анизотропии на свойства магнитоактивных эластомеров ..	55
4.1 Влияние анизотропии распределения магнитных частиц на свойства низкомодульных МАЭ .....	55
4.1.1 Синтез .....	55
4.1.2 Магнитореологические характеристики .....	56

4.1.3 Эффект Пэйна .....	59
4.1.4 Гистерезис вязкоупругих свойств в магнитном поле .....	60
<b>4.2 Влияние формы магнитных частиц на свойства МАЭ .....</b>	<b>61</b>
4.2.1 Синтез .....	61
4.2.2 Магнитореологические характеристики .....	62
4.2.3 Эффект Пэйна .....	66
4.2.4 Гистерезис вязкоупругих свойств в магнитном поле .....	67
<b>4.3 Заключение к главе 4 .....</b>	<b>68</b>
<b>Глава 5 Магнитоактивные термопластичные эластомеры с управляемым распределением магнитного наполнителя и программируемыми свойствами композита .....</b>	<b>70</b>
<b>5.1 МАТЭ на основе ПИБ .....</b>	<b>70</b>
5.1.1 Термочувствительность полимерной матрицы .....	70
5.1.2 Магнитореология при комнатной температуре .....	71
5.1.3 Программирование свойств материала .....	73
<b>5.2 МАТЭ на основе ПДМС .....</b>	<b>78</b>
5.2.1 Термочувствительность полимерной матрицы .....	78
5.2.2 Магнитореология при комнатной температуре .....	79
5.2.3 Программирование свойств материала .....	80
<b>5.3 Заключение к главе 5 .....</b>	<b>89</b>
<b>Заключение и выводы .....</b>	<b>91</b>
<b>Список сокращений .....</b>	<b>93</b>
<b>Список литературы .....</b>	<b>94</b>
<b>Список публикаций по материалам диссертации .....</b>	<b>104</b>
<b>Приложение .....</b>	<b>107</b>
Дополнительные рисунки к разделу 4.2 .....	107
Дополнительные рисунки к разделу 5.1 .....	110
Дополнительные рисунки к разделу 5.2 .....	114
<b>Благодарности .....</b>	<b>120</b>

## **Введение**

### **Объект исследования**

Материалы, которые проявляют значительные изменения какого-либо физического свойства под влиянием внешнего воздействия, называются умными или интеллектуальными материалами. Магнитоактивные полимерные композиты [1–6], которые состоят из магнитных частиц, помещенных в полимерную среду с достаточно низким модулем упругости, несомненно, являются представителями данного класса материалов. Частицы магнитного наполнителя при воздействии внешнего магнитного поля приобретают магнитный момент и начинают взаимодействовать не только с внешним магнитным полем, но и между собой. За счет этого изменяются многие физические свойства материала, такие как вязкость, упругость, форма, рельеф поверхности, проводимость, емкость, теплопроводность и т.д., причем изменения могут быть значительными вплоть до нескольких порядков величины. Магнитный отклик композита определяется свойствами полимерной среды, типом магнитных частиц и конфигурацией магнитных полей. Магнитополимерные композиты могут быть основаны на магнитных микро- или наночастицах. В качестве полимерной среды могут использоваться как полимерные жидкости, так и эластомеры или термопласты. При этом каждый тип получаемого композита отличается по физическим свойствам, проявляет свои особенности поведения в магнитном поле и требует определенного подхода для управления физическими свойствами. В представленной диссертационной работе экспериментально исследованы магнитомеханические свойства магнитоактивных эластомеров (МАЭ) и магнитоактивных термопластичных эластомеров (МАТЭ). В работе описывается процесс изучения материала, начиная с создания полимерной матрицы и заканчивая результатами измерения свойств композитов и методами управления этими свойствами.

### **Актуальность темы исследования**

Изучение магнитополимерных композитов представляет интерес не только с академической, но и с прикладной точки зрения. Благодаря магнитомеханическому отклику данные материалы находят применения в медицине [7], микрофлюидике

[8], демпферах [9–11], тормозных механизмах [12,13], преобразователях магнитомеханической энергии [14], а также в других направлениях.

Следует отметить, что магнитный отклик материала определяется балансом упругих и магнитных сил. Полимерная среда с низким модулем упругости не препятствует перемещению магнитных частиц под действием магнитного поля, что отражается в высоком магнитном отклике материала, который можно характеризовать относительным ростом модуля упругости материала в магнитном поле - магнитореологическим (МР) эффектом (рисунок 3). Этот факт хорошо известен для научного сообщества [15,16], однако создание МАЭ с низким модулем упругости для достижения высокого магнитного отклика материала остается нетривиальной задачей, поиски новых эффективных методик синтеза ведутся и по сей день, поскольку традиционные методы снижения начального модуля упругости связаны с использованием низкомолекулярного пластификатора, который выпотевает из материала, делая его нестабильным.

Актуальным направлением в области магнитополимерных композитов является исследование анизотропных материалов. Под анизотропией подразумевается выделенное направление пространственного распределения магнитных частиц внутри полимерной матрицы. Такие материалы интересны тем, что многие их свойства зависят от направления, в котором они измеряются, в том числе модули упругости [17,18]. Кроме того, взаимное расположение магнитных частиц играет роль в их взаимодействии между собой в магнитном поле, что влияет на МР эффект материала. В литературе существует большое количество экспериментальных и теоретических работ, посвященных влиянию анизотропии на магнитомеханические свойства композитов, однако очень мало внимания уделяется сравнению свойств композитов с низкими модулями упругости, в которых перемещение магнитных частиц внутри материала не затруднено. В химически сшитых МАЭ анизотропия распределения задается только на стадии синтеза и остается фиксированной в течение всего процесса эксплуатации материала. Поэтому разработка материалов с управляемым распределением магнитных частиц

является важной задачей, решение которой открывает возможности для управления физическими свойствами и магнитным откликом материала в реальном времени. Анизотропия формы магнитных частиц также оказывает влияние на свойства композитов, так как анизометричные магнитные частицы при помещении в магнитное поле могут совершать не только перемещения, но и вращения внутри полимерной среды.

### **Цель и задачи диссертационной работы**

Целью данной диссертационной работы является синтез магнитоактивных полимерных материалов с высоким откликом на магнитное поле и экспериментальное изучение влияния архитектуры полимерной матрицы, концентрации, формы и распределения магнитных частиц на вязкоупругие свойства магнитоактивных полимерных материалов во внешних магнитных полях. Для решения целей работы были поставлены следующие задачи:

1. Создание низкомолекулярных магнитоактивных эластомеров с высоким откликом на магнитное поле на основе полимерных матриц, содержащих гребнеобразные фрагменты, без использования низкомолекулярного пластификатора;
2. Изучение влияния анизотропии пространственного распределения и формы магнитных частиц на свойства магнитоактивных эластомеров под воздействием внешних магнитных полей;
3. Создание и изучение магнитореологических и вязкоупругих свойств термопластичных магнитоактивных материалов с управляемым пространственным распределением магнитного наполнителя.

### **Научная новизна**

В данной диссертационной работе предлагается использовать в качестве дисперсионных сред низкомолекулярные полимерные матрицы нового типа с использованием боковых цепей, внедренных в точки ветвления полимерной сетки, а также полимерные матрицы на основе молекулярных щеток - гребнеобразных сополимеров с высокой плотностью пришивки боковых цепей. Такой метод

позволяет отказаться от традиционного подхода к созданию низкомолекулярных материалов, который заключается в добавлении низкомолекулярного масла в качестве пластификатора. Преимуществом внедрения боковых цепей по сравнению с использованием пластификатора является их химическая связь с полимерной сеткой, так как главным недостатком низкомолекулярного масла из-за химической инертности является его вытекание из образца под действием механической нагрузки при эксплуатации или со временем. Таким образом, предложенный метод позволяет создать материал с более высокой стабильностью к механическим нагрузкам и с большим сроком хранения. Кроме того, самые эффективные полученные в результате исследования материалы демонстрируют рост модуля упругости в магнитном поле на 3 порядка величины, что по современному состоянию научной литературы считается колоссальным результатом.

Анизотропные МАЭ, исследуемые в рамках диссертационной работы, охватывают слабо изученную область материалов с низкими модулями упругости, а также включают широкий спектр концентраций магнитного наполнителя от 30 до 83 масс. %. Полученные выводы при сравнении магнитомеханических свойств анизотропных МАЭ с изотропными аналогами дополняют картину понимания физических свойств данных материалов. Помимо композитов с анизотропией пространственного распределения магнитных частиц внутри полимерной матрицы, также были созданы и экспериментально изучены композиты на основе анизометричных магнитных частиц пластинчатой формы. Такое прямое экспериментальное сравнение магнитомеханических свойств изотропных и анизотропных материалов на основе частиц пластинчатой и сферической формы проведено впервые и является уникальным.

В традиционных эластомерных материалах возможно лишь однократное задание пространственного распределения магнитного наполнителя при синтезе материала, а перемещения магнитных частиц в синтезированном образце под действием магнитного поля являются обратимыми. В данной работе впервые продемонстрирована возможность многократного изменения профиля

распределения магнитных частиц внутри «живой» полимерной матрицы на основе термопластичного полимера в процессе эксплуатации материала за счет воздействия температурой и внешним магнитным полем. Такой результат позволяет программировать свойства материала с помощью регулирования внешнего воздействия, что открывает новые перспективы применения данного класса материалов.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Используемый метод создания низкомолекулярных полимерных матриц позволяет получать стабильные МАЭ с гигантским откликом на внешнее магнитное поле, что является важной характеристикой эффективности данных материалов. Выводы, полученные в результате сравнения свойств анизотропных и изотропных МАЭ на основе сферических и пластинчатых частиц, позволяют не только расширить понимание поведения вязкоупругих свойств магнитополимерных композитов в магнитном поле, но и сформулировать рекомендации по направленному синтезу МАЭ с заданными свойствами. Продемонстрированный эффект многократного переструктурирования магнитных частиц внутри МАЭ открывает новые возможности по управлению свойствами магнитополимерных композиций за счет внешнего магнитного поля и температуры.

### **Методология и методы исследования**

Методология данной работы заключается в разработке нового подхода для создания низкомолекулярных магнитоактивных полимерных материалов путем архитектурного дизайна полимерных матриц, модуль упругости которых регулируется за счет прививки боковых цепей без добавления низкомолекулярного пластификатора, а также детальном сравнительном анализе вязкоупругих свойств магнитоактивных полимерных композитов в широком диапазоне изменения как архитектуры полимерной матрицы, так и концентрации, формы и распределения магнитных частиц. Синтез магнитополимерных композиций на основе полидиметилсилоксанов (ПДМС) проводился по реакции гидросилилирования.

Изучение магнитомеханических свойств материалов производилось на реометре с измерительной системой «плоскость-плоскость» в магнитных полях величиной до 1 Тл. Изучение распределения магнитных частиц внутри полимерной матрицы проводилось с помощью методов сканирующей электронной микроскопии. Изменение рельефа поверхности МАЭ изучалось косвенно с помощью измерения краевых углов смачивания в различных магнитных полях.

### **Личный вклад автора**

Создание магнитополимерных композитов на основе ПДМС с боковыми цепями в узлах полимерной сетки с различным содержанием и распределением магнитных частиц. Проведение магнитореологических измерений всех изучаемых композиций. Обработка и анализ результатов экспериментов.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность полученных результатов обусловлена использованием в работе современных физико-химических и физических методов получения и исследования свойств МАЭ и МАТЭ, хорошей воспроизводимостью. Результаты расчетов химической структуры полимерных материалов на стадии синтеза и механические свойства, сопоставляемые данной структуре, согласуются с экспериментальными магнитореологическими данными. Образование пространственных структур магнитным наполнителем доказано несколькими независимыми экспериментальными способами. Результаты данной диссертационной работы были представлены в 11 тезисах докладов конференций и в 6 статьях научных журналов, в том числе входящих в Q1.

### **Положения, выносимые на защиту:**

- 1) Подход к получению магнитоактивных полимерных материалов, вязкоупругие свойства которых регулируются в широком диапазоне с помощью внешнего магнитного поля, на основе полимерных матриц с гребнеобразным строением субцепей либо узлов полимерной сетки. Введение боковых цепей позволяет снизить модуль упругости матрицы и, как следствие, повысить подвижность

магнитных частиц и степень их переструктурирования в магнитном поле, а химическая связь боковых цепей с полимерной матрицей обеспечивает стабильность материала.

- 2) Анизотропия формы и пространственного распределения магнитных частиц значительно влияет на магнитоологические свойства магнитополимерных материалов: МАЭ с цепочечным распределением магнитных частиц имеют более высокий модуль упругости, чем изотропные МАЭ, как в поле, так и без поля, а пластинчатые магнитные частицы позволяют достичь более высокого магнитного отклика материала при низких концентрациях магнитного наполнителя за счет вращения и преодоления порога перколяции благодаря высокой анизотропии.
- 3) Подход к управлению свойствами магнитополимерных материалов на основе термопластичных эластомеров: распределение магнитного наполнителя внутри таких композитов можно многократно изменять после синтеза путем нагрева с последующим охлаждением в магнитном поле заданной конфигурации, что позволяет программировать свойства, определяемые этой структурой, в частности, вязкоупругие свойства МАТЭ и его отклик на магнитное поле.

### **Структура работы**

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы (116 наименований), списка сокращений и приложения. Она изложена на 120 страницах и содержит 48 рисунков и 8 таблиц в основной части и 8 рисунков в приложении.

## Глава 1 Литературный обзор

### 1.1. Общее описание магнитоактивных полимерных материалов

Магнитоактивные полимерные материалы активно исследуются начиная с 90-х годов прошлого века [19–21]. По данным scholar.google.com за последние 10 лет количество публикаций в области исследования магнитоактивных эластомеров непрерывно растет (рисунок 1).

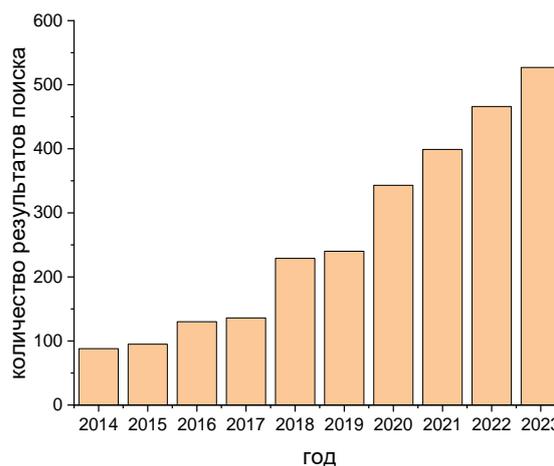


Рисунок 1. Количество результатов поискового запроса “magnetoactive elastomer” в зависимости от года по данным scholar.google.com.

Магнитополимерные композиты представляют собой полимерную матрицу с внедренными в нее магнитными микро- или наночастицами. Полимерная матрица может представлять собой жидкость, гель, термопласт или эластомер. При помещении материала во внешнее магнитное поле магнитные частицы приобретают магнитный момент и начинают взаимодействовать между собой и с внешним магнитным полем. При этом они стремятся образовать цепочечные агрегаты, направленные вдоль линий внешнего магнитного поля [22–24], если полимерная среда достаточно мягкая и не препятствует перемещениям магнитных частиц. За счет магнитных взаимодействий и переструктурирования магнитных частиц магнитополимерные композиты демонстрируют ряд интересных явлений, которые привлекают научное сообщество своим фундаментальным характером и широкими возможностями практического применения.

Одним из таких явлений является деформация материала как целого, вызванного переструктурированием магнитных частиц в магнитном поле. Такой

эффект называется магнитодеформационным эффектом [25–28]. При этом эффект является более ярко выраженным при приложении градиентного магнитного поля, что потенциально можно применять при создании затворов [27]. Также интересным применением данного эффекта является создание композитов МАЭ в комбинации с другими умными материалами, которые демонстрируют изменение какого-либо свойства при приложении давления, как внешнего стимула. Таким образом можно создавать магниточувствительные материалы на основе пьезочувствительных. Например, за счет создания композитов на основе пьезоэлектриков и МАЭ, которые сами по себе не обладают магнитоэлектрическим откликом, можно получить материал, демонстрирующий магнитоэлектрический эффект [29–33], который гораздо более ярко выражен чем в любом однофазном материале [34]. Другое проявление изменения формы материала, связанное с формированием цепочечных структур магнитным наполнителем, заключается в изменении рельефа поверхности материала, которое находит свое потенциальное применение в создании поверхностей с регулируемой гидрофобностью [35,36],[A1].

Диэлектрические свойства композитов тоже меняются при приложении внешнего магнитного поля. Это связано с тем, что типичные материалы, используемые в качестве магнитного наполнителя, обладают отличными от полимерной матрицы диэлектрическими свойствами и являются лучшими проводниками электрического тока. Поэтому при выстраивании магнитных частиц в цепочки, упорядоченные вдоль магнитного поля, образуется проводящий электрический ток перколяционный кластер. Таким образом МАЭ в магнитном поле демонстрируют рост проводимости [37–39] и диэлектрической проницаемости [40–43]. Эти эффекты называются магниторезистивным и магнитодиэлектрическим соответственно. Эти явления еще более ярко выражены в магнитореологических жидкостях (МРЖ) или гелях. Одно из потенциальных применений этого эффекта в жидкостных устройствах плавного запуска моторов предложено в работе [44], поскольку проблемой обычных жидкостных устройств

регулируемого сопротивления является нагревание и зависимость сопротивления от температуры.

Другим интересным явлением в МАЭ является так называемый эффект памяти формы: при механической деформации достаточно мягкого образца в магнитном поле, его форма сохраняется до отключения магнитного поля [45]. Это объясняется тем, что при деформациях МАЭ в магнитном поле частицы магнитного наполнителя выстраиваются внутри полимерной матрицы в цепочки таким образом, чтобы соблюдался баланс между внутренними упругими силами деформированной полимерной матрицы и силами диполь-дипольного взаимодействия частиц. Поэтому возвращение материала в исходную форму наблюдается только при исчезновении диполь-дипольного взаимодействия, то есть при выключении магнитного поля.

Следует отметить, что зависимость механических свойств магнитополимерных композитов от величины деформации, вообще говоря, является нелинейной. При этом природа этой зависимости заключается не только в магнитных взаимодействиях. Всем наполненным резинам свойственен так называемый эффект Пэйна [46]. Эффект Пэйна заключается в падении модуля упругости наполненной резины при приложении высоких деформаций. Типичная зависимость модуля упругости от величины деформации материала представлена на рисунке 2. В области низких деформаций модуль упругости материала определяется свойствами композита, как комбинация свойств упругой полимерной среды и сетки, сформированной частицами наполнителя. При растяжении материала, расстояния между частицами наполнителя начинают расти, сила взаимодействия между частицами начинает падать, вследствие чего происходит разрушение сетки наполнителя и уменьшение ее вклада в модуль упругости композита. В случае использования магнитных частиц в качестве наполнителя полимерного материала, данный эффект является более ярко выраженным за счет сильных магнитных взаимодействий магнитных частиц между собой [15,47–50]. Эффект Пэйна, несомненно, стоит учитывать при создании изделий на основе

магнитополимерных композиций и анализе результатов экспериментов. Данный эффект активно изучается научным сообществом [51–53].

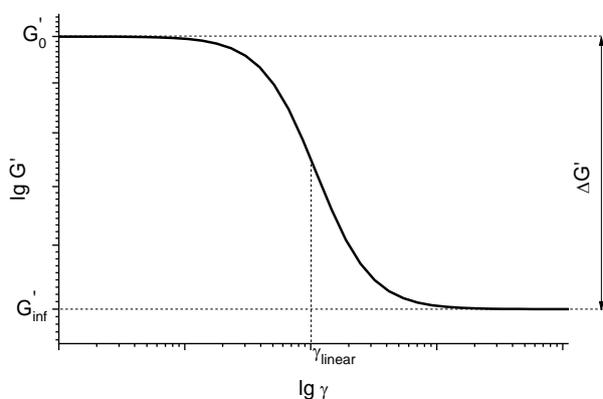


Рисунок 2. Типичная зависимость модуля упругости наполненного полимерного композита от величины деформации, представленная в двойных логарифмических координатах.

Большое влияние на свойства магнитополимерных композиций оказывает выбор магнитного наполнителя. Как самые распространенные наполнители, которые используются в литературе, стоит выделить карбонильное железо и неодим-железо-бор (NdFeB). Карбонильное железо является примером магнитомягкого наполнителя, в то время как NdFeB является магнито жестким наполнителем, что сильно влияет на поведение композитов на их основе в магнитном поле. Магнитомягкие материалы не обладают остаточной намагниченностью и при помещении в поле приобретают магнитный момент, сонаправленный с направлением внешнего магнитного поля. Магнито жесткие материалы могут обладать остаточной намагниченностью и при помещении магнито полимерного композита на их основе в магнитное поле, происходит либо переориентирование магнитных моментов частиц, либо же вращение самих частиц, что приводит к росту механических потерь материала [54–56]. Стоит также отметить частицы магнетита, которые нередко используются в качестве магнитного наполнителя, благодаря своим биосовместимым свойствам. На свойства материалов также влияет и размер магнитных частиц. Уменьшение размеров частиц, используемых в композитах, приводит к увеличению модуля упругости, что объясняется ростом удельной площади поверхности частиц с уменьшением их

размера, однако материалы на основе более крупных магнитных частиц демонстрируют более высокий магнитный отклик [57]. При работе с наноразмерными магнитными частицами стоит учитывать ограничения по концентрации наполнителя, которые связаны с сильным загущением магнитополимерной композиции, и, как следствие, сложность формования материала. В данной диссертационной работе изучены свойства композитов на основе магнитных частиц карбонильного железа, которые характеризуются хорошими магнитными свойствами и являются коммерчески доступными.

Актуальной задачей в области магнитополимерных материалов является химическая модификация частиц магнитного наполнителя для улучшения свойств получаемых композитов. Одной из задач, решаемой модификацией поверхности магнитных частиц, может быть предотвращение их агрегации. Создание структур типа ядро-оболочка на основе магнитных частиц позволяет улучшить совместимость полимерной матрицы с магнитными частицами. Это важно для предотвращения седиментации магнитных частиц в полимерной жидкости, что позволяет увеличить срок службы МРЖ и улучшить равномерность распределения магнитных частиц внутри МАЭ, поскольку даже в химически сшитых материалах седиментация играет роль на стадии синтеза композита. Улучшение совместимости магнитных частиц с полимерной средой также позволяет уменьшить эффект Пэйна [58,59]. Оболочка магнитных частиц также может играть защитную роль, например, предотвращая термоокисление частиц [60], нежелательные химические взаимодействия частиц с полимерной средой или поглощая радиацию [61].

Немаловажным компонентом магнитополимерных композиций является сама полимерная среда. Для МРЖ типично используются такие жидкости как вода, минеральные или силиконовые масла, полиэферы или синтетические углеводороды [62]. Для твердых магнитополимерных композитов типичными полимерными средами являются натуральный каучук [63], полибутадиен [64], полиуретаны [65] и силиконы, на которые приходится около половины публикаций в современной литературе по данным, приведенным в работе [5]. Преимуществами силиконов

является широкая температурная область эксплуатации от  $-54$  до  $300$  °С [66,67], устойчивость к термоокислению и ультрафиолетовому воздействию, а также биологическая инертность, что позволяет использовать их для медицинских приложений. Помимо этих достоинств популярность использования силиконов также связана с наличием коммерчески доступных двухкомпонентных силиконовых компаундов, с помощью которых можно создавать эластомеры даже в бытовых условиях. В данной диссертационной работе особое внимание уделяется магнитополимерным композициям на основе полидиметилсилоксана (ПДМС).

## 1.2. Магнитореологический эффект

Одним из самых важных явлений, наблюдаемых в магнитополимерных материалах, с точки зрения потенциальных применений является МР эффект, который заключается в изменении вязкоупругих характеристик материала под действием внешнего магнитного поля. Абсолютный МР эффект характеризуется величиной  $\Delta G(B) = G'(B) - G'(B = 0 \text{ Тл})$ , где  $G'(B)$  – величина модуля сдвига в магнитном поле, а  $G'(B=0 \text{ Тл})$  – величина модуля сдвига в отсутствие магнитного поля. Относительный МР эффект обычно характеризуется величиной  $\Delta G_r(B) = \frac{G'(B) - G'(B=0 \text{ Тл})}{G'(B=0 \text{ Тл})}$  или простым отношением  $\frac{G'(B_{max})}{G'(B=0 \text{ Тл})} = \frac{G'_{max}}{G'_0}$ , которое будет использоваться в данной работе, где  $B_{max}$  – максимальное магнитное поле. При наличии магнитных взаимодействий между частицами, требуется приложить больше усилий, чтобы увеличить расстояние между ними. Это сказывается на росте в магнитном поле модулей упругости композита, а также вязкости и предела текучести, если речь идет о МРЖ. При этом магнитные частицы в достаточно мягких средах могут еще и перемещаться внутри полимерной матрицы, что еще больше усиливает наблюдаемые эффекты.

Потенциальные применения МР эффекта в МРЖ включают в себя различные тормозные системы [12,13,68] и демпферы [9,10,69–71]. Существуют патенты на создание «коробки передач» [72], а также на МР демпфер для рулевых систем [73]

на основе МРЖ, где степень сцепления двух подвижных элементов обеспечивается вязкостью МРЖ, помещенной между ними.

МАЭ также способны обеспечивать контроль вибраций. В работе [11] показано, что МАЭ может изменять частоту резонансных колебаний на 100% под действием внешнего магнитного поля. В работе [74] подобраны управляющие функции магнитного поля для минимизации вибраций пластины, внутри которой помещен МАЭ, и предложено применение этих результатов в дизайне винтов вертолета, крыльев самолета или сидений машин. Существует патент на дизайн протезного устройства, с регулируемой жесткостью за счет использования МАЭ и приложения магнитного поля [75]. С точки зрения разработки магнитополимерных материалов крайне важно достижение высокой величины МР эффекта для увеличения эффективности управления всеми перечисленными устройствами для практических применений, поскольку это позволяет изменять свойства в более широких пределах, либо достигать необходимой степени активации при малых магнитных полях.

Величина МР эффекта материала определяется не только магнитными взаимодействиями частиц магнитного наполнителя. Упругие силы полимерной среды также играют значительную роль в магнитном отклике материала. Если полимерная среда представляет собой не жидкость, а эластомер, то движение частиц под действием магнитного поля становится затруднено. Упругие силы стремятся удерживать магнитные частицы в том положении, которое было задано на стадии синтеза материала, а перемещения возможны только если упругие силы полимерной матрицы слабы по сравнению с силами диполь-дипольного взаимодействия магнитных частиц. Поэтому МР эффект материала зависит как от свойств магнитного наполнителя, так и от свойств полимерной среды, и при сравнении полимерных матриц наиболее высокий МР эффект стоит ожидать именно от мягких материалов.

В работе [76] получен ряд химически сшитых МР гелей на основе поливинилового спирта и карагинана с использованием оксида железа  $Fe_3O_4$ , в

качестве магнитного наполнителя, с начальными упругими модулями композитов диапазоне от 200 Па до 200 кПа. Показано, что относительный рост модуля упругости композитов в магнитном поле величиной  $B=0.5$  Тл падает в зависимости от исходного модуля упругости  $MР$  геля и максимальное значение такого роста составляет 12 раз. Автором диссертации получена схожая зависимость в более широком диапазоне начальных модулей упругости материала (рисунок 3). Из сравнения этих данных видна и роль магнитного наполнителя, поскольку данные, представленные на рисунке 3, получены на основе композитов с использованием карбонильного железа, в качестве магнитного наполнителя, которое обладает более высокой магнитной восприимчивостью, чем магнетит, используемый в работе [76]. Таким образом магнитный отклик материала растет при использовании магнитных частиц с более высокой магнитной восприимчивостью.

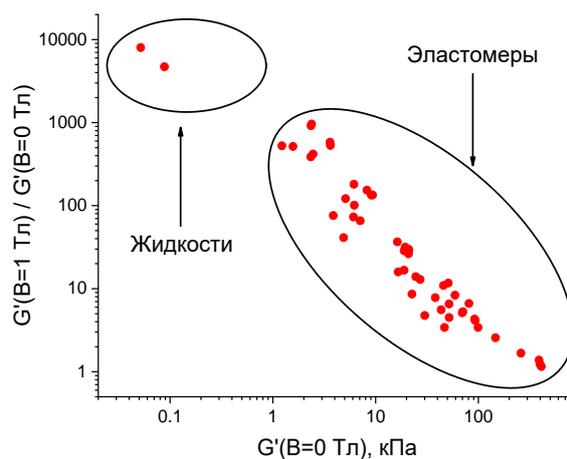


Рисунок 3. Типичная зависимость относительного роста модуля упругости магнитополимерных композитных материалов в магнитном поле от начального модуля упругости. Экспериментальные данные получены автором.

Исходя из этого, на первый взгляд может показаться, что  $MР$  эффект должен монотонно расти с увеличением концентрации магнитного наполнителя, поскольку чем больше в композите магнитных частиц, тем сильнее их магнитные взаимодействия. Однако на самом деле влияние концентрации магнитного наполнителя на относительный  $MР$  эффект МАЭ не так однозначно. С одной стороны, действительно, чем больше магнитных частиц в композите, тем сильнее магнитные взаимодействия, а с другой стороны, в большинстве случаев добавление

магнитных частиц приводит к загущению композита, то есть к росту исходного модуля упругости материала, что приводит к уменьшению магнитного отклика МАЭ. Поэтому часто возникают ситуации, когда существует оптимальная концентрация, на которой наблюдается максимум МР эффекта. Например, в работе [77], где изучаются МАЭ на основе карбонильного железа в полибутадиеновой матрице с начальным модулем упругости около 1 МПа, относительный МР эффект при массовой концентрации магнитного наполнителя 70% выше, чем при концентрациях 60 и 80%. А в работе [16], где изучаются МАЭ на основе ПДМС и карбонильного железа, относительный рост модуля упругости композита с массовой концентрации 75% превосходит аналог с концентрацией 80%. Вообще говоря, такая немонотонность магнитного отклика в зависимости от концентрации магнитного наполнителя наблюдается не только для механических свойств, и оптимальная концентрация будет зависеть от того, какое конкретное свойство рассматривается даже для одного и того же материала. Например, в работе [40] при сравнении трех образцов МАЭ с массовыми концентрациями магнитного наполнителя 70, 75 и 80% наблюдается максимальный магнитодиэлектрический эффект при концентрации 75%, в то время как максимальный МР эффект наблюдается для образца с концентрацией 70%. Для магнитополимерных композиций на основе ПДМС и карбонильного железа максимум относительного МР эффекта обычно достигается при массовых концентрациях наполнителя 70-80%. Стоит отметить, что для такой системы при синтезе серии материалов массовая концентрация 80% обычно и используется, как предельная, поскольку выше нее магнитополимерные композиции принимают консистенцию неудобную для работы: магнитополимерная жидкость превращается в пасту, а МАЭ становится трудно формовать из слишком вязкой суспензии.

Изучение МР эффекта осложняется наличием гистерезиса механических свойств магнитополимерных композитов в зависимости от предыстории испытаний с материалом. Такой гистерезис присущ, вообще говоря, и другим свойствам магнитополимерных композитов. При этом для наблюдения петли гистерезиса в

магнитном поле вовсе не обязательно, чтобы магнитный наполнитель сам по себе обладал петлей гистерезиса. При первом приложении магнитного поля магнитные частицы в достаточно мягких материалах выстраиваются в цепочки, что приводит к уменьшению расстояния между парами соседних магнитных частиц по сравнению с их начальным распределением до приложения магнитного поля. При уменьшении магнитного поля за счет близких расстояний эти частицы сильнее взаимодействуют друг с другом, поэтому упругих сил полимерной матрицы недостаточно, чтобы вернуть частицы в начальное положение до тех пор, пока поле не будет снижено до нуля. В связи с этим типичная зависимость модуля упругости МАЭ от величины магнитного поля характеризуется петлей гистерезиса. Экспериментально гистерезис свойств МАЭ изучался в ряде работ [78–80]. В работе [81] теоретически показано наличие бимодальных состояний пар магнитных частиц в упругой среде в некоторой области отношения магнитной энергии к упругой при определенных расстояниях между двумя частицами, что и обуславливает механический гистерезис. В работе [82] предложен метод добавления вспенивающего агента в полимерную матрицу для уменьшения гистерезиса МР эффекта. При наличии пор в материале средние расстояния между частицами магнитного наполнителя увеличиваются, сила взаимодействия между ними падает, что приводит к более узкой петле гистерезиса, однако также к падению и самой величины МР эффекта.

Типичная величина МР эффекта в МАЭ на основе ПДМС линейной структуры и карбонильного железа обычно невелика: при начальном модуле упругости композита  $\sim 100$  кПа рост модуля упругости обычно составляет от нескольких раз до около одного порядка величины [15,59,61,83], а для материалов с модулем упругости от МПа рост не достигает даже 100% [21]. При добавлении низкомолекулярного масла к линейным ПДМС можно достичь модулей упругости полимерной матрицы всего несколько кПа и величину МР эффекта в два порядка величины [15,84]. Отдельно стоит выделить работу [16], которая на данный момент является рекордсменом по величине относительного МР эффекта. При начальном

модуле упругости образца 270 Па его рост в магнитном поле величиной  $B=0.5$  Тл превосходит 4 порядка величины! Такое низкое значение начального модуля упругости в данной работе было достигнуто за счет использования огромного количества низкомолекулярного масла в отношении к химически сшитой части полимерной матрицы 30 к 1. Важным элементом этой полимерной композиции является добавка Slacker®, которая позволяет удерживать такое количество масла внутри материала. Однако в течение месяца значения модуля упругости материала все равно возвращаются к значениям порядка кПа, за счет вытекания масла.

### **1.3. Влияние анизотропии на магнитомеханические свойства магнитополимерных композитов**

Одним из направлений в области магнитоактивных полимерных материалов, в котором активно ведутся исследования, является создание и изучение анизотропных материалов [17,18,45,47,57,65,77,84–105]. Под анизотропными материалами подразумеваются композиты, внутри которых магнитные частицы распределены не равномерно, а имеют некоторое выделенное направление (рисунок 4). Обычно анизотропное распределение магнитных частиц задают на стадии синтеза материала. Если во время процесса вулканизации приложить к композиции внешнее магнитное поле, то частицы очень легко выстраиваются в цепочки вдоль направления приложенного поля, а по окончании вулканизации цепочечные структуры фиксируются внутри материала [17,18,45,57,77,84–97]. При работе с крупным магнитным наполнителем можно задать упорядочение даже механическим путем [98].

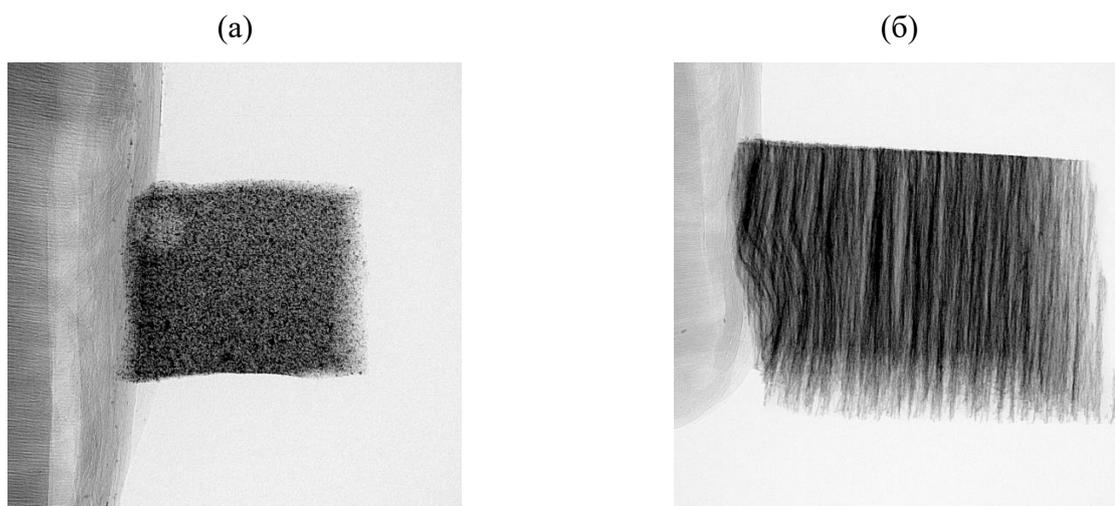


Рисунок 4. Снимки (а) изотропного и (б) анизотропного образца МАЭ, полученные методом компьютерной томографии. Концентрация магнитных частиц составляет 3 об. %. Образцы получены автором. Изображения получены Товпинцом А.О. в БФУ им. Канта.

Анизотропные материалы обладают уникальными свойствами, привлекающими исследователей. Очевидно, что физические свойства анизотропных МАЭ будут зависеть от направления измерения. Например, упругие модули анизотропных МАЭ будут отличаться в зависимости от взаимного расположения осей прикладываемой механической нагрузки, ориентации магнитных частиц и магнитного поля [18,84,91,99]. За счет объединения нескольких анизотропных образцов МАЭ с различным распределением магнитных частиц можно создать слоеный композит с «легким» и «тяжелым» направлением сдвига вдоль одной и той же оси: разница в упругих модулях при приложении силы в двух противоположных направлениях может достигать 40% [86].

Кроме того, физические свойства анизотропных магнитополимерных композиций отличаются от свойств изотропных аналогов. В связи с этим существует целый ряд экспериментальных работ, посвященных такому сравнению [47,65,86,91–94,100–105]. Механические свойства материалов имеют следующие типичные различия: модуль Юнга при растяжении образца вдоль оси анизотропии или модуль сдвига при сдвиге перпендикулярно оси анизотропии в 2-3 раза выше, чем для изотропных материалов [86,91–94,100,101]. Для МАЭ с начальными модулями упругости от 500 кПа относительный МР эффект анизотропных материалов выше, чем для изотропных аналогов [77,92–94]. Анизотропия

распределения магнитных частиц сильно влияет на диэлектрические свойства МАЭ, поскольку частицы наполнителя являются лучшими проводниками электрического тока, чем полимерная среда, так, например, композит, который является изолятором при изотропном распределении магнитных частиц, может проводить ток в направлении цепочек наполнителя при условии наличия анизотропного распределения магнитных частиц [85]. Магнитодеформационный эффект тоже зависит от распределения магнитного наполнителя [27].

MP эффект анизотропных МАЭ теоретически изучен в ряде работ [97,100,106,107]. Изотропному распределению магнитных частиц в соответствие ставится некоторая решеточная модель, а анизотропному распределению - цепочечное распределение магнитных частиц. После чего рассчитывается модуль упругости, индуцированный магнитным полем за счет магнитных диполь-дипольных взаимодействий магнитных частиц между собой во внешней упругой среде. Результаты расчетов лежат в согласии с экспериментальными данными: наличие анизотропии увеличивает MP эффект, и эффект тем больше, чем выше степень анизотропии. Однако в данных моделях не учитывается перемещение магнитных частиц внутри упругой полимерной среды. Это является хорошим предположением для достаточно жестких материалов, внутри которых частицы действительно фиксированы относительно начальных положений, заданных при синтезе материала.

Как было отмечено ранее, наибольший интерес с точки зрения высокого относительного магнитомеханического отклика представляют именно низко модульные МАЭ. На данный момент не существует теоретических работ по изучению анизотропных МАЭ, учитывающих перемещения магнитных частиц, что соответствует случаю низко модульных материалов, а количество экспериментальных работ по изучению таких материалов мало. Например, в экспериментальных работах [51,101] изучаются МАЭ на основе ПДМС и карбонильного железа с начальными модулями упругости в диапазоне 3-40 кПа, и результаты магнитомеханических исследований показывают лишь незначительную

разницу в величине относительного МР эффекта анизотропных и изотропных материалов.

Также представляет интерес изучение магнитополимерных композиций на основе магнитных частиц анизометричной формы. При использовании таких магнитных частиц можно ожидать, что при приложении магнитного поля они будут не только перемещаться, но и вращаться, таким образом сильно деформируя полимерную среду. Работ по исследованию таких композитов в современной литературе очень мало. В работах [108,109] изучаются магнитные свойства МР гелей на основе магнитных частиц игольчатой формы. В работе [96] экспериментально изучаются механические свойства МАЭ на основе частиц сферического и пластинчатого карбонильного железа, а также игольчатого магнетита при изотропном и анизотропном распределении этих магнитных частиц внутри силиконовой матрицы. В результате исследования было показано, что использование магнитных частиц с анизотропией формы усиливает эффекты влияния анизотропии их распределения внутри полимерной матрицы. В работе [110] теоретически изучено влияние вращения анизометричных магнитных частиц в магнитном поле на рельеф поверхности материала. В работе [111] теоретически показано, что увеличение степени геометрической анизометрии частиц наполнителя ведет к росту модуля упругости композита, а увеличение степени магнитной анизотропии ведет к росту магнитного отклика, который описывается углом поворота магнитных частиц внутри полимерной среды. На данный момент в литературе нет экспериментальных работ по изучению магнитореологических свойств магнитополимерных композиций на основе геометрически анизотропных магнитных наполнителей, поэтому данную область можно назвать неисследованной и актуальной для изучения.

В последние годы популярной областью применений МАЭ стало создание мягких роботов, движения которых управляются магнитным полем [112]. Одним из основных методов, с помощью которых осуществляется управление такими роботами, является программирование движений за счет задания нужного профиля

намагниченности магнитных частиц, либо профиля распределения магнитных частиц. Один цикл включения/выключения магнитного поля обычно соответствует одному акту движения таких роботов. Поскольку в данной диссертационной работе речь идет именно об изучении анизотропии распределения магнитных частиц внутри МАЭ, стоит рассмотреть несколько таких работ. Общая идея управления такими роботами состоит в том, что при помещении образца в магнитное поле направление цепочек магнитного наполнителя внутри отдельных частей робота стремится вытянуться вдоль линий внешнего магнитного поля, за счет чего и осуществляется движение этих отдельных частей. Основываясь на этом принципе управления, в работе [87] разработаны роботы в виде колец и пластинок, которые могут выполнять функции затворов или поднимать грузы. В работе [88] продемонстрированы роботы на основе тонких пленок: умная мельница, которая может складывать/раскладывает свои лопасти в магнитном поле, цветок-мухоловка, а также лапки для «паука», который может ползти в заданном направлении. При этом данные роботы способны осуществить более 10000 тактов движения. В работе [89] показана возможность создания насосов, которые могут имитировать мышцы или сердце. В переменном магнитном поле величиной  $B=0.3$  Тл и частотой 120 тактов включения/выключения в минуту, такой насос способен перекачивать до 50 мл жидкости в минуту. В работе [90] создан робот наподобие многоножки с геометрическими размерами  $17 \times 7 \times 0.15$  мм, который может осуществлять доставку лекарств весом более в 100 раз превосходящих собственный в том числе на поверхностях с неровностями, в 10 раз превосходящими по размерам собственную высоту.

#### 1.4. Заключение к главе 1

Из обзора литературных данных следует, что магнитоактивные полимерные композиты являются очень перспективным материалом для изучения, благодаря проявлению большого количества эффектов во внешнем магнитном поле и связанным с ними потенциальным практическим применениям. Одним из наиболее интересных для изучения явлений является МР эффект, и достижение большой

величины МР эффекта зависит от большого количества параметров, таких как: тип полимерной матрицы и магнитного наполнителя, размер, концентрация, геометрическая форма и пространственное распределение магнитного наполнителя, модуль упругости полимерной среды, конфигурация магнитных полей и многие другие характеристики. Поскольку магнитополимерные композиты являются относительно новым материалом, еще не до конца изучено влияние всех возможных параметров на поведение материалов во внешнем магнитном поле. Хотя уже достигнуты отличные результаты в получении мягких материалов с высоким откликом механических свойств на магнитное поле, все еще требуются новые методы создания более стабильных полимерных матриц для этих целей, что и будет предложено в данной диссертационной работе. Создание анизотропных образцов привлекает не только фундаментальный интерес исследователей благодаря появлению новых степеней движения частиц и усилению проявления многих эффектов материала в магнитном поле, но и благодаря практическим применениям материала. Однако поведение анизотропных низко модульных материалов в магнитном поле слабо изучено, а магнитомеханические свойства материалов на основе геометрически анизотропных магнитных частиц экспериментально не изучены совсем. Такое исследование представлено в данной диссертационной работе. Помимо этого, в данной работе впервые экспериментально продемонстрирована возможность многократного изменения пространственного распределения магнитных частиц внутри магнитополимерной композиции на основе термопластичного эластомера в процессе эксплуатации материала.

## Глава 2 Материалы и методы

### Магнитореология

Для изучения вязкоупругих свойств полученных композитных материалов использовался реометр Anton Paar Physica MCR 302, с измерительной системой «плоскость—плоскость» и магнитной ячейкой MRD 170/1 Т, которая снабжена электромагнитом. Образец МАЭ помещался между измерительной головкой, соединенной с ротором, и поверхностью неподвижной подложки (рисунок 5). Измерения проводили в режиме вынужденных крутильных колебаний, при которых сдвиговая деформация образцов изменялась по гармоническому закону  $\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$ , где  $\gamma$  – деформация,  $\gamma_0$  – амплитуда деформации,  $\omega$  – частота сдвиговых колебаний. При этом в измеряемом образце возникает сдвиговое напряжение, которое изменяется по закону  $\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta)$ , где  $\tau$  – сдвиговое напряжение, а  $\tau_0$  – амплитуда сдвигового напряжения, а  $\delta$  – фазовый угол запаздывания. Измерялись сдвиговой модуль упругости  $G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos\delta$  который отвечает за упругий отклик материала, и сдвиговой модуль потерь  $G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin\delta$ , который характеризует вязкий отклик, связанный с диссипацией энергии в образце. Величина  $\tan\delta = \frac{G''}{G'}$  называется коэффициентом механических потерь, и показывает долю энергии, которая рассеивается за один цикл нагрузки материала. Измерения частотных зависимостей проводились при малой фиксированной амплитуде колебаний  $\gamma_0=0.1\%$  в диапазоне частот  $\omega=1\div 100$  рад/с. Измерения амплитудных зависимостей проводились при фиксированной частоте колебаний  $\omega=10$  рад/с в диапазоне изменения амплитуды колебаний  $\gamma_0=0.02\div 20\%$ . Магнитное поле направлено перпендикулярно к плоскости образца и максимальное значение может достигать величины  $B=1$  Тл.

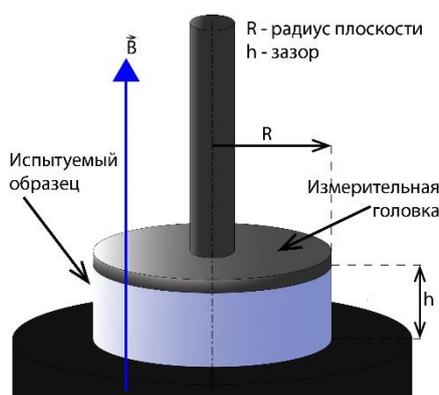


Рисунок 5. Схема установки для проведения реологических измерений.

### Микроскопия

Для проведения микроскопии использовался настольный сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JEOL JSM-6000PLUS с рентгеновским энергодисперсионным спектрометром JED-2300. Изображения пластинчатых магнитных частиц получены Степановым Г.В. в ГНИИХТЭОС РАН, изображения для раздела 5.2 получены Борисовым К.М. в ИСПИМ РАН, остальные изображения получены Андроповой У.С. в ИСПИМ РАН.

### Измерения краевого угла смачивания

Измерение краевого угла смачивания капель воды проводили на приборе «KRUSS EasyDrop Standard» с программным обеспечением DSA v 1.90.0.14. Объем исследуемых капель 1 мкл. Измерения проводились Соколовым Б.О. в ИСПИМ РАН.

### Магнитные наполнители

В качестве магнитного наполнителя в данной работе использовалось карбонильное железо марки Р-20 производства «Вектон» (Китай) и «Спектр-Хим» (Китай). Средний размер магнитных частиц составляет около 3 мкм (рисунок 6). Также использовалось карбонильное железо пластинчатой формы со средним размером 20 мкм (рисунок 7), полученное размолотом карбонильного железа в планетарной мельнице [96].

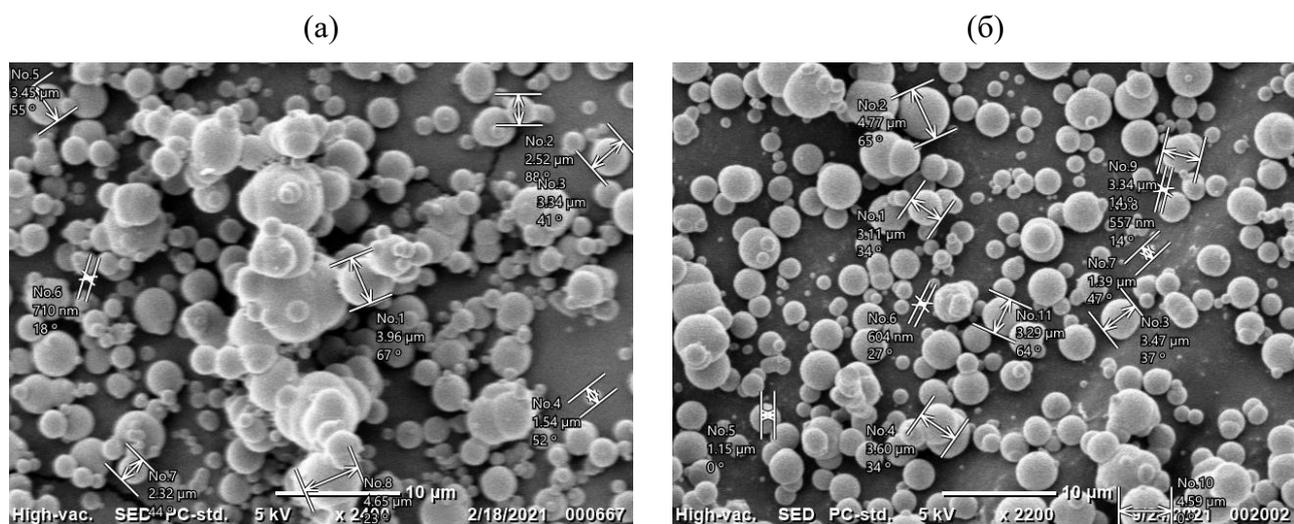


Рисунок 6. Изображения СЭМ карбонильного железа марки (а) «Вектон» и (б) «Спектр-хим».

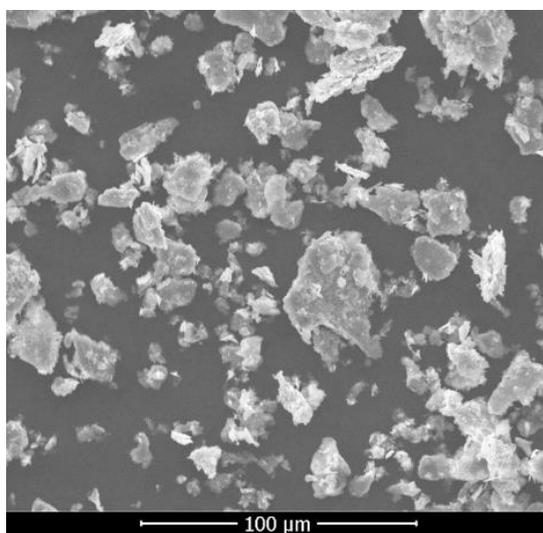


Рисунок 7. Изображение СЭМ частиц пластинчатого карбонильного железа.[96]

Магнитные свойства частиц магнитного наполнителя исследовались с помощью вибрационного магнитометра LakeShore при комнатной температуре. Для измерений микрочастицы были упакованы в полиэтиленовые капсулы и заламинированы, чтобы предотвратить движение частиц в процессе измерений. Магнитное поле прикладывалось в плоскости капсулы. Измерения для сферических частиц проводились Алехиной Ю.А. в МГУ им. М.В. Ломоносова, а для пластинчатых частиц – Степановым Г.В. в ГНИИХТЭОС РАН.

Удельная намагниченность частиц сферического карбонильного железа составляет  $204.0 \pm 0.6 \frac{\text{Гс}}{\text{Г} \cdot \text{см}^3}$ , а коэрцитивная сила  $1.68 \pm 0.01$  Э. Удельная

намагниченность частиц пластинчатого карбонильного железа составляет  $213.4 \pm 0.5 \frac{\text{Гс}}{\text{Г} \cdot \text{см}^3}$ , а коэрцитивная сила  $27.2 \pm 0.4$  Э. (рисунок 8)

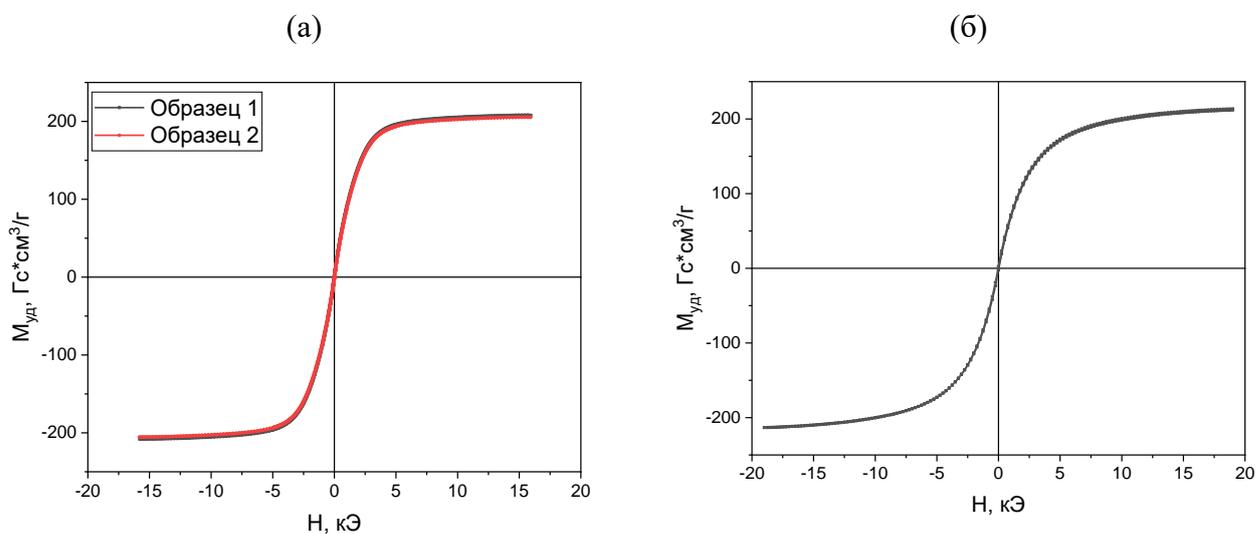


Рисунок 8. Графики зависимости удельной намагниченности (а) сферического и (б) пластинчатого карбонильного железа от величины магнитного поля.

### Материалы для создания полимерных матриц с боковыми цепями в узлах полимерной сетки

Для создания полимерных матриц с боковыми цепями использовались следующие компоненты: 7%-ый раствор гексахлорплатиновой кислоты в изопропиловом спирте (катализатор Спайера) («Sigma-Aldrich»), платина(0)-1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксановый комплекс 2% раствор в ксилоле (катализатор Карстеда) (Sigma-Aldrich), *o*-ксилол ХЧ (Компонент-реактив), пиридин ЧДА (Компонент-реактив), тетрагидрофуран ХЧ (Компонент-реактив), полиметилгидросилоксан марки П-804 (Пента-91),  $\alpha, \omega$ -дивинилполидиметилсилоксан марки ДВК-5 («Пента-91»). Также Городовым В.В. и Оленич Е.А. в ИСПМ РАН были синтезированы  $\alpha, \omega$ -дигидридолигодиметилсилоксан и  $\omega$ -винилолигодиметилсилоксан. Методика синтеза подробно описана в работе [А1]. В таблице 1 представлена химическая структура используемых полимеров. При синтезе различных серий полимеров, их параметры различаются, поэтому в соответствующих разделах диссертации указана молекулярная масса используемого  $\omega$ -винилолигодиметилсилоксана.

Таблица 1. Характеристики полимеров, используемых для синтеза полимерных матриц с боковыми цепями в узлах полимерной сетки.

Название	Формула	$M_n$
$\alpha,\omega$ -дивинилдиметилсилоксан марки Vinyl silicone oil 5000 cSt	$\begin{array}{c} \text{H}_3 \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\left[ \begin{array}{c} \text{H}_3 \\   \\ \text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{H}_3 \end{array} \right]_n-\begin{array}{c} \text{H}_3 \\   \\ \text{Si}-\text{C}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{H}_3 \end{array} \end{array}$	30800
полиметилгидридсилоксан марки П-804	$\begin{array}{c} \text{H}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\left[ \begin{array}{c} \text{H}_3 \\   \\ \text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{H} \end{array} \right]_n-\begin{array}{c} \text{H}_3 \\   \\ \text{Si}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{H}_3 \end{array} \end{array}$	3600
$\alpha,\omega$ - дигидридолигодиметилсилоксан	$\begin{array}{c} \text{H}_3 \\   \\ \text{H}-\text{Si}-\text{O}-\left[ \begin{array}{c} \text{H}_3 \\   \\ \text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{H}_3 \end{array} \right]_n-\begin{array}{c} \text{H}_3 \\   \\ \text{Si}-\text{H} \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{H}_3 \end{array} \end{array}$	1700
$\omega$ -винилолигодиметилсилоксан	$\begin{array}{c} \text{H}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}_4-\text{Si}-\text{O}-\left[ \begin{array}{c} \text{H}_3 \\   \\ \text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{H}_3 \end{array} \right]_n-\begin{array}{c} \text{H}_3 \\   \\ \text{Si}-\text{C}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	2000-4700

### МАЭ на основе гребнеобразных сополимеров

Материалы были синтезированы и предоставлены Шейко С.С. Синтез гребнеобразных сополимеров (молекулярных щеток) описан в работе [A2]. Схема синтеза полимерной сетки представлена на рисунке 9. Гребнеобразный сополимер содержит боковые цепи двух типов: ПДМС и полиэтиленоксид (ПЭО). Длины боковых цепей составляют 14 и 12 звеньев соответственно. ПЭО содержит гидроксильную концевую группу ОН, которая способна образовывать химическую связь с изоцианатной группой. При добавлении диизоцианатных «мостиков» к таким молекулярным щеткам при температуре  $T=60$  °С образуется сшитая полимерная сетка. Для создания МАЭ в шприце смешивалась композиция для вулканизации: гребнеобразный сополимер на основе ПДМС и ПЭО, сшивающий агент (изофорондиизоцианат), карбонильное железо «Спектр-хим» и катализатор

(дилаурат дибутилолова). Затем композиция для вулканизации инжигировалась в тефлоновую форму, в которой происходило сшивание при повышенной температуре. Варьировалась доля магнитного наполнителя и степень сшивки, которая регулировалась мольной долей боковых цепей ПЭО, содержащих концевую гидроксильную группу. Объемная доля магнитного наполнителя составляет 1.4%, 3%, 11% и 22% (или 10, 20, 50, 70 масс.%), а мольная доля цепей ПЭО-ОН составляет 0.5%, 1% и 1.5%.

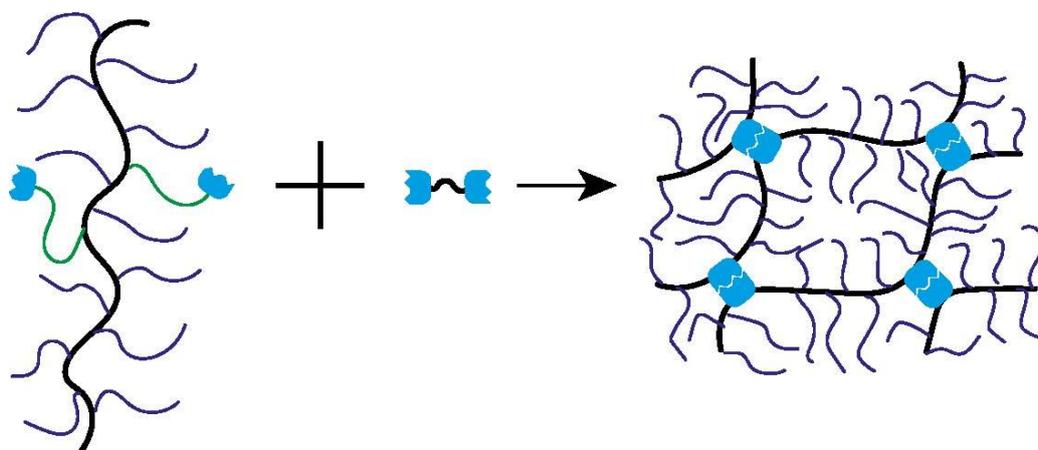


Рисунок 9. Схема создания полимерной сетки на основе гребнеобразного полимера. Темно-синим цветом обозначены боковые цепи ПДМС, зеленым цветом – ПЭО. К гребнеобразному сополимеру добавлялся диизоцианатный сшивающий агент.

### **МАТЭ на основе гребнеобразных сополимеров**

Материалы были синтезированы и предоставлены Шейко С.С. Синтез гребнеобразных сополимеров описан в работах [А5,А6]. Гребнеобразные сополимеры имеют боковые цепи двух различных сортов, которые несовместимы между собой при комнатной температуре. Поэтому наблюдается микрофазное расслоение цепей двух сортов: один из блоков сегрегирует в мицеллярные структуры, выполняющие роль сшивок, что приводит к образованию прочной пространственной сетки. Таким образом при комнатной температуре поведение данных материалов аналогично химически сшитым эластомерам. При повышении температуры совместимость боковых цепей различных сортов растет, что приводит к разрушению мицелл и переходу полимерной матрицы в жидкое состояние (рисунок 10). Переход является обратимым, и температура плавления зависит от архитектурных параметров гребнеобразного полимера: химической природы

боковых цепей и доли содержания сегрегирующего блока. Для создания МАТЭ гребнеобразный сополимер растворялся в дихлорметане вместе с магнитными частицами карбонильного железа «Спектр-хим». Затем смесь помещалась в тефлоновую чашку Петри для мгновенного испарения растворителя при температуре 110 °С. Высушенный МАТЭ затем прессовался при температуре 85 °С в пленку толщиной 1мм, из которой затем вырезались образцы для реологических измерений. Использовались два типа гребнеобразных сополимеров. Первый тип содержит в качестве боковых цепей полиизобутилен (ПИБ) и полистирол (ПС) в роли сегрегирующего блока. Мольная доля цепей ПС составляет 2.5 и 5%. Длины боковых цепей ПИБ и ПС составляют 18 и 60 звеньев соответственно. Второй тип содержит в качестве боковых цепей ПДМС и ПС в роли сегрегирующего блока. Мольная доля цепей ПС составляет 3 и 4%. Длины боковых цепей ПДМС и ПС составляют 14 и 60 звеньев соответственно. В полученных МАТЭ варьировалась не только доля сегрегирующих цепей, но и доля магнитного наполнителя, которая составляет 5, 10 и 20% (или 30, 47 и 67 масс.%).

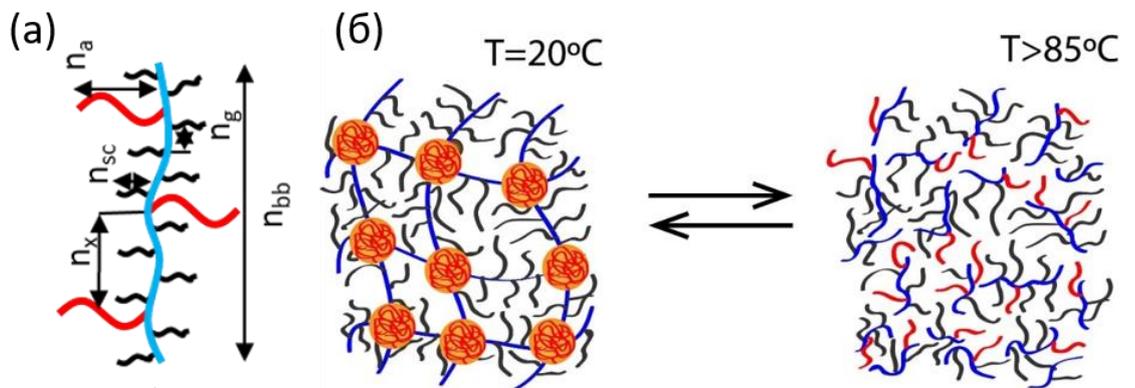


Рисунок 10. (а) Схематичная структура одиночной цепи гребнеобразного сополимера с указанием архитектурных параметров полимера. Черным цветом обозначены боковые цепи ПИБ или ПДМС, а красным цветом – сегрегирующие цепи ПС.  $n_{bb}$  – степень полимеризации (СП) основной цепи,  $n_{sc}$  и  $n_a$  – СП боковых цепей и сегрегирующего блока,  $n_g$  и  $n_x$  – СП участка основной цепи между боковыми цепями и сегрегирующим блоком соответственно. (б) Схема структур, формируемых данным сополимером при различных температурах.

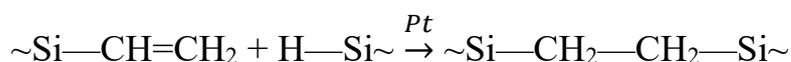
### Глава 3 Низкомодульные магнитоактивные эластомеры с высоким откликом на магнитное поле

Данные, представленные в данной главе, опубликованы в работах [A1,A2].

#### 3.1 МАЭ на основе полимерных матриц с боковыми цепями в узлах полимерной сетки

##### 3.1.1 Синтез

Для создания полимерных матриц использовались следующие полимерные компоненты:  $\alpha,\omega$ -дивинилдиметилсилоксан марки Vinyl silicone oil 5000 cSt – основной каучук, полиметилгидридсилоксан марки П-804 – сшивающий агент,  $\omega$ -винилолигодиметилсилоксан (молекулярная масса  $2000 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$ ) – боковые цепи и  $\alpha,\omega$ -дигидридолигодиметилсилоксан – удлинитель основного каучука. Также использовался катализатор Карстеда, ингибированный пиридином. Поскольку катализатор Карстеда является очень активным даже при комнатной температуре, наличие ингибитора важно для контроля скорости реакции. Винил-содержащие и гидрид-содержащие функциональные группы в присутствии катализатора вступают в реакцию гидросилилирования:



Известно, что модуль упругости полимерной сетки пропорционален количеству эластически активных субцепей полимерной сетки на единицу объема [113], поэтому для создания низкомодульной полимерной матрицы, необходимо добиться низкой плотности эластически активных субцепей полимерной сетки. Одним из традиционных подходов для создания низкомодульной полимерной матрицы является увеличение длины субцепей полимерной сетки. Однако у этого подхода есть предел, связанный с тем, что достаточно длинные макромолекулы образуют друг с другом топологические зацепления, которые при высокой частоте

механического воздействия на материал не успевают распутываться и играют роль сшивок. Другим традиционным способом получения низкомолекулярных полимерных матриц является добавление низкомолекулярного масла в качестве пластификатора [114]. Однако недостатком использования пластификатора является то, что он химически не связан с полимерной матрицей, что приводит к его вытеканию при приложении механической нагрузки в процессе эксплуатации, либо с течением времени и, как следствие, изменению начальных свойств материала [16].

В данной диссертационной работе предлагается схема получения полимерной матрицы, представленная на рисунке 11. Помимо основного полимера и сшивающего агента в системе также присутствуют боковые цепи и удлинитель основной цепи. Боковые цепи являются аналогом пластификатора, разбавляя систему. Во-первых, добавление боковых цепей снижает функциональность точки ветвления сетки за счет «блокирования» некоторых функциональных групп сшивающего агента. Во-вторых, монофункциональные олигомеры сами по себе не являются эластически активными сегментами, поэтому они эффективно разбавляют систему. Оба этих фактора приводят к уменьшению модуля упругости материала, что важно для достижения высокого магнитного отклика МАЭ на их основе. В-третьих, боковые цепи ковалентно связаны с полимерной матрицей и не вытекают из образца со временем в отличие от низкомолекулярного масла.

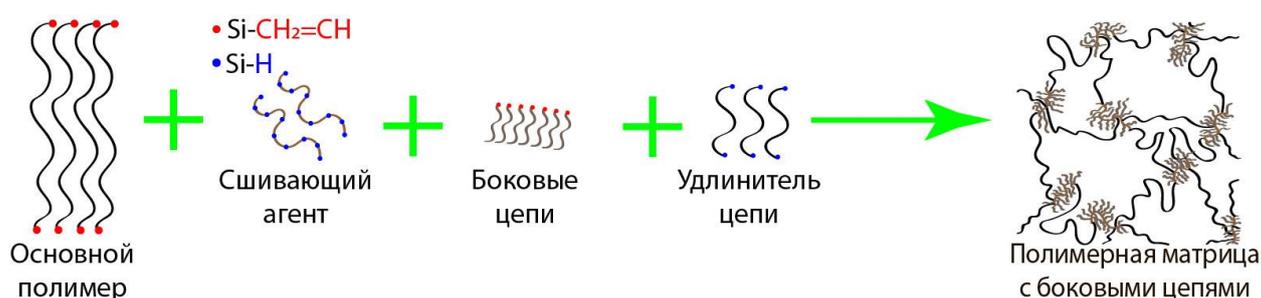


Рисунок 11. Схема синтеза полимерных матриц с боковыми цепями в узлах полимерной сетки.

Было приготовлено две серии композиций для матриц с различным содержанием сшивающего агента в композиции, но с одинаковым соотношением всех остальных компонент. Состав композиций представлен в таблице 2. Серии имеют условное название *S* (soft) и *H* (hard). Серия *S* в своем составе имеет

соотношение винил-содержащих функциональных групп к гидрид-содержащим группам 1 к 1, в то время как серия *H* имеет двухкратный избыток гидрид-содержащих групп.

Таблица 2. Состав композиций для вулканизации.

	<i>S</i>	<i>H</i>
$\alpha,\omega$ -дивинилдиметилсилоксан марки Vinyl silicone oil 5000 cSt	6.00 г	6.00 г
$\alpha,\omega$ -дигидридолигодиметилсилоксан	0.196 г	0.194 г
$\omega$ -винилолигодиметилсилоксан	1.399 г	1.400 г
полиметилгидридсилоксан марки П-804	0.049 г	0.098 г

На рисунке 12 схематично представлена схема формования образца МАЭ для магнитореологических измерений. Полученные композиции смешивали в химическом стакане с карбонильным железом и с катализатором Карстеда в соотношении 10 мкл катализатора на 1 г композиции. После этого в эксикаторе проводилось дегазирование смеси при давлении  $\sim 1$  торр для удаления воздуха, который попал в композицию при механическом перемешивании полимерных компонент и магнитных частиц. После этого смесь заливалась в форму, которую помещали в нагревательный шкаф, нагретый до температуры 100 °С на 60 минут.

Для каждого типа композиций изготовлены МАЭ, содержащие различную долю магнитного наполнителя. Тип матрицы и концентрация магнитного наполнителя указаны в шифре образцов. Например, образец *H-75* синтезирован на основе композиции, содержащей избыточное количество сшивающего агента, и содержит 75 масс.% частиц карбонильного железа.

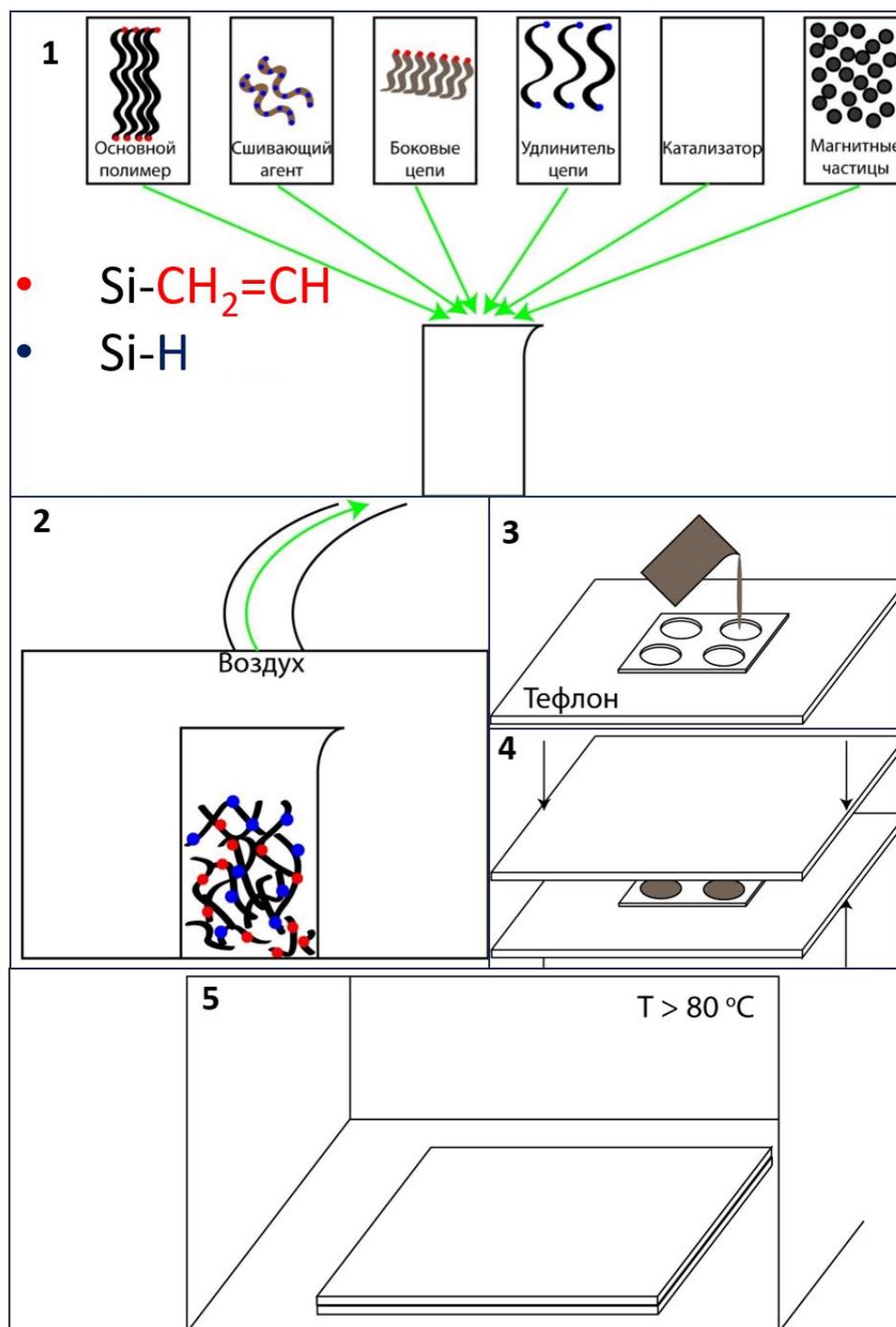


Рисунок 12. Схема создания МАЭ. 1 – Смешивание компонент магнитополимерной композиции. 2 – Дегазирование смеси после перемешивания. 3,4 – Литье смеси для вулканизации в форму с закрытыми поверхностями. 5 – Нагрев формы со смесью для вулканизации.

Стоит отметить, что даже в случае отсутствия низкомолекулярного масла в системе остается некоторое количество непрореагировавшей компоненты, которая может выпотевать из образца со временем. Методом ЯМР был проведен анализ экстракта, выделенного из синтезированной полимерной матрицы (рисунок 13).

Показано, что непрореагировавшая часть содержит лишь винильные функциональные группы (область химического сдвига 5.69, 6.21) и не содержит гидридные группы (область химического сдвига 4-5). Это связано с тем, что Si-H группы в присутствии катализатора и остаточного количества воды превращаются в Si-OH, которые между собой образуют Si-O-Si связь с выделением водорода. Поэтому в системе возникает избыток винил-содержащих компонент, которые ни с чем не реагируют. Непрореагировавшая компонента в основном содержит высокомолекулярный дивинил-содержащий ПДМС.

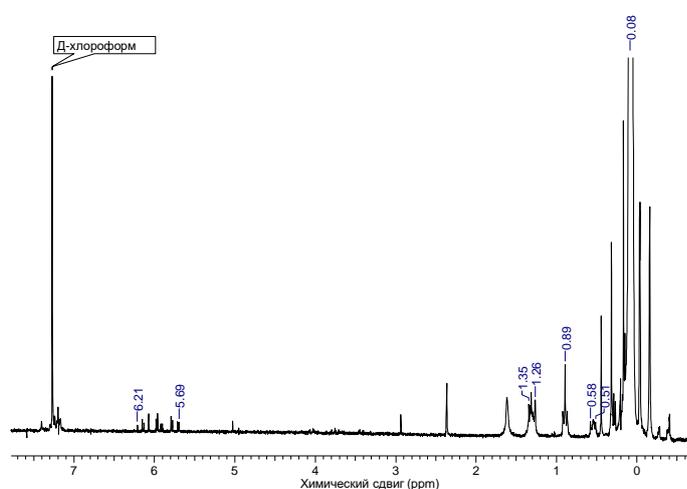


Рисунок 13. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР экстракта, выделенного из синтезированной полимерной матрицы. Спектр получен в ИСПМ РАН Черкаевым Г.В.

Однако стабильность используемой в данной работе системы относительно выпотевания низкомолекулярной части все равно значительно выше, чем для систем с добавлением низкомолекулярного масла. На рисунке 14 представлены фотографии образцов МАЭ на основе полимерных матриц, содержащих боковые цепи (рисунок 14(а)) и низкомолекулярное масло (рисунок 14(б)), спустя некоторое время после синтеза. Модули упругости МАЭ на основе боковых цепей составляют  $G' \sim 5-7$  кПа, а для МАЭ с использованием пластификатора -  $G' \sim 4-20$  кПа. Темные пятна на бумаге вокруг образцов возникают из-за выпотевания низкомолекулярной компоненты из образцов. Даже спустя в 2 раза большее время образцы, содержащие боковые цепи, демонстрируют гораздо лучшую стабильность, чем образцы, содержащие низкомолекулярное масло.

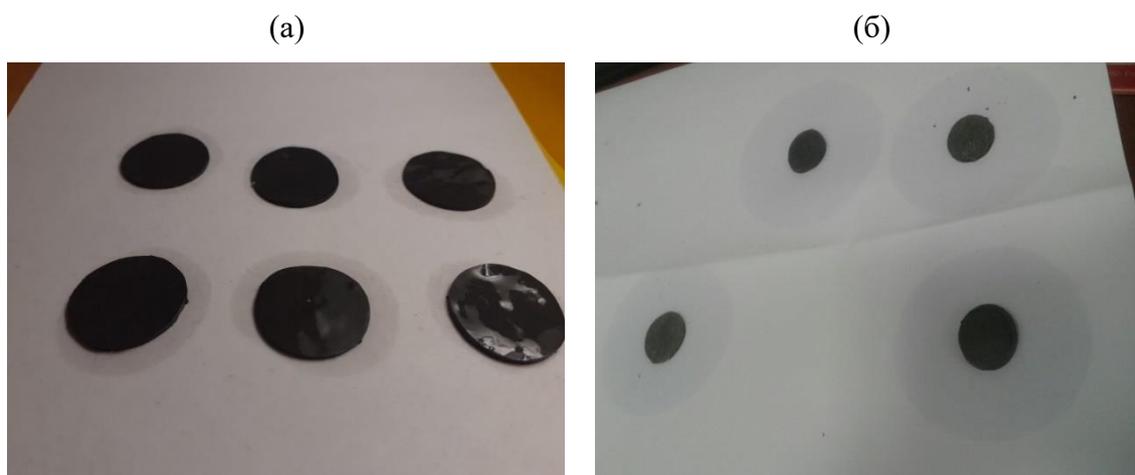


Рисунок 14. (а) Фотография МАЭ на основе полимерной матрицы, содержащей боковые цепи, спустя 1 месяц после синтеза. (б) Фотография МАЭ на основе МАЭ, содержащего низкомолекулярное масло в качестве пластификатора, спустя 2 недели после синтеза. Модули упругости образцов сопоставимы.

### 3.1.2 Частотные зависимости модулей упругости

На рисунке 15 представлены зависимости модуля упругости  $G'$  и модуля потерь  $G''$  полученных матриц без магнитных частиц от частоты сдвиговых колебаний. При частоте  $\omega=10$  рад/с модуль  $G'$  мягкой матрицы составляет всего 1.85 кПа, а жесткой – 16.1 кПа. За счет увеличения концентрации сшивающего агента в два раза были получены матрицы, модули упругости которых различаются на порядок величины, а модули потерь – в несколько раз.

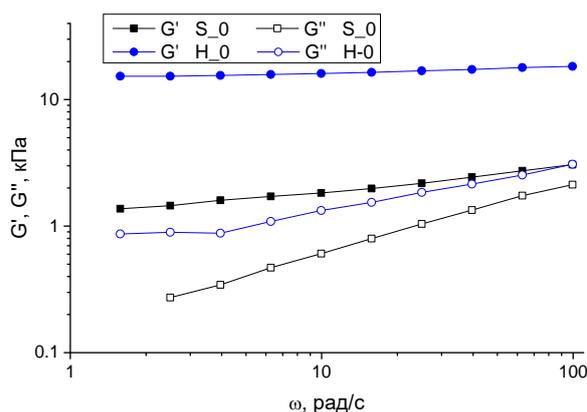


Рисунок 15. Зависимость модуля упругости  $G'$  и модуля потерь  $G''$  жесткой ( $H$ ) и мягкой ( $S$ ) полимерной матрицы от частоты сдвиговых колебаний.

На рисунках 16 и 17 представлены зависимости модуля упругости и модуля потерь образцов МАЭ с массовой концентрацией карбонильного железа 70, 75 и 80% от частоты сдвиговых колебаний в отсутствие магнитного поля и в

максимальном магнитном поле величиной  $B=1$  Тл, приложенном перпендикулярно плоскости образца. Как было отмечено выше, в отсутствие внешнего магнитного поля значения модулей упругости для мягких и жестких образцов МАЭ различаются на порядок величины, а модулей потерь – в несколько раз, что обусловлено различной жесткостью полимерной матрицы. Значения  $G'$  и  $G''$  как мягких, так и жестких образцов ожидаемо возрастают с увеличением массовой доли наполнителя, хотя влияние концентрации магнитных частиц на упругие свойства МАЭ гораздо менее ярко выражено по сравнению с влиянием вязкоупругих свойств полимерной матрицы.

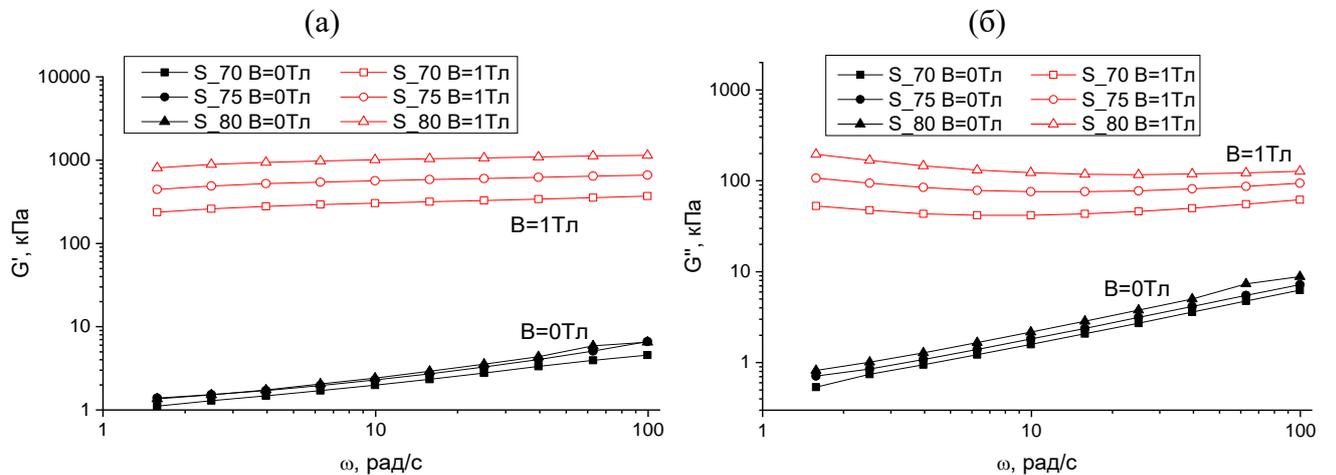


Рисунок 16. Зависимость (а) модуля упругости и (б) модуля потерь мягких образцов МАЭ от угловой частоты сдвиговых колебаний.

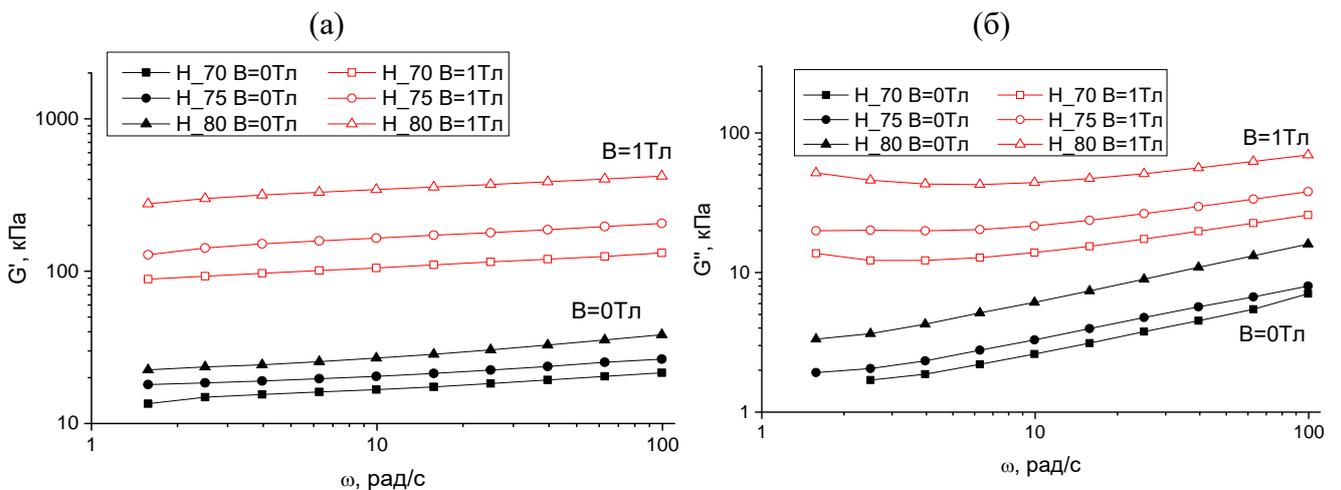


Рисунок 17. Зависимость (а) модуля упругости и (б) модуля потерь жестких образцов МАЭ от угловой частоты сдвиговых колебаний.

При приложении магнитного поля наблюдается ожидаемый МР эффект, который проявляется в гигантском росте значений  $G'$  и  $G''$  для всех композиций за счет магнитных взаимодействий между частицами магнитного наполнителя, в результате которого они агрегируют в цепочечные структуры.

Сравнение зависимостей на рисунках 16 и 17 показывает, что несмотря на то, что в отсутствие поля модуль упругости и модуль потерь мягких образцов почти на порядок меньше, чем у жестких аналогов, при приложении магнитного поля величиной  $B=1$  Тл ситуация изменяется, и абсолютные значения модулей упругости мягких образцов начинают превосходить значения модулей жестких образцов. Как уже отмечалось, это связано с податливостью полимерной матрицы: карбонильное железо гораздо легче формирует агрегаты именно при слабом сопротивлении со стороны силы упругости в низкомолекулярных МАЭ [16,76,99]. Мягкие образцы МАЭ демонстрируют колоссальный относительный МР эффект, и их модуль упругости в магнитном поле увеличивается более чем на 2 порядка величины. Для мягкого образца с концентрацией магнитного наполнителя 80 масс.% относительный рост модуля упругости при приложении магнитного поля величиной  $B=1$  Тл превышает 400, в то время как максимальное увеличение модуля упругости жестких образцов МАЭ достигает всего 13 раз. Следует отметить, что наблюдаемый рост модуля упругости синтезированных образцов сравним со значениями, полученными ранее для МАЭ, содержащих до 70% низкомолекулярного пластификатора [45,51,84].

Основные магнитореологические характеристики полученных МАЭ указаны в таблице 3. В ней, помимо значений компонент динамического модуля, приведены значения коэффициента механических потерь  $tg\delta$ . Видно, что в отсутствие магнитного поля коэффициент потерь выше для мягких композитов, при этом он немного растет с ростом концентрации карбонильного железа как для мягких, так и для жестких МАЭ. В магнитном поле значения  $tg\delta$  резко уменьшаются и практически сравниваются для композитов на основе мягких и жестких полимерных матриц. Более того, в отличие от поведения в отсутствие магнитного поля, при приложении магнитного поля коэффициент потерь в области линейной

вязкоупругости оказывается наименьшим для МАЭ с максимальным содержанием частиц карбонильного железа. Это связано с упрочняющим действием магнитных структур, формирующихся в материале под действием магнитного поля.

### 3.1.3 Эффект Пэйна

Для всех полученных МАЭ был изучен эффект Пэйна. На рисунках 18, 19 и 20 представлены зависимости модуля упругости и модуля потерь образцов МАЭ и чистых полимерных матриц от амплитуды деформации сдвиговых колебаний, измеренные при фиксированной частоте колебаний  $\omega=10$  рад/с. Известно, что эффект Пейна обычно более ярко выражен при более высокой концентрации магнитного наполнителя в магнитополимерном композите, а в ненаполненных эластомерах этот эффект не наблюдается [53]. Также эффект Пэйна зависит от величины магнитного поля. Например, в работе [51] без магнитного поля модуль упругости МАЭ уменьшается с ростом амплитуды деформации на десятки процентов, а магнитном поле это уменьшение составляет порядок величины.

Подобное поведение наблюдается и для синтезированных в данной работе МАЭ. Из рисунка 18 видно, что модули упругости чистых полимерных матриц почти не меняются в исследуемом интервале амплитуд колебаний  $\gamma_0=0.02\div 20\%$  для обоих типов матриц. Для МАЭ в зависимости модуля упругости от амплитуды деформации (см. рисунок 19(а), рисунок 20(а) ) наблюдается плато в области малых амплитуд и резкий спад в области больших амплитуд. Область линейного вязкоупругого отклика материалов можно оценить, пользуясь формулой Дебая  $G' = G_{\infty}' + \frac{G_0' - G_{\infty}'}{1 + (\gamma/\gamma_{linear})^2}$ , которая неплохо описывает зависимость модуля сдвига от амплитуды колебаний (см. рисунок 2).

Область линейного вязкоупругого отклика для МАЭ на основе мягкой полимерной матрицы составляет  $\gamma_{linear}\sim 10\%$  в отсутствие магнитного поля и  $\gamma_{linear}\sim 1\%$  в максимальном магнитном поле (см. таблицу 3). Для жестких МАЭ область линейного вязкоупругого отклика составляет  $\gamma_{linear}\sim 2-3\%$  как в отсутствие, так и в максимальном магнитном поле.

Для количественной оценки эффекта Пэйна была введена относительная величина  $\Delta G'_\gamma(B) = \frac{G'(\gamma=0.1\%, B) - G'(\gamma=20\%, B)}{G'(\gamma=0.1\%, B)}$ . Значения  $\Delta G'_\gamma$  для всех образцов приведены в таблице 3. Видно, что эта величина значительно возрастает при приложении внешнего магнитного поля. Кроме того, она увеличивается с ростом концентрации карбонильного железа. В отсутствие магнитного поля разрушение агрегатов магнитных частиц под действием сдвиговой нагрузки, сопровождающееся падением  $G'$ , более сильно выражено в жестких образцах за счет более высокого начального модуля упругости. Однако в магнитном поле переструктурирование магнитных частиц в образцах серии  $S$  значительнее, в связи с чем разрушение сформированной структуры под действием механической нагрузки приводит к более ярко выраженному эффекту Пэйна.

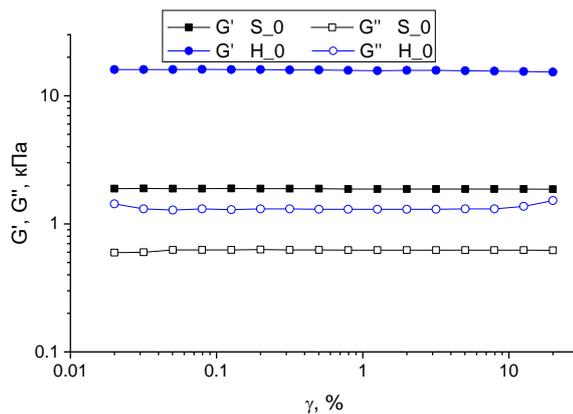


Рисунок 18. Зависимость модуля упругости и модуля потерь жесткой и мягкой полимерной матрицы от амплитуды деформации сдвиговых колебаний при  $\omega=10$  рад/с

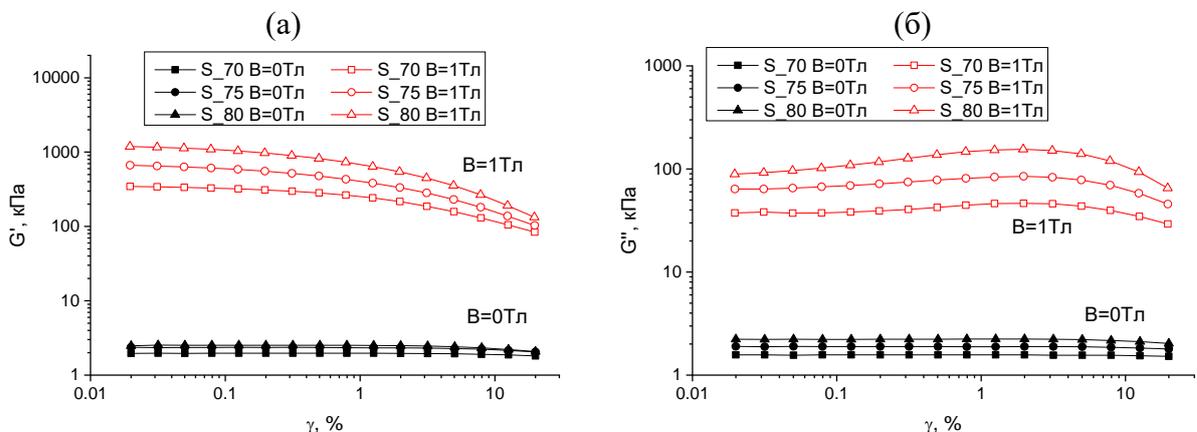


Рисунок 19. Зависимость (а) модуля упругости и (б) модуля потерь мягких образцов МАЭ от амплитуды деформации сдвиговых колебаний при  $\omega=10$  рад/с.

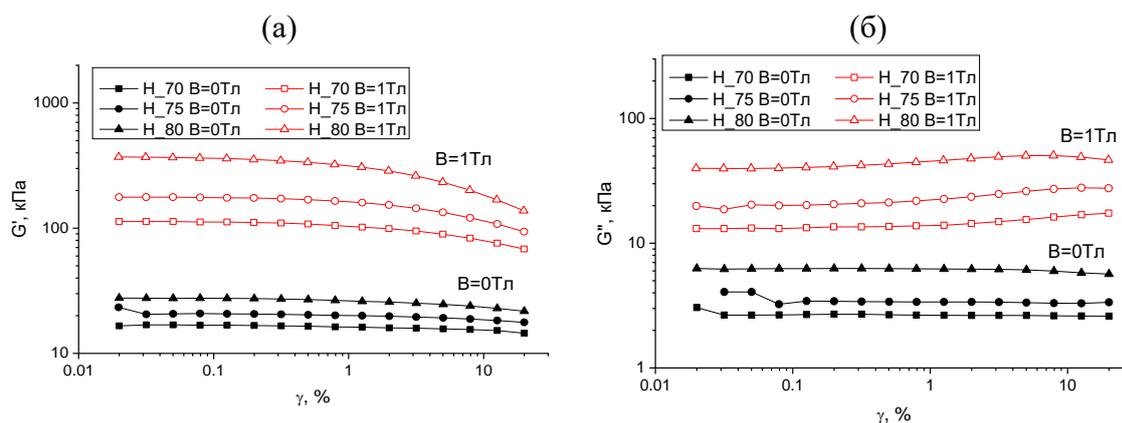


Рисунок 20. Зависимость (а) модуля упругости и (б) модуля потерь жестких образцов МАЭ от амплитуды деформации сдвиговых колебаний при  $\omega=10$  рад/с.

В таблице 3 представлены характеристики синтезированных полимерных матриц и образцов МАЭ на их основе.

Таблица 3. Магнито реологические характеристики синтезированных образцов МАЭ.

Образец	$G'$ ( $B=0$ ), кПа	$G'$ ( $B_{max}$ ), кПа	$tg\delta$ ( $B=0$ )	$tg\delta$ ( $B_{max}$ )	$\Delta G'_\gamma$ ( $B=0$ ), %	$\Delta G'_\gamma$ ( $B_{max}$ ), %	$\gamma^{linear}$ ( $B=0$ ), %	$\gamma^{linear}$ ( $B_{max}$ ), %	$\frac{G'(B_{max})}{G'(B=0)}$
$S_0$	1.85	-	0.33	-	1.27	-	-	-	-
$S_{70}$	1.99	312	0.80	0.13	8.19	74.9	12.2	1.47	156.8
$S_{75}$	2.30	579	0.80	0.12	12.84	83.7	9.9	0.85	251.7
$S_{80}$	2.47	1030	0.89	0.11	18.12	88.2	9.3	0.87	417.8
$H_0$	16.1	-	0.08	-	4.81	-	-	-	-
$H_{70}$	16.8	108	0.16	0.13	13.99	39.1	2.6	3.6	6.43
$H_{75}$	20.5	170	0.16	0.12	16.51	46.5	2.7	3.9	8.27
$H_{80}$	27.2	351	0.23	0.12	21.68	62.3	3.3	2.8	12.90

### 3.1.4 Гидрофобные свойства

Для полученных МАЭ также были изучены гидрофобные свойства поверхности в зависимости от величины магнитного поля. Значения краевых углов представлены в таблице 4. Все материалы имеют высокие значения углов смачивания. Видно, что значение  $\theta$  несколько выше для образцов МАЭ на основе мягкой полимерной матрицы. Кроме того, мягкие магнитополимерные композиты более чувствительны к внешнему магнитному полю: для низко модульных МАЭ угол смачивания увеличивается до  $142^\circ$  в относительно небольшом магнитное поле до 500 мТл. Рост угла смачивания связан с увеличением шероховатости поверхности МАЭ [36,115]. Рост шероховатости в магнитном поле, в свою очередь, выше у МАЭ на основе более мягкой полимерной матрицы, в которой возможно

более ярко выраженное переструктурирование магнитных частиц. Таким образом, данные материалы проявляют магнитный отклик также и с точки зрения управляемой магнитным полем гидрофобностью поверхности.

Таблица 4. Результаты измерения краевых углов смачивания синтезированных образцов в различных магнитных полях

	<i>H-70</i>	<i>H-75</i>	<i>H-80</i>	<i>S-70</i>	<i>S-75</i>	<i>S-80</i>
Количество магнитов	Краевой угол $\theta$ , °			Краевой угол $\theta$ , °		
0	120.3 ± 1.7	119.3 ± 1.1	119.4 ± 1.5	131.4 ± 0.5	131.9 ± 1.2	127.1 ± 1.8
1	119.2 ± 0.9	121.5 ± 2.0	120.0 ± 0.7	136.9 ± 0.8	139.1 ± 1.1	134.3 ± 0.7
2	123.7 ± 0.7	122.1 ± 0.3	121.3 ± 0.5	139.0 ± 0.5	138.3 ± 0.5	137.1 ± 1.1
3	120.8 ± 1.5	122.0 ± 1.3	122.5 ± 0.6	135.8 ± 1.6	140.3 ± 0.7	134.8 ± 1.6
4	121.1 ± 1.0	121.7 ± 1.4	121.9 ± 0.9	137.8 ± 0.4	141.4 ± 2.6	136.0 ± 1.0
5	122.8 ± 0.6	122.5 ± 0.7	120.9 ± 0.6	140.1 ± 0.7	142.2 ± 1.3	136.2 ± 1.4
6	123.6 ± 1.8	122.0 ± 0.4	121.3 ± 0.9	140.2 ± 1.6	140.0 ± 1.6	138.8 ± 1.0
9	121.6 ± 0.9	120.2 ± 0.8	120.8 ± 0.3	139.1 ± 1.2	141.9 ± 1.8	140.3 ± 1.3
Чистая полимерная матрица	119.1 ± 2.1			126.6 ± 2.5		

### 3.2 МАЭ на основе гребнеобразных сополимеров

В качестве второй полимерной дисперсионной среды для создания низко модульных МАЭ использовались полимерные матрицы на основе гребнеобразных сополимеров (рисунок 9). Такие полимерные матрицы вместо пластификатора также имеют боковые цепи, химически связанные с полимерной сеткой, однако они встроены не только в узлы сетки, а в каждую субцепь. Основная цепь гребнеобразных полимеров – молекулярных щеток - является вытянутой из-за стерических ограничений, вызванных плотной прививкой боковых цепей. Пониженная гибкость таких молекул приводит к снижению количества топологических зацеплений в системе, что в свою очередь приводит к снижению модуля упругости полимерной матрицы. А за счет управления архитектурными параметрами гребнеобразного полимера и концентрацией магнитных частиц в композите можно добиться механических свойств, похожих на свойства биологических тканей, в широком диапазоне деформаций (рисунок 21).

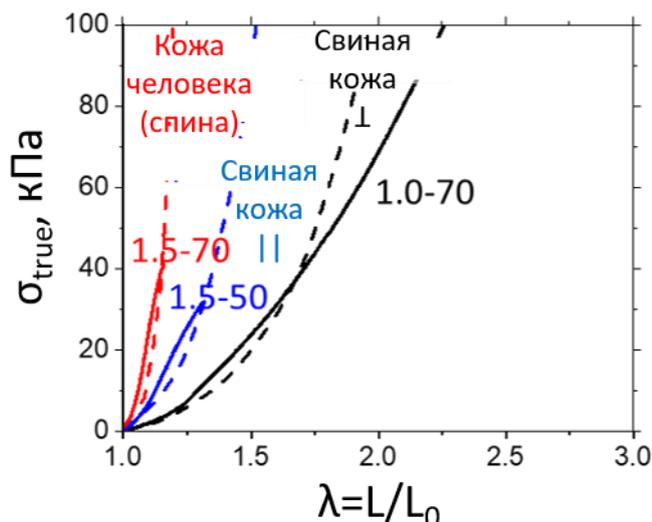


Рисунок 21. Кривые напряжение-растяжение для полученных МАЭ. В шифрах образцов X-Y первое число обозначает мольную долю цепей ПЭО-ОН в гребнеобразном сополимере, а второе – массовое процентное содержание магнитных частиц. [A2]

### 3.2.1 Частотные зависимости модулей упругости

Был исследован магнитный отклик МАЭ на основе гребнеобразных сополимеров методом динамического механического анализа в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле величиной  $B=1$  Тл. На рисунке 22 приведен магнитный отклик МАЭ с различной долей магнитных частиц и боковых цепей ПЭО-ОН, по которым проводится сшивание полимерной сетки. В отсутствие магнитного поля модуль упругости  $G'$  незначительно растет с увеличением содержания магнитного наполнителя. Коэффициент механических потерь  $tg\delta$  демонстрирует менее последовательное поведение из-за того, что магнитные частицы с одной стороны упрочняют материал, а с другой стороны увеличивают потери за счет трения частиц. Для композиций с низкой долей ПЭО-ОН 0.5% коэффициент механических потерь  $tg\delta \cong 1$ , что характеризует сильный вязкоупругий отклик и значительное демпфирование в широком диапазоне частот.

В магнитном поле величиной  $B=1$  Тл все образцы демонстрируют значительный магнитный отклик. Наблюдается рост модуля упругости почти на 3 порядка величины (рисунок 22(а)), и почти 10-кратное уменьшение коэффициента механических потерь (рисунок 22(б)). Даже при малой доле магнитных частиц 3

об.% наблюдается увеличение  $G'$  почти в 10 раз. Самый большой МР эффект с увеличением модуля упругости почти в 1000 раз ( $10^5$  %) продемонстрирован композитом, содержащим 22.5 об. % магнитных микрочастиц на основе полимерной матрицы с долей цепей ПЭО-ОН 0.5%. Стоит отметить, что с точки зрения демпфирующих свойств в магнитном поле наблюдается переход поведения материала от вязкоупругого, характеризующегося  $tg\delta \cong 1$ , к высокоэластичному с  $tg\delta \cong 0.1$ . При этом  $G''$  также растет в магнитном поле, однако гораздо слабее, чем  $G'$ , что приводит к упругому отклику материала в магнитном поле, о чем также свидетельствует наличие плато в зависимости модуля упругости от угловой частоты деформаций (рисунок 22(a)).

Из рисунка 23 ожидаемо следует, что относительный МР эффект выше для матриц с более низкой плотностью сшивки и более высокой концентрацией магнитных частиц. Наибольший относительный МР эффект демонстрирует МАЭ на основе гребнеобразного сополимера, содержащего 0.5% цепей ПЭО-ОН и 22.5 об.% карбонильного железа. При этом величина эффекта достигает типичных значений для традиционных МАЭ, содержащих до 70 об.% потенциально вымываемых низкомолекулярных пластификаторов [45,51,84]. И увеличение модуля упругости, и уменьшение коэффициента механических потерь в магнитном поле обеспечивают различные механизмы демпфирования, необходимые в зависимости от конкретного применения. Например, регулируемая жесткость МАЭ в магнитном поле изменяет резонансную частоту, и диссипацию энергии.

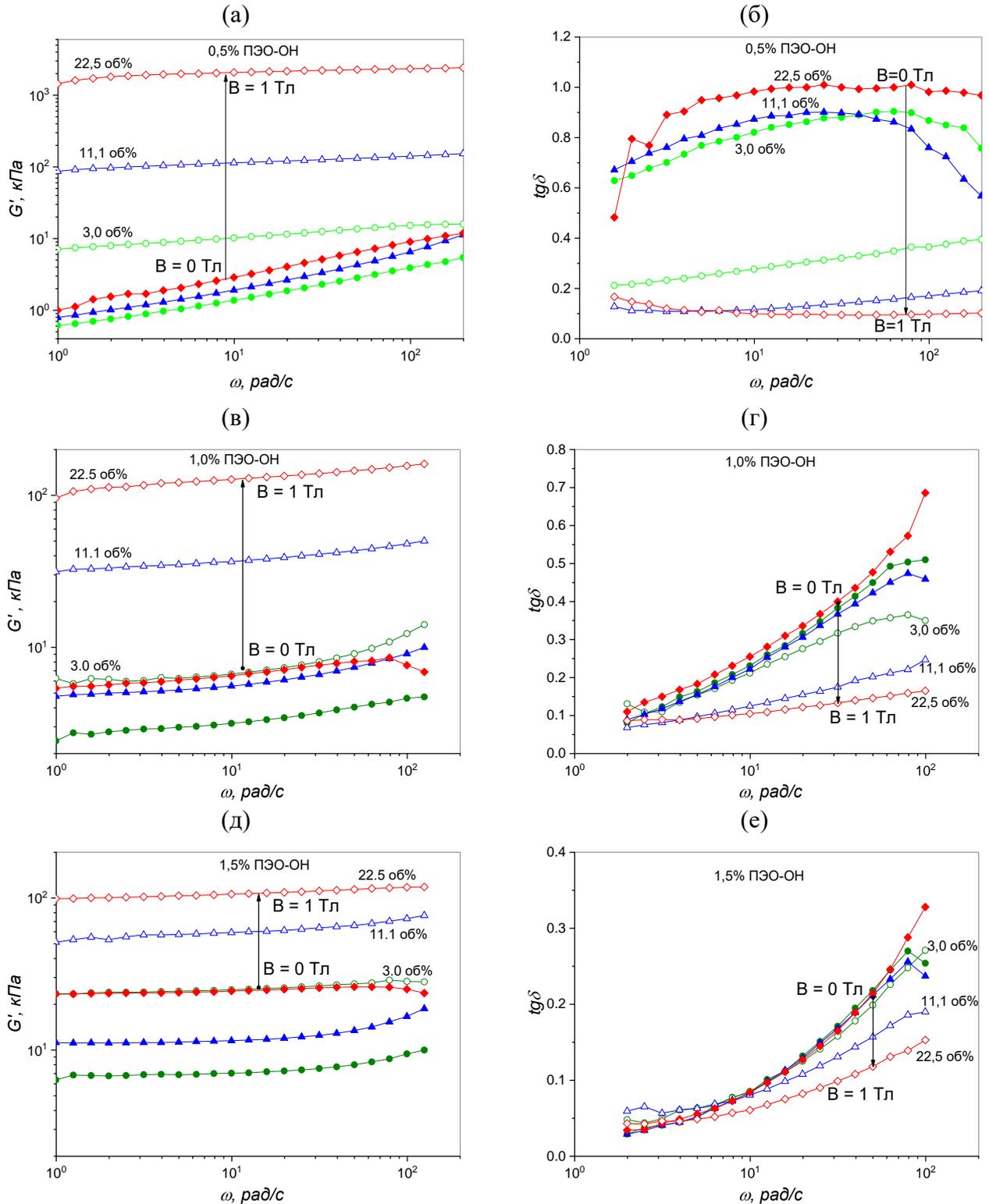


Рисунок 22. Зависимость (а,в,д) модуля упругости и (б,г,е) коэффициента механических потерь от частоты сдвиговых колебаний в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле величиной  $B=1$  Тл. Доля цепей ПЭО-ОН в гребнеобразном сополимере составляет (а,б) 0.5%, (в,г) 1.0% и (д,е) 1.5%.

Стоит отметить, что в отличие от традиционных МАЭ эластомеры на основе гребнеобразных сополимеров демонстрируют сильно нелинейный упругий отклик: небольшое удлинение субцепей полимерной сетки приводит к резкому увеличению

жесткости [A2], что значительно снижает МР эффект. Из-за стерического отталкивания между плотно привитыми боковыми цепями эластомеры на основе гребнеобразных полимеров находятся в режиме конечной растяжимости, при котором механические свойства нелинейно зависят от плотности сшивки. Модуль Юнга (как и модуль сдвига) определяется не только структурой полимерной сетки, но и параметром вытяжки полимерных цепей. Это особенно важно при высокой концентрации магнитного наполнителя. Было показано, что для исследуемых образцов цепи действительно сильно растянуты [A2]. Возникающий эффект деформационного упрочнения существенно затрудняет движение магнитных частиц в магнитном поле. Такое ограничение носит нелинейный характер и становится более заметным при более высокой плотности сшивки полимерной матрицы.

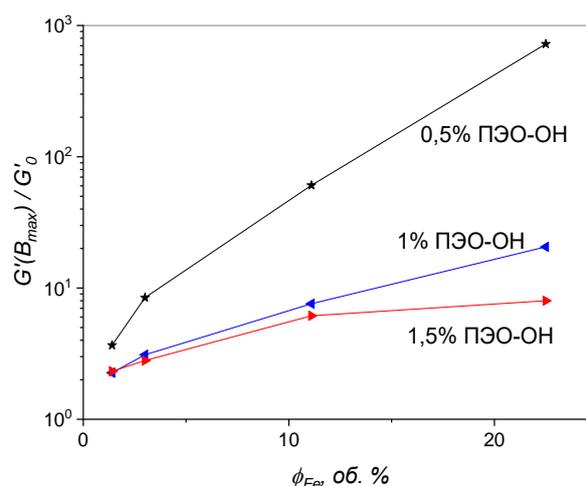


Рисунок 23. Зависимость относительного МР эффекта полученных МАЭ от объемной доли карбонильного железа.

### 3.2.2 Эффект Пэйна

На рисунке 24 представлены зависимости модуля упругости и коэффициента механических потерь МАЭ на основе гребнеобразных сополимеров от амплитуды деформации в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле величиной  $B=1$  Тл. В отсутствие магнитного поля все образцы демонстрируют слабый эффект Пэйна: и модуль упругости, и коэффициент потерь остаются практически неизменными вплоть до величины деформации сдвига 20%. Однако поведение в магнитном поле

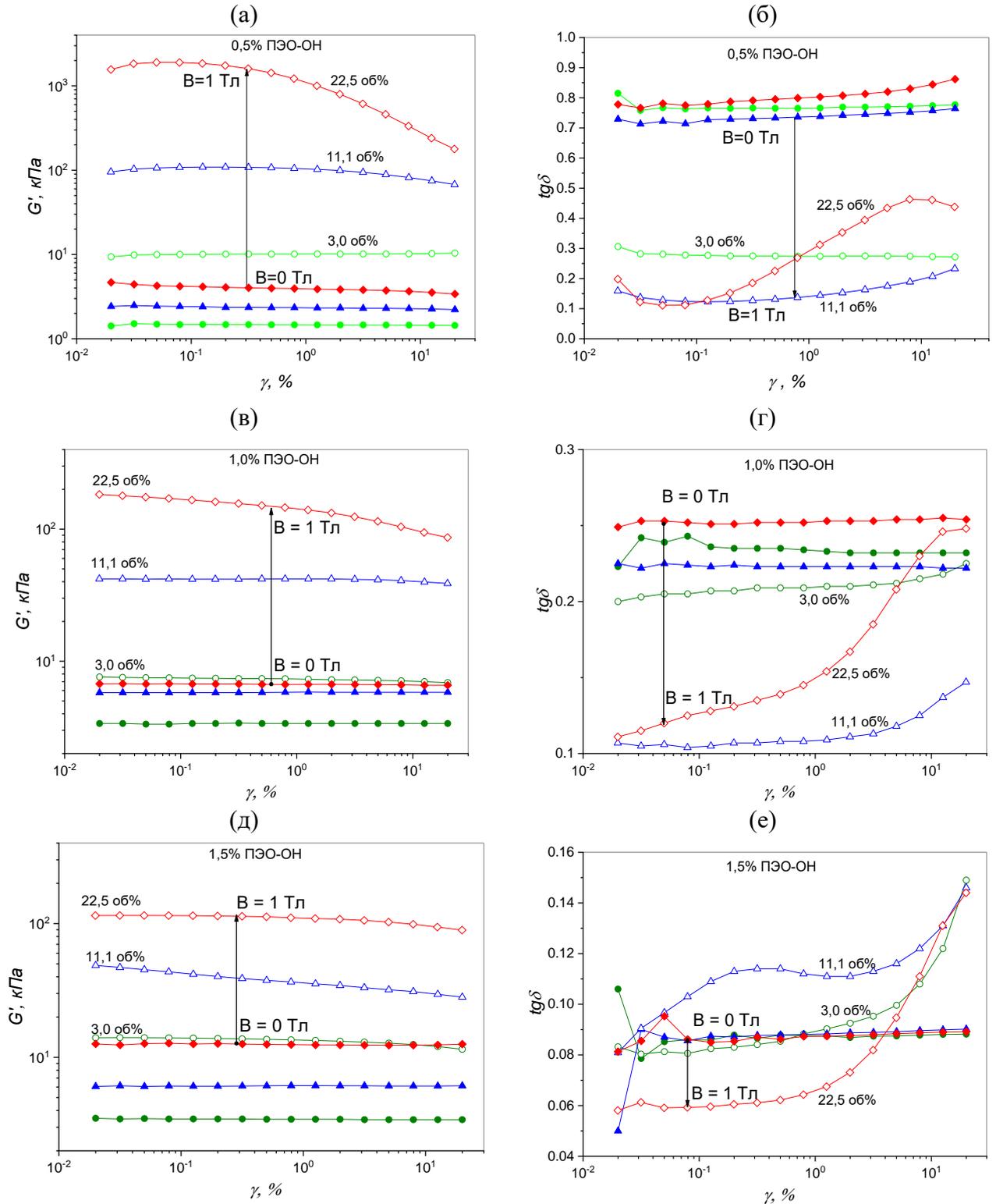


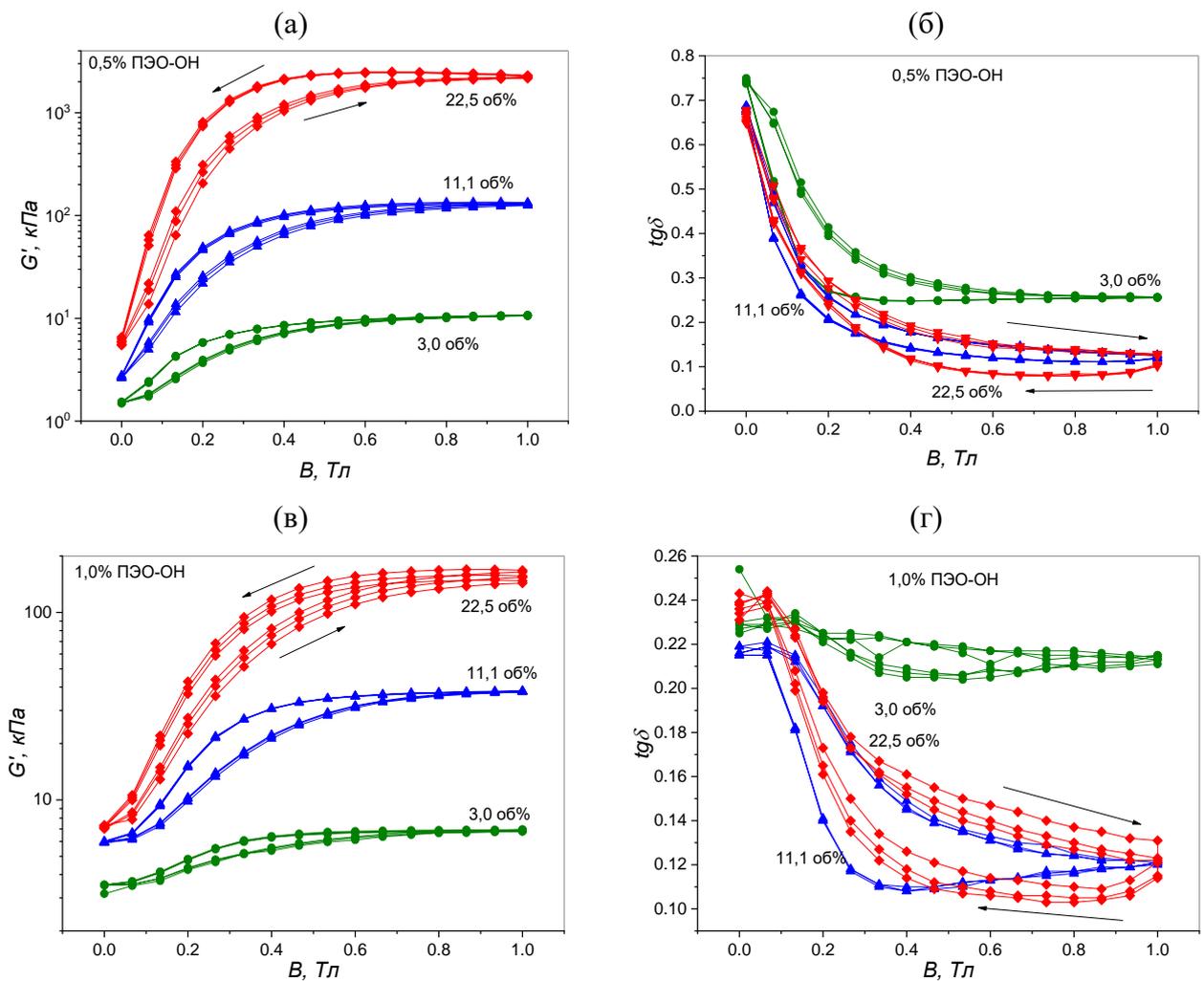
Рисунок 24. Зависимость (а,в,д) модуля упругости и (б,г,е) коэффициента механических потерь от амплитуды сдвиговых колебаний в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле величиной  $B=1$  Тл. Доля цепей ПЭО-ОН в гребнеобразном сополимере составляет (а,б) 0.5%, (в,г) 1.0% и (д,е) 1.5%.

резко меняется из-за возникновения магнитного эффекта Пейна, причем максимальный эффект демонстрирует наиболее мягкий образец. Разрушение сетки, сформированной частицами магнитного наполнителя, вызывает не только значительное падение  $G'$ , но и сопровождается значительной диссипацией энергии,

что приводит к увеличению коэффициента механических потерь при высоких деформациях. Эффект менее значителен при более низких долях наполнения.

### 3.2.3 Гистерезис вязкоупругих свойств в магнитном поле

На рисунке 25 продемонстрирован отклик образцов МАЭ на основе гребнеобразных сополимеров на циклическое увеличение и уменьшение магнитного поля. Все образцы демонстрируют характерные S-образные зависимости  $G'(B)$  и ярко выраженный гистерезис, который наиболее выражен для образца с минимальной долей сшивки и максимальным наполнением, поскольку в этом случае магнитные взаимодействия доминируют в более широком диапазоне магнитных полей.



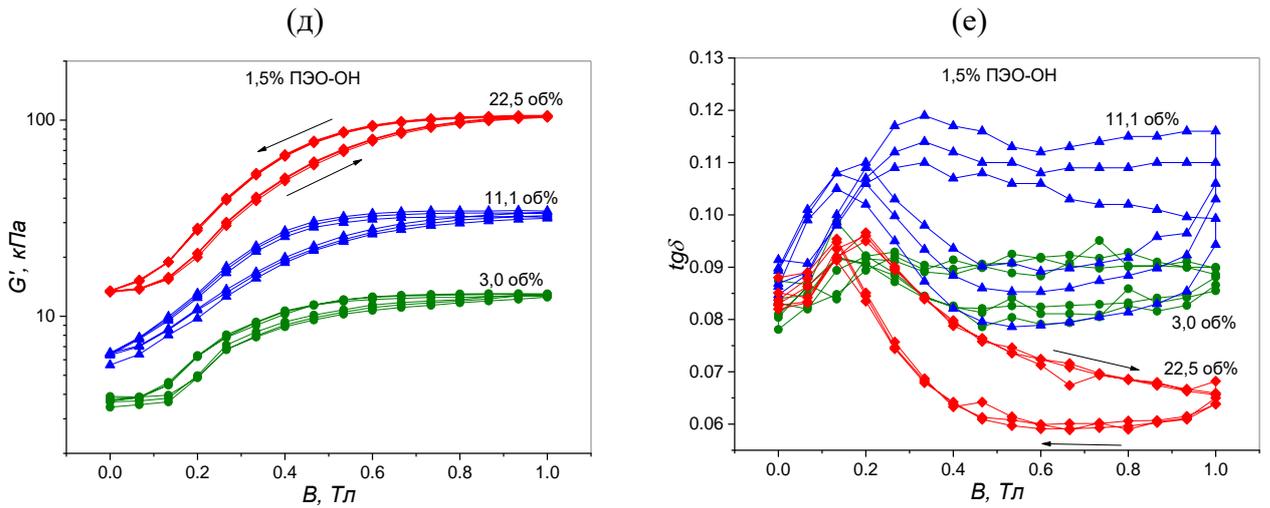


Рисунок 25. Зависимость (а,в,д) модуля упругости и (б,г,е) коэффициента механических потерь от величины магнитного поля при его циклическом увеличении и уменьшении. Доля цепей ПЭО-ОН в гребнеобразном сополимере составляет (а,б) 0.5%, (в,г) 1.0% и (д,е) 1.5%.

Для того, чтобы продемонстрировать устойчивость отклика исследуемых МАЭ на магнитное поле, были исследованы их механические свойства при серии периодических включений и выключений магнитного поля с амплитудой 1 Тл. На рисунке 26 продемонстрировано, что созданные МАЭ быстро реагируют на изменения поля, сохраняя при этом как исходные, так и индуцированные механические свойства.

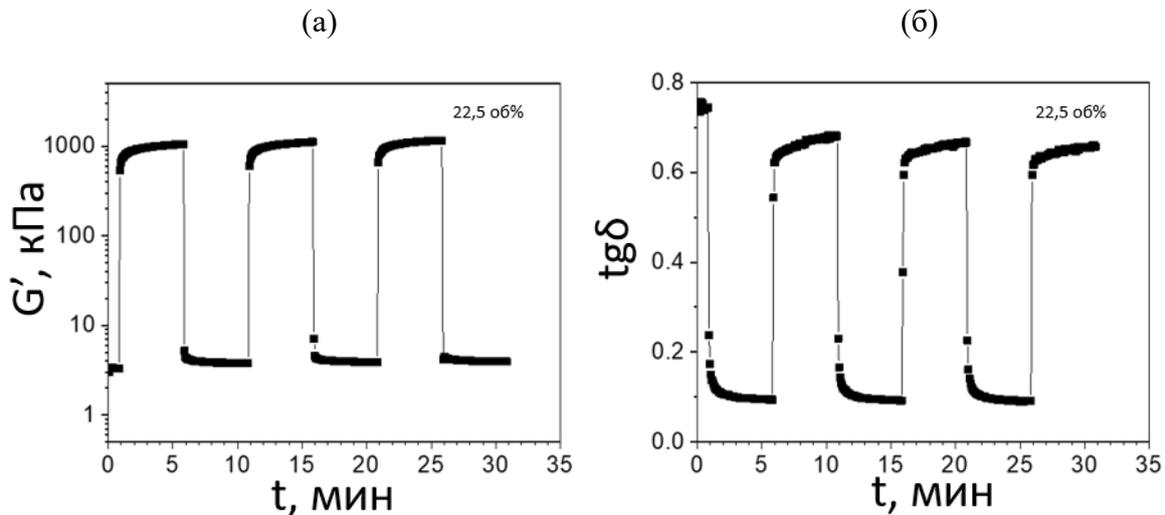


Рисунок 26. Зависимость (а) модуля упругости и (б) коэффициента механических потерь образца МАЭ от времени при циклическом включении и выключении магнитного поля. Образец МАЭ основан на гребнеобразном сополимере, содержащем 0.5% ПЭО-ОН, и содержит максимальную долю магнитного наполнителя.

### 3.3 Заключение к главе 3

В главе 3 было рассмотрено поведение в магнитном поле МАЭ на основе полимерных матриц двух типов, низкий модуль которых достигается без добавления пластификатора при синтезе. Первый тип используемых полимерных матриц предполагает использование монофункциональных олигомеров, которые выполняют роль боковых цепей и формируют ковалентные связи с полифункциональными олигомерами, выполняющими роль разветвляющих центров полимерной сетки. Второй тип используемых полимерных матриц основан на молекулярных щетках - гребнеобразных сополимерах, которые представляют собой макромолекулы с высокой плотностью пришивки боковых цепей. При таком подходе низкий модуль дисперсионной среды магнитополимерных композиций обеспечивается за счет «разбавления» системы полимерными цепями, которые соединены с полимерной матрицей одним концом, что в результате уменьшает плотность сшивки в расчете на единицу объема. При этом за счет наличия химической связи боковых цепей с полимерной сеткой композит получается стабильнее, чем при использовании низкомолекулярного пластификатора, который может вытекать из материала при длительном хранении или при приложении механической нагрузки, что является несомненным плюсом данного подхода. Кроме того, использование молекулярных щеток позволяет снизить степень зацепления субцепей сетки, что также способствует снижению модуля упругости магнитополимерных композиций до уровня значений, характерных для ряда живых тканей. Наличие дополнительных архитектурных параметров молекулярных щеток (в частности, длины основной цепи) позволяет варьировать вязкоупругие свойства полимерной матрицы в широких пределах и воспроизводить механический отклик живых тканей в широком диапазоне деформаций.

На основе данных низкомолекулярных полимерных матриц созданы МАЭ, содержащие различные концентрации карбонильного железа в качестве магнитного наполнителя. Проведен динамический механический анализ полученных композиций в различных магнитных полях. Показано, что начальным модулем

упругости МАЭ и поведением кривой напряжение-деформация можно управлять в широком диапазоне за счет изменения не только концентрации сшивающего агента для первого типа композиций и архитектуры гребнеобразного полимера, для второго типа композиций, но и за счет концентрации магнитного наполнителя.

При помещении в магнитное поле величиной  $B=1$  Тл полученные материалы демонстрируют огромный отклик на магнитное поле: относительный рост модулей упругости полученных МАЭ составляет от двух до трех порядков величины, что сравнимо с ранее полученными в литературе результатами для образцов, содержащих до 70% низкомолекулярного масла. Такой высокий рост модуля упругости делает материалы очень перспективными для создания умных устройств, свойствами которых можно эффективно управлять внешним магнитным полем. Для обоих типов материалов в магнитном поле также наблюдается резкое падение коэффициента механических потерь от величин  $\operatorname{tg}\delta \cong 1$  до  $\operatorname{tg}\delta \cong 0.1$ , что соответствует переходу от вязкоупругого к высокоэластичному поведению с точки зрения демпфирующих свойств. Эффект Пэйна полученных материалов усиливается при приложении магнитного поля. В отсутствие магнитного поля для МАЭ на основе полимерных матриц с боковыми цепями в узлах полимерной сетки область линейного вязкоупругого отклика лежит в пределах деформаций до 10%, а МАЭ на основе гребнеобразных полимеров демонстрируют линейный вязкоупругий отклик во всем диапазоне изучаемых деформаций до 20%. Также было показано, что низко модульные МАЭ обладают чувствительной к магнитному полю гидрофобностью, что делает их перспективными для создания на их основе покрытий с регулируемым смачиванием.

## Глава 4 Влияние анизотропии на свойства магнитоактивных эластомеров

Данные, представленные в данной главе, опубликованы в работах [А3,А4].

### 4.1 Влияние анизотропии распределения магнитных частиц на свойства низкомодульных МАЭ

#### 4.1.1 Синтез

Созданы МАЭ на основе карбонильного железа Р-20 («Спектр-хим») и ПДМС с боковыми цепями в узлах полимерной сетки по методике, описанной в разделе 3.1.1. Состав полимерной матрицы: 8.00г  $\alpha,\omega$ -дивинилполидиметилсилоксана марки  $\alpha,\omega$ -дивинилдиметилсилоксан марки Vinyl silicone oil 5000 сSt ДВК-5; 0.2584г телехелевого гидридсодержащего ПДМС; 0.0792г полиметилгидросилоксана марки П-804; 2.4344г монофункционального ПДМС (молекулярная масса  $4700 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$ ). В качестве катализатора использовался катализатор Спайера в соотношении 10 мкл раствора в изопропанолу на 1 г смеси.

Для создания серии анизотропных магнитополимерных композиций форма, содержащая смесь для вулканизации, помещалась между двумя постоянными неодимовыми магнитами диаметром 50мм. Образцы, полученные для реологических измерений, имеют форму тонких дисков диаметром 20мм и толщиной ~1 мм. В процессе вулканизации анизотропных образцов магнитное поле величиной 0.23 Тл было направлено перпендикулярно плоскости диска (рисунок 27)

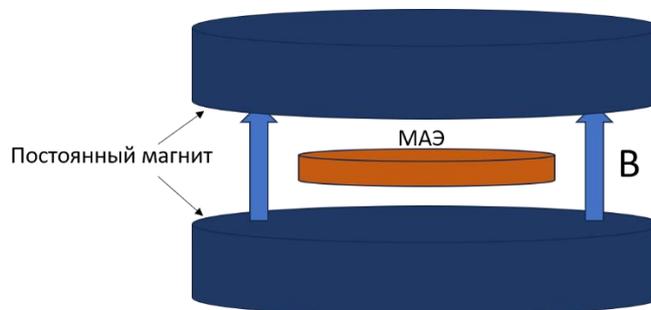


Рисунок 27. Схема создания анизотропного образца МАЭ.

Получены две серии образцов МАЭ с концентрациями карбонильного железа 50, 60, 65, 70, 75, 80, 83 масс.% (или 11, 16, 19, 23, 27, 33 и 38 об.%): изотропные

образцы и анизотропные образцы с вертикальным направлением цепочек магнитного наполнителя, то есть перпендикулярно плоскости дискообразного образца. На рисунке 28 представлены изображения, полученные методом СЭМ, среза образцов МАЭ, полученных при обычном синтезе (рисунок 28(а)) и при синтезе образца в магнитном поле (рисунок 28(б)). Видно, что магнитные частицы внутри образца, синтезированного в присутствии магнитного поля, образуют цепочки. Направление цепочек совпадает с направлением магнитного поля, которое прикладывалось к смеси для вулканизации при синтезе композиции.

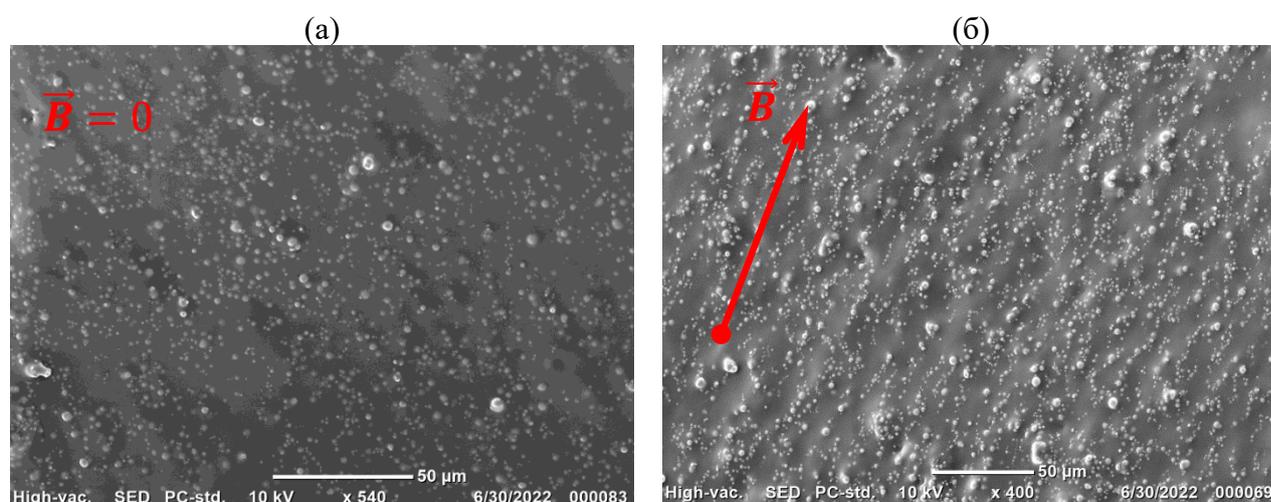


Рисунок 28. Изображения, полученные методом СЭМ, среза (а) изотропного и (б) анизотропного образца, содержащего 75 масс.% магнитного наполнителя.

#### 4.1.2 Магнитореологические характеристики

На рисунке 29 представлены зависимости модуля упругости  $G'_0$  и модуля потерь  $G''_0$  изотропных и анизотропных МАЭ от концентрации магнитного наполнителя в отсутствие магнитного поля. Начальные модули упругости полученных материалов лежат в интервале 20-150 кПа. Во всем диапазоне концентраций анизотропные материалы имеют примерно в 2-3 раза более высокие значения динамического модуля, чем для изотропных аналогов, что согласуется с литературными данными [86,91–94,100,101].

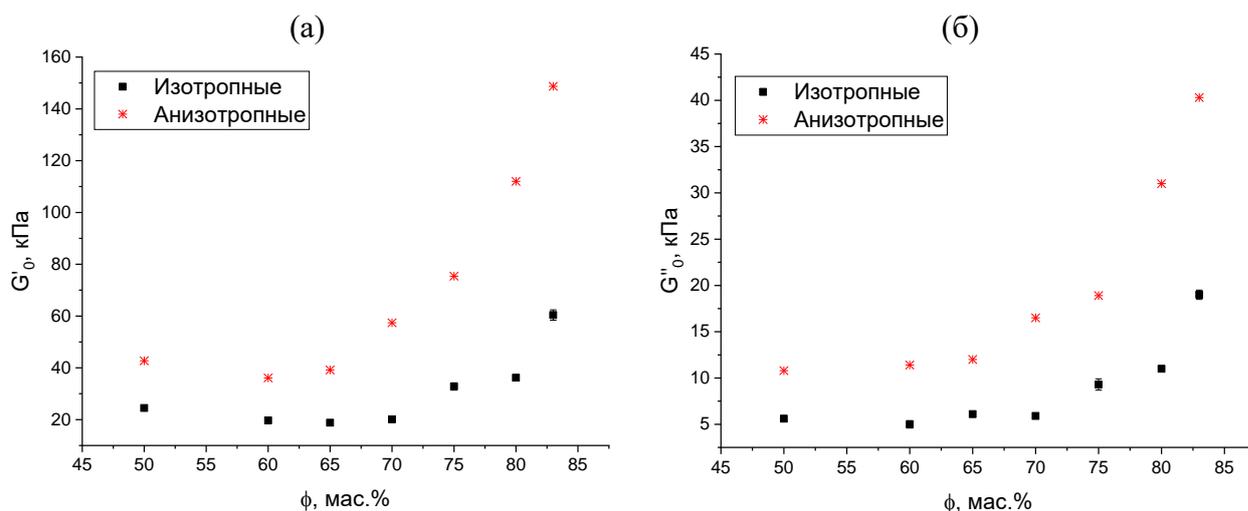


Рисунок 29. Зависимость (а) модуля упругости и (б) модуля потерь в отсутствие магнитного поля изотропных и анизотропных МАЭ от концентрации магнитного наполнителя при амплитуде сдвиговых колебаний  $\gamma_0=0.1\%$  и частоте колебаний  $\omega=10$  рад/с.

На рисунке 30 представлены зависимости абсолютного значения модуля упругости  $G'_{max}$  и модуля потерь  $G''_{max}$  образцов МАЭ в магнитном поле величиной  $B = 1$  Тл, а также относительный рост модулей в магнитном поле величиной  $B=1$  Тл. Как и в отсутствие магнитного поля, модуль упругости анизотропных композитов оказывается выше, чем у изотропных аналогов, и превышает 1.5МПа для образцов с высокой степенью наполнения. При этом в пределах ошибки, которая обусловлена погрешностями измерения модуля в поле и без поля, можно считать, что относительный рост модуля упругости изотропных и анизотропных образцов близки. Особенность результата, полученного в рамках данного исследования, объясняется тем, что в работе используются довольно мягкие полимерные матрицы со значениями модуля упругости порядка десятков кПа, что позволяет магнитным частицам смещаться внутри матрицы при приложении внешнего магнитного поля. Поэтому магнитный отклик образцов связан не только с магнитными взаимодействиями магнитных частиц, которое сильнее для упорядоченных образцов, но и с перемещением магнитных частиц. Следует отметить, что в отличие от относительного, абсолютный МР эффект  $\Delta G$ , определяемый абсолютным приростом модуля упругости при приложении магнитного поля, выше для анизотропных образцов, что находится в полном согласии с выводами работ [77,92–94,97,98]. Такое различие в характере

относительного и абсолютного МР эффекта является предпосылкой для сравнения магнитного отклика анизотропных и изотропных композиций на основе еще более низко модульных МАЭ с модулями упругости менее 10 кПа. Следует отметить, что с увеличением магнитного поля модуль потерь также монотонно возрастает.

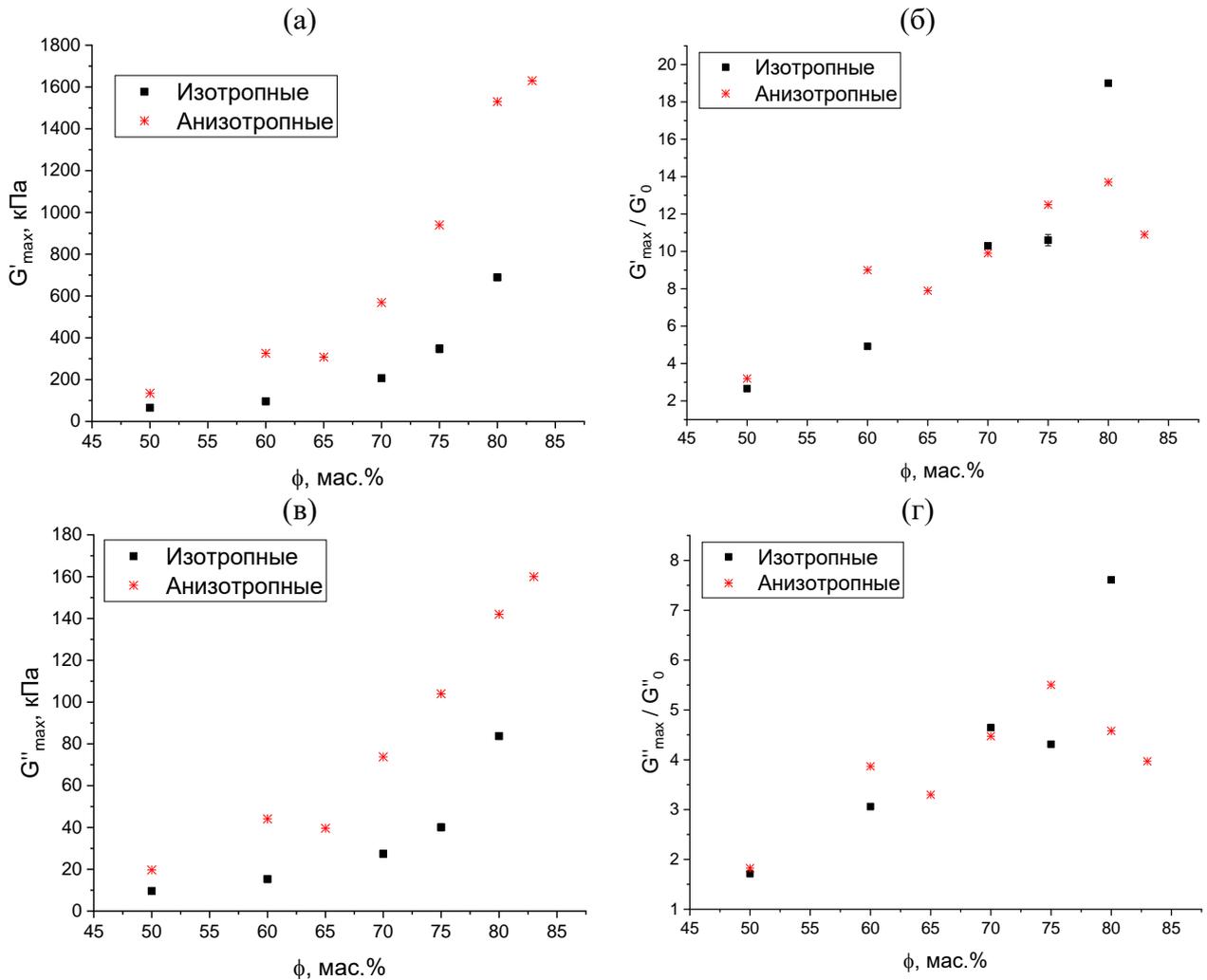


Рисунок 30. Зависимость абсолютной величины (а) модуля упругости и (в) модуля потерь в магнитном поле величиной  $B = 1$  Тл, а также (б,г) их относительного роста в магнитном поле для изотропных и анизотропных МАЭ от концентрации магнитного наполнителя.

В таблице 5 представлены характеристики полученных магнитных композиций. Погрешности не превышают 10%.

Таблица 5. Магнитореологические характеристики изотропных и анизотропных МАЭ с различной концентрацией магнитного наполнителя. Шифр образца обозначает распределение частиц магнитного наполнителя и его массовую долю.

Образец	$G'_0$ , кПа	$\text{tg}\delta$	$G'_{\text{max}}$ , кПа	$G'_{\text{max}}/G'_0$
Изотропный 50	24.5	0.23	65.6	3.66
Анизотропный 50	42.7	0.25	135	4.2
Изотропный 60	19.7	0.25	96.2	5.92
Анизотропный 60	36.1	0.32	326	10
Изотропный 65	18.8	0.32	-	-
Анизотропный 65	39.2	0.31	308	8.9
Изотропный 70	20.1	0.29	207	11.3
Анизотропный 70	57.4	0.29	569	10.9
Изотропный 75	32.8	0.28	348	11.6
Анизотропный 75	75.4	0.25	940	13.5
Изотропный 80	36.2	0.30	689	20
Анизотропный 80	112.0	0.28	1530	14.7
Изотропный 83	60.4	0.31	-	-
Анизотропный 83	148.7	0.27	1630	11.9

#### 4.1.3 Эффект Пэйна

Также были изучены зависимости компонент динамического модуля упругости полученных МАЭ от амплитуды сдвиговых колебаний в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле величиной  $B = 1$  Тл. Зависимости для образцов с содержанием магнитного наполнителя 60, 75 и 80 масс.% представлены на рисунке 31. Из данных исследования видно, что все анизотропные МАЭ демонстрируют более ярко выраженное падение модуля упругости при увеличении амплитуды деформации по сравнению с изотропными МАЭ как в отсутствие магнитного поля, так и в магнитном поле. Это можно объяснить тем, что начальный модуль упругости в области малых деформаций, который обусловлен вкладами полимерной матрицы и сетки магнитного наполнителя, для анизотропных образцов в 2-3 раза выше, чем у изотропных, а при высокой амплитуде деформации вклад в

модуль упругости сетки магнитного наполнителя пропадает, так как разрушается взаимодействие между частицами. Схожая тенденция наблюдалась в работе [51].

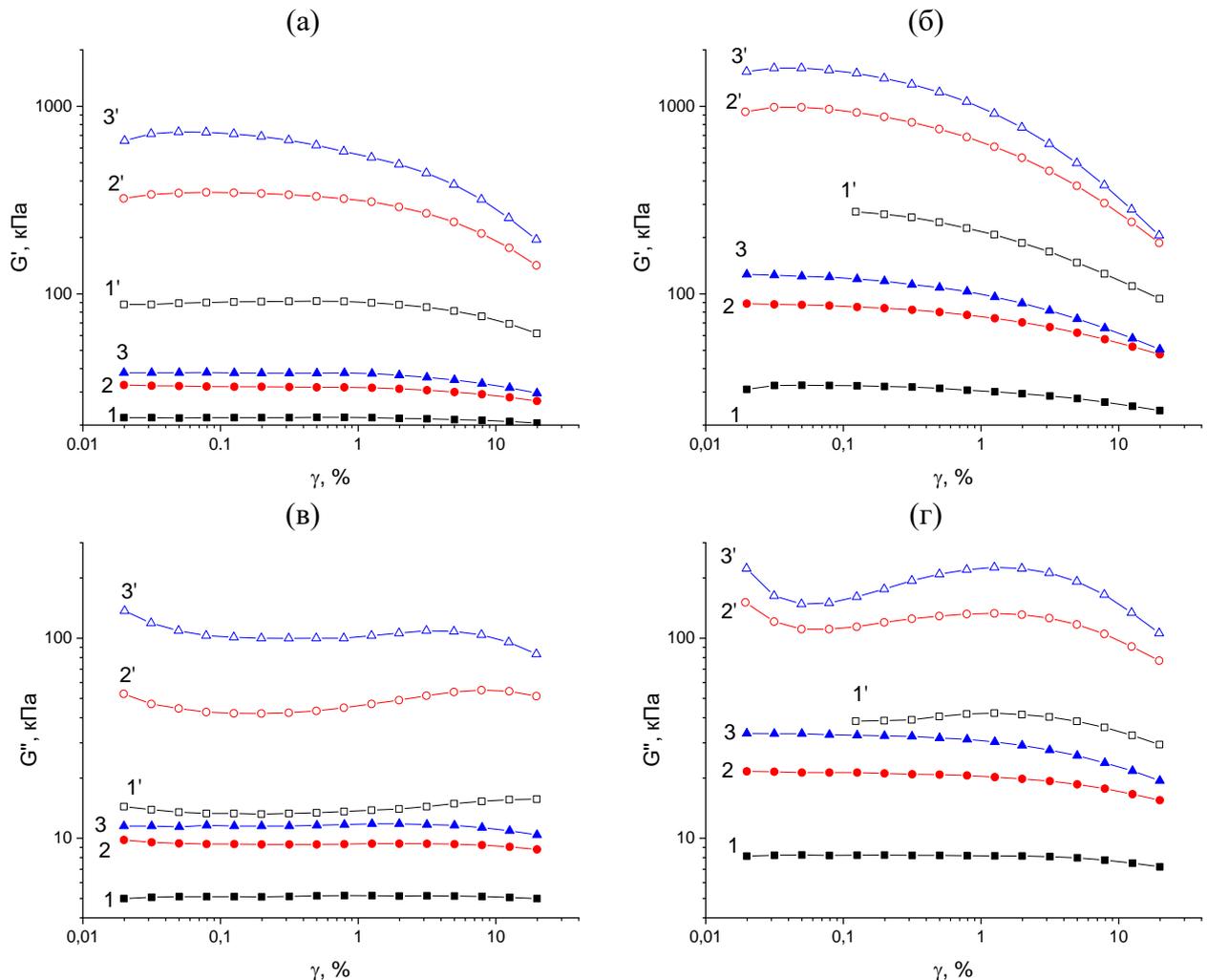


Рисунок 31. Зависимости (а,б) модуля упругости и (в,г) модуля потерь от амплитуды сдвиговых колебаний для (а,в) изотропных и (б,г) анизотропных МАЭ с концентрацией магнитного наполнителя (1, 1') 60 масс.%, (2, 2') 75 масс.% и (3, 3') 80 масс.% (1, 2, 3) в отсутствие магнитного поля и (1', 2', 3') в магнитном поле величиной  $B = 1$  Тл.

#### 4.1.4 Гистерезис вязкоупругих свойств в магнитном поле

На рисунке 32 представлены зависимости модуля упругости и модуля потерь от величины магнитного поля для изотропных и анизотропных образцов с концентрациями карбонильного железа 60, 75 и 80 масс.%. Для этих образцов также наблюдается характерная петля гистерезиса компонент динамического модуля. При этом не только изотропные, но и анизотропные МАЭ демонстрируют петлю гистерезиса, что говорит о том, что даже после формирования

упорядоченных структур при синтезе материала, они все равно смещаются при помещении в магнитное поле величиной  $B=1$  Тл.

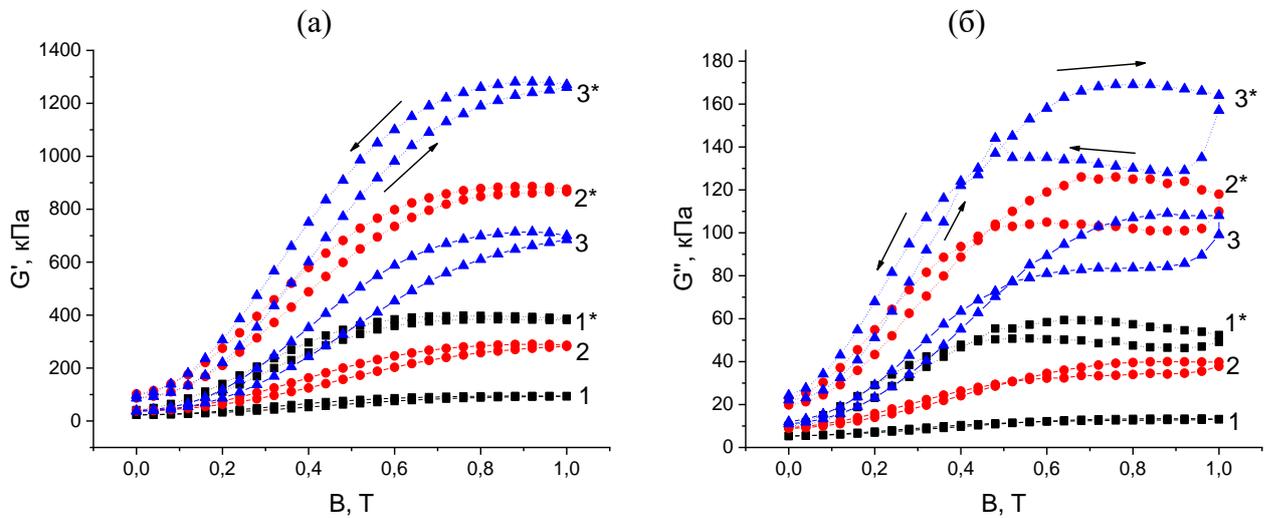


Рисунок 32. Зависимости (а) модуля упругости и (б) модуля потерь образцов МАЭ с концентрацией магнитного наполнителя (1, 1\*) 60 масс.%, (2, 2\*) 75 масс.% и (3, 3\*) 80 масс.% с (1, 2, 3) изотропным и (1\*, 2\*, 3\*) анизотропным профилем распределения магнитных частиц от величины магнитного поля.

## 4.2 Влияние формы магнитных частиц на свойства МАЭ

### 4.2.1 Синтез

Созданы МАЭ на основе ПДМС с боковыми цепями в узлах полимерной сетки по методике, описанной в разделе 3.1.1. Состав полимерной матрицы: 8.00г  $\alpha,\omega$ -дивинилполидиметилсилоксана марки  $\alpha,\omega$ -дивинилдиметилсилоксан марки Vinyl silicone oil 5000 cSt ДВК-5; 0.2584г телехелевого гидридсодержащего ПДМС; 0.0792г полиметилгидросилоксана марки П-804; 2.4344г монофункционального ПДМС (молекулярная масса  $4700 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$ ). В качестве катализатора использовался катализатор Спайера в соотношении 10 мкл раствора в изопропанолу на 1 г смеси. В качестве магнитного наполнителя использовалось карбонильное железо Р-20 («Спектр-хим») сферической формы и карбонильное железо пластинчатой формы со средним размером 20 мкм (рисунок 7), полученное размолотом карбонильного железа в планетарной мельнице [96].

Помимо формы магнитных частиц, также варьировались их концентрация и пространственное распределение, которое задавалось при синтезе между двумя постоянными магнитами (рисунок 27). В процессе вулканизации анизотропных

образцов магнитное поле величиной 0.34 Тл было направлено перпендикулярно плоскости диска.

Таким образом были получены 4 серии МАЭ с концентрацией магнитного наполнителя 30, 40, 45, 50, 60 масс.% (или 5, 8, 9, 11, 16 об.%) на основе пластинчатого и сферического карбонильного железа с изотропным и анизотропным распределением магнитных частиц. Стоит отметить, что создание МАЭ с более высокой концентрацией пластинчатого карбонильного железа – затруднительная с технологической точки зрения задача. Пластинчатые частицы обладают высокой удельной площадью поверхности, за счет чего адсорбируют на себя полимер и сильно загущают композицию, доводя ее до консистенции пасты, из которой трудно формовать материал, пригодный для проведения измерений.

#### *4.2.2 Магнитореологические характеристики*

На рисунке 33 представлены зависимости модуля упругости образцов МАЭ с концентрацией карбонильного железа 60 и 40 масс.% на основе пластинчатых и сферических магнитных частиц, а также с изотропным и анизотропным распределением магнитного наполнителя в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле величиной  $B=1$  Тл. В этом разделе кривые, которые относятся к образцам на основе сферического наполнителя, имеют красные круглые символы, а на основе пластинчатого – синие квадратные символы. Штриховые линии относятся к анизотропным материалам, а не закрашенные символы – к измерениям, проведенным в магнитном поле величиной  $B=1$  Тл. Из рисунка 33(а) следует, что модуль упругости материалов растет в несколько раз при приложении магнитного поля. Для анизотропного образца, содержащего 60 масс.% сферических магнитных частиц, относительный рост модуля упругости превосходит порядок величины (рисунок 33(а)), что является значительным показателем для МАЭ с довольно низкой степенью наполнения. Более высоких значений магнитного отклика МАЭ с начальными модулями упругости  $\sim 10-30$  кПа добиваются за счет увеличения концентрации наполнителя до 80-83% по массе [24,45],[A1], однако из-за сильного загущения смеси для вулканизации при использовании пластинчатых частиц с

большой удельной поверхностью сложно добиться концентрации магнитных частиц выше 60 масс.%. Поскольку целью данного раздела является сравнительный анализ свойств МАЭ на основе частиц различной формы, концентрация сферических частиц в образцах была ограничена наибольшей доступной для МАЭ на основе пластинчатых частиц. Рисунок 33 показывает, что вклад межфазной границы в вязкоупругие свойства композита играет роль и после вулканизации: образцы на основе пластинчатых магнитных частиц имеют более высокие модули упругости, чем образцы на основе сферических частиц, как для изотропных, так и для анизотропных материалов (см. также таблицы 6,7, рисунок 34(а)), что более ярко выражено для образцов с высокой долей магнитного наполнителя. Этот вывод согласуется с результатом работы [96]. Анизотропные МАЭ имеют в 2-3 раза более высокий модуль упругости, чем изотропные аналоги, что согласуется с данными из литературы [86,91–94,100,101]. При низких концентрациях магнитного наполнителя (рисунок 33(б)) модуль упругости в магнитном поле образцов МАЭ на основе пластинчатых частиц оказывается выше, чем у МАЭ на основе сферических частиц как для изотропного, так и для анизотропного образцов.

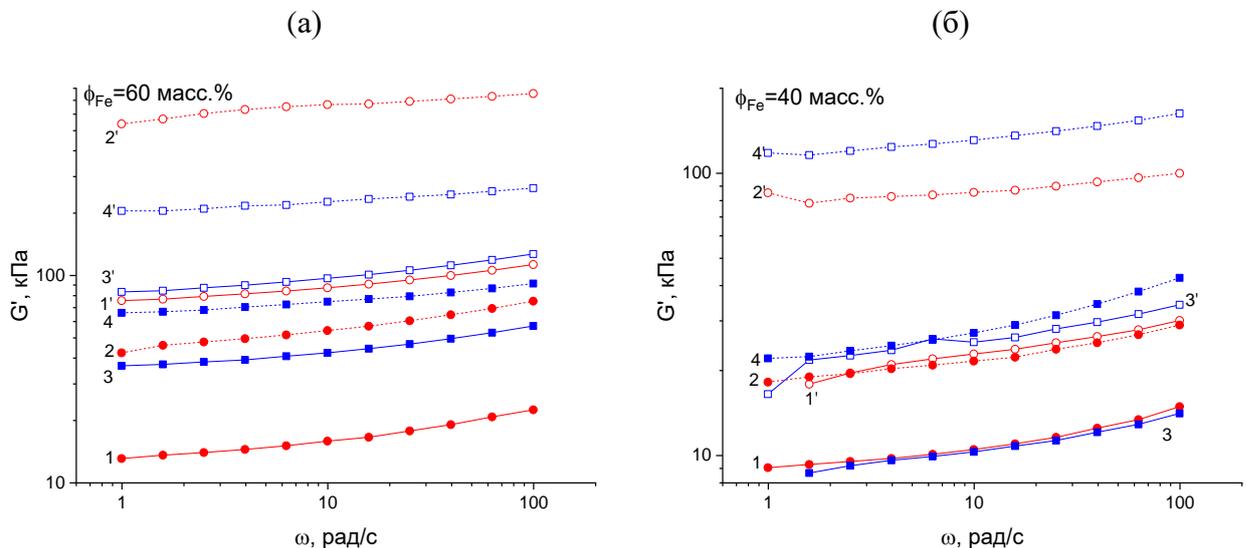


Рисунок 33. Зависимость модуля упругости от угловой частоты сдвиговых деформаций образцов МАЭ с концентрацией магнитного наполнителя (а) 60 масс.% и (б) 40 масс.% на основе (1,1',2,2') сферического и (3,3',4,4') пластинчатого карбонильного железа с (1,1',3,3') изотропным и (2,2',4,4') анизотропным распределением магнитных частиц (1,2,3,4) в отсутствие магнитного поля и (1',2',3',4') в магнитном поле величиной  $B=1$  Тл. Концентрация карбонильного железа составляет 60 масс.%. Частотные зависимости для образцов с другими концентрациями магнитного наполнителя приведены в приложении (рисунок П1).

Для анализа влияния формы частиц на свойства МАЭ при разных наполнениях были построены зависимости начального модуля упругости  $G'_0$ , модуля упругости в магнитном поле величиной  $B=1$  Тл -  $G'_{max}$  и относительного роста модуля упругости в магнитном поле величиной  $B=1$  Тл для всех полученных МАЭ от концентрации магнитных частиц (рисунок 34). Из представленных зависимостей видно, что увеличение концентрации магнитного наполнителя приводит к росту модуля упругости всех образцов как в отсутствие магнитного поля, так и в магнитном поле 1 Тл. Анизотропные образцы в 2-3 раза более жесткие, чем изотропные, а образцы на основе пластинчатого железа оказываются более жесткими, чем на основе сферического, во всем диапазоне концентраций. Что касается влияния формы частиц на модуль упругости в магнитном поле, то оно проявляется по-разному в области малых и более высоких наполнений. При низких концентрациях магнитного наполнителя, модуль упругости МАЭ  $G'_{max}$  и его относительное увеличение в магнитном поле оказываются больше для образцов на основе пластинчатого железа, чем на основе сферического железа. При массовых концентрациях магнитного наполнителя  $\varphi_{Fe} > 45\%$  образцы на основе сферического железа начинают демонстрировать более высокий МР эффект. Предположительно, это связано с тем, что при малых концентрациях наполнителя значительный вклад в изменение внутренней структуры материала на основе пластинчатых частиц вносят их повороты в магнитном поле – магнитный момент частиц, направленный параллельно плоскости частиц, стремится развернуться вдоль линий магнитного поля. При высоких концентрациях вращение и перемещение пластинчатых частиц при приложении магнитного поля становится затруднено за счет стерических ограничений. Это происходит при меньших концентрациях, чем для сферических частиц, так как при появлении высокой анизотропии снижается порог перколяции и усиливаются стерические взаимодействия частиц. В результате магнитный отклик МАЭ на основе анизотропных пластинчатых частиц становится меньше, чем у аналогов на основе сферического наполнителя. Значения измеренных магнитореологических характеристик всех полученных МАЭ представлены в таблицах 6 и 7.

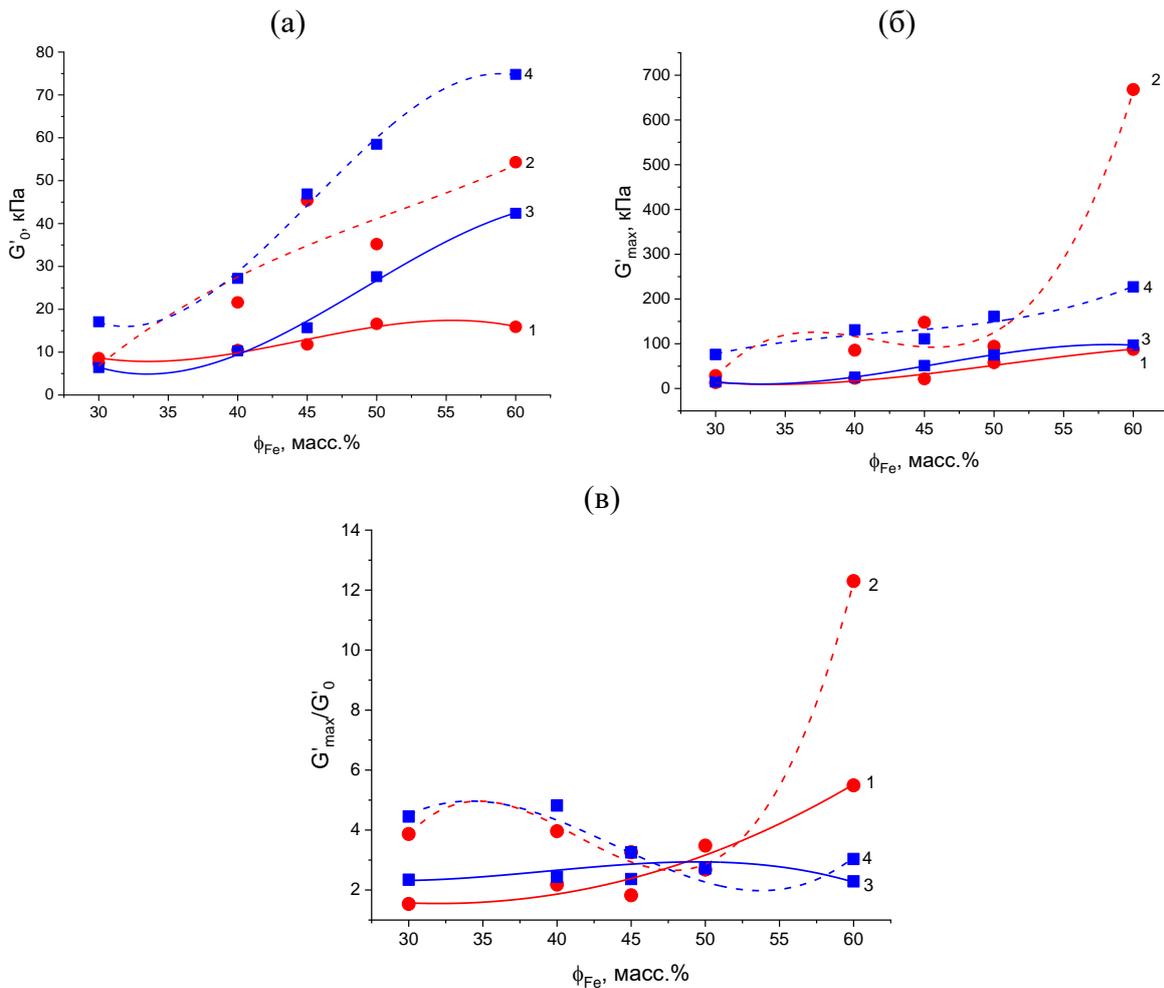


Рисунок 34. Зависимость от массовой концентрации частиц карбонильного железа (а) модуля упругости в отсутствие магнитного поля, (б) модуля упругости в магнитном поле величиной  $B=1$  Тл и (в) относительного роста модуля упругости в магнитном поле величиной  $B=1$  Тл для МАЭ на основе (1,2) сферического и (3,4) пластинчатого карбонильного железа с (1,3) изотропным и (2,4) анизотропным распределением магнитного наполнителя. Характеристики указаны при угловой частоте колебаний  $\omega=10$  рад/с и малой амплитуде деформаций  $\gamma_0=0.1\%$ .

Таблица 6. Магнито реологические характеристики образцов МАЭ на основе сферического карбонильного железа с изотропным (Изо) и анизотропным (Анизо) распределением магнитных частиц при угловой частоте колебаний  $\omega=10$  рад/с и малой амплитуде деформаций  $\gamma_0=0.1\%$ .

$\phi_{Fe}$ , масс. %	$G'_0$ , кПа		$\text{tg}\delta$		$G'_{max}$ , кПа		$G'_{max}/G'_0$	
	Изо	Анизо	Изо	Анизо	Изо	Анизо	Изо	Анизо
30	8.6	12.9	0.11	0.16	13.2	32.8	1.5	2.5
40	10.5	21.6	0.17	0.17	22.9	85.6	2.2	4.0
45	11.8	45.4	0.11	0.126	21.5	148	1.8	3.3
50	16.6	35.2	0.15	0.11	57.8	94.3	3.5	2.7
60	15.9	54.3	0.2	0.2	87.3	668	5.5	12.3

Таблица 7. Магнитореологические характеристики образцов МАЭ на основе пластинчатого карбонильного железа с изотропным (Изо) и анизотропным (Анизо) распределением магнитных частиц при угловой частоте колебаний  $\omega=10$  рад/с и малой амплитуде деформаций  $\gamma_0=0.1\%$ .

$\varphi_{Fe}$ , масс. %	$G'_0$ , кПа		$\text{tg}\delta$		$G'_{\text{max}}$ , кПа		$G'_{\text{max}}/G'_0$	
	Изо	Анизо	Изо	Анизо	Изо	Анизо	Изо	Анизо
30	6.4	17.1	0.28	0.28	15	76.1	2.3	4.5
40	10.3	27.2	0.15	0.27	25.2	131	2.4	4.8
45	15.7	46.9	0.20	0.17	51.1	111	3.3	2.4
50	27.6	58.5	0.13	0.16	75	161	2.7	2.8
60	42.4	74.8	0.17	0.16	97	227	2.3	3.0

#### 4.2.3 Эффект Пэйна

Для данных материалов также были изучены зависимости поведения упругого модуля от величины амплитуды деформации. На рисунке 35 представлена зависимость модуля упругости образцов от амплитуды сдвиговой деформации МАЭ с концентрацией карбонильного железа 60 масс.% на основе пластинчатых и сферических магнитных частиц, а также с изотропным и анизотропным распределением магнитного наполнителя в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле величиной  $B=1$  Тл. Видно, что аналогично образцам МАЭ на основе сферических магнитных частиц с более высокой степенью наполнения, которые рассматривались в разделе 4.1, эффект падения модуля упругости более ярко выражен для анизотропных образцов, что связано с тем, что их начальный модуль упругости при низких деформациях выше, а при высоких деформациях вклад в упругость от сетки, сформированной частицами магнитного наполнителя, падает. Также это согласуется с результатом работы [51]. Эта закономерность свойственна всем полученным образцам МАЭ с различными концентрациями магнитного наполнителя (рисунок П2).

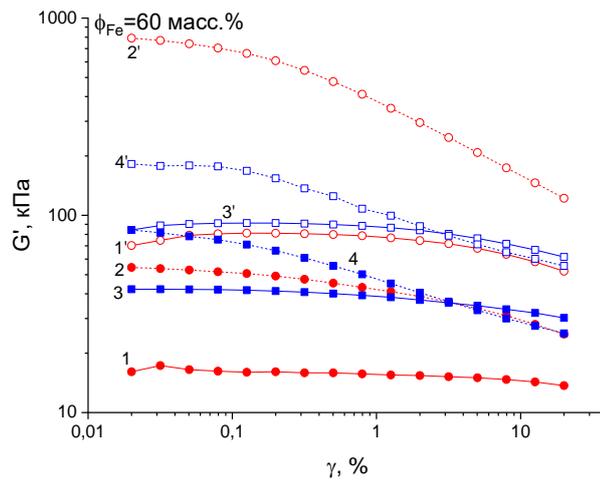


Рисунок 35. Зависимость модуля упругости от амплитуды сдвиговой деформации МАЭ на основе (1,1',2,2') сферического и (3,3',4,4') пластинчатого карбонильного железа с (1,1',3,3') изотропным и (2,2',4,4') анизотропным распределением магнитных частиц (1,2,3,4) в отсутствие магнитного поля и (1',2',3',4') в магнитном поле величиной  $B=1$  Тл. Концентрация карбонильного железа составляет 60 масс.%. Амплитудные зависимости для образцов с другими концентрациями магнитного наполнителя приведены приложения (рисунок П2).

#### 4.2.4 Гистерезис вязкоупругих свойств в магнитном поле

На рисунке 36 представлены зависимости действительной и мнимой частей динамического модуля упругости от величины магнитного поля, полученные для МАЭ с концентрацией карбонильного железа 60 и 40 масс.% на основе пластинчатых и сферических магнитных частиц, а также с изотропным и анизотропным распределением магнитного наполнителя. Данные зависимости также демонстрируют характерный гистерезис свойств МАЭ в магнитном поле, который объясняется сближением магнитных частиц при росте магнитного поля, которые сложнее разъединить при «обратном ходе» кривой. Важно обратить внимание, что в зависимости от концентрации магнитного наполнителя меняется эффективность магнитных частиц различной формы в формировании магнитного отклика материала. При низких наполнениях пластинчатые частицы сильнее упрочняют материал, чем сферические, во всем диапазоне изменения магнитного поля, так как они намагничиваются вдоль плоскости частиц, поворачиваются ребрами вдоль внешнего поля и образуют перколяционный кластер при меньших концентрациях.

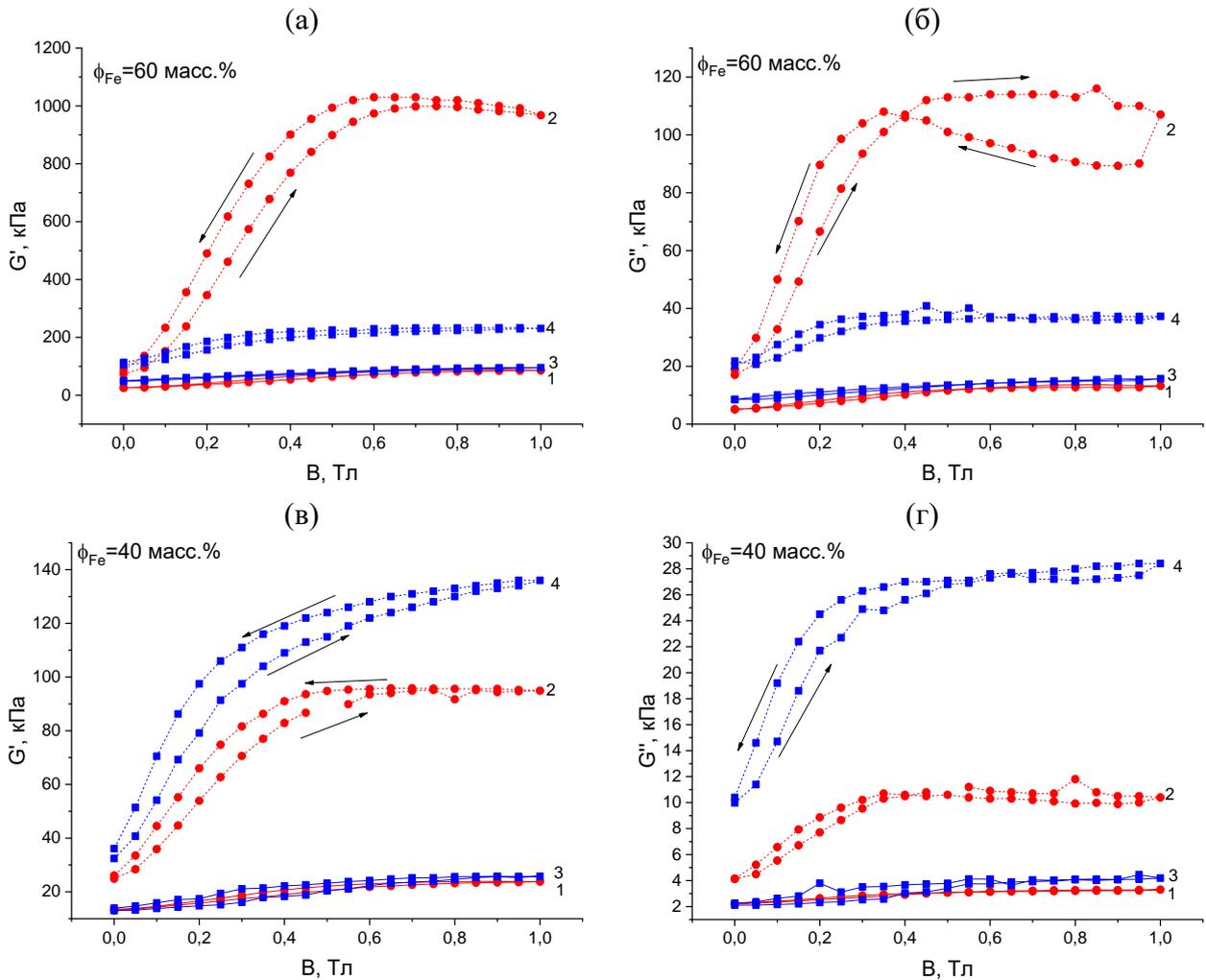


Рисунок 36. Зависимость (а,в) модуля упругости и (б,г) модуля потерь от величины магнитного поля МАЭ на основе (1,2) сферического и (3,4) пластинчатого карбонильного железа с (1,3) изотропным и (2,4) анизотропным распределением магнитного наполнителя. Концентрация карбонильного железа составляет (а,б) 60 масс.% и (в,г) 40 масс.%. Полевые зависимости для образцов с другими концентрациями магнитного наполнителя приведены в приложении (рисунок ПЗ).

### 4.3 Заключение к главе 4

В главе 4 изучено влияние анизотропии формы магнитных частиц и их пространственного распределения в полимерной среде на свойства МАЭ. Для этого синтезированы магнитополимерные композиции на основе магнитных частиц сферической и пластинчатой формы в широком диапазоне концентраций с изотропным и анизотропным пространственным распределением и проведен динамический механический анализ их свойств в различных магнитных полях. При этом в качестве полимерной среды использовались низкомолекулярные матрицы на основе ПДМС с боковыми цепями в узлах полимерной сетки, методика получения

которых представлена в главе 3, для достижения результирующего модуля упругости композита  $\sim 10$ - $100$  кПа.

Материалы с анизотропным распределением магнитного наполнителя демонстрируют модули упругости в 2-3 раза выше, чем изотропные аналоги, что согласуется с уже опубликованными ранее работами по этой тематике. Композиты на основе пластинчатых частиц имеют более высокий модуль упругости, чем на основе сферических частиц, что объясняется большой удельной площадью поверхности пластинчатых частиц.

В магнитном поле величиной  $B = 1$  Тл относительный рост модуля упругости примерно одинаковый для МАЭ с изотропным и анизотропным распределением магнитных частиц. При этом важно, что такой результат наблюдается только для низко модульных МАЭ, поскольку в этом случае упрочнение материала в магнитном поле связано не только со взаимодействием магнитных частиц, как в случае жестких материалов, но еще и с перемещениями магнитных частиц внутри полимерной матрицы. Для достижения высокого магнитного отклика МАЭ при низких концентрациях магнитного наполнителя использование пластинчатых магнитных частиц более эффективно, чем использование сферических частиц. Это объясняется тем, что анизометричные частицы в магнитном поле поворачиваются и формируют перколяционный кластер уже при малых концентрациях. А при высоких наполнениях повороты и смещения пластинчатого магнитного наполнителя стерически затруднены, поэтому сферические частицы позволяют достичь большего магнитного отклика.

Анализ поведения модулей упругости в зависимости от амплитуды деформации показал, что МАЭ с анизотропным распределением магнитных частиц демонстрируют более ярко выраженный эффект Пэйна, как в присутствии, так и в отсутствии магнитного поля. Это объясняется тем, что при низких деформациях модули упругости анизотропных материалов выше, а при высоких деформациях вклад в упругость композита от сетки, сформированной магнитным наполнителем, падает, и модуль упругости снижается.

## **Глава 5 Магнитоактивные термопластичные эластомеры с управляемым распределением магнитного наполнителя и программируемыми свойствами композита**

Данные, представленные в данной главе, опубликованы в работах [А5,А6].

В данной главе изучаются магнитополимерные композиты, в которых в качестве дисперсионной среды используются гребнеобразные сополимеры, которые в своем составе содержат боковые цепи двух различных сортов, несовместимые друг с другом при комнатной температуре. Поэтому при комнатной температуре такие материалы представляют собой физическую полимерную сетку, а при повышении температуры – жидкость (рисунок 10).

### **5.1 МАТЭ на основе ПИБ**

#### *5.1.1 Термочувствительность полимерной матрицы*

Для начала стоит рассмотреть механические свойства чистой полимерной матрицы на основе ПИБ в зависимости от температуры. На рисунке 37 представлены зависимости модуля упругости и коэффициента механических потерь гребнеобразных сополимеров с различной долей сегрегирующих боковых цепей  $\varphi_A$  от температуры. При комнатной температуре модули упругости полимеров составляют 30 и 50 кПа, и эти значения резко падают с ростом температуры. Поскольку сегрегирующие боковые цепи выполняют роль сшивок, ожидаемо, что материал с более высокой их долей имеет более высокий модуль упругости. Температура плавления, которой соответствует значение  $tg\delta=1$ , также смещается в область более высоких значений при увеличении  $\varphi_A$ . При этом изменения свойств материала при изменении температуры являются обратимыми.

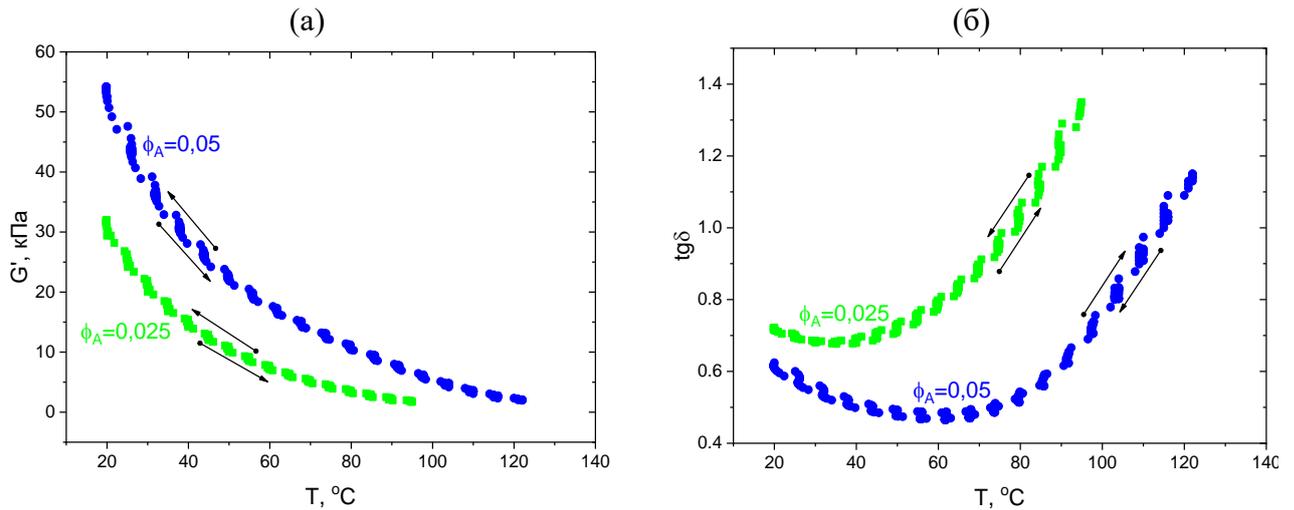


Рисунок 37. Зависимость (а) модуля упругости и (б) коэффициента механических потерь гребнеобразных сополимеров на основе ПИБ с различной долей сегрегирующих боковых цепей  $\phi_A$  от температуры.

### 5.1.2 Магнитореология при комнатной температуре

На следующем этапе был изучен магнитный отклик МАТЭ с различными концентрациями магнитного наполнителя  $\phi_{MP}$  при комнатной температуре. Приложение магнитного поля существенно влияет на вязкоупругие свойства МАТЭ. На рисунке 38 представлены частотные зависимости модуля упругости и коэффициента механических потерь МАТЭ с различными концентрациями карбонильного железа в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле величиной  $B = 1$  Тл, а также зависимости модуля упругости и коэффициента механических потерь от величины магнитного поля при фиксированной частоте сдвиговых колебаний  $\omega = 10$  рад/с. Представленный МАТЭ основан на полимерной матрице, содержащей 2.5% сегрегирующих боковых цепей. Во всем диапазоне частот МАТЭ демонстрируют выраженный МР эффект, характеризующийся упрочнением материала, то есть ростом  $G'$  и уменьшением коэффициента механических потерь  $\text{tg}\delta$ . Модуль упругости МАТЭ в зависимости от величины магнитного поля имеет S-образную форму и выходит в насыщение при 1 Тл. Также стоит отметить, что модуль потерь увеличивается с ростом величины магнитного поля, предположительно, за счет увеличения трения в процессе переструктурирования магнитных частиц. Тем не менее, упругий вклад доминирует, что приводит к уменьшению коэффициента механических потерь по мере увеличения поля.

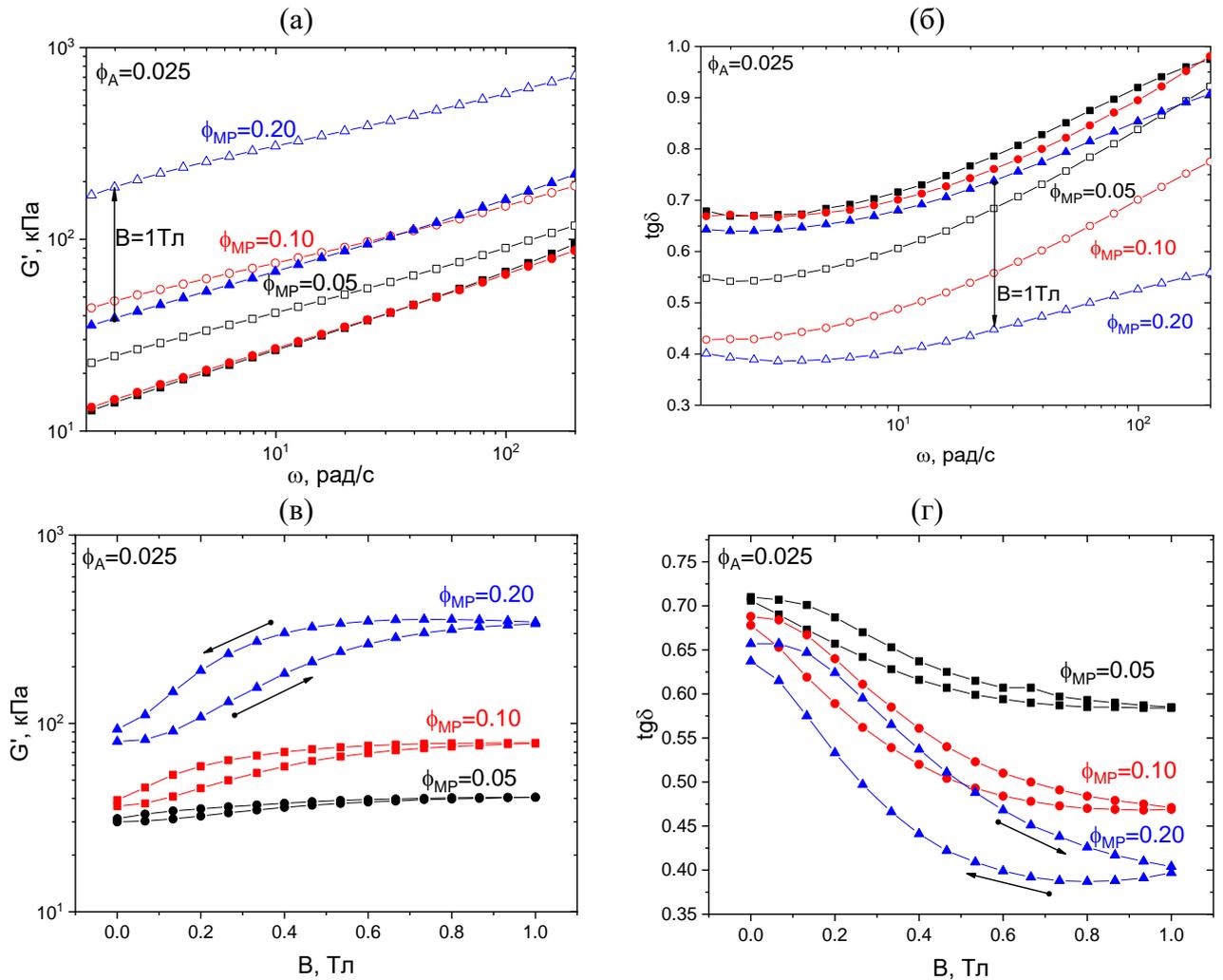


Рисунок 38. Влияние магнитного поля на вязкоупругие свойства МАТЭ с долей сегрегирующих цепей  $\phi_A = 0.025$  с различной объемной долей магнитных частиц  $\phi_{MP}$ . Частотная зависимость (а) модуля упругости и (б) коэффициента механических потерь МАТЭ с различными концентрациями карбонильного железа в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле величиной  $B = 1$  Тл. Зависимость (в) модуля упругости и (г) коэффициента механических потерь от величины магнитного поля при  $\omega = 10$  рад/с.

Значения относительного изменения модуля упругости и коэффициента механических потерь в магнитном поле для всех МАТЭ приведены в таблице 8, из которой видно, что изменения обоих механических параметров значительно растут с увеличением концентрации магнитных частиц. Эффект особенно силен для МАТЭ на основе более мягкой матрицы, для которой  $\phi_A = 0.025$ . В более жестких МАТЭ ( $\phi_A = 0.05$ ) МР эффект выражен слабее из-за более высоких упругих сил, которые препятствуют перестройке магнитных частиц в магнитном поле. В целом, МР эффект МАТЭ меньше, чем эффект, наблюдаемый для химически сшитых МАЭ на основе как линейных полимерных цепей, так и гребнеобразных сополимеров из-за более высокого начального модуля упругости.

### 5.1.3 Программирование свойств материала

Чувствительная к температуре природа полимерной матрицы может быть использована для управления магнитным откликом МАТЭ путем программирования структур, которые образуют магнитные частицы, *in situ*. В качестве примера на рисунке 39(а,б) показано изменение модуля упругости и коэффициента механических потерь МАТЭ, содержащего 20 об.% карбонильного железа на основе гребнеобразного сополимера, содержащего 2.5% сегрегирующих цепей в цикле нагрева с последующим охлаждением в магнитном поле. Нагрев исходного образца (точка 1) с изотропным распределением магнитных частиц выше температуры плавления (точка 2, в которой  $tg\delta > 1$ ) приводит к «освобождению» магнитных частиц, которые теперь в магнитном поле легко перемещаются, и материал резко упрочняется (переход от точки 2 к точке 3), как это и происходит в магнитных жидкостях [62]. Рост модуля упругости  $G'$  при приложении магнитного поля величиной  $B=1$  Тл превышает 2 порядка величины. Одновременно с этим снижается коэффициент механических потерь, что также указывает на значительное упрочнение материала. Стоит отметить, что измеренные в точке 3 величины  $G'$  и  $tg\delta$  соответствуют сетке магнитных частиц, которая сформировалась за счет их магнитных взаимодействий. Последующее охлаждение образца в постоянном магнитном поле до комнатной температуры сопровождается плавным ростом модуля упругости материала за счет микрофазного расслоения в полимерной матрице и образования физической сетки (переход из точки 3 в точку 4). Образовавшиеся при повышенной температуре цепочечные агрегаты из магнитных частиц фиксируются в матрице, а модуль итогового анизотропного образца после выключения магнитного поля (переход из точки 4 в точку 5) оказывается выше, чем у исходного образца. Образование цепочечных агрегатов частицами магнитного наполнителя в магнитном поле с последующим фиксированием в полимерной матрице подтверждается с помощью электронной микроскопии (рисунок 39(в)). Многократная циклическая обработка магнитным полем и температурой в соответствии с вышеуказанным процессом демонстрирует хорошую воспроизводимость результатов. Данные по другим МАТЭ и повторным

циклам обработки представлены в приложении (рисунок П4). Созданные таким образом анизотропные МАТЭ быстро реагируют на изменения магнитного поля амплитудой 1 Тл и при этом демонстрируют стабильность своего запрограммированного магнитного отклика (рисунок 39(г)), что является важным показателем для данного класса материалов.

Температурно-магнитная обработка изотропного МАТЭ позволяет превратить изотропный материал в анизотропный композит с новыми вязкоупругими свойствами. Такая наведенная анизотропия проявляется в увеличении модуля упругости и уменьшении коэффициента механических потерь, при этом относительное изменение этих характеристик растет с увеличением концентрации магнитного наполнителя (таблица 8). Этот результат согласуется с соответствующим поведением химически сшитых МАЭ. В отличие от ковалентно сшитых МАЭ, где пространственное распределение частиц устанавливается в процессе вулканизации материала, МАТЭ позволяют проводить переструктурирование магнитных частиц за счет приложения магнитного поля при повышенных температурах. Кроме того, наведенная анизотропия распределения магнитных частиц значительно увеличивает МР эффект относительно исходных изотропных МАТЭ, что также согласуется с поведением химически сшитых МАЭ.

Таблица 8. Магнитомеханические характеристики исходных образцов МАТЭ и образцов МАТЭ, полученных при обработке материалов магнитным полем и температурой. Цифры 1,4 и 5 в скобках обозначают состояние образца в соответствии с рисунком 39 (а,б).

$\varphi_A, \%$	$\varphi_{MP}, \%$	Магнитный отклик исходного образца		Эффект наведенной анизотропии (5/1)		Магнитный отклик анизотропного образца (4/5)	
		$\frac{G'(B_{max})}{G'(B=0)}, \%$	$\frac{tg\delta(B_{max})}{tg\delta(B=0)}, \%$	$\frac{G'(5)}{G'(1)}$	$\frac{tg\delta(5)}{tg\delta(1)}$	$\frac{G'(B_{max})}{G'(B=0)}, \%$	$\frac{tg\delta(B_{max})}{tg\delta(B=0)}, \%$
2.5	5	135	82	1.81	1.02	310	48
	10	215	68	1.62	0.87	956	37
	20	422	61	2.88	0.75	898	23
5	5	115	93	1.74	0.94	156	75
	10	197	82	1.82	0.98	313	57
	20	254	75	2.83	0.76	692	36

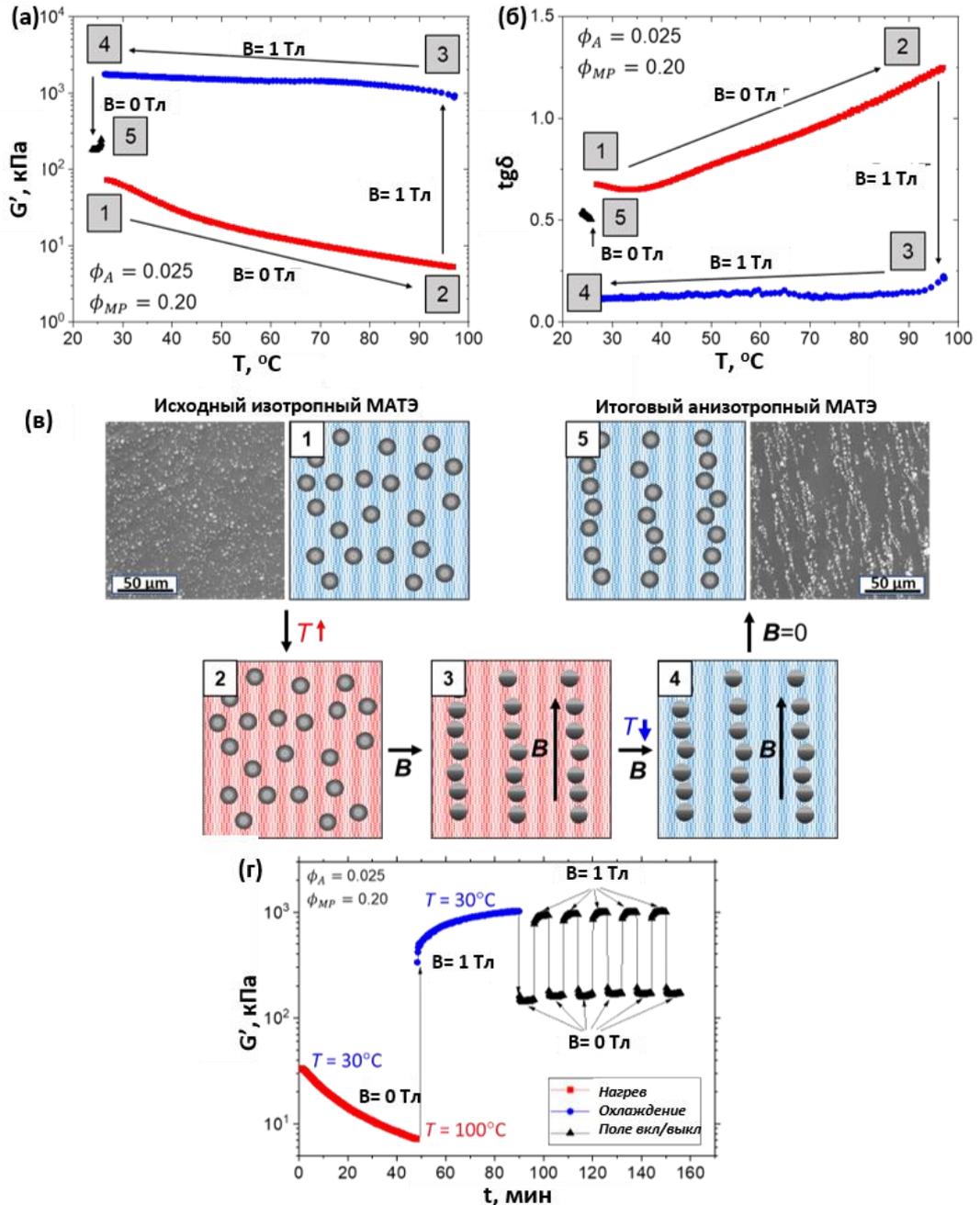


Рисунок 39. Создание анизотропных структур с помощью нагревания МАТЭ с последующим охлаждением в магнитном поле. (а) Зависимость модуля упругости и (б) коэффициента механических потерь от температуры. Стрелками указано направление изменения температуры и магнитного поля: сперва осуществляется нагрев в отсутствие магнитного поля, затем происходит охлаждение в магнитном поле величиной  $B=1$  Тл. (в) Схематическое изображение различных стадий нагрева и охлаждения образца в магнитном поле: 1 - исходный изотропный МАТЭ при комнатной температуре, 2 - исходный изотропный МАТЭ, нагретый до  $98^\circ\text{C}$ , 3 - ориентированные цепочки магнитного наполнителя, образующиеся в расплавленном МАТЭ под действием магнитного поля, 4 – цепочки магнитного наполнителя, зафиксированные магнитным полем в процессе охлаждения МАТЭ до комнатной температуры, 5 - итоговый анизотропный МАТЭ после выключения магнитного поля. Изображения СЭМ МАТЭ соответствуют состояниям 1 и 5 и доказывают переструктурирование магнитных частиц. (г) Временная развертка обработки МАТЭ подобно экспериментам (а,б), с последующей серией циклического включения-выключения магнитного поля.

Более тонко регулировать вязкоупругие свойства и магнитный отклик МАТЭ в широком диапазоне за счет наведенной анизотропии распределения магнитных частиц можно с помощью управления максимальной температурой нагрева в циклах нагрева-охлаждения в магнитном поле. На рисунке 40(а,б) показана температурная зависимость модуля упругости и коэффициента механических потерь в процессе циклов нагрева-охлаждения с постепенным повышением максимальной температуры нагрева для образца на основе 20 об.% магнитных частиц и полимерной матрицы, содержащей 2.5% сегрегирующих цепей ПС. Охлаждение материала осуществляется в магнитном поле величиной  $B=1$  Тл.

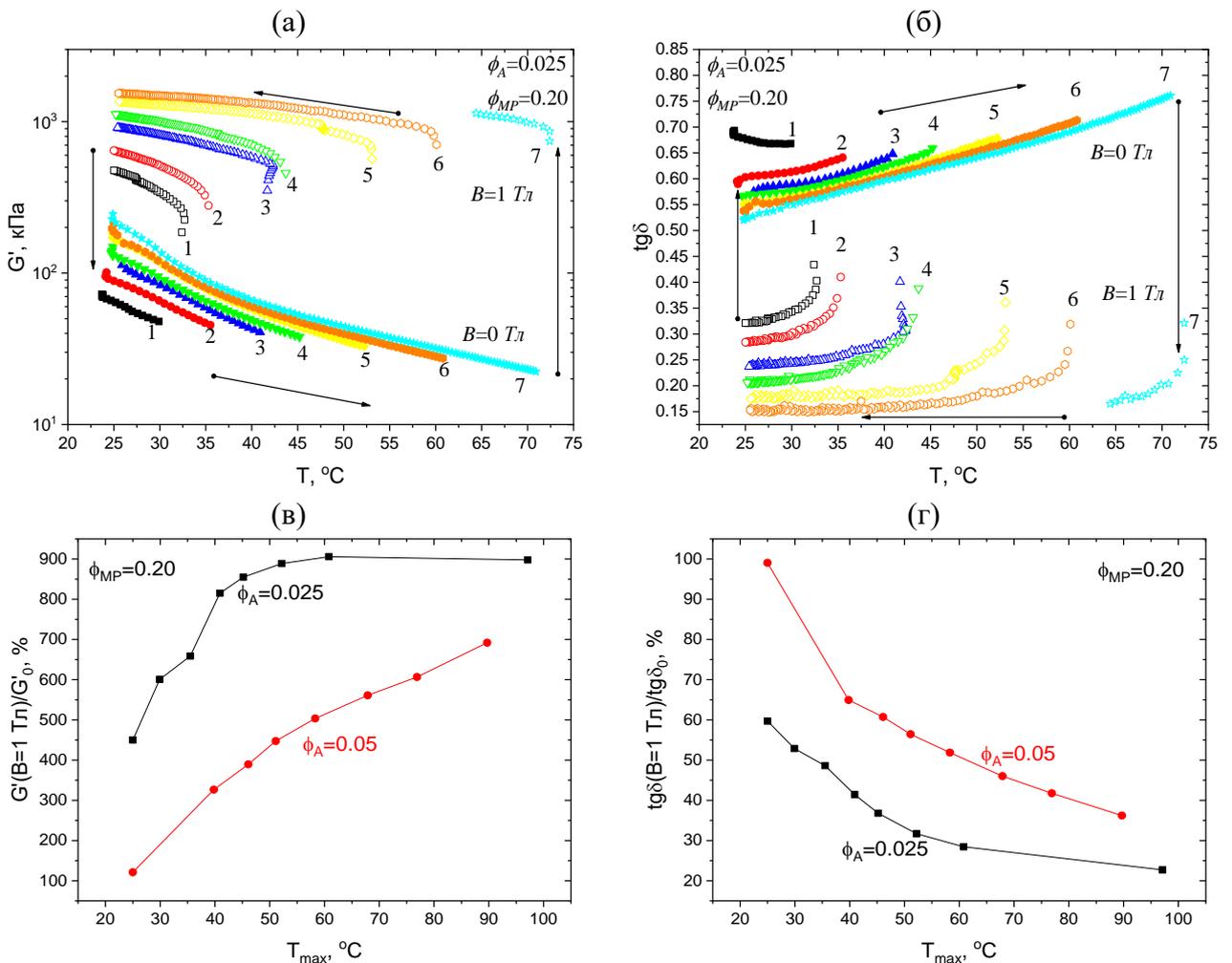


Рисунок 40. Программирование МР эффекта в МАТЭ. (а) Модуль упругости и (б) коэффициент механических потерь при циклах нагрева и охлаждения с увеличением максимальной температуры обработки  $T_{\text{max}}$ . Номера циклов указаны рядом с соответствующими кривыми и соответствуют различным значениям  $T_{\text{max}}$ , при которых включалось магнитное поле величиной  $B=1$  Тл. Относительное изменение (в) модуля упругости и (г) коэффициента механических потерь МАТЭ в зависимости от температуры обработки  $T_{\text{max}}$ , при которой проводилось упорядочение магнитных частиц, для МАТЭ, содержащих 20 об.% магнитных частиц, на основе полимерных матриц с различной объемной долей сегрегирующих цепей.

Основные этапы такого процесса заключаются в следующем. (1) Нагревание образца в отсутствие магнитного поля от комнатной температуры 25 °С до максимальной температуры обработки  $T_{max}$ . Значение  $T_{max}$  является наименьшим в первом цикле (30 °С) и постепенно увеличивается в каждом цикле вплоть до 72 °С. Стоит отметить, что данная полимерная матрица имеет температуру плавления  $T_{пл} \sim 70$  °С. При нагревании матрица становится более податливой, о чем свидетельствует уменьшение  $G'$  (закрашенные символы на рисунке 40(а)). (2) При достижении температуры  $T_{max}$  включается магнитное поле величиной  $B=1$  Тл с последующим охлаждением образца до 25 °С. Включение магнитного поля приводит к значительному увеличению модуля упругости и, соответственно, уменьшению коэффициента механических потерь (пустые символы на рисунке 40(а,б)). При достижении температуры 25 °С магнитное поле выключается и начинается следующий цикл нагрева с увеличенной температурой обработки  $T_{max}$ . После каждого такого цикла новое распределение магнитных частиц внутри матрицы на основе гребнеобразных сополимеров определяет новые вязкоупругие свойства МАТЭ и отклик на магнитное поле. Для образца МАТЭ на основе 20 об.% магнитных частиц и полимерной матрицы, содержащей 2.5% сегрегирующих цепей, приведена зависимость относительного изменения вязкоупругих свойств в магнитном поле от максимальной температуры обработки  $T_{max}$  на рисунке 40(в,г). Первая точка на графике соответствует исходному состоянию образца ( $T_{max}=25$  °С). Из-за физической природы сетки, образуемой при сегрегации ПС блоков, некоторая ориентация магнитного наполнителя может происходить даже ниже температуры плавления композита. Степень этой ориентации увеличивается с увеличением  $T_{max}$ , что приводит к увеличению МР эффекта, а также изменению модуля упругости и коэффициента механических потерь (таблица 8). Максимальный МР эффект достигается после обработки образца выше температуры плавления, когда частицы испытывают наименьшее сопротивление со стороны упругих сил полимерной матрицы, что отражается в наличии плато на рисунке 40 (в,г). Следует отметить, что агрегаты из магнитных частиц, образующиеся под воздействием магнитного поля, оказываются достаточно стабильными, поскольку ориентированные

структуры сохраняются в образцах в течение не менее 1 месяца, что подтверждается данными электронной микроскопии (рисунок 39(в)). Аналогичные зависимости, демонстрирующие возможность программирования свойств остальных МАТЭ, приведены в приложении (рисунок П5).

## 5.2 МАТЭ на основе ПДМС

### 5.2.1 Термочувствительность полимерной матрицы

В отличие от полимерной матрицы на основе ПИБ, которая исследовалась в предыдущем разделе, гребнеобразный сополимер на основе ПДМС не демонстрирует плавление в области исследуемых температур вплоть до 120 °С, о чем свидетельствует рисунок 41: действительная часть динамического модуля упругости лежит выше мнимой части во всем диапазоне исследуемых температур. Несмотря на это, поскольку полимерная сетка сформирована не химическими связями, а физическими, они являются подвижными, и степень подвижности растет с температурой, что также дает свободу перемещений для магнитных частиц внутри такой полимерной матрицы по сравнению с химически сшитыми МАЭ. Начальные модули упругости материалов с различной долей сегрегирующих ПС цепей  $\phi_A$  близки и составляют ~20 кПа.

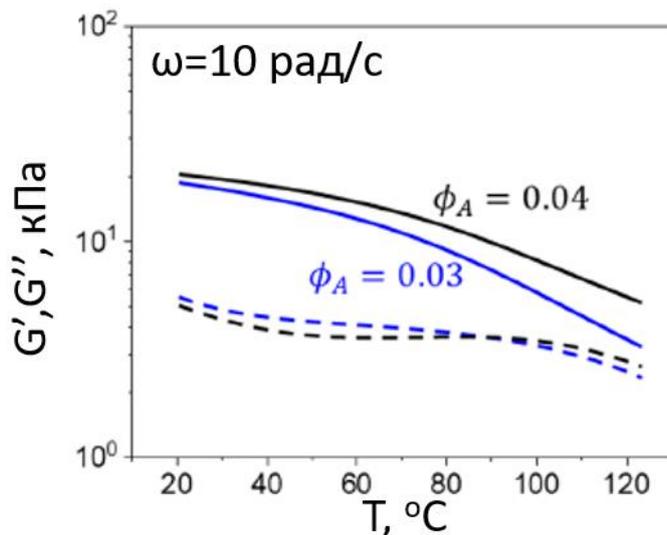


Рисунок 41. Зависимость действительной и мнимой части динамического модуля сдвига гребнеобразного сополимера на основе ПДМС с различной долей сегрегирующих боковых цепей  $\phi_A$  от температуры.

### 5.2.2 Магнитореология при комнатной температуре

На рисунках 42 и 43 представлены зависимости модуля упругости и коэффициента механических потерь синтезированных МАТЭ от частоты и амплитуды сдвиговых колебаний, измеренные при значениях магнитного поля  $B=0$  Тл и  $B=1$  Тл. Все наполненные образцы демонстрируют МР эффект, при этом он более ярко выражен при более высоких концентрациях магнитного наполнителя. Образец с долей ПС цепей  $\phi_A = 0.03$  и концентрацией магнитных частиц  $\phi_{MP}=0.20$  демонстрирует максимальное увеличение модуля упругости в магнитном поле на 257% (с 33 до 118 кПа) при угловой частоте сдвиговых деформаций  $\omega=10$  рад/с.

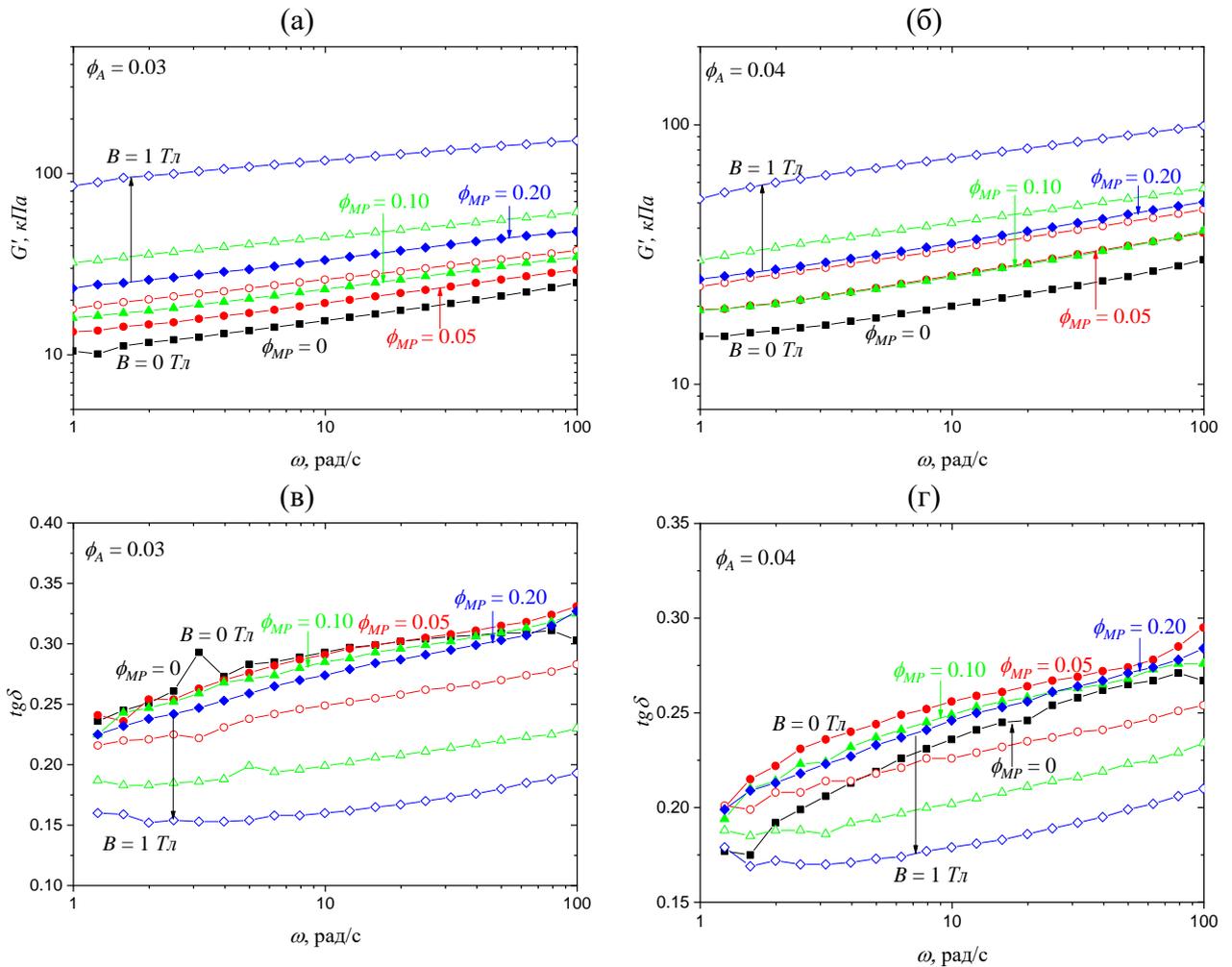


Рисунок 42. Частотная зависимость (а,б) модуля упругости и (в,г) коэффициента механических потерь МАТЭ с различной концентрацией магнитных частиц на основе полимера, содержащего (а,в) 3% боковых цепей ПС и (б,г) 4% боковых цепей ПС в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле величиной  $B=1$  Тл. Объемная доля магнитных частиц  $\phi_{MP}$  составляет 0, 5, 10 и 20%.

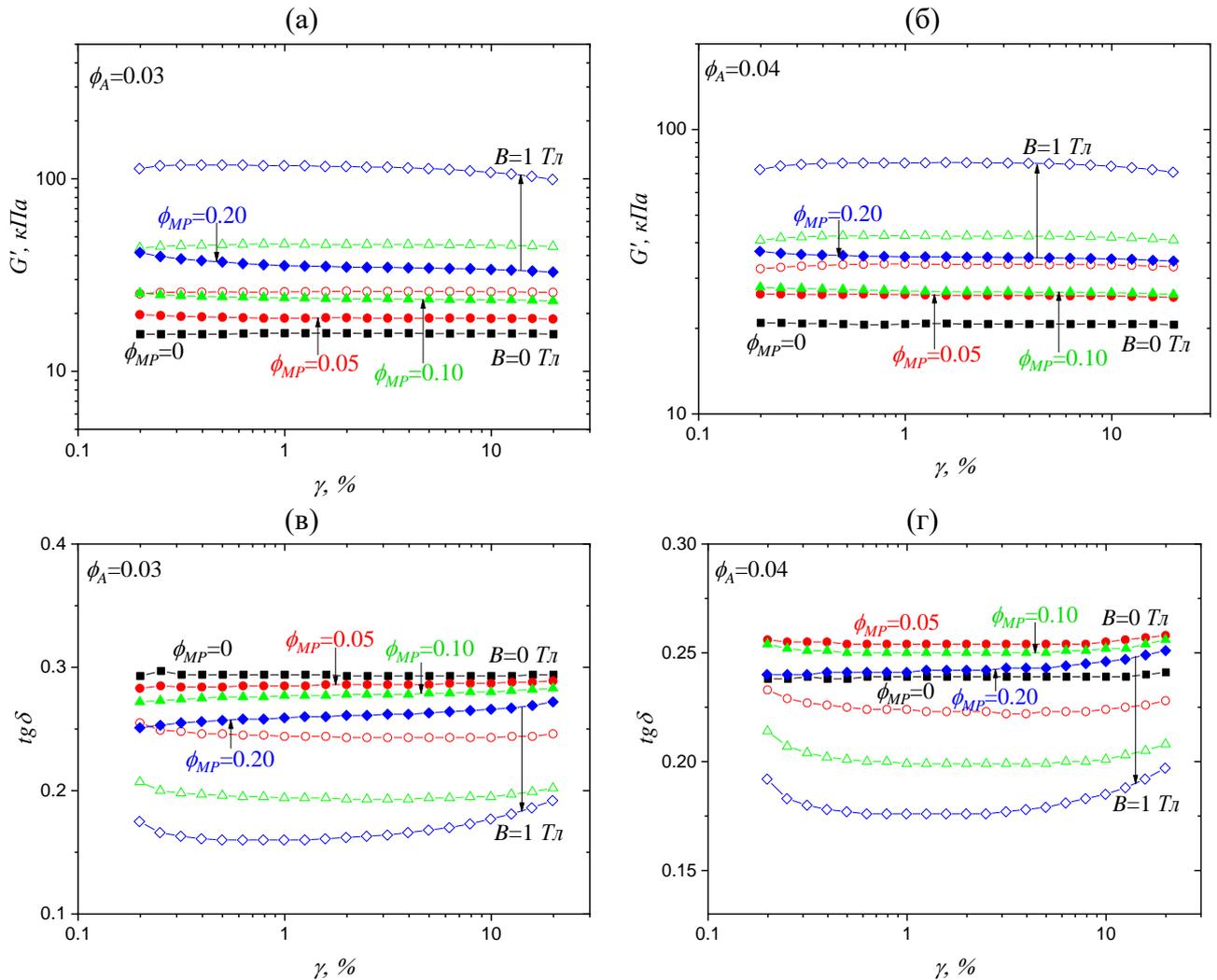


Рисунок 43. Амплитудная зависимость (а,б) модуля упругости и (в,г) коэффициента механических потерь МАТЭ с различной концентрацией магнитных частиц на основе полимера, содержащего (а,в) 3% боковых цепей ПС и (б,г) 4% боковых цепей ПС в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле величиной  $B=1$  Тл. Объемная доля магнитных частиц  $\phi_{MP}$  составляет 0, 5, 10 и 20%.

### 5.2.3 Программирование свойств материала

Для МАТЭ на основе ПДМС так же, как и на основе ПИБ, возможно создавать анизотропные структуры распределения магнитных частиц *in situ* с использованием магнитного поля и температуры. На рисунке 44(а,б) показан пошаговый процесс. Точка 1 соответствует исходному состоянию образца: полимерная матрица жесткая, магнитные частицы распределены внутри полимерной матрицы равномерно. Затем образец нагревается, и в точке 2 полимерная матрица размягчается, что отображается в снижении модуля упругости материала и увеличении коэффициента механических потерь  $tg\delta$ . Хотя коэффициент механических потерь не превышает единицу, «живая» полимерная матрица все равно позволяет магнитным частицам

передвигаться без огромных ограничений со стороны сил упругости из-за возможности перемещения физических сшивок, образуемых цепями ПС. В этом мягком состоянии полимерной матрицы было включено магнитное поле (точка 3). Это приводит к резкому увеличению модуля упругости и уменьшению коэффициента механических потерь за счет магнитного взаимодействия магнитных частиц и образования цепочечных структур. Стоит отметить, что этот рост гораздо сильнее, чем при комнатной температуре (рисунок 42(а,в)). После снижения температуры при включенном магнитном поле, которое удерживает магнитные частицы в цепочках (точка 4), цепи ПС снова образуют мицеллы, что приводит к «замораживанию» магнитных частиц в новых положениях. При выключении магнитного поля (точка 5) модуль упругости почти в два раза превышает исходное значение, что является типичным различием между изотропными и анизотропными образцами. Образование магнитными частицами цепочечных структур подтверждено с помощью СЭМ. На рисунке 44(г,д) приведено изображение поперечного сечения исходного образца с равномерным распределением магнитных частиц и образца с упорядоченным распределением магнитных частиц после обработки магнитным полем и температурой. Стоит отметить, что в отличие от МАТЭ на основе ПИБ (рисунок 39(в)), цепочки магнитных частиц формируемые в МАТЭ на основе ПДМС довольно короткие, поскольку материал не достигает точки плавления, и более высокой степени ориентации частиц наполнителя можно добиться только при более высоких температурах.

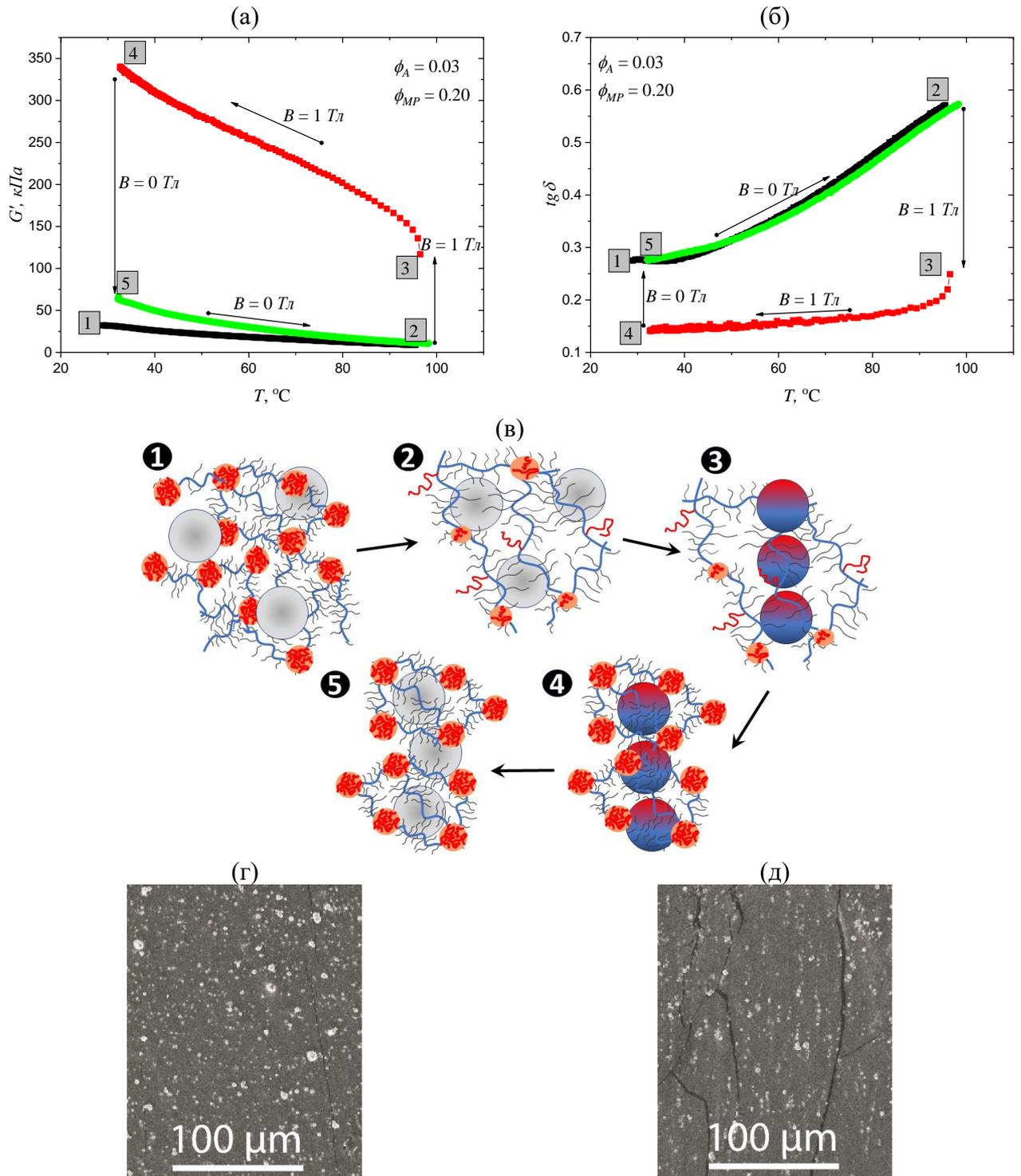


Рисунок 44. Температурная зависимость (а) модуля упругости и (б) коэффициента механических потерь МАТЭ, содержащего 20 об.% магнитных частиц, на основе полимерной матрицы с 3% ПС. Стрелки указывают направление изменения температуры. Образец нагревали для размягчения полимерной матрицы, после этого прикладывалось магнитное поле, и температура возвращалась к комнатной для фиксирования магнитных частиц в упорядоченных цепочечных агрегатах. Зеленая кривая соответствует началу следующего цикла обработки образца. Последующие циклы и данные по остальным образцам МАТЭ представлены в приложении (рисунок П6). (в) – схематическое изображение состояния полимера и распределения магнитных частиц в состояниях, соответствующих точкам на кривых (а,б). СЭМ-изображения поперечного сечения МАТЭ в (г) состоянии 1 и (д) состоянии 5.

За счет образования цепочечных структур магнитными частицами изменяется не только модуль упругости самих МАТЭ, но и их магнитомеханический отклик. На рисунке 45(а,б) приведены зависимости модуля упругости от величины магнитного поля при его увеличении и уменьшении для исходного образца с равномерным распределением магнитных частиц и ориентированного образца с ориентированным распределением магнитных частиц. Хорошо видно, что в то время как начальное значение модуля упругости в отсутствие магнитного поля выше для ориентированного образца, рост в магнитном поле как относительный, так и абсолютный также больше для ориентированного образца. Это можно объяснить более сильным взаимодействием упорядоченных в цепочки магнитных частиц друг с другом в магнитном поле из-за меньшего расстояния между частицами [97,100,107]. Петля гистерезиса, наличие которой можно объяснить образованием в магнитном поле прочной сетки магнитных частиц, более выражена у изотропных МАТЭ, поскольку ориентированные материалы уже изначально ближе к оптимальной структуре сетки магнитного наполнителя, которая в той или иной степени сформировалась в процессе их ориентирования.

На рисунке 45(в,г) показан отклик МАТЭ с различным распределением магнитных частиц при различных температурах на периодическое включение и выключение магнитного поля. Ориентированный образец продемонстрировал самые высокие модули упругости, как без поля, так и в поле по причинам, ранее обсуждавшимся в предыдущих разделах. Хотя МАТЭ при высокой температуре 85 °С имеет самый низкий модуль упругости в отсутствие магнитного поля из-за размягчения полимерной матрицы, он демонстрирует более высокий модуль упругости в магнитном поле, чем исходный образец, из-за меньших ограничений на перемещения магнитных частиц, вызванных упругими силами полимерной среды. При комнатной температуре образцы достаточно устойчивы к периодическим циклам включения и выключения магнитного поля: наблюдается лишь небольшое изменение модулей с каждым циклом изменения магнитного поля, а типичное время релаксации для выхода на плато составляет несколько минут.

Однако при высоких температурах временная зависимость свойств МАТЭ становится более выражена из-за большей степени свободы магнитных частиц внутри нагретой полимерной матрицы. Обратимость свойств МАТЭ при активации магнитным полем при комнатной температуре является важной характеристикой материала для управления его свойствами при эксплуатации.

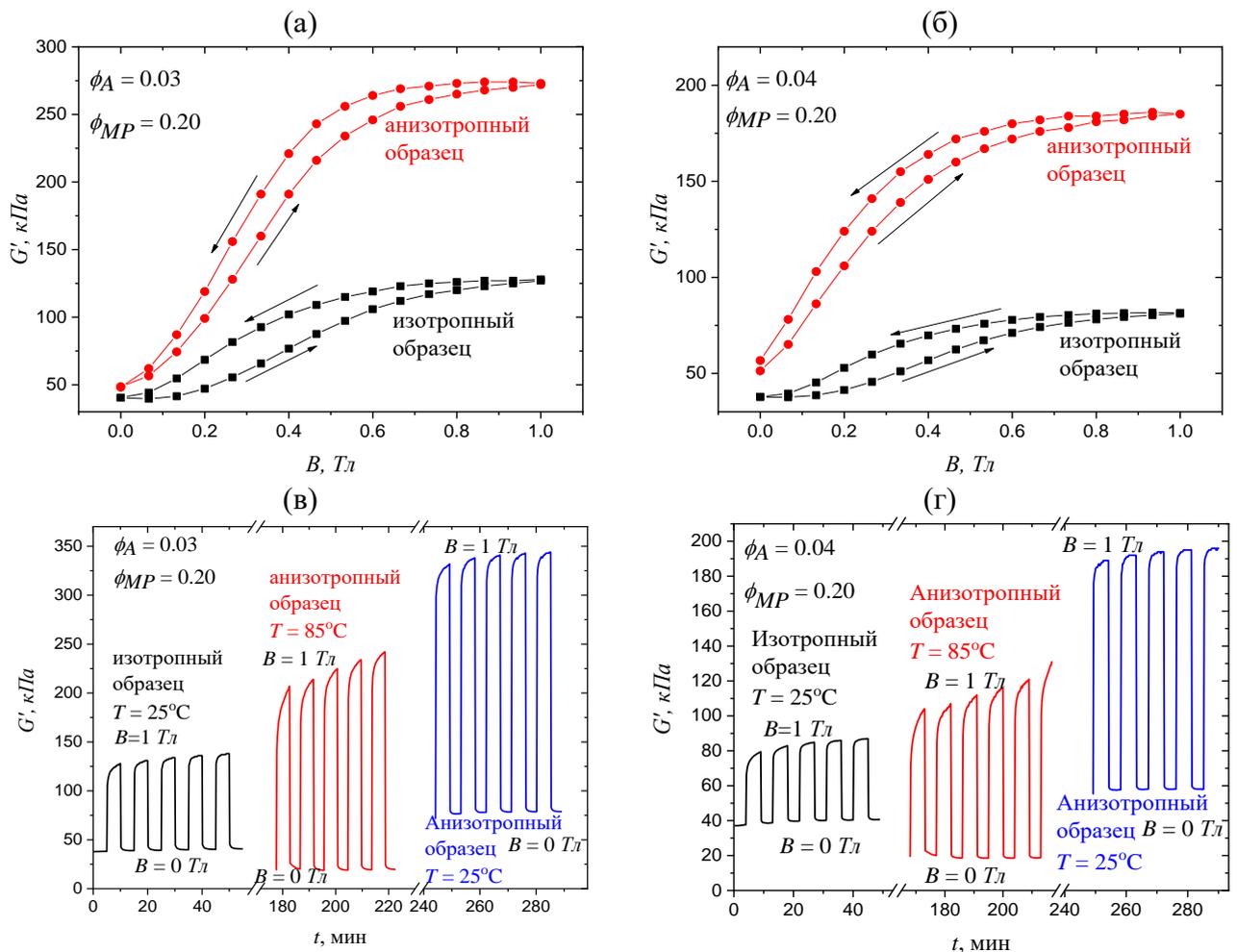


Рисунок 45. Магнитный отклик исходных изотропных и полученных анизотропных образцов МАТЭ на основе полимерных матриц, содержащих (а,в) 3% и (б,г) 4% цепей ПС. (а,б) зависимость модуля упругости от величины магнитного поля при его увеличении и уменьшении. Направление изменения магнитного поля указано стрелками. Концентрация магнитных частиц составляет 20 об.%. Зависимости для остальных образцов приведены в приложении (рисунок П7). (в, г) Временная зависимость модуля упругости МАТЭ с различным распределением магнитных частиц при различных температурах при циклическом включении и выключении магнитного поля. Черная кривая соответствует исходному состоянию МАТЭ, красная соответствует переходам между состояниями 2 и 3, а синяя – переходам между состояниями 4 и 5.

Аналогично МАТЭ на основе ПИБ, данные МАТЭ также подходят для программирования упругих свойств и магнитного отклика за счет создания ориентированных структур магнитных частиц внутри МАТЭ при повышенных

температурах. На рисунке 46(а,б) показана температурная зависимость модуля упругости и коэффициента механических потерь МАТЭ в циклах ориентации магнитных частиц по аналогии с циклами на рисунке 44(а,б), рассмотренными ранее.

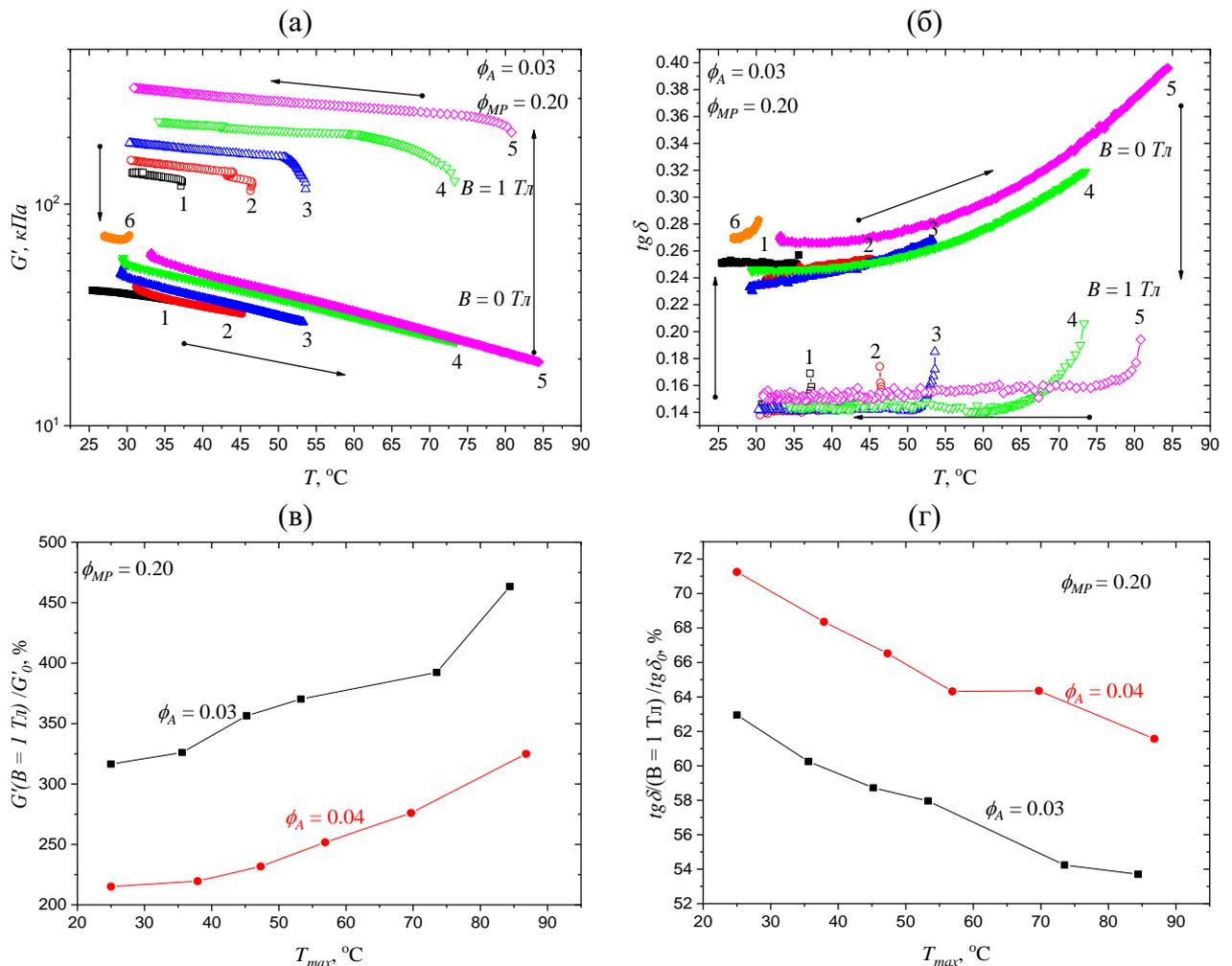


Рисунок 46. Программирование свойств МАТЭ с помощью магнитного поля и различных температур обработки. Температурная зависимость (а) модуля упругости и (б) коэффициента механических потерь МАТЭ на основе гребнеобразного полимера с 3% ПС цепей и 20 об.% магнитных частиц при циклическом нагреве без магнитного поля и охлаждении в магнитном поле с увеличением максимальной температуры в каждом цикле. Стрелки показывают направление изменения температуры, а цифры возле кривых указывают номер цикла. Аналогичные кривые для остальных образцов приведены в приложении (рисунок П8). Относительный рост (в) модуля упругости и (г) коэффициента механических потерь МАТЭ с 20 об.% магнитных частиц и с различной долей ПС цепей в зависимости от температуры обработки.  $T_{max} = 25 \text{ °C}$  соответствует исходному образцу.

Сначала исходный образец нагревается до температуры  $T_{max}$ , затем включается магнитное поле величиной  $B = 1 \text{ Тл}$ , после чего образец охлаждается до комнатной температуры. Затем магнитное поле выключается и цикл повторяется,

при этом каждый раз увеличивается максимальная температура обработки  $T_{max}$ . Видно, что МАТЭ постепенно упрочняется с каждым циклом, как в магнитном поле, так и в нулевом поле, поскольку каждое повышение температуры все больше размягчает полимерную матрицу, так что магнитные частицы испытывают все меньше и меньше ограничений со стороны упругих сил полимерной матрицы для формирования оптимальной структуры. Это позволяет варьировать свойства образца в широких пределах. На рисунке 46(в,г) представлена зависимость относительного изменения модуля упругости и коэффициента механических потерь в магнитном поле от температуры обработки  $T_{max}$ , при которой был получен образец с наведенной анизотропией, где первая точка каждой кривой ( $T_{max}=25$  °С) соответствует исходному состоянию образца. Подобно модулю упругости, магнитный отклик материала также можно регулировать в зависимости от температуры обработки, благодаря более высокой степени ориентации магнитных частиц при более высоких температурах обработки. На данных зависимостях стоит отметить отсутствие плато, характерного для МАТЭ на основе ПИБ (рисунок 40), что связано с более высокой температурой плавления образцов на основе ПДМС.

Для демонстрации возможности повторной переориентации агрегатов магнитных частиц образцы МАТЭ подвергались дополнительным циклам нагрева с последующим охлаждением в магнитном поле, ориентированном параллельно поверхности образца в форме диска. Геометрия реометра не допускает такой переориентации, поэтому вместо этого образец нагревался в нагревательном шкафу с прикрепленными постоянными магнитами на основе NdFeB для приложения магнитного поля параллельно поверхности образцов в форме диска (рисунок 47(а,б)). При этом была установлена температура нагрева 85°С, аналогично экспериментам, описанным выше. Дiskoобразный образец находился в магнитном поле, направленном параллельно плоскости диска, в течение 2 ч во время нагрева и 30 мин во время охлаждения до комнатной температуры. После этого постоянные магниты убирались. Образование параллельных структур частицами магнитного наполнителя подтверждено с помощью СЭМ (рисунок 47(в)). Стоит отметить, что

магнитное поле постоянных магнитов вблизи поверхности составляет всего  $B=0.4$  Тл (измерено магнитометром в отсутствие образца), что значительно меньше, чем  $B=1$  Тл, использованное в предыдущих экспериментах. Более того, магнитное поле, создаваемое парой постоянных магнитов, не является идеально однородным. Следовательно, такой метод переориентации не в точности воспроизводит переориентацию в реометре.

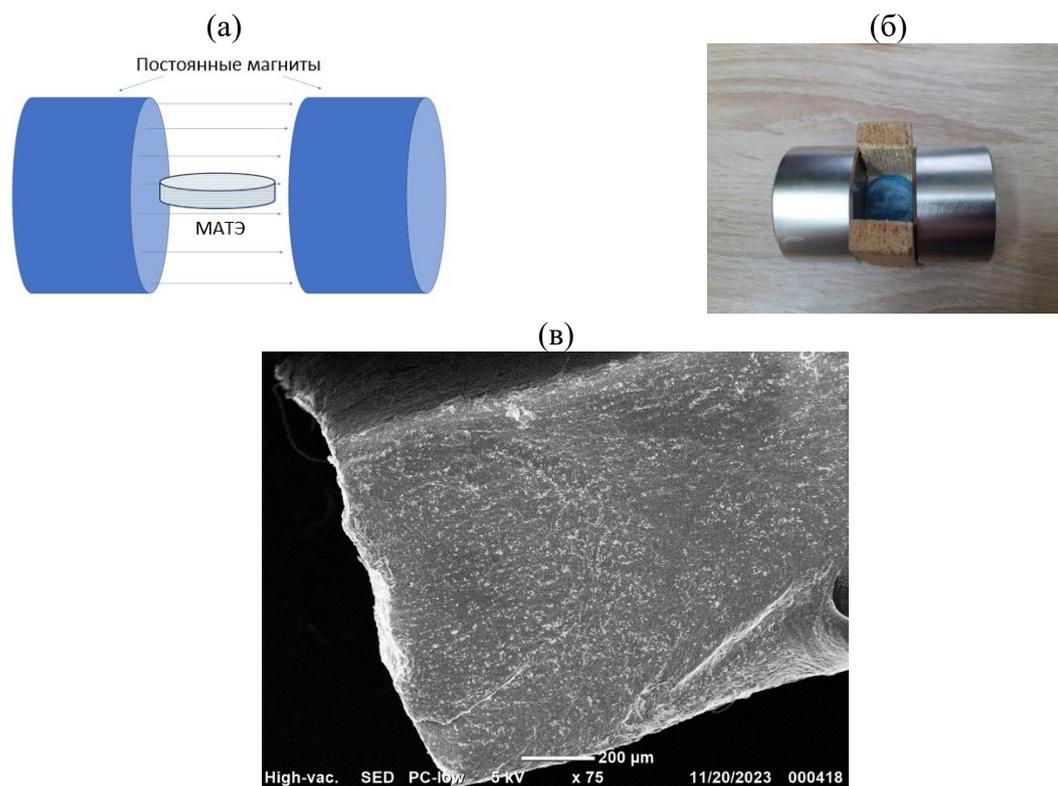


Рисунок 47. (а) Схема получения МАТЭ со структурами магнитных частиц, ориентированными параллельно поверхности дискообразных образцов; (б) фотография образца МАТЭ, заключенного в синюю пластиковую форму, помещенную между двумя постоянными магнитами для ориентации структур магнитных частиц параллельно поверхности диска. (в) СЭМ-изображение среза полученного образца. Плоскость среза параллельна направлению прикладываемого магнитного поля и перпендикулярна плоскости диска. Образец МАТЭ содержит 20 об.% магнитного наполнителя и основан на матрице, содержащей 3% сегрегирующих цепей ПС.

Затем был измерен магнитный отклик обработанного таким образом МАТЭ. Следует уточнить, что однородное магнитное поле прикладывалось перпендикулярно внутренней ориентации агломератов магнитных частиц. Неожиданно рост модуля упругости в магнитном поле такого образца оказывается существенно выше, чем у исходного изотропного образца и образца после первой температурно-полевого обработки, проведенной в реометре (сравнение рисунков 48

и 45(a)). После ориентации структур магнитных частиц параллельно поверхности МАТЭ значение модуля упругости увеличилось почти в два раза в максимальном поле величиной  $B=1$  Тл. Поэтому снова была проведена обработка температурой и магнитным полем того же образца в реометре в соответствии с протоколом, показанным на рисунке 44(a). В результате был получен материал с новой пространственной структурой магнитных частиц, демонстрирующий еще более высокий магнитный отклик, чем после первого процесса ориентации агрегатов магнитных частиц. На рисунке 48 сравнивается магнитный отклик при комнатной температуре для исходного изотропного образца и анизотропных образцов с цепочками магнитного наполнителя, ориентированными параллельно и перпендикулярно поверхности дискообразного образца. Видно, что наибольший магнитный отклик реализуется, когда внешнее магнитное поле ориентировано вдоль внутренней структуры магнитного наполнителя. Этот результат согласуется с данными, представленными в работах [77,92–94,116].

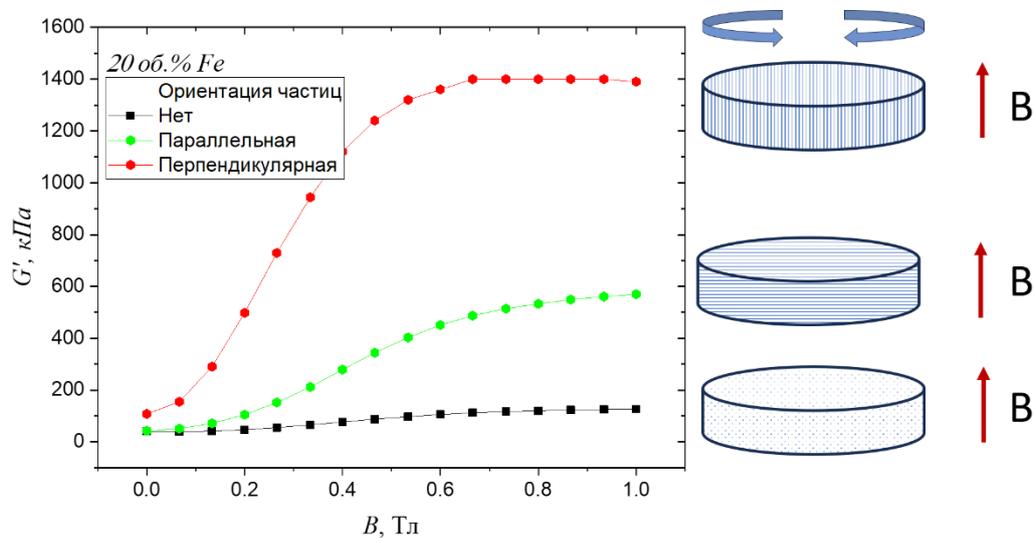


Рисунок 48. Магнитный отклик образцов МАТЭ на основе полимерной матрицы, содержащей 3% цепей ПС, и 20 об.% магнитных частиц с различным их распределением внутри полимерной матрицы: 1– исходный изотропный образец, 2– образец с параллельной ориентацией цепочечных структур магнитных частиц, 3 – образец с перпендикулярной ориентацией цепочечных структур магнитных частиц. Возле кривых схематично представлена структура МАТЭ с направлением цепочечных структур магнитного наполнителя и ориентация магнитного поля  $B$ , прикладываемого в процессе реологических измерений.

Следует отметить, что процесс переориентирования магнитных частиц при повышенных температурах частично затруднен тем, что используемая полимерная

матрица на основе гребнеобразных сополимеров находится в эластомерном состоянии при максимальной температуре обработки 100 °С. Кроме того, получаемые структуры магнитных частиц зависят от предыдущей их ориентации перед обработкой. Например, следует ожидать, что средние расстояния между магнитными частицами в изотропных композитах будут больше, чем межчастичные расстояния в цепочечных структурах, образующихся при нагреве и охлаждении образца в магнитном поле. Чем меньше расстояние, тем сильнее взаимодействия между частицами в магнитном поле и, следовательно, тем эффективнее их перестройка. Магнитные частицы, предварительно ориентированные в параллельном магнитном поле, при последующем воздействии перпендикулярного магнитного поля, реагируют на него уже как кластеры, а не как изолированные частицы в исходно изотропном материале. Кроме того, перестройка магнитного наполнителя сильно зависит от времени из-за релаксации полимерной матрицы на основе гребнеобразных сополимеров, которая локально напряжена смещениями частиц из их исходных положений в приложенном магнитном поле. Этим можно объяснить значительное увеличение магнитного отклика материала в предварительно ориентированном МАТЭ.

### **5.3 Заключение к главе 5**

В главе 5 изучены вязкоупругие свойства МАТЭ на основе гребнеобразных сополимеров, содержащих боковые цепи двух различных сортов. При комнатной температуре звенья двух различных цепей не совместимы друг с другом, в следствие чего один из блоков агрегирует в мицеллярные структуры, за счет которых образуется прочная физическая полимерная сетка. При повышении температуры совместимость боковых цепей различных сортов увеличивается, что приводит к разрушению мицеллярных агрегатов, и, соответственно, переходу материала в жидкое состояние. Использование такой термочувствительной активной полимерной матрицы открывает новую платформу для создания магнитополимерных композиций, свойствами которых можно управлять не только магнитным полем, но и температурой. Фундаментальность и эффективность

разработанного подхода были продемонстрированы на примерах полимерных матриц разной химической природы: использовались гребнеобразные сополимеры с небольшой варьируемой долей сегрегирующих цепей ПС длиной 60 звеньев, а в качестве боковых цепей второго сорта выступали цепи ПИБ или ПДМС длиной 18 и 14 звеньев соответственно.

При нагревании такого материала полимерная матрица становится более податливой, что значительно увеличивает степень поступательной и вращательной свободы магнитных частиц, которые затем могут образовывать новый профиль пространственного распределения под действием приложенного магнитного поля. Новое расположение магнитных частиц, заданное при повышенной температуре, можно зафиксировать при охлаждении материала в магнитном поле. Кроме того, варьируя величину температуры обработки и магнитного поля, можно управлять степенью ориентации агрегатов магнитных частиц и, как следствие, механическими свойствами и магнитным откликом МАТЭ в широких пределах. Новые материалы с наведенной анизотропией демонстрируют в несколько раз более высокие значения начального модуля упругости и величины МР эффекта.

Управление профилем распределения магнитных частиц внутри МАТЭ делает их перспективными материалами для создания мягких роботов, управляемых магнитным полем. Кроме того, благодаря термопластичной природе материала, можно изменять его форму, что позволит использовать его для 3Д-печати. Стоит также отметить, что можно программировать любые физические свойства МАТЭ, зависящие от положения магнитных частиц, а не только механические.

### Заключение и выводы

В данной диссертационной работе получены и изучены свойства магнитоактивных полимерных материалов разного состава. При синтезе варьировались следующие параметры: химическая природа полимерной матрицы, модуль упругости полимерной матрицы, концентрация магнитного наполнителя, форма частиц магнитного наполнителя, пространственное распределение магнитного наполнителя. Экспериментально изучены зависимости вязкоупругих свойств полученных композиций от частоты и амплитуды сдвиговых деформаций, а также от величины магнитного поля и температуры.

На основе результатов, полученных в диссертационной работе, можно сделать следующие выводы:

1. Использование боковых цепей в составе полимерной матрицы является эффективным методом для создания на их основе стабильных низко модульных МАЭ с высоким откликом на магнитное поле. Начальным модулем упругости, а следовательно, и магнитным откликом такого материала можно управлять в широком диапазоне за счет варьирования концентрации магнитного наполнителя, а также концентрации сшивающего агента либо архитектуры гребнеобразного сополимера. Такие МАЭ демонстрируют относительный рост модуля упругости в магнитном поле величиной  $B=1$  Тл до 3 порядков величины, что является сравнимым с результатами, достигаемыми на материалах, содержащих до 70% низкомолекулярного масла в своем составе.
2. Низко модульные МАЭ с анизотропным распределением магнитного наполнителя демонстрируют в несколько раз более высокий модуль упругости, чем изотропные аналоги как в магнитном поле, так и в отсутствии магнитного поля. Несмотря на более сильные магнитные взаимодействия магнитных частиц, которые расположены друг к другу ближе в анизотропных материалах, относительный рост модуля упругости в магнитном поле примерно одинаковый для изотропных и анизотропных материалов, что объясняется вкладом в магнитный отклик перемещений магнитных частиц в случае изотропных

материалов. Эффект Пэйна более ярко выражен для анизотропных материалов как в отсутствие магнитного поля, так и в магнитном поле, что объясняется более высокими значениями модулей упругости в области линейной вязкоупругости и уменьшением вклада сетки магнитного наполнителя в упругость материала при высоких величинах деформации.

3. МАЭ на основе пластинчатых магнитных частиц демонстрируют более высокий модуль упругости, чем МАЭ на основе сферических частиц, что объясняется более высокой удельной поверхностью пластинчатых магнитных частиц и ростом вклада межфазных границ. При низких концентрациях использование пластинчатого магнитного наполнителя является более эффективным для достижения высокого магнитного отклика за счет поворотов пластинчатых частиц и образования перколяционного кластера при меньших концентрациях, чем в случае сферического наполнителя. При высоких концентрациях более эффективно использование сферического магнитного наполнителя, поскольку перемещения и вращения пластинчатых частиц становятся затруднены. В частности, показано, что для карбонильного железа (сферические частицы размером 3-5 мкм и пластинчатые частицы с широким распределением по размерам и степени анизотропии) критическая концентрация перехода между этими двумя режимами составляет ~45 масс.% (9 об.%).
4. Использование в качестве дисперсионной среды для магнитоактивных полимерных материалов термочувствительной полимерной матрицы, основанной на щеточных сополимерах, которая представляет собой физическую полимерную сетку при комнатной температуре и обратимо плавится при повышении температуры, открывает возможность для управления распределением частиц магнитного наполнителя в режиме реального времени. Это позволяет программировать свойства материала в широких пределах за счет воздействия температурой и магнитным полем. В частности, модуль упругости и его относительный рост в магнитном поле величиной 1 Тл изменяются в несколько раз.

**Список сокращений**

МАЭ – магнитоактивный эластомер

МАТЭ – магнитоактивный термопластичный эластомер

МР - магнитореологический

МРЖ – магнитореологическая жидкость

ПДМС – полидиметилсилоксан

ПИБ – полиизобутилен

ПС – полистирол

ПЭО – полиэтиленоксид

СП – степень полимеризации

СЭМ – сканирующий электронный микроскоп

### Список литературы

1. Bastola A.K., Paudel M., Li L., Li W. Recent progress of magnetorheological elastomers: A review // *Smart Materials and Structures*.– 2020.– Vol. 29, № 12.– P. 123002.
2. Lopez-Lopez M.T., Durán J.D.G., Iskakova L.Yu., Zubarev A.Yu. Mechanics of Magnetopolymer Composites: A Review // *Journal of Nanofluids*.– 2016.– Vol. 5, № 4.– P. 479–495.
3. Li Y., Li J., Li W., Du H. A state-of-the-art review on magnetorheological elastomer devices // *Smart Materials and Structures*.– 2014.– Vol. 23, № 12.– P. 123001.
4. Cantera M.A., Behrooz M., Gibson R.F., Gordaninejad F. Modeling of magneto-mechanical response of magnetorheological elastomers (MRE) and MRE-based systems: a review // *Smart Mater Struct*.– 2017.– Vol. 26, № 2.– P. 023001.
5. Ubaidillah, Sutrisno J., Purwanto A., Mazlan S.A. Recent Progress on Magnetorheological Solids: Materials, Fabrication, Testing, and Applications // *Adv Eng Mater*.– 2015.– Vol. 17, № 5.– P. 563–597.
6. Odenbach S. Microstructure and rheology of magnetic hybrid materials // *Archive of Applied Mechanics*.– 2016.– Vol. 86, № 1–2.– P. 269–279.
7. Makarova L.A., Nadzharyan T.A., Alekhina Y.A., Stepanov G. V, Kazimirova E.G., Perov N.S., Kramarenko E.Y. Magnetoactive elastomer as an element of a magnetic retina fixator // *Smart Mater Struct*.– 2017.– Vol. 26, № 9.– P. 095054.
8. Tang S., Zhang X., Sun S., Yuan D., Zhao Q., Yan S., Deng L., Yun G., Zhang J., Zhang S., Li W. Versatile Microfluidic Platforms Enabled by Novel Magnetorheological Elastomer Microactuators // *Adv Funct Mater*.– 2018.– Vol. 28, № 8.– P. 1705484.
9. Li J., Wang W., Xia Y., He H., Zhu W. The soft-landing features of a micro-magnetorheological fluid damper // *Appl Phys Lett*.– 2015.– Vol. 106, № 1.
10. Deng H., Wang M., Han G., Zhang J., Ma M., Zhong X., Yu L. Variable stiffness mechanisms of dual parameters changing magnetorheological fluid devices // *Smart Mater Struct*.– 2017.– Vol. 26, № 12.– P. 125014.
11. Yang C.Y., Fu J., Yu M., Zheng X., Ju B.X. A new magnetorheological elastomer isolator in shear-compression mixed mode // *J Intell Mater Syst Struct*.– 2015.– Vol. 26, № 10.– P. 1290–1300.
12. Sarkar C., Hirani H. Development of a magnetorheological brake with a slotted disc // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*.– 2015.– Vol. 229, № 14.– P. 1907–1924.

13. Wu J., Li H., Jiang X., Yao J. Design, simulation and testing of a novel radial multi-pole multi-layer magnetorheological brake // *Smart Mater Struct.*– 2018.– Vol. 27, № 2.– P. 025016.
14. Sebald G., Nakano M., Lallart M., Tian T., Diguët G., Cavaille J.-Y. Energy conversion in magneto-rheological elastomers // *Sci Technol Adv Mater.*– 2017.– Vol. 18, № 1.– P. 766–778.
15. Chertovich A. V., Stepanov G. V., Kramarenko E. Yu., Khokhlov A.R. New Composite Elastomers with Giant Magnetic Response // *Macromol Mater Eng.*– 2010.– Vol. 295, № 4.– P. 336–341.
16. Stoll A., Mayer M., Monkman G.J., Shamonin M. Evaluation of highly compliant magneto-active elastomers with colossal magnetorheological response // *J Appl Polym Sci.*– 2014.– Vol. 131, № 2.
17. Farshad M., Benine A. Magnetoactive elastomer composites // *Polym Test.*– 2004.– Vol. 23, № 3.– P. 347–353.
18. Sohoni G.B., Mark J.E. Anisotropic reinforcement in elastomers containing magnetic filler particles // *J Appl Polym Sci.*– 1987.– Vol. 34, № 8.– P. 2853–2859.
19. Zrínyi M., Barsi L., Büki A. Deformation of ferrogels induced by nonuniform magnetic fields // *J Chem Phys.*– 1996.– Vol. 104, № 21.– P. 8750–8756.
20. Gokturk H.S., Fiske T.J., Kalyon D.M. Electric and magnetic properties of a thermoplastic elastomer incorporated with ferromagnetic powders // *IEEE Trans Magn.*– 1993.– Vol. 29, № 6.– P. 4170–4176.
21. Jolly M.R., Carlson J.D., Muñoz B.C., Bullions T.A. The Magnetoviscoelastic Response of Elastomer Composites Consisting of Ferrous Particles Embedded in a Polymer Matrix // *J Intell Mater Syst Struct.*– 1996.– Vol. 7, № 6.– P. 613–622.
22. Schümann M., Odenbach S. In-situ observation of the particle microstructure of magnetorheological elastomers in presence of mechanical strain and magnetic fields // *J Magn Magn Mater.*– 2017.– Vol. 441.– P. 88–92.
23. Gundermann T., Odenbach S. Investigation of the motion of particles in magnetorheological elastomers by X- $\mu$  CT // *Smart Mater Struct.*– 2014.– Vol. 23, № 10.– P. 105013.
24. Stepanov G.V., Abramchuk S.S., Grishin D.A., Nikitin L.V., Kramarenko E. Yu., Khokhlov A.R. Effect of a homogeneous magnetic field on the viscoelastic behavior of magnetic elastomers // *Polymer (Guildf).*– 2007.– Vol. 48, № 2.– P. 488–495.
25. Galipeau E., Ponte Castañeda P. Giant field-induced strains in magnetoactive elastomer composites // *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.*– 2013.– Vol. 469, № 2158.– P. 20130385.

26. Saveliev D. V., Belyaeva I.A., Chashin D. V., Fetisov L.Y., Romeis D., Kettl W., Kramarenko E.Yu., Saphiannikova M., Stepanov G. V., Shamonin M. Giant Extensional Strain of Magnetoactive Elastomeric Cylinders in Uniform Magnetic Fields // *Materials*.– 2020.– Vol. 13, № 15.– P. 3297.
27. Stepanov G. V, Kramarenko E.Y., Semerenko D.A. Magnetodeformational effect of the magnetoactive elastomer and its possible applications // *J Phys Conf Ser.*– 2013.– Vol. 412, № 1.– P. 012031.
28. Glavan G., Belyaeva I.A., Drevenšek-Olenik I., Shamonin M. Experimental study of longitudinal, transverse and volume strains of magnetoactive elastomeric cylinders in uniform magnetic fields // *J Magn Magn Mater.*– 2023.– Vol. 579.– P. 170826.
29. Glavan G., Belyaeva I.A., Shamonin M. Multiferroic Cantilevers Containing a Magnetoactive Elastomer: Magnetolectric Response to Low-Frequency Magnetic Fields of Triangular and Sinusoidal Waveform // *Sensors*.– 2022.– Vol. 22, № 10.– P. 3791.
30. Makarova L.A., Alekhina I.A., Khairullin M.F., Makarin R.A., Perov N.S. Dynamic Magnetolectric Effect of Soft Layered Composites with a Magnetic Elastomer // *Polymers (Basel)*.– 2023.– Vol. 15, № 10.– P. 2262.
31. Makarova L., Alekhina Y., Kramarenko E., Omelyanchik A., Rodionova V., Malyshkina O., Perov N. Composite multiferroic materials consisting of NdFeB and PZT particles embedded in elastic matrix: the appearance of electrical polarization in a constant magnetic field // *EPJ Web Conf / ed. Perov N., Semisalova A.*– 2018.– Vol. 185.– P. 07008.
32. Makarova L.A., Alekhina Yu.A., Omelyanchik A.S., Rodionova V.V., Malyshkina O.V., Perov N.S. Elastically coupled ferromagnetic and ferroelectric microparticles: New multiferroic materials based on polymer, NdFeB and PZT particles // *J Magn Magn Mater.*– 2019.– Vol. 470.– P. 89–92.
33. Makarova L.A., Rodionova V. V., Alekhina Y.A., Rusakova T.S., Omelyanchik A.S., Perov N.S. New Multiferroic Composite Materials Consisting of Ferromagnetic, Ferroelectric, and Polymer Components // *IEEE Trans Magn.*– 2017.– Vol. 53, № 11.– P. 1–7.
34. Nan C.-W., Bichurin M.I., Dong S., Viehland D., Srinivasan G. Multiferroic magnetolectric composites: Historical perspective, status, and future directions // *J Appl Phys.*– 2008.– Vol. 103, № 3.
35. Glavan G., Salamon P., Belyaeva I.A., Shamonin M., Drevenšek-Olenik I. Tunable surface roughness and wettability of a soft magnetoactive elastomer // *J Appl Polym Sci.*– 2018.– Vol. 135, № 18.– P. 46221.

36. Sorokin V. V., Sokolov B.O., Stepanov G. V., Kramarenko E.Yu. Controllable hydrophobicity of magnetoactive elastomer coatings // *J Magn Magn Mater.*– 2018.– Vol. 459.– P. 268–271.
37. Bica I. Influence of the magnetic field on the electric conductivity of magnetorheological elastomers // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.*– 2010.– Vol. 16, № 3.– P. 359–363.
38. Bica I., Anitas E.M., Averis L.M.E. Magnetic control of light transmission and of electrical conductivity in (Hybrid) magnetorheological suspensions based on bioactive components // *Romanian Journal of Physics.*– 2020.– Vol. 65, № 5–6.– P. 605.
39. Stepanov G. V., Semerenko D.A., Bakhtiarov A. V., Storozhenko P.A. Magneto-resistive Effect in Magnetoactive Elastomers // *J Supercond Nov Magn.*– 2013.– Vol. 26, № 4.– P. 1055–1059.
40. Kostrov S.A., Shamonin M., Stepanov G. V., Kramarenko E.Yu. Magnetodielectric Response of Soft Magnetoactive Elastomers: Effects of Filler Concentration and Measurement Frequency // *Int J Mol Sci.*– 2019.– Vol. 20, № 9.– P. 2230.
41. Isaev D., Semisalova A., Alekhina Y., Makarova L., Perov N. Simulation of Magnetodielectric Effect in Magnetorheological Elastomers // *Int J Mol Sci.*– 2019.– Vol. 20, № 6.– P. 1457.
42. Belyaeva I.A., Kramarenko E.Yu., Shamonin M. Magnetodielectric effect in magnetoactive elastomers: Transient response and hysteresis // *Polymer (Guildf).*– 2017.– Vol. 127.– P. 119–128.
43. Bica I., Anitas E.M., Chirigiu L., Bunoiu M., Juganaru I., Tatu R.F. Magnetodielectric effects in hybrid magnetorheological suspensions // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.*– 2015.– Vol. 22.– P. 53–62.
44. Yu M., Luo H., Fu J., Yang P. The field-dependent conductivity of dimorphic magnetorheological gel incorporated with iron nanowire // *J Intell Mater Syst Struct.*– 2018.– Vol. 29, № 1.– P. 24–31.
45. Abramchuk S., Kramarenko E., Stepanov G., Nikitin L. V., Filipcsei G., Khokhlov A.R., Zrínyi M. Novel highly elastic magnetic materials for dampers and seals: Part I. Preparation and characterization of the elastic materials // *Polym Adv Technol.*– 2007.– Vol. 18, № 11.– P. 883–890.
46. Payne A.R. Dynamic properties of natural rubber containing heat-treated carbon blacks // *J Appl Polym Sci.*– 1965.– Vol. 9, № 10.– P. 3245–3254.
47. Bellan C., Bossis G. Field Dependence of Viscoelastic Properties of MR Elastomers // *Int J Mod Phys B.*– 2002.– Vol. 16, № 17n18.– P. 2447–2453.

48. Molchanov V.S., Stepanov G. V., Vasiliev V.G., Kramarenko E.Yu., Khokhlov A.R., Xu Z., Guo Y. Viscoelastic Properties of Magnetorheological Elastomers for Damping Applications // *Macromol Mater Eng.*– 2014.– Vol. 299, № 9.– P. 1116–1125.
49. An H., Picken S.J., Mendes E. Nonlinear rheological study of magneto responsive soft gels // *Polymer (Guildf).*– 2012.– Vol. 53, № 19.– P. 4164–4170.
50. Mitsumata T., Abe N. Giant and reversible magnetorheology of carrageenan/iron oxide magnetic gels // *Smart Mater Struct.*– 2011.– Vol. 20, № 12.– P. 124003.
51. Sorokin V. V., Ecker E., Stepanov G. V., Shamonin M., Monkman G.J., Kramarenko E.Yu., Khokhlov A.R. Experimental study of the magnetic field enhanced Payne effect in magnetorheological elastomers // *Soft Matter.*– 2014.– Vol. 10, № 43.– P. 8765–8776.
52. Hentschke R. The Payne effect revisited // *Express Polym Lett.*– 2017.– Vol. 11, № 4.– P. 278–292.
53. Richter S., Saphiannikova M., Stöckelhuber K.W., Heinrich G. Jamming in Filled Polymer Systems // *Macromol Symp.*– 2010.– Vol. 291–292, № 1.– P. 193–201.
54. Kramarenko E.Y., Chertovich A. V, Stepanov G. V, Semisalova A.S., Makarova L.A., Perov N.S., Khokhlov A.R. Magnetic and viscoelastic response of elastomers with hard magnetic filler // *Smart Mater Struct.*– 2015.– Vol. 24, № 3.– P. 035002.
55. Stepanov G.V., Chertovich A.V., Kramarenko E.Yu. Magnetorheological and deformation properties of magnetically controlled elastomers with hard magnetic filler // *J Magn Magn Mater.*– 2012.– Vol. 324, № 21.– P. 3448–3451.
56. Stepanov G. V., Borin D.Yu., Kramarenko E.Yu., Bogdanov V. V., Semerenko D.A., Storozhenko P.A. Magnetoactive elastomer based on magnetically hard filler: Synthesis and study of viscoelastic and damping properties // *Polymer Science Series A.*– 2014.– Vol. 56, № 5.– P. 603–613.
57. Li W.H., Zhang X.Z. A study of the magnetorheological effect of bimodal particle based magnetorheological elastomers // *Smart Mater Struct.*– 2010.– Vol. 19, № 3.– P. 035002.
58. Li J., Gong X., Zhu H., Jiang W. Influence of particle coating on dynamic mechanical behaviors of magnetorheological elastomers // *Polym Test.*– 2009.– Vol. 28, № 3.– P. 331–337.
59. Gorodov V. V., Kostrov S.A., Kamyshinskii R.A., Kramarenko E.Yu., Muzafarov A.M. Modification of carbonyl iron particles by carboxyl-containing polydimethylsiloxanes // *Russian Chemical Bulletin.*– 2018.– Vol. 67, № 9.– P. 1639–1647.

60. Fuchs A., Sutrisno J., Gordaninejad F., Caglar M.B., Yanming L. Surface polymerization of iron particles for magnetorheological elastomers // *J Appl Polym Sci.*– 2010.– Vol. 117, № 2.– P. 934–942.
61. Cvek M., Mrlik M., Sevcik J., Sedlacik M. Tailoring Performance, Damping, and Surface Properties of Magnetorheological Elastomers via Particle-Grafting Technology // *Polymers (Basel).*– 2018.– Vol. 10, № 12.– P. 1411.
62. De Vicente J., Klingenberg D.J., Hidalgo-Alvarez R. Magnetorheological fluids: A review // *Soft Matter.*– 2011.– Vol. 7, № 8.– P. 3701–3710.
63. Fan L., Wang G., Wang W., Lu H., Yang F., Rui X. Size effect of carbon black on the structure and mechanical properties of magnetorheological elastomers // *J Mater Sci.*– 2019.– Vol. 54, № 2.– P. 1326–1340.
64. Gong X., Fan Y., Xuan S., Xu Y., Peng C. Control of the Damping Properties of Magnetorheological Elastomers by Using Polycaprolactone as a Temperature-Controlling Component // *Ind Eng Chem Res.*– 2012.– Vol. 51, № 18.– P. 6395–6403.
65. Boczkowska A., Awietjan S.F., Wroblewski R. Microstructure–property relationships of urethane magnetorheological elastomers // *Smart Mater Struct.*– 2007.– Vol. 16, № 5.– P. 1924–1930.
66. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. Большой справочник резинщика. Ч.2. Резины и резинотехнические изделия .– Москва: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012.
67. А.Е. Корнев. Технология эластомерных материалов / ed. А.Е. Корнев, А.М. Буканов, О.Н. Шевердяев.– Москва: Эксим, 2000.
68. Le-Duc T., Ho-Huu V., Nguyen-Quoc H. Multi-objective optimal design of magnetorheological brakes for motorcycling application considering thermal effect in working process // *Smart Mater Struct.*– 2018.– Vol. 27, № 7.– P. 075060.
69. Bai X.-X., Shen S., Cai F.-L., Xu S.-X., Deng X.-C. Mechanical responses of a magnetorheological damper // *Active and Passive Smart Structures and Integrated Systems XII* / ed. Erturk A.– SPIE, 2018.– P. 119.
70. Zhu X., Jing X., Cheng L. Magnetorheological fluid dampers: A review on structure design and analysis // *J Intell Mater Syst Struct.*– 2012.– Vol. 23, № 8.– P. 839–873.
71. Novikoff P.-A., Eck L., Hafez M. An Experimental Analysis of Vibration Induced Behaviour in Magnetorheological Fluids // *Volume 1: Development and Characterization of Multifunctional Materials; Mechanics and Behavior of Active Materials; Bioinspired Smart Materials and Systems; Energy Harvesting; Emerging Technologies.*– American Society of Mechanical Engineers, 2017.– Vol. 1.

72. Stefan Battlogg. Magnetorheological transmission device: pat. US10318002B2 USA.– USA, 2015.
73. Clay Maranville, Dieter Giese, John Ginder, Joe Schmidt. Magnetorheological damping device for reduction or elimination of vibration in steering systems: pat. 7,823,708 USA.– USA: U.S. Patent and Trademark Office, 2010.
74. Dyniewicz B., Bajkowski J.M., Bajer C.I. Semi-active control of a sandwich beam partially filled with magnetorheological elastomer // *Mech Syst Signal Process.*– 2015.– Vol. 60–61.– P. 695–705.
75. Freygardur Thorsteinsson, Ivar Gudmundsson, Christophe Lecomte. Prosthetic and orthotic devices having magnetorheological elastomer spring with controllable stiffness: pat. 9078734B2 USA.– USA, 2015.
76. Negami K., Mitsumata T. Magnetorheology of Magnetic Poly(vinyl alcohol) Gels with High Mechanical Toughness // *Chem Lett.*– 2010.– Vol. 39, № 6.– P. 550–551.
77. Sun T.L., Gong X.L., Jiang W.Q., Li J.F., Xu Z.B., Li W.H. Study on the damping properties of magnetorheological elastomers based on cis-polybutadiene rubber // *Polym Test.*– 2008.– Vol. 27, № 4.– P. 520–526.
78. Zhang Y., Fang F., Huang W., Chen Y., Qi S., Yu M. Dynamic Mechanical Hysteresis of Magnetorheological Elastomers Subjected to the Cyclic Loading and Periodic Magnetic Field // *Front Mater.*– 2019.– Vol. 6.– P. 292.
79. Krautz M., Werner D., Schrödner M., Funk A., Jantz A., Popp J., Eckert J., Waske A. Hysteretic behavior of soft magnetic elastomer composites // *J Magn Magn Mater.*– 2017.– Vol. 426.– P. 60–63.
80. Sorokin V. V., Stepanov G. V., Shamonin M., Monkman G.J., Khokhlov A.R., Kramarenko E.Yu. Hysteresis of the viscoelastic properties and the normal force in magnetically and mechanically soft magnetoactive elastomers: Effects of filler composition, strain amplitude and magnetic field // *Polymer (Guildf).*– 2015.– Vol. 76.– P. 191–202.
81. Biller A.M., Stolbov O. V., Raikher Yu.L. Mesoscopic magnetomechanical hysteresis in a magnetorheological elastomer // *Phys Rev E.*– 2015.– Vol. 92, № 2.– P. 023202.
82. Plachy T., Kratina O., Sedlacik M. Porous magnetic materials based on EPDM rubber filled with carbonyl iron particles // *Compos Struct.*– 2018.– Vol. 192.– P. 126–130.
83. Степанов Г.В., Крамаренко Е.Ю., Перов Н.С., Семисалова А.С., Борин Д.Ю., Богданов В.В., Семеренко Д.А., Бахтияров А.В., Свиридова Л.Д., Стороженко П.А. Магнитоактивный полимер с магнитотвердым наполнителем // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика.*– 2013.– № 4.– P. 106–137.

84. Abramchuk S., Kramarenko E., Grishin D., Stepanov G., Nikitin L. V., Filipcsei G., Khokhlov A.R., Zrínyi M. Novel highly elastic magnetic materials for dampers and seals: part II. Material behavior in a magnetic field // *Polym Adv Technol.*– 2007.– Vol. 18, № 7.– P. 513–518.
85. Moucka R., Sedlacik M., Cvek M. Dielectric properties of magnetorheological elastomers with different microstructure // *Appl Phys Lett.*– 2018.– Vol. 112, № 12.
86. Tian T., Nakano M. Fabrication and characterisation of anisotropic magnetorheological elastomer with 45° iron particle alignment at various silicone oil concentrations // *J Intell Mater Syst Struct.*– 2018.– Vol. 29, № 2.– P. 151–159.
87. Schmauch M.M., Mishra S.R., Evans B.A., Velev O.D., Tracy J.B. Chained Iron Microparticles for Directionally Controlled Actuation of Soft Robots // *ACS Appl Mater Interfaces.*– 2017.– Vol. 9, № 13.– P. 11895–11901.
88. Ding L., Zhang J., Shu Q., Liu S., Xuan S., Gong X., Zhang D. Magnetism-Responsive Anisotropic Film with Self-Sensing and Multifunctional Shape Manipulation // *ACS Appl Mater Interfaces.*– 2021.– Vol. 13, № 11.– P. 13724–13734.
89. Lin D., Yang F., Gong D., Lin Z., Li R., Qian W., Li C., Jia S., Chen H. Magnetoactive Soft Drivers with Radial-Chain Iron Microparticles // *ACS Appl Mater Interfaces.*– 2021.– Vol. 13, № 29.– P. 34935–34941.
90. Lu H., Zhang M., Yang Y., Huang Q., Fukuda T., Wang Z., Shen Y. A bioinspired multilegged soft millirobot that functions in both dry and wet conditions // *Nat Commun.*– 2018.– Vol. 9, № 1.– P. 3944.
91. Puente-Córdova J., Reyes-Melo M., Palacios-Pineda L., Martínez-Perales I., Martínez-Romero O., Elías-Zúñiga A. Fabrication and Characterization of Isotropic and Anisotropic Magnetorheological Elastomers, Based on Silicone Rubber and Carbonyl Iron Microparticles // *Polymers (Basel).*– 2018.– Vol. 10, № 12.– P. 1343.
92. Wu J., Gong X., Fan Y., Xia H. Anisotropic polyurethane magnetorheological elastomer prepared through *in situ* polycondensation under a magnetic field // *Smart Mater Struct.*– 2010.– Vol. 19, № 10.– P. 105007.
93. Kaleta J., Królewicz M., Lewandowski D. Magnetomechanical properties of anisotropic and isotropic magnetorheological composites with thermoplastic elastomer matrices // *Smart Mater Struct.*– 2011.– Vol. 20, № 8.– P. 085006.
94. Nam T.H., Petříková I., Marvalová B. Experimental characterization and viscoelastic modeling of isotropic and anisotropic magnetorheological elastomers // *Polym Test.*– 2020.– Vol. 81.– P. 106272.
95. Varga Z., Filipcsei G., Zrínyi M. Smart composites with controlled anisotropy // *Polymer (Guildf).*– 2005.– Vol. 46, № 18.– P. 7779–7787.

96. Stepanov G. V., Kirichenko S.I., Makhaeva E.E., Kramarenko E.Yu. Mechanical Properties of Anisotropic Magnetic Elastomers // *Polymer Science, Series A.*– 2023.– Vol. 65, № 2.– P. 157–168.
97. Chen L., Gong X.L., Li W.H. Microstructures and viscoelastic properties of anisotropic magnetorheological elastomers // *Smart Mater Struct.*– 2007.– Vol. 16, № 6.– P. 2645–2650.
98. Bautin V.A., Kostitsyna E.V., Perov N.S., Usov N.A. Highly oriented ferromagnetic polymers based on Co- and Fe-rich amorphous microwires // *Composites Communications.*– 2020.– Vol. 22.– P. 100459.
99. Shamonin M., Kramarenko E.Yu. Highly Responsive Magnetoactive Elastomers // *Novel Magnetic Nanostructures* / ed. Domracheva N., Caporali M., Rentschler E.– Elsevier, 2018.– P. 221–245.
100. Asadi Khanouki M., Sedaghati R., Hemmatian M. Experimental characterization and microscale modeling of isotropic and anisotropic magnetorheological elastomers // *Compos B Eng.*– 2019.– Vol. 176.– P. 107311.
101. Tian T.F., Li W.H., Alici G., Du H., Deng Y.M. Microstructure and magnetorheology of graphite-based MR elastomers // *Rheol Acta.*– 2011.– Vol. 50, № 9–10.– P. 825–836.
102. Coquelle E., Bossis G., Szabo D., Giulieri F. Micromechanical analysis of an elastomer filled with particles organized in chain-like structure // *J Mater Sci.*– 2006.– Vol. 41, № 18.– P. 5941–5953.
103. Ouchi S., Mitsumata T. Magnetorheological Effect of Magnetic Gels Containing  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  // *Transactions of the Materials Research Society of Japan.*– 2009.– Vol. 34, № 3.– P. 459–460.
104. Berasategi J., Salazar D., Gomez A., Gutierrez J., Sebastián M.S., Bou-Ali M., Barandiaran J.M. Anisotropic behaviour analysis of silicone/carbonyl iron particles magnetorheological elastomers // *Rheol Acta.*– 2020.– Vol. 59, № 7.– P. 469–476.
105. Chokkalingam R., Rajasabai Senthur Pandi, Mahendran M. Magnetomechanical behavior of Fe/PU magnetorheological elastomers // *J Compos Mater.*– 2011.– Vol. 45, № 15.– P. 1545–1552.
106. Jolly M.R., Carlson J.D., Muñoz B.C. A model of the behaviour of magnetorheological materials // *Smart Mater Struct.*– 1996.– Vol. 5, № 5.– P. 607–614.
107. Ivaneyko D., Toshchevnikov V., Saphiannikova M. Dynamic-mechanical behaviour of anisotropic magneto-sensitive elastomers // *Polymer (Guildf).*– 2018.– Vol. 147.– P. 95–107.

108. Bender P., Günther A., Tschöpe A., Birringer R. Synthesis and characterization of uniaxial ferrogels with Ni nanorods as magnetic phase // *J Magn Magn Mater.*– 2011.– Vol. 323, № 15.– P. 2055–2063.
109. Roeder L., Bender P., Tschöpe A., Birringer R., Schmidt A.M. Shear modulus determination in model hydrogels by means of elongated magnetic nanoprobe // *J Polym Sci B Polym Phys.*– 2012.– Vol. 50, № 24.– P. 1772–1781.
110. Nadzharyan T.A., Stolbov O. V., Raikher Yu.L., Kramarenko E.Yu. Field-induced surface deformation of magnetoactive elastomers with anisometric fillers: a single-particle model // *Soft Matter.*– 2019.– Vol. 15, № 46.– P. 9507–9519.
111. Nadzharyan T.A., Kramarenko E.Yu. Effects of Filler Anisometry on the Mechanical Response of a Magnetoactive Elastomer Cell: A Single-Inclusion Modeling Approach // *Polymers (Basel).*– 2023.– Vol. 16, № 1.– P. 118.
112. Bira N., Dhagat P., Davidson J.R. A Review of Magnetic Elastomers and Their Role in Soft Robotics // *Frontiers in Robotics and AI.*– 2020.– Vol. 7.– P. 588391.
113. Гроссберг А.Ю., Хохлов А.Р. Физика в мире полимеров.– Москва: Наука, 1989.
114. Гроссберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул.– Москва: Наука, 1989.
115. Sánchez P.A., Minina E.S., Kantorovich S.S., Kramarenko E.Yu. Surface relief of magnetoactive elastomeric films in a homogeneous magnetic field: molecular dynamics simulations // *Soft Matter.*– 2019.– Vol. 15, № 2.– P. 175–189.
116. Hajsz T., Csetneki I., Filipcsei G., Zrinyi M. Swelling kinetics of anisotropic filler loaded PDMS networks // *Phys. Chem. Chem. Phys.*– 2006.– Vol. 8, № 8.– P. 977–984.

**Список публикаций по материалам диссертации**

**Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:**

[A1] Костров С.А. Низкомодульные эластомерные матрицы для магнитоактивных композитов с высоким откликом на магнитные поля / Костров С.А., Городов В.В., Соколов Б.О., Музафаров А.М., Крамаренко Е.Ю. // *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* – 2020. – Т. 62. – №. 4. – С. 285-293.

Kostrov S.A. Low-Modulus Elastomeric Matrices for Magnetoactive Composites with a High Magnetic Field Response / Kostrov S.A., Gorodov V.V., Sokolov B.O., Muzafarov A.M., Kramarenko E.Y. // *Polymer Science, Series A.* – 2020. – Vol. 62. – P. 383-391. SJR=0,22 (Scopus), 1,0 печ.л., вклад автора – 0,8.

[A2] Kostrov S.A. Regulating Tissue-Mimetic Mechanical Properties of Bottlebrush Elastomers by Magnetic Field / Kostrov S.A., Dashtimoghadam E., Keith A.N., Sheiko S.S., Kramarenko E.Y. // *ACS Applied Materials & Interfaces.* – 2021. – Vol. 13. – №. 32. – P. 38783-38791. SJR=2,1 (Scopus), 1,0 печ.л., вклад автора – 0,5.

[A3] Костров С.А. Сравнительный анализ магнитореологического эффекта в мягких изотропных и анизотропных магнитоактивных эластомерах / Костров С.А., Городов В.В., Музафаров А.М., Крамаренко Е.Ю. // *Высокомолекулярные соединения, Серия Б.* – 2022. – Т. 64. – №. 6. – С. 471-480.

Kostrov S.A. Comparative Analysis of Magnetorheological Effect in Soft Isotropic and Anisotropic Magnetoactive Elastomers / Kostrov S.A., Gorodov V.V., Muzafarov A.M., Kramarenko E.Y. // *Polymer Science, Series B.* – 2022. – Vol. 64. – №. 6. – P. 888-896. SJR=0,23 (Scopus), 1,0 печ.л., вклад автора – 0,8.

[A4] Kostrov S.A. Influence of Distribution Anisotropy and Particle Shape on Magnetorheological Properties of Magnetoactive Elastomers / Kostrov S.A., Razakov V.S., Stepanov G.V., Olenich E.A., Gorodov V.V., Kramarenko E.Y. // *Polymer Science,*

Series A. – 2023. – Vol. 65. – №. 6. – P. 822-830. SJR=0,22 (Scopus), 1,0 печ.л., вклад автора – 0,8.

[A5] Kostrov S.A. Magnetoactive Thermoplastic Elastomers with Bottlebrush Strands: Switching and Programming of Mechanical Properties by a Magnetic Field / Kostrov S.A., Maw M.R., Sheiko S.S., Kramarenko E.Y. // ACS Applied Polymer Materials. – 2023. – Vol. 5. – №. 9. – P. 7458-7466. SJR=0,98 (Scopus), 1,0 печ.л., вклад автора – 0,5.

[A6] Kostrov S.A. Programming and Reprogramming the Viscoelasticity and Magnetic Response of Magnetoactive Thermoplastic Elastomers / Kostrov S.A., Marshall J.H., Maw M., Sheiko S.S., Kramarenko E.Y. // Polymers. – 2023. – Vol. 15. – №. 23. – P. 4607(1-14). SJR=0,8 (Scopus), 1,6 печ.л., вклад автора – 0,5.

#### **Тезисы докладов на конференциях:**

1. Kostrov S.A., Gorodov V.V., Muzafarov A.M., Kramarenko E.Yu. New Elastomer Matrices With Dangling Chains For Magnetoactive Elastomers With A High Magnetic Response» «Modern problems of polymer science Санкт-Петербург 28-31 октября 2019г., С.170.

2. Kramarenko E.Y., Kostrov S.A., Gorodov V.V., Muzafarov A.M. Design of Novel Highly Elastic Matrices for Magnetoactive Elastomers // International Baltic conference on magnetism Калининград, 18-22 августа 2019г., С.123.

3. Костров С.А., Городов В.В., Музафаров А.М., Крамаренко Е.Ю. Низкомодульные магнитоактивные эластомеры на основе ПДМС с боковыми цепями // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020», Москва 10-27 ноября 2020 г., С. 265.

4. Костров С.А., Городов В.В., Музафаров А.М., Крамаренко Е.Ю. Магнитоактивные Эластомеры На Основе ПДМС С Боковыми Цепями // 8-ая всероссийская Каргинская конференция, онлайн, 10-27 ноября 2020г., С.115.

5. Kramarenko E.Yu., Kostrov S.A., Sheiko S.S. Magnetoactive elastomers based on supersoft solvent-free bottlebrush polymer networks // 4th International Summer School and Workshop "Complex and Magnetic Soft Matter Systems: Physico-Mechanical Properties and Structure", Timisoara, Romania, 19 - 22 April 2021, p.32.

6. Костров С.А., Городов В.В., Музафаров А.М., Крамаренко Е.Ю. Анизотропные магнитные эластомеры на основе ПДМС // Школа-конференция для молодых ученых «Бесхлорная химия силиконов», Москва, 1-3 декабря 2021, С.39.

7. Костров С.А., Махаева Е.Е., Шейко С.С., Крамаренко Е.Ю. Магнитоактивные эластомеры на основе силиконовых матриц // Школа-конференция для молодых ученых «Бесхлорная химия силиконов», Москва, 1-3 декабря 2021, С.10.

8. Kramarenko E.Y., Kostrov S.A., Sheiko S.S., Tissue-mimetic magnetoactive elastomers based bottlebrush polymer matrices // Abstracts of VIII Euro-Asian Symposium "Trends in magnetism", Kazan, Russia, 22-26 August 2022.

9. Костров С.А., Шейко С.С., Крамаренко Е.Ю. Магнитополимерные Композиции Нового Типа С Возможностью Ориентации Магнитных Частиц In Situ // «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербург, 24-27 октября 2022г., С.189.

10. Костров С.А., Крамаренко Е.Ю., Влияние структурирования магнитных частиц на магнитореологический эффект в магнитоактивных эластомерах // II Научный семинар «Математическое и компьютерное моделирование свойств мягких магнитных материалов: от теории к экспериментам и приложениям», Калининград, 28-31 мая 2023 г., С. 23.

11. Костров С.А., Разаков В.С., Степанов Г.В., Крамаренко Е.Ю., Влияние анизотропии формы и распределения магнитных частиц на свойства магнитополимерных композитов // IX Бакеевская Всероссийская с международным участием школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные Нанообъекты И Полимерные Композиты», Тула, 8-12 октября 2023 г., С. №79.

## Приложение

## Дополнительные рисунки к разделу 4.2

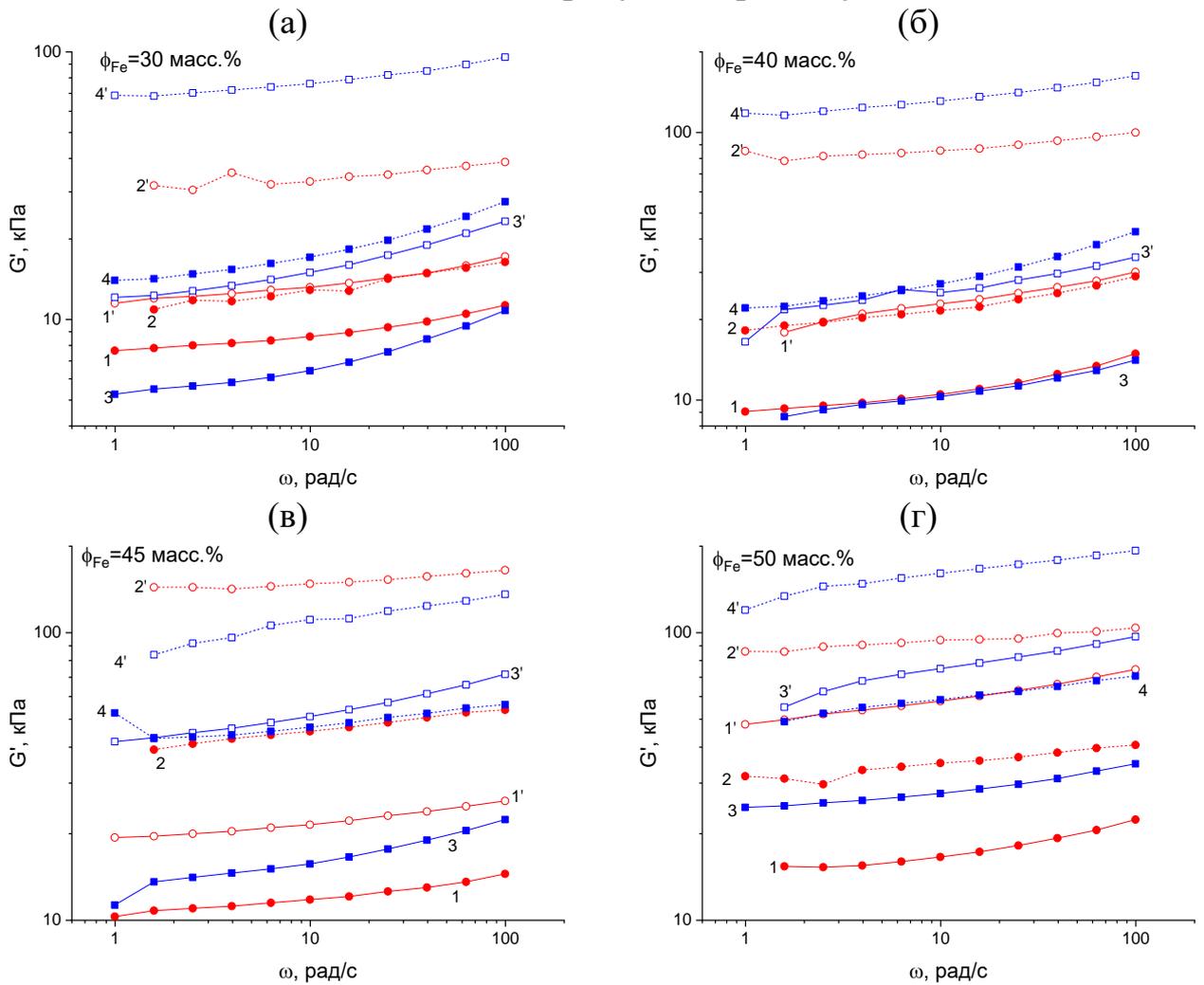


Рисунок III. Зависимость модуля упругости от угловой частоты сдвиговых колебаний образцов МАЭ на основе (1,1',2,2') сферического и (3,3',4,4') пластинчатого карбонильного железа с (1,1',3,3') изотропным и (2,2',4,4') анизотропным распределением магнитных частиц (1,2,3,4) в отсутствие магнитного поля и (1',2',3',4') в магнитном поле величиной  $B=1$  Тл. Концентрация магнитного наполнителя составляет (а) 30 масс.%, (б) 40 масс.%, (в) 45 масс.% и (г) 50 масс.%.

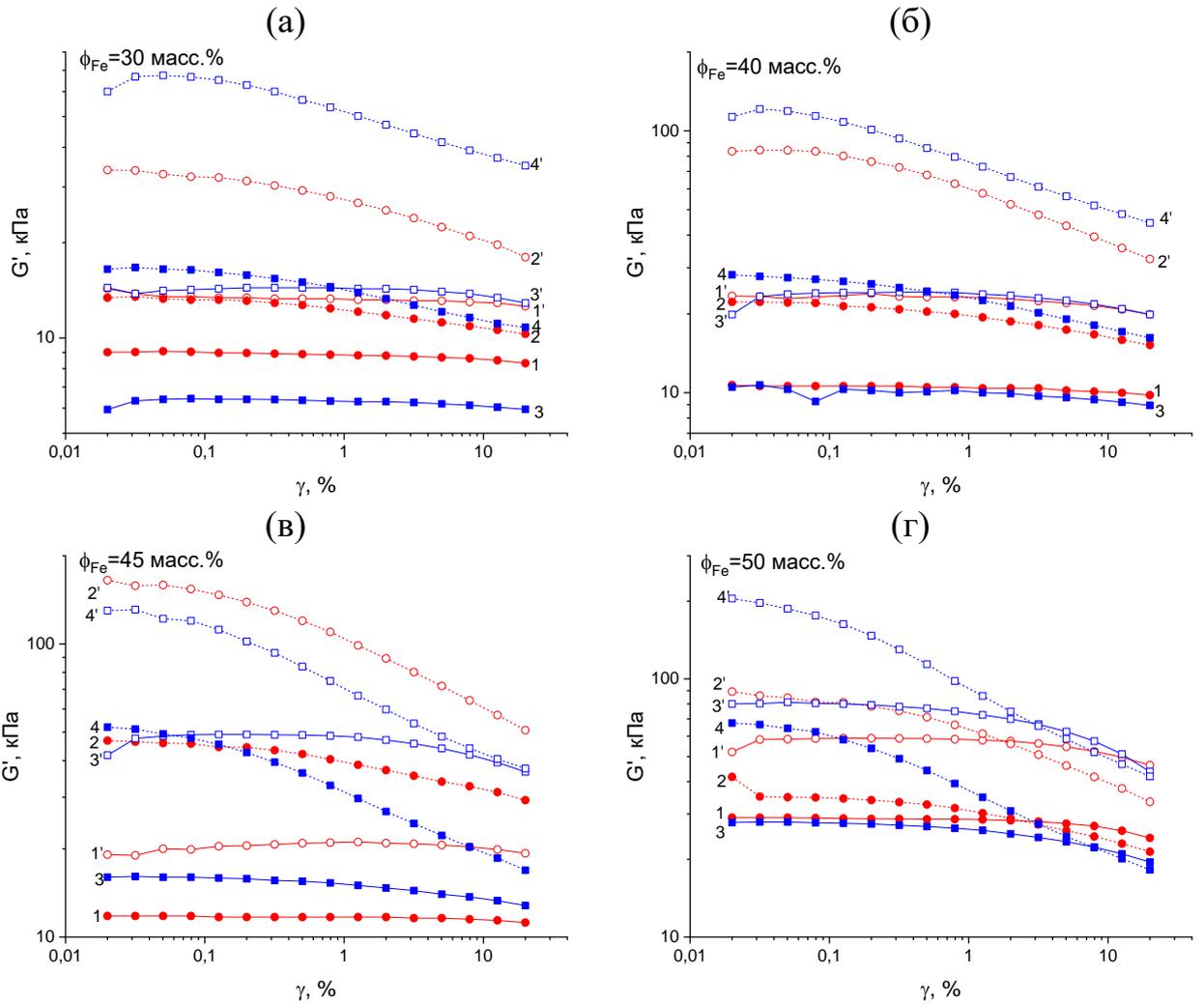
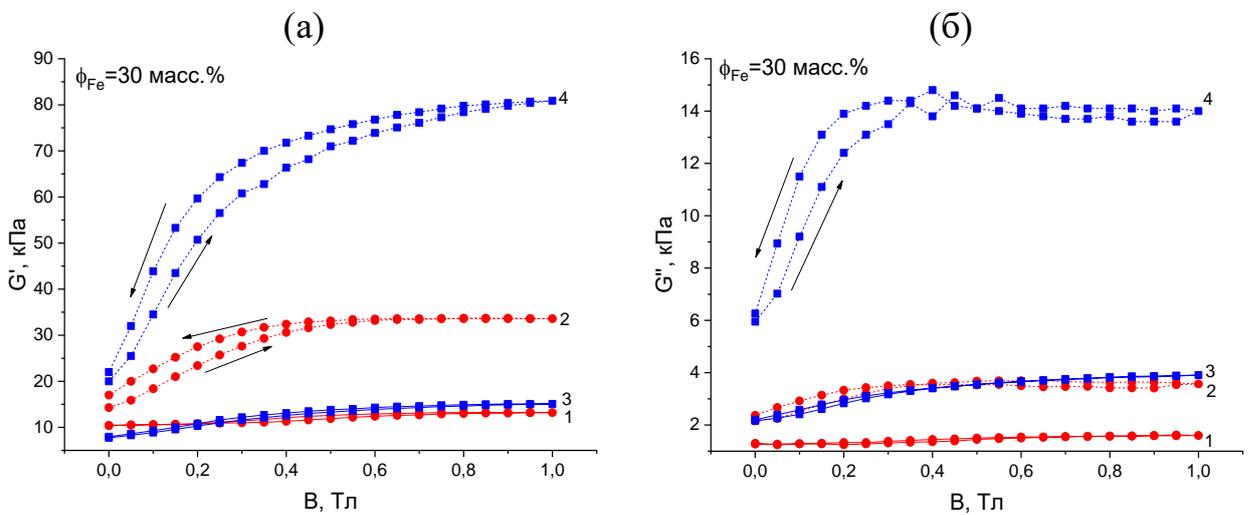


Рисунок П2. Зависимость модуля упругости от амплитуды сдвиговой деформации МАЭ на основе (1,1',2,2') сферического и (3,3',4,4') пластинчатого карбонильного железа с (1,1',3,3') изотропным и (2,2',4,4') анизотропным распределением магнитных частиц (1,2,3,4) в отсутствие магнитного поля и (1',2',3',4') в магнитном поле величиной  $B=1$  Тл. Концентрация магнитного наполнителя составляет (а) 30 масс.%, (б) 40 масс.%, (в) 45 масс.% и (г) 50 масс.%.



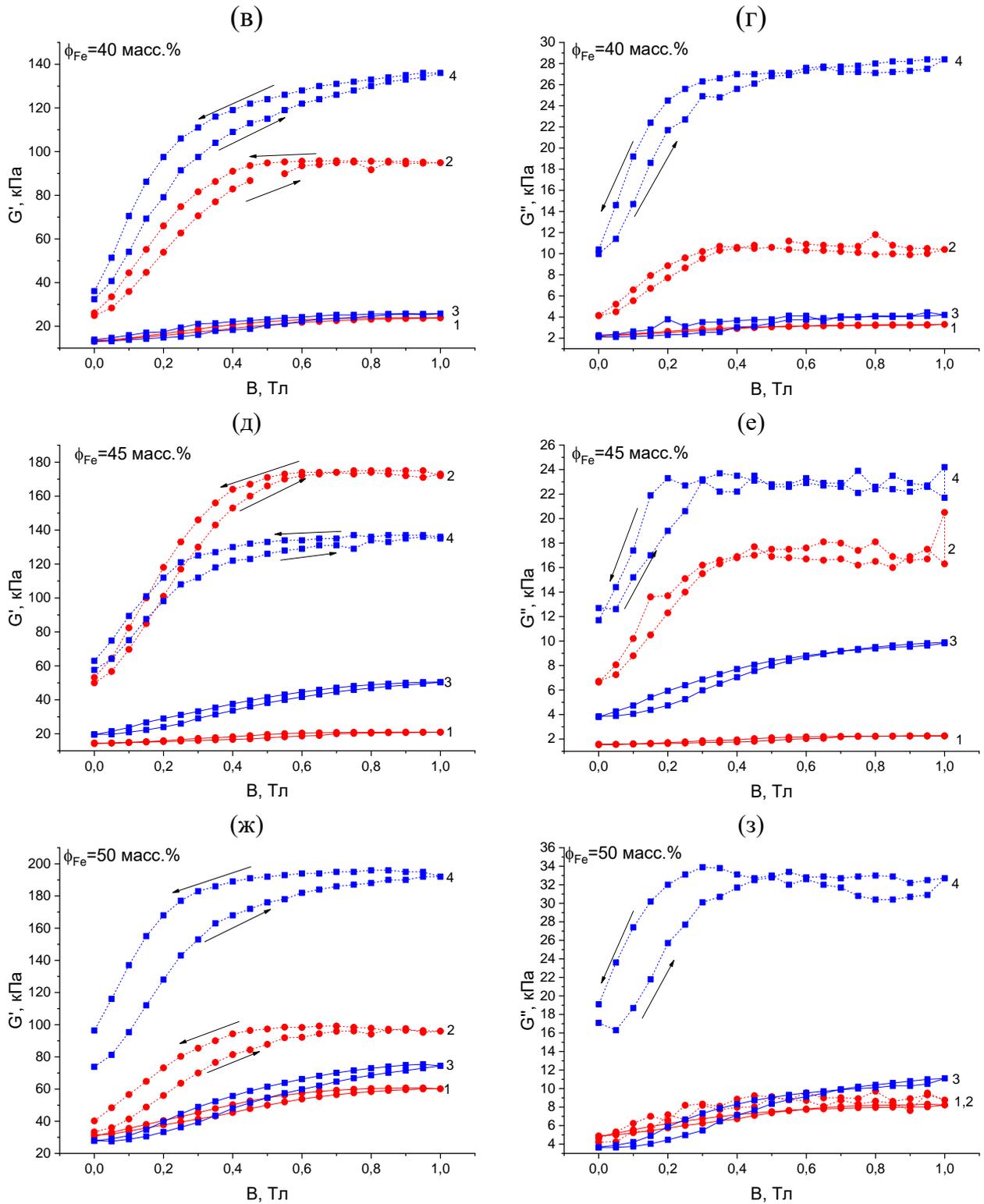
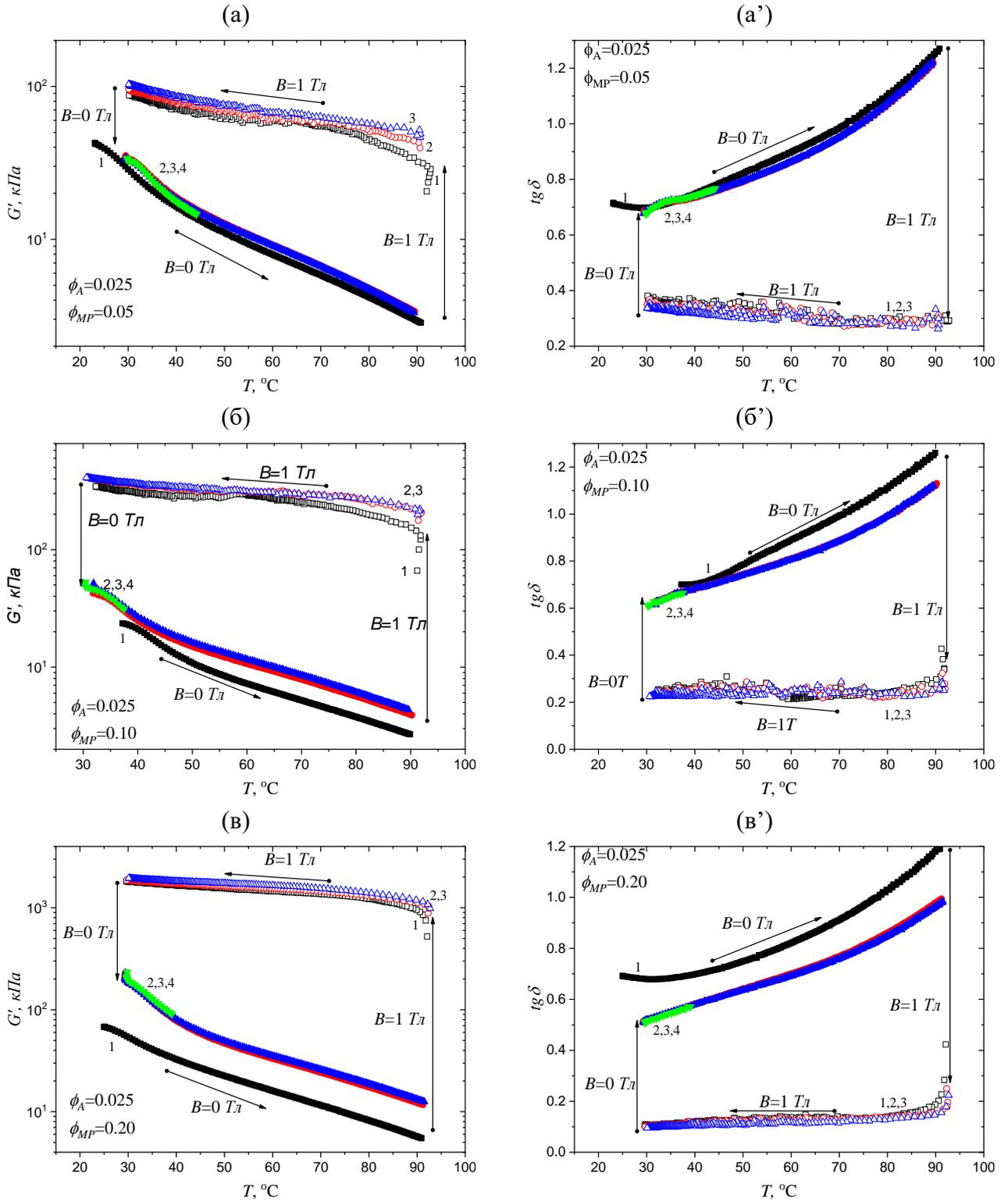


Рисунок ПЗ. Зависимость (а,в,д,ж) действительной и (б,г,е,з) мнимой компонент динамического модуля упругости от величины магнитного поля МАЭ на основе (1,2) сферического и (3,4) пластинчатого карбонильного железа с (1,3) изотропным и (2,4) анизотропным распределением магнитного наполнителя. Концентрация карбонильного железа составляет (а,б) 30 масс.%, (в,г) 40 масс.%, (д,е) 45 масс.% и (ж,з) 50 масс.%.

## Дополнительные рисунки к разделу 5.1



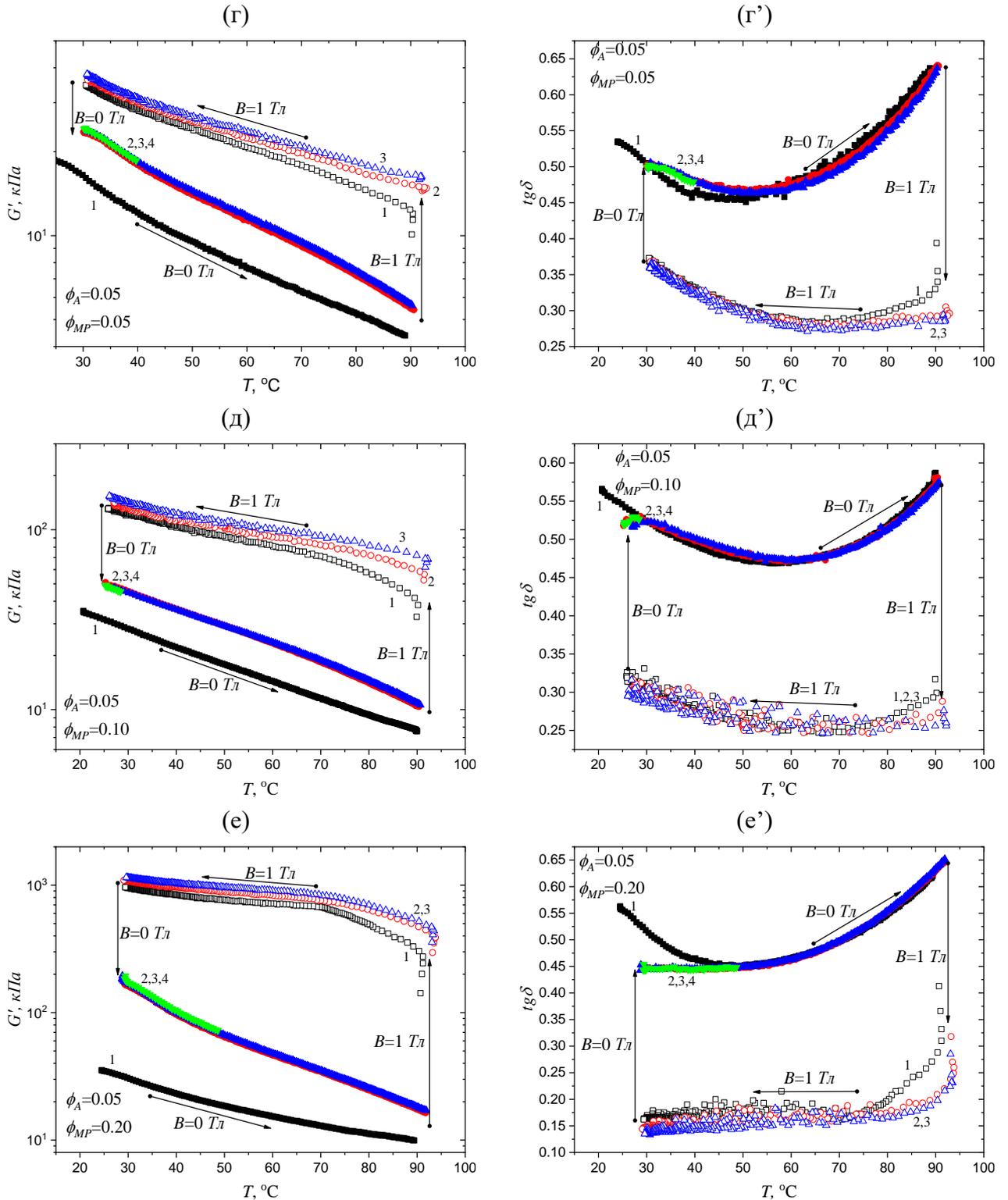
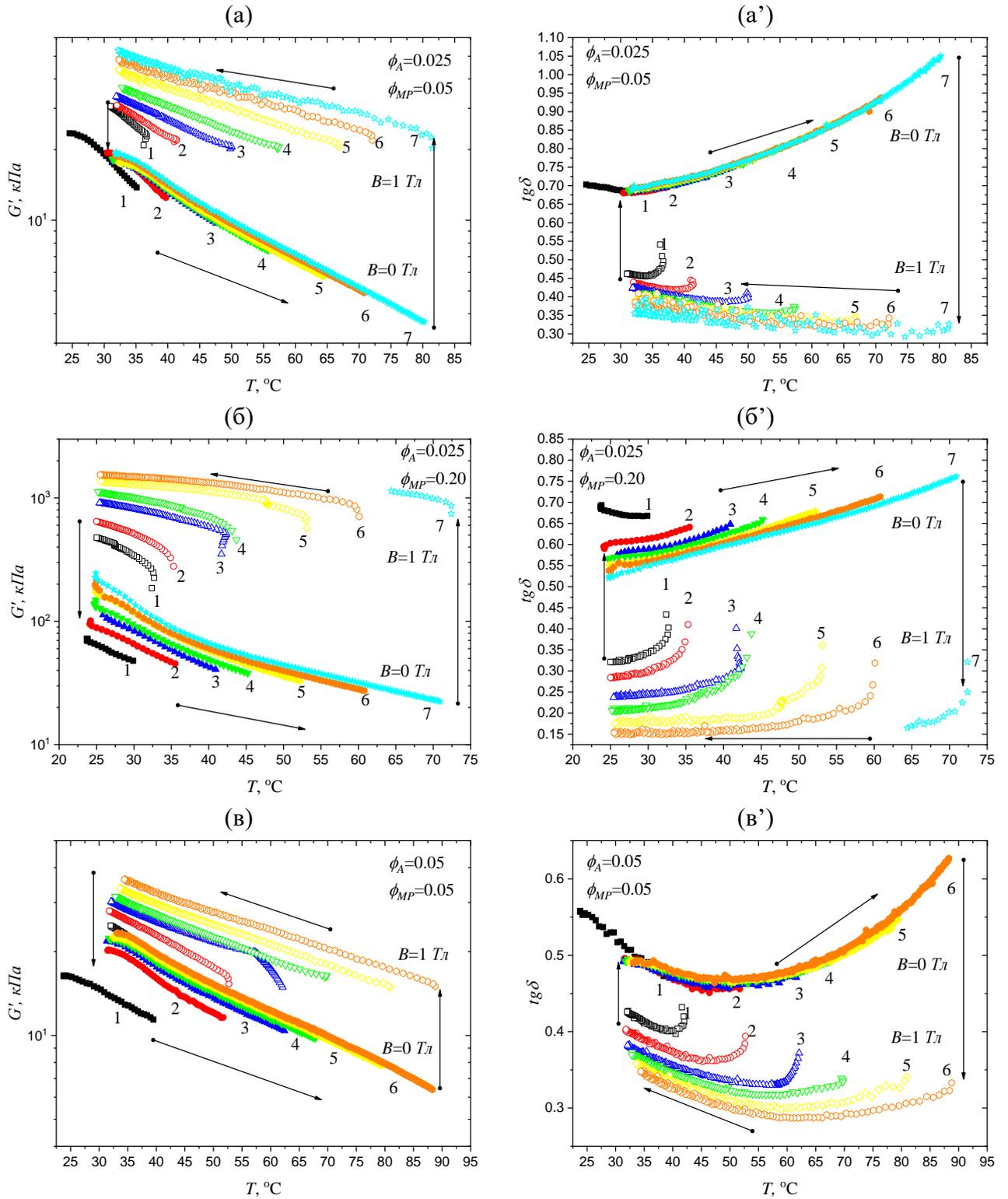


Рисунок 14. Температурная зависимость (а,б,в,г,д,е) модуля упругости  $G'$  и (а',б',в',г',д',е') коэффициента механических потерь  $\text{tg}\delta$  для МАТЭ с (а,а',г,г') 5% (б,б',д,д') 10% и (в,в',е,е') 20% магнитных частиц на основе матриц с различной долей ПС блоков, содержащие (а,а',б,б',в,в') 2.5% и (г,г',д,д',е,е') 5% ПС блоков. Стрелки показывают направление изменения температуры, а цифры возле кривых указывают номер цикла. Эксперименты аналогичны представленным на рисунке 39(а,б), но включают 3 цикла создания анизотропных структур магнитных частиц в МАТЭ. При рассмотрении зависимостей модуля упругости хорошо видно, что 1-я кривая нагрева отличается от последующих, поскольку эта кривая соответствует изотропному состоянию образца, а последующие циклы соответствуют анизотропному состоянию образца.

Различия между циклами при включении магнитного поля можно объяснить длительной перестройкой магнитных частиц: для достижения оптимального положения внутри полимерной матрицы в магнитном поле требуется время, сравнимое с длительностью проведения эксперимента.



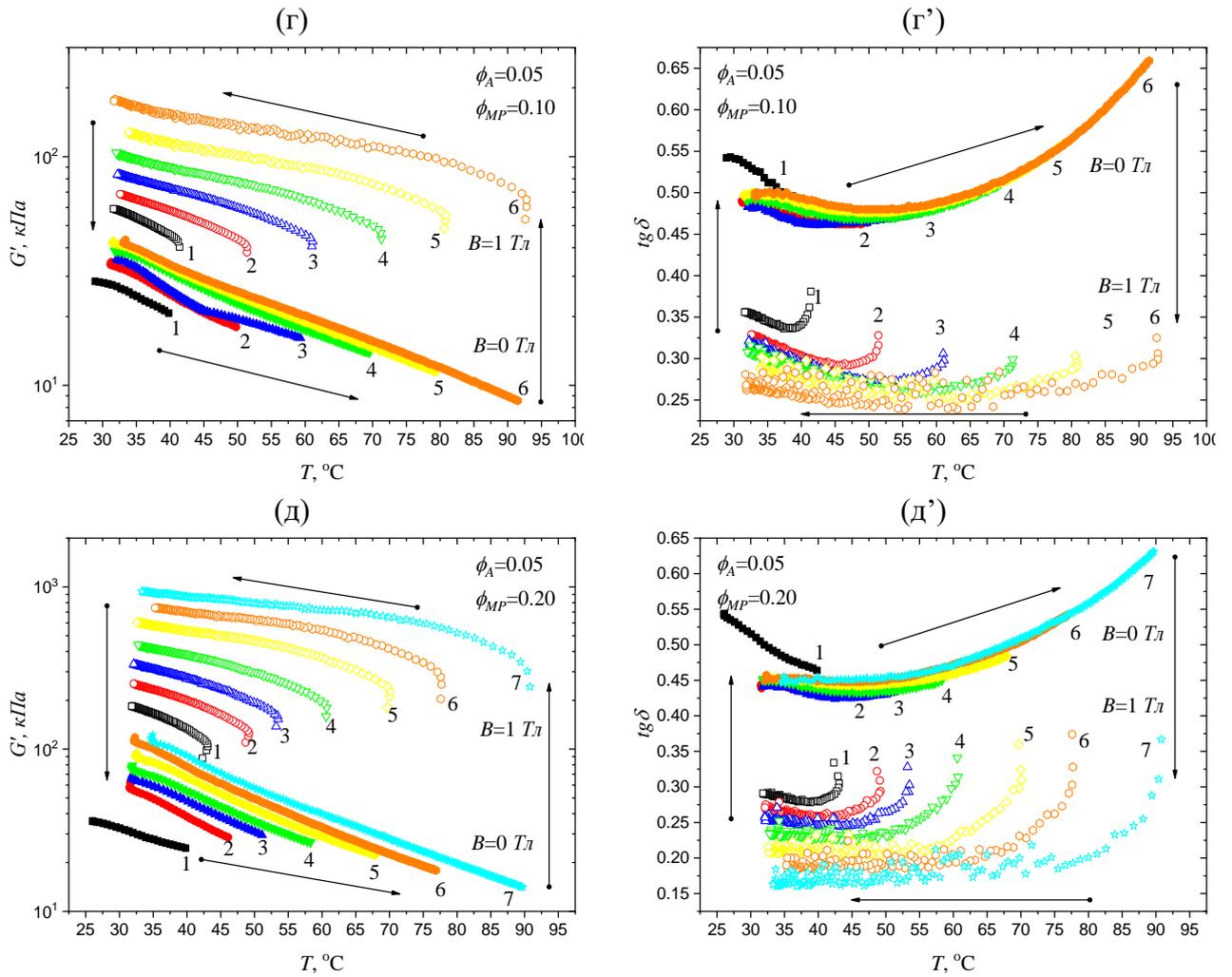
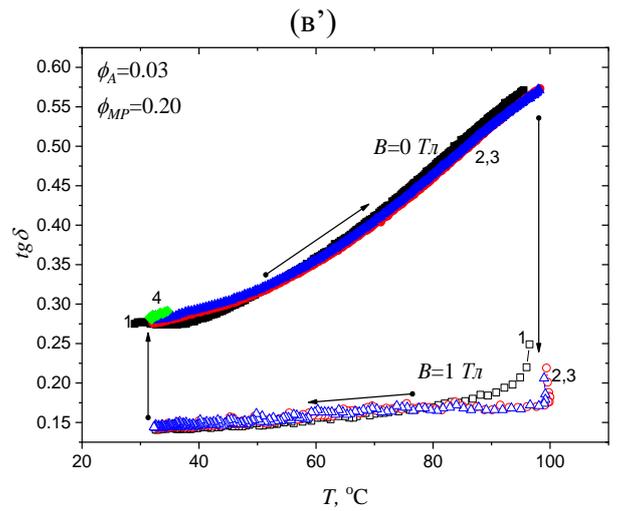
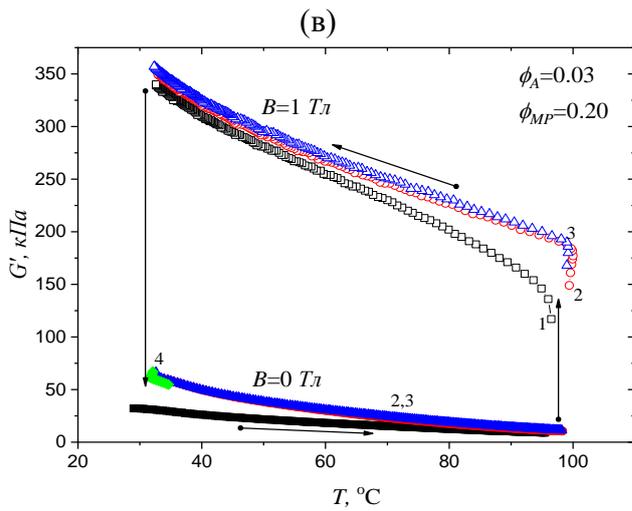
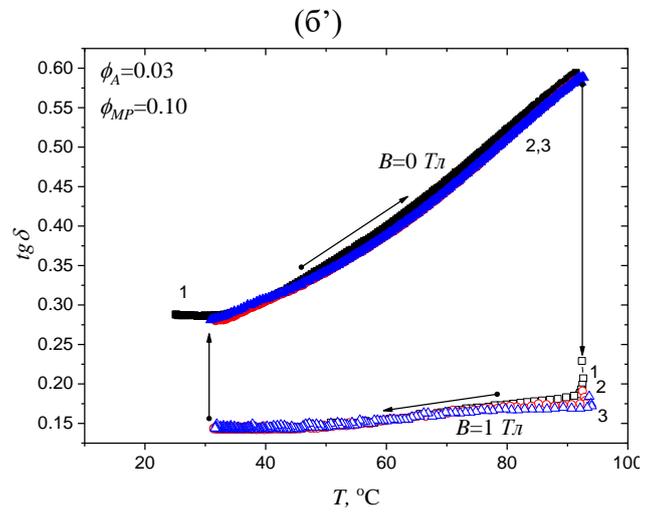
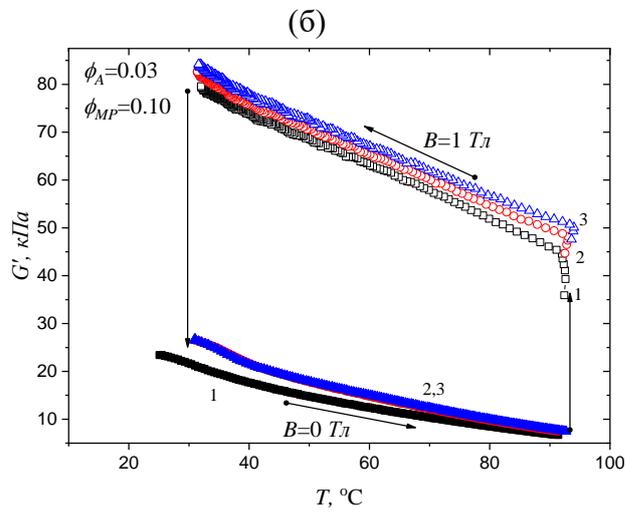
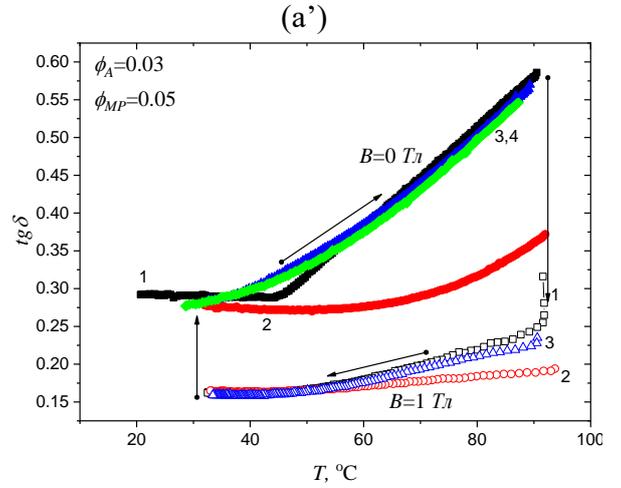
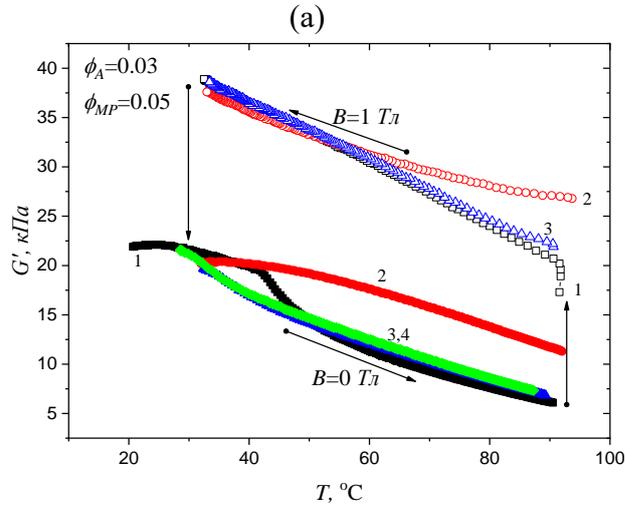


Рисунок П5. Создание анизотропных структур магнитных частиц внутри МАТЭ при разных температурах обработки. Температурная зависимость (а,б,в,г,д) модуля упругости  $G'$  и (а',б',в',г',д') коэффициента механических потерь  $tg\delta$  для МАТЭ с массовой долей (а,а',в,в') 5%, (б,б') 10% и (в,в',д,д') 20% магнитных частиц на основе матриц с различной долей ПС блоков, содержащих (а,а',б,б') 2.5% и (в,в',г,г',д,д') 5% ПС-блоков. Стрелки показывают направление изменения температуры, а цифры возле кривых указывают номер цикла.

## Дополнительные рисунки к разделу 5.2



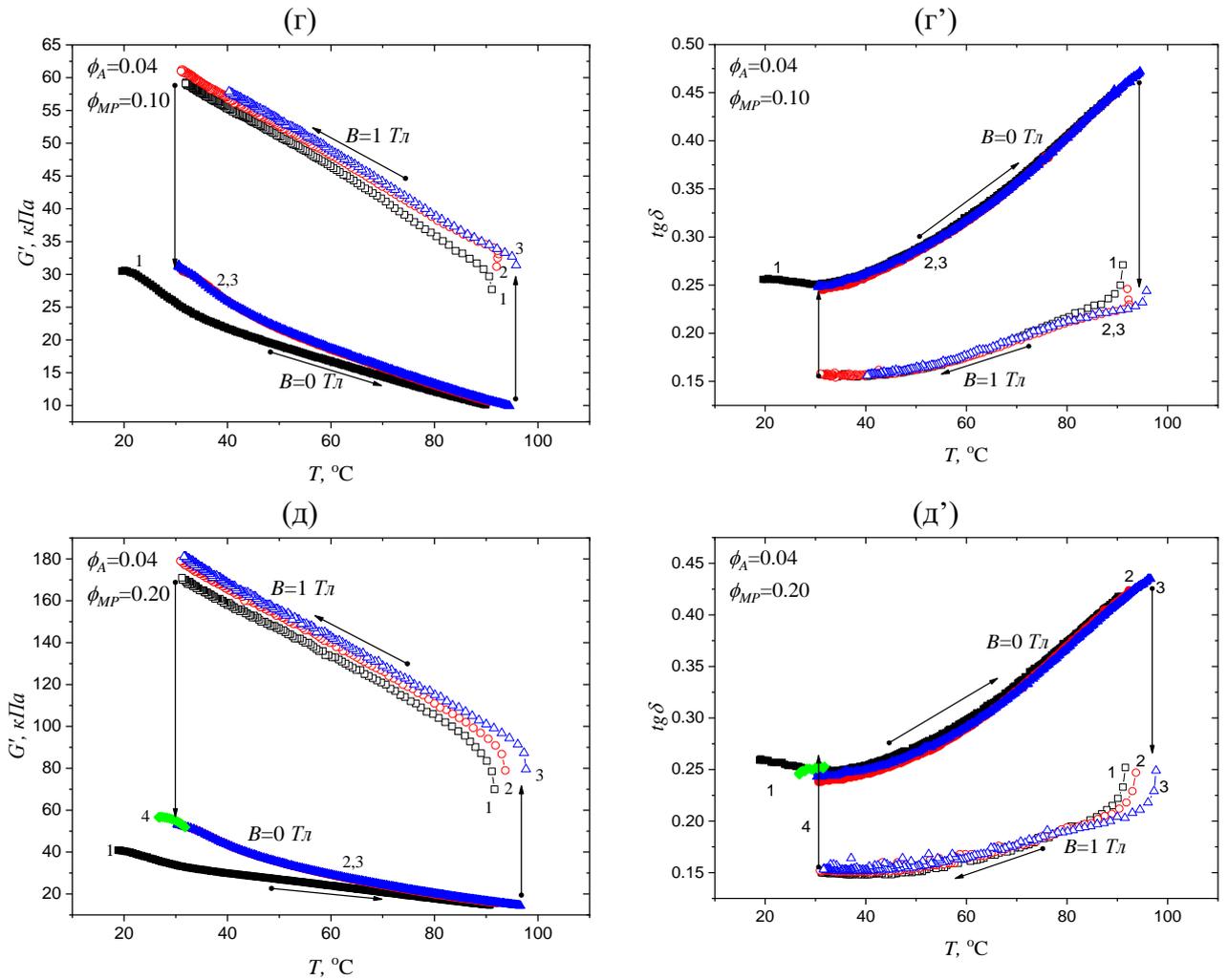
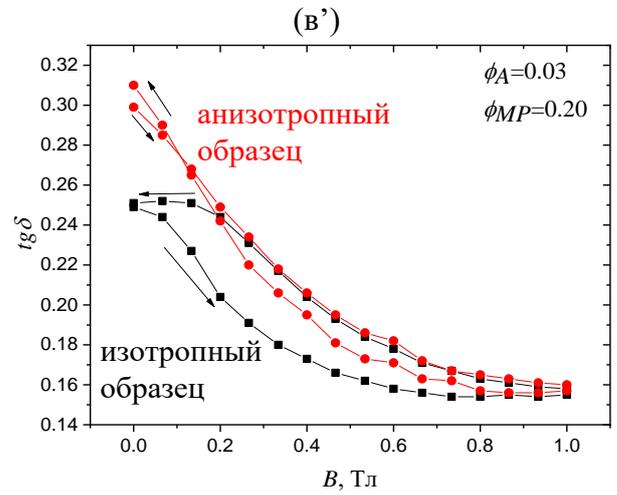
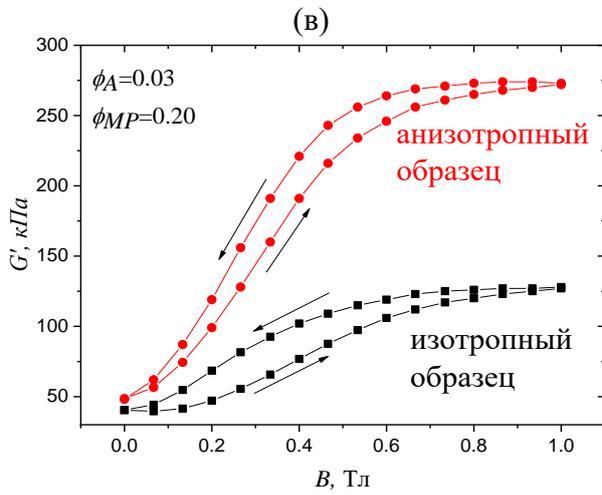
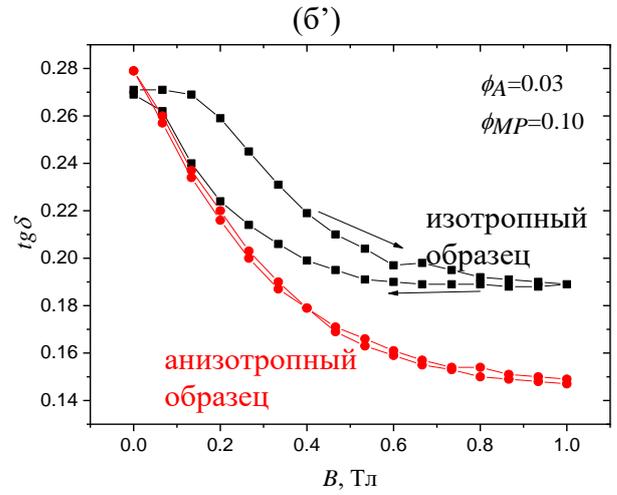
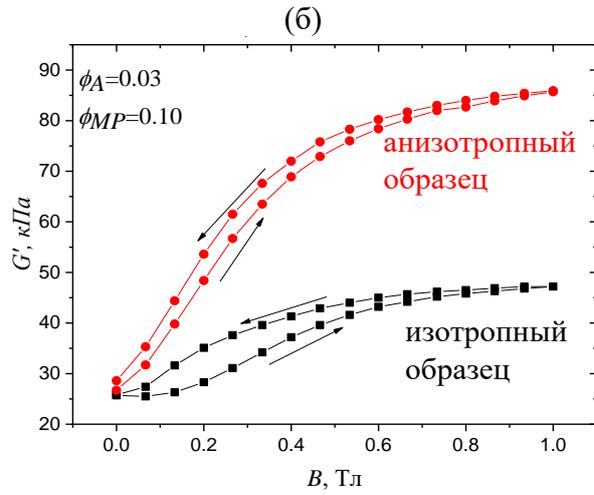
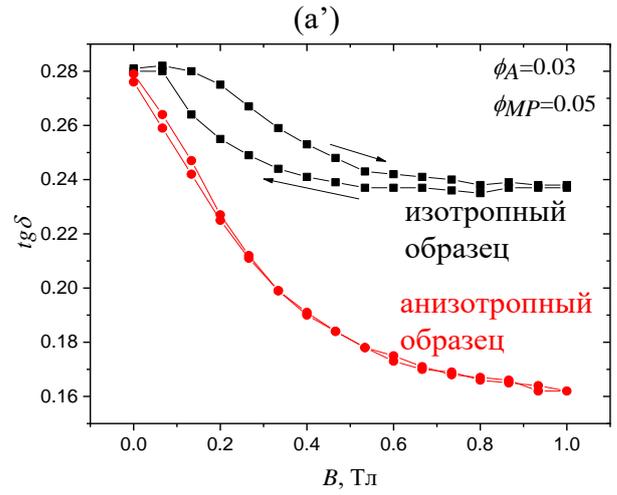
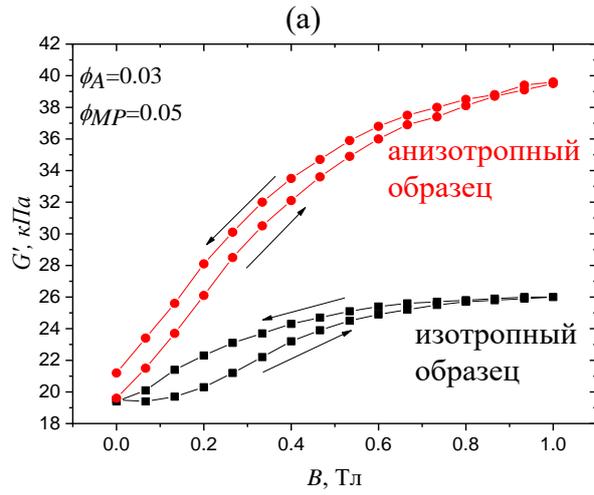


Рисунок П6. Температурная зависимость (а,б,в,г,д,е) модуля упругости  $G'$  и (а',б',в',г',д',е') коэффициента механических потерь  $\text{tg} \delta$  для МАТЭ с (а,а') 5% (б,б',г,г') 10% и (в,в',д,д') 20% магнитных частиц на основе матриц с различной долей ПС блоков, содержащие (а,а',б,б',в,в') 3% и (г,г',д,д') 4% ПС блоков Стрелки показывают направление изменения температуры, а цифры возле кривых указывают номер цикла. Эксперименты аналогичны представленным на рисунке 44(а,б), но включают 3 цикла создания анизотропных структур магнитных частиц в МАТЭ.

Аналогично образцам на основе ПИБ 1-я кривая нагрева отличается от последующих, поскольку эта кривая соответствует изотропному состоянию образца, а последующие циклы соответствуют анизотропному состоянию образца. Различия между циклами при включении магнитного поля можно объяснить длительной перестройкой магнитных частиц: для достижения оптимального положения внутри полимерной матрицы в магнитном поле требуется время, сравнимое с длительностью проведения эксперимента



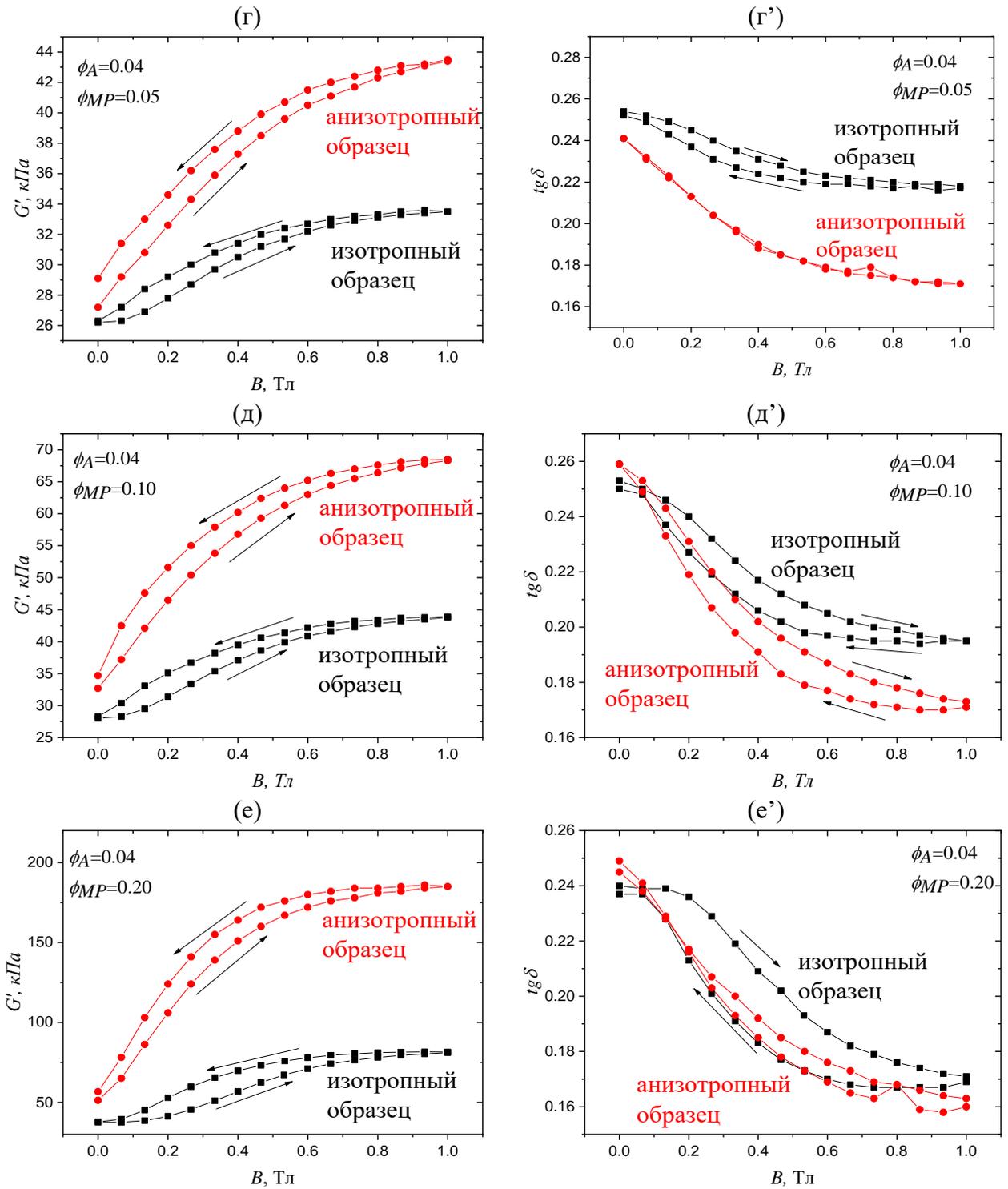
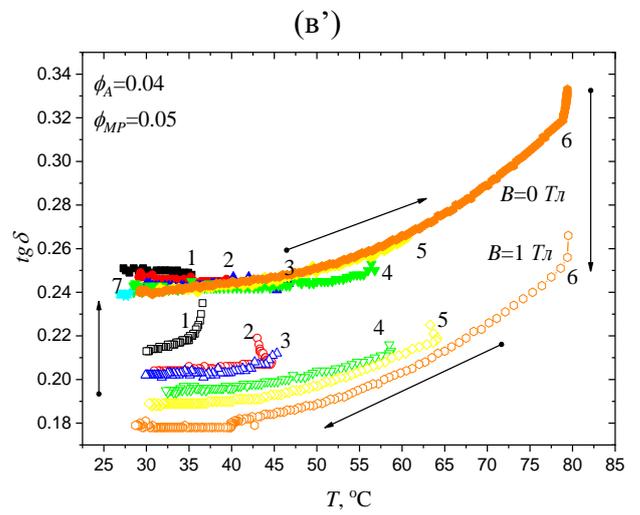
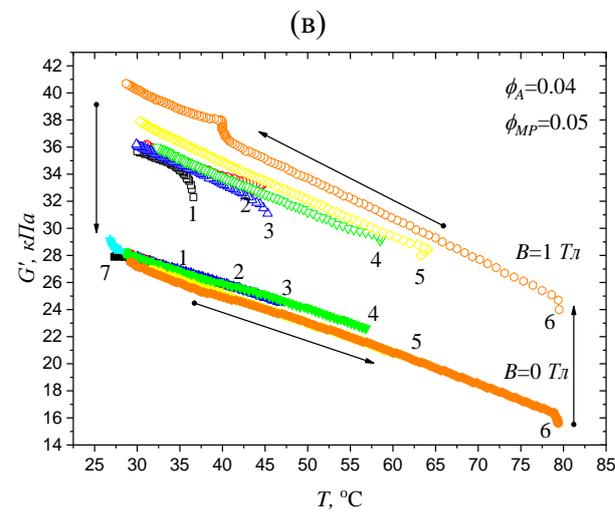
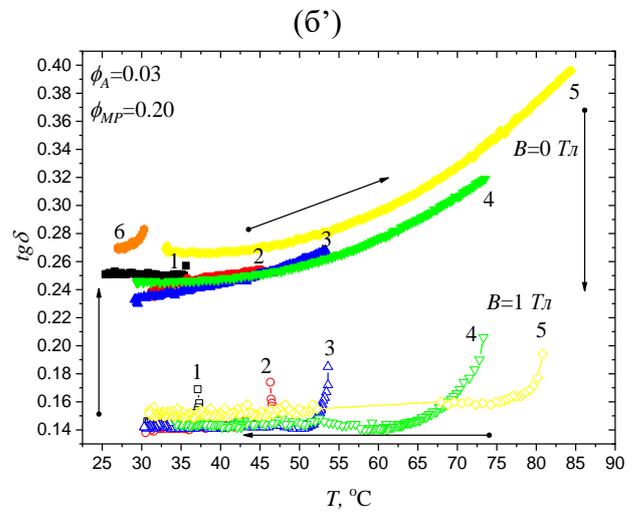
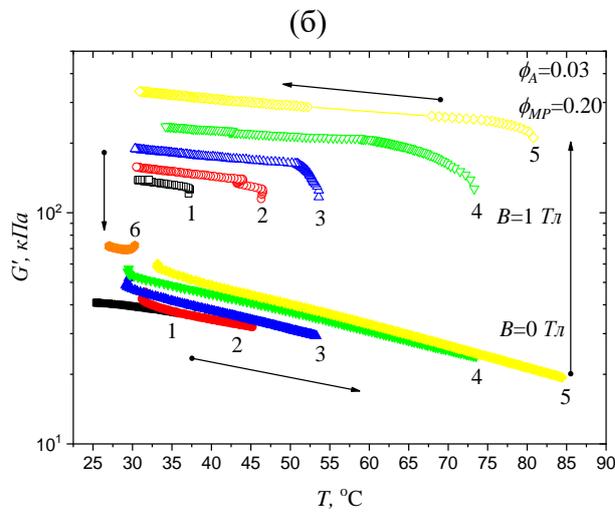
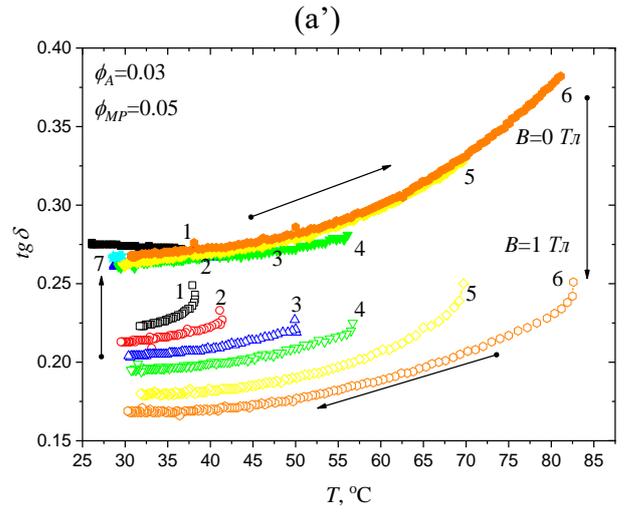
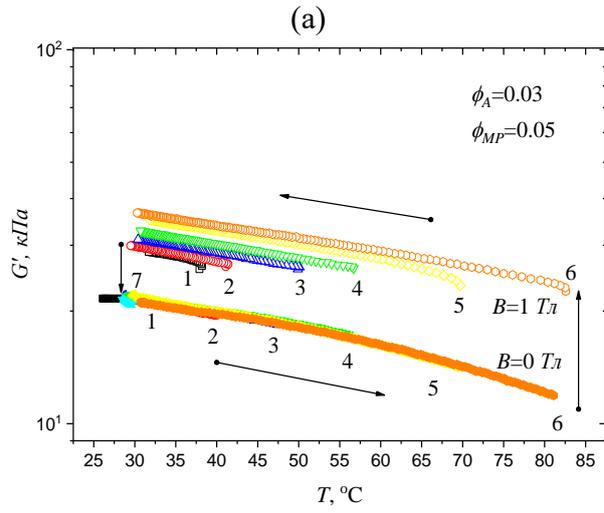


Рисунок П7. Зависимость от магнитного поля (а,б,в,г,д,е) модуля упругости  $G'$  и (а',б',в',г',д',е') коэффициента механических потерь  $\text{tg } \delta$  для исходного МАТЭ и МАТЭ с ориентированными в магнитном поле магнитными частицами. Образцы содержат (а,а') 5% (б,б',г,г') 10% и (в,в',д,д') 20% магнитных частиц и основаны на основе матрицах с различной долей ПС блоков, содержащие (а,а',б,б',в,в') 3% и (г,г',д,д',е,е') 4% ПС блоков. Стрелки показывают направление изменения магнитного поля



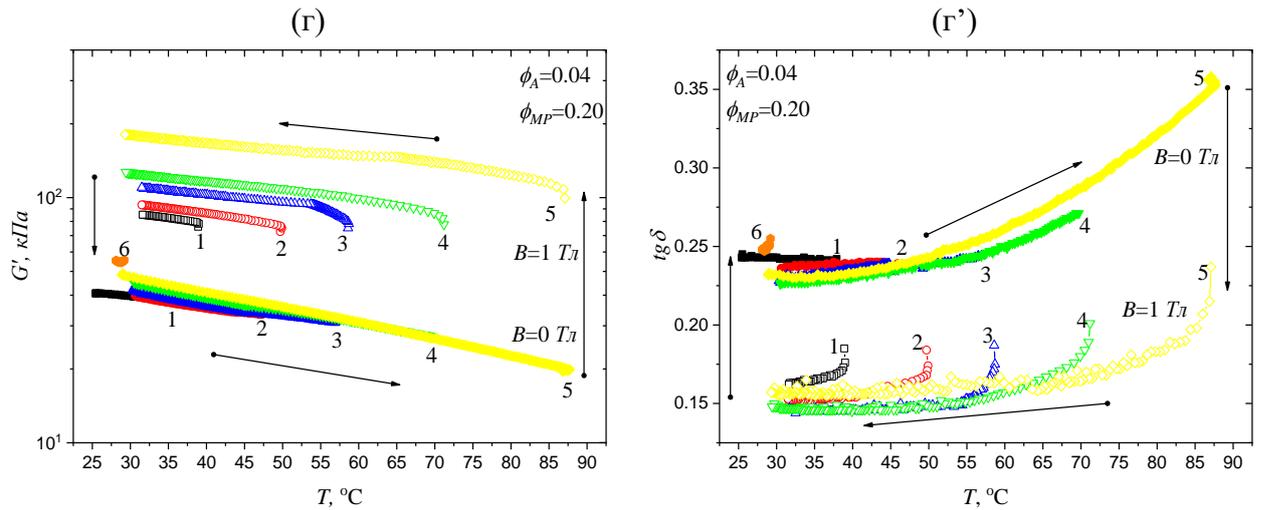


Рисунок П8. Создание анизотропных структур магнитных частиц внутри МАТЭ при разных температурах обработки. Температурная зависимость (а,б,в,г) модуля упругости  $G'$  и (а',б',в',г') коэффициента механических потерь  $\text{tg } \delta$  для МАТЭ с (а,а',в,в') 5% и (б,б',д,д') 20% магнитных частиц на основе матриц с различной долей ПС блоков, содержащих (а,а',б,б') 3% и (в,в',г,г') 4% ПС-блоков. Стрелки показывают направление изменения температуры, а цифры возле кривых указывают номер цикла.

### **Благодарности**

Автор выражает искреннюю благодарность **Крамаренко Е.Ю.** за научное руководство, постановку задач и помощь в описании результатов экспериментов. Автор также выражает благодарность коллегам из ИСПМ РАН, а именно: **Городову В.В.** за помощь в освоении методов синтеза и предоставление необходимых для этого материалов и **Музафарову А.М.** за руководство. Автор благодарит **Шейко С.С. и его научную группу** за представление магнитных композиций на основе гребнеобразных полимеров для реологических исследований, исследование их механических свойств и тесное сотрудничество при написании научных работ по предоставленным материалам. Автор также благодарит **Соколова Б.О.** за проведение измерений краевых углов смачивания и **Андропову У.С.** за получение изображений методом СЭМ. Автор выражает благодарность **Алехиной Ю.А.** за измерение магнитных свойств материалов на вибрационном магнитометре. Отдельно автор благодарит **Степанова Г.В.** за предоставление материалов, необходимых для исследования и плодотворное научное сотрудничество.