

УДК 541.64:537.6:539.3

## НИЗКОМОДУЛЬНЫЕ ЭЛАСТОМЕРНЫЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ МАГНИТОАКТИВНЫХ КОМПОЗИТОВ С ВЫСОКИМ ОТКЛИКОМ НА МАГНИТНЫЕ ПОЛЯ

© 2020 г. С. А. Костров<sup>a,b</sup>, В. В. Городов<sup>b,c</sup>, Б. О. Соколов<sup>a</sup>,  
А. М. Музафаров<sup>b,c</sup>, Е. Ю. Крамаренко<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Физический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы, 1–2, Россия

<sup>b</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

<sup>c</sup> Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук  
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70, Россия

\*e-mail: kram@polly.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 17.09.2019 г.

После доработки 20.11.2019 г.

Принята к публикации 24.01.2020 г.

Синтезированы магнитоактивные эластомеры на основе полидиметилсилоксановых функциональных олигомеров с концентрацией магнитных микрочастиц железа 70, 75 и 80 мас. %. Мягкие образцы с низкими (около 2 кПа) значениями модуля упругости получены за счет введения боковых цепей в состав полимерной сетки без использования низкомолекулярного масла. Показано, что жесткость матрицы можно регулировать с помощью варьирования концентрации только сшивающего агента. Полученные магнитоактивные эластомеры имеют высокий отклик на магнитное поле: относительный рост действительной части динамического модуля упругости мягких образцов превышает два порядка и достигает 400 в магнитном поле 1 Тл. Контактный угол смачивания водой поверхности композитов возрастает до 140 градусов в магнитном поле порядка 400 мТл.

DOI: 10.31857/S2308112020040082

### ВВЕДЕНИЕ

Магнитоактивные эластомеры (МАЭ) представляют собой композитные материалы, состоящие из магнитных микрочастиц, введенных в полимерную матрицу [1–3]. В настоящее время данные материалы вызывают большой интерес благодаря способности изменять целый ряд своих физических свойств под действием приложенного магнитного поля. В ряде работ [4–7] показано, что частицы магнитного наполнителя стремятся образовать цепочечные или колоннообразные структуры при приложении внешнего магнитного поля. Изменение внутренней структуры и приводит к изменению механических свойств МАЭ: в частности, под влиянием магнитного поля может сильно увеличиваться модуль упругости материала [1–3, 8, 9], кроме того, материал может значительно деформироваться [10–12]. Эти явления называются магнитореологический эффект и магнитодеформационный эффект, соответственно. В МАЭ возможно не только преобразование энергии магнитного поля в механическую энергию, но и обратное преобразование [13].

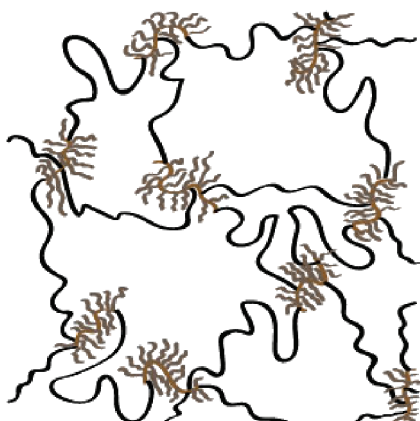
МАЭ привлекают внимание благодаря своим потенциальным применениям для медицины, техники и микрофлюидики. Например, в работе [14] был создан мелкомасштабный робот, движениями которого можно управлять с помощью магнитного поля, что позволяет использовать его для неинвазивной хирургии. В работах [15, 16] продемонстрирована возможность создания фиксатора на основе МАЭ для лечения отслоения сетчатки глаза. В работе [17] рассматривается применение данного материала в протезах с регулируемой жесткостью, задаваемой магнитным полем. В работах [18, 19] изучено демпфирование вибраций в МАЭ и изменение резонансной частоты с помощью магнитного поля, а в работе [20] описано использование магнитореологического демпфера в рулевых системах. Показана возможность создания на основе МАЭ устройств микрофлюидики таких как микронасосы и миксеры [21]. Обзор перспектив применения МАЭ приведен в работе [22].

Для широкого практического использования требуется создание магнито-полимерных мате-

риалов, которые обладают большим откликом на магнитное поле, в частности, большим относительным изменением вязкоупругих свойств материала во внешнем магнитном поле. Формирование упорядоченных структур магнитным наполнителем вызвано магнитными силами, которые действуют между магнитными микрочастицами. Однако упругие силы полимерной матрицы стремятся вернуть частицы в исходное положение, т.е. магнитный отклик материала определяется балансом магнитных и упругих сил, и высокий отклик можно ожидать от мягких материалов. Насколько известно авторам, в работе [23] получен рекордный отклик МАЭ на магнитное поле: модуль упругости при динамических сдвиговых деформациях изменяется от очень низких величин  $\sim 10^2$  до  $\sim 10^6$  Па в поле порядка 300 мТл.

Традиционно используют два подхода для создания низко модульной матрицы: удлинение субцепей между сшивками и добавление низкомолекулярного масла в качестве пластификатора [2, 24, 25]. Однако в первом случае нельзя снизить модуль сетки ниже некоторого значения, которое определяется вкладом физических зацеплений, играющих роль эффективных сшивок в сетке. Второй способ (разбавление системы низкомолекулярным компонентом) приводит к тому, что система становится нестабильной, так как масло со временем может вытекать из материала.

Цель настоящей работы – создание низко модульных (мягких) матриц на основе ПДМС без использования низкомолекулярного масла. Основной идеей подхода было включение боковых цепей в состав сетки, которые играли бы роль разбавителя системы, не являясь эластически активными. Структура получаемых эластомеров схематически представлена ниже.



За счет изменения количества сшивателя в системе были получены матрицы с разным модулем упругости, на основе которых были созданы МАЭ с содержанием микрочастиц карбонильного железа 70, 75 и 80 мас. %. Изучен магнитореологический эффект, а также структура и степень гидро-

фобности поверхности композитов в зависимости от модуля упругости матриц и концентрации наполнителя.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

Для синтеза магнитоактивных эластомеров использовались следующие материалы: карбонильное железо (Марка P20, средний диаметр частиц 4.5 мкм) (“Вектон”), 1,1,3,3,5,5,7,7-октаметилциклотетрасилоксан 98% ( $D_4$ ) (“ABCR”), 1,1,3,3,5,5 – гексаметилциклотрисилоксан 98% ( $D_3$ ) (“ABCR”), винилдиметилхлорсилан 98% (“ABCR”), 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан 97% (“Sigma-Aldrich”),  $\alpha,\omega$ -дивинилдиметилсилоксан марки Vinyl silicone oil 5000 cSt (“Пента-91”), полиметилгидридсилоксан марки П-804 (“Пента-91”), сульфокатионитную смолу марки СТ-175 (“Purolite”), платина(0)-1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксановый комплекс в виде 2%-ного раствора в ксилоле (катализатор Карстеда) (“Sigma-Aldrich”), *o*-ксилол (х.ч.) (“Компонент-реактив”), пиридин (ч.д.а.) (“Компонент-реактив”), тетрагидрофуран (х.ч.) (“Компонент-реактив”), толуол (ч.д.а.) (База № 1 Химреактивов), *n*-бутиллитий, раствор в толуоле с концентрацией 2.7 моль/л (“Acros”).

Толуол и ТГФ для осушки перегоняли над металлосиликом натрием и выдерживали над молекулярными ситами 3 Å. Пиридин перегоняли и выдерживали для осушки над молекулярными ситами 3 Å.

Коммерчески доступный катализатор Карстеда разбавляли *o*-ксилолом в объемном соотношении 1 : 10, после чего ингибировали полученный раствор сухим пиридином в объемном соотношении 1 : 1.

### Методы

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на спектрометре “Bruker WP-250 SY”, растворитель  $\text{CDCl}_3$ , программа ACD LABS.

ГПХ проводили на хроматографической системе, включающей насос высокого давления “Стайер с. 2” (“Аквилон”, Россия), рефрактометр “Smartline RI 2300” (“Knauer”, Германия) и термостат “Jetstream 2 plus” (“Knauer”, Германия). Температура  $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$ , элюент толуол + 2% ТГФ, скорость потока 1.0 мл/мин. Колонки  $300 \times 7.8$  мм, сорбент Phenogel (“Phenomenex”, США), 5 мкм, размер пор  $10^3$ – $10^5$  Å.

Краевой угол смачивания капель воды измеряли на приборе “Krusz EasyDrop Standard” с программным обеспечением DSA v 1.90.0.14. Объем капель 1 мкл. Магнитное поле создавали с помощью нескольких постоянных дискообразных неодимовых магнитов с диаметром 5 мм и высо-

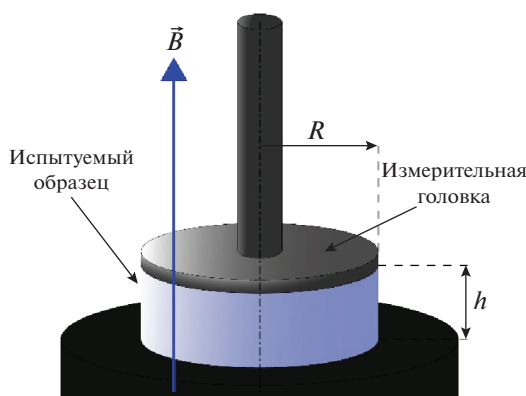


Рис. 1. Схема установки для проведения динамических механических испытаний.  $R$  – радиус плоскости,  $h$  – зазор.

той 1 мм, сложенных в стопку. Образец помещали на поверхность магнита, величину магнитного поля изменяли за счет изменения количества магнитов в стопке (от одного до девяти). Оценочные расчеты для величины магнитного поля на поверхности образцов, выполненные с помощью программы K&J Magnetics, Inc. (<https://www.kj-magnetics.com/calculator.asp>), показывают, что магнитное поле одного магнита на поверхности образца составляет 270–300 мТл, а поле девяти магнитов – 425–470 мТл при толщине образца 0.70–0.95 мм. Для каждого образца краевой угол измеряли в пяти разных областях поверхности и результаты усредняли.

Для изучения вязкоупругих свойств композитных материалов использовали реометр “Anton Paar Physica MCR 302” с измерительной системой плоскость–плоскость и магнитной ячейкой MRD 170/1 T, снабженной электромагнитом. Образец МАЭ помещали между измерительной головкой, соединенной с ротором, и поверхностью неподвижной подложки (рис. 1). Измерения проводили в режиме вынужденных крутильных колебаний, при которых сдвиговая деформация образцов  $\gamma$  изменялась по гармоническому закону  $\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$ , где  $\gamma_0$  – амплитуда деформации,  $\omega$  – частота сдвиговых колебаний. Определяли действительную часть динамического модуля упругости (модуль упругости или модуль запаса)  $G'$ , которая отвечает за упругий отклик материала, и мнимую часть динамического модуля упругости

(модуль потерь)  $G''$ , которая характеризует вязкий отклик, связанный с диссипацией энергии в образце. Частотные зависимости измеряли при фиксированной амплитуде колебаний  $\gamma_0 = 0.1\%$  в диапазоне частот  $\omega = 1–100$  рад/с. Амплитудные зависимости определяли при фиксированной частоте колебаний  $\omega = 10$  рад/с в диапазоне изменения амплитуды колебаний  $\gamma_0 = 0.02–20\%$ . Амплитудные и частотные зависимости компонентов динамического модуля сдвига измеряли при комнатной температуре в отсутствие магнитного поля и в однородном магнитном поле  $B = 1$  Тл, создаваемом электромагнитом магнитной ячейки при максимальной силе тока  $I = 5$  А. Магнитное поле направлено перпендикулярно к плоскости образца.

### Синтез

Синтез  $\alpha, \omega$ -дигидридолигодиметилсилоксана (гидридного телехелика) осуществляли по методике, описанной ранее [26]. Получали продукт  $M_n = 1.7 \times 10^3$ ,  $D = 1.38$ . Выход 84%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.08 (с, 6 H, Me (ПМДС)); 4.71 (м, 1 H, H–Si).

Синтез  $\omega$ -винилолигодиметилсилоксана проходил по следующей методике. В двугорлую колбу объемом 1000 мл, снабженную магнитной мешалкой, загружали 100 г (0.45 моля) 1,1,3,3,5,5-гексаметилциклотрисилоксана ( $D_3$ ), пять раз вакуумировали–аргонировали, через резиновую перегородку приливали 250 мл сухого толуола, затем прикапывали шприцем через перегородку 26 мл (0.045 моля) раствора  $n$ -бутиллития в толуоле, перемешивали 15 ч при комнатной температуре, после чего вводили 150 мл сухого ТГФ и перемешивали еще 8 ч. Добавляли 13 мл (0.09 моля) винилдиметилхлорсилана и перемешивали 8 ч, фильтровали на бумажном фильтре, концентрировали на ротационном испарителе, еще раз фильтровали на бумажном фильтре. Низкомолекулярные продукты реакции отгоняли при 1 мм рт. ст. Получили 90 г продукта.  $M_n = 2 \times 10^3$ ,  $D = 1.11$ . Выход 85%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.08 (с, 6 H, Me (ПМДС)), 0.55 (м, 2 H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$ ), 0.89 (т, 3 H,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 1.32 (м, 4 H,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SiO}-$ ), 5.69–6.21 (м, 3 H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}-$ ).

### Композиции для матриц и МАЭ на их основе

В композициях для матриц использовались четыре компонента:  $\alpha, \omega$ -дивинилдиметилсилоксан марки Vinyl silicone oil 5000 cSt – основной каучук, полиметилгидридсилоксан марки П-804 – сшивающий агент,  $\omega$ -винилолигодиметилсилоксан – боковые цепи к сшивающему агенту и  $\alpha, \omega$ -дигидридолигодиметилсилоксан – удлинитель основного каучука (табл. 1). Роль боковых цепей

Таблица 1. Характеристики компонентов, используемых для синтеза магнитных композиций

Компонент	$M_n \times 10^3$	$D$
$\alpha, \omega$ -дивинилдиметилсилоксан	30.8	1.67
Полиметилгидридсилоксан	3.6	2.21
$\alpha, \omega$ -дигидридолигодиметилсилоксан	1.7	1.38
$\omega$ -винилолигодиметилсилоксан	2.0	1.11

**Таблица 2.** Состав композиций для вулканизации

Компонент	Содержание компонента, г	
	S0	H0
$\alpha,\omega$ -дивинилдиметилсилоксан марки	6.00	6.00
$\alpha,\omega$ -дигидридолигодиметилсилоксан	0.196	0.194
$\omega$ -винилолигодиметилсилоксан	1.399	1.400
Полиметилгидридсилоксан	0.049	0.098

заключается в уменьшении функциональности сшивающего агента и разбавлении системы без увеличения количества эластически активных сегментов. Оба фактора должны приводить к размягчению материала. Катализатором служил катализатор Карстеда, разбавленный пиридином в качестве ингибитора. Такой прием позволяет проводить сшивание лишь при повышенных температурах.

Было приготовлено два типа композиций для матриц с различным соотношением сшивающего агента (полиметилгидридсилоксан марки П-804), но с одинаковым соотношением всех остальных компонентов. Состав полученных композиций S0 и H0 приведен в табл. 2. Соотношение компонентов в композиции S0 подобрано так, чтобы в системе было равное количество гидридных и винильных групп, а в композиции H0 есть избыток гидридных групп.

Данные композиции смешивали сначала с карбонильным железом, а затем с катализатором в соотношении 10 мкл катализатора на 1 г композиции. Далее проводили дегазирование смеси в эксикаторе при давлении  $\sim 1$  мм рт.ст. для удале-

ния воздуха, который попал в композицию при перемешивании компонентов. После этого образцы помещали в нагревательный шкаф, нагретый до температуры  $100^\circ\text{C}$  на 60 мин. Для каждого типа композиций изготовлены матрицы, содержащие 0, 70, 75 и 80 мас. % магнитного наполнителя. Тип матрицы и количество магнитного наполнителя указаны в обозначении образцов. Например, образец S75 синтезирован на основе композиции с меньшим количеством сшивателя и содержит 75 мас. % частиц железа.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

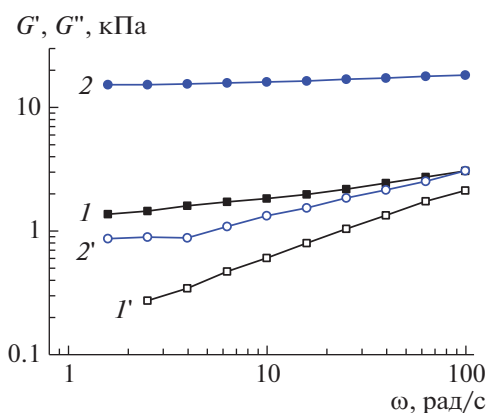
### *Динамические механические характеристики образцов*

Зависимость действительной  $G'$  и мнимой  $G''$  частей динамического модуля упругости от частоты сдвиговых колебаний для матриц без магнитных частиц приведена на рис. 2. При частоте  $\omega = 10$  рад/с модуль  $G'$  у мягкой матрицы составляет всего 1.85 кПа, а у твердой – 16.1 кПа. За счет увеличения концентрации сшивающего агента в два раза были получены матрицы, модуль упругости которых различается на порядок величины, а модуль потерь – в несколько раз.

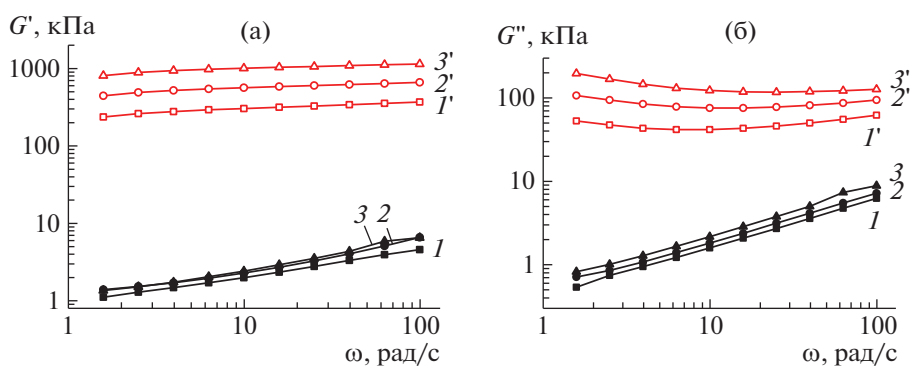
На рис. 3 и 4 представлены зависимости компонентов  $G'$  и  $G''$  комплексного динамического модуля упругости от частоты сдвиговых колебаний для образцов МАЭ с концентрацией железа 70, 75 и 80 мас. % в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле  $B = 1$  Тл, приложенном перпендикулярно плоскости образца. Как было отмечено выше, в отсутствие внешнего магнитного поля значения  $G'$  мягких и жестких образцов МАЭ различаются на порядок величины, а  $G''$  – в несколько раз, что обусловлено различной жесткостью полимерной матрицы. При этом  $G'$  и  $G''$  как для мягких, так и для жестких образцов ожидаемо возрастают с увеличением массовой доли наполнителя, однако влияние концентрации магнитных частиц на жесткость композита гораздо менее ярко выражено по сравнению с влиянием вязкоупругих свойств самой матрицы.

При приложении магнитного поля наблюдается значительный рост  $G'$  и  $G''$  для всех образцов за счет активизации магнитных взаимодействий между частицами магнитного наполнителя, в результате которых частицы агрегируют, меняя внутреннюю структуру материала [1–9, 27]. Ориентированные преимущественно вдоль линий магнитного поля цепочечные агрегаты выполняют роль упрочняющих (армирующих) волокон [2, 7, 8].

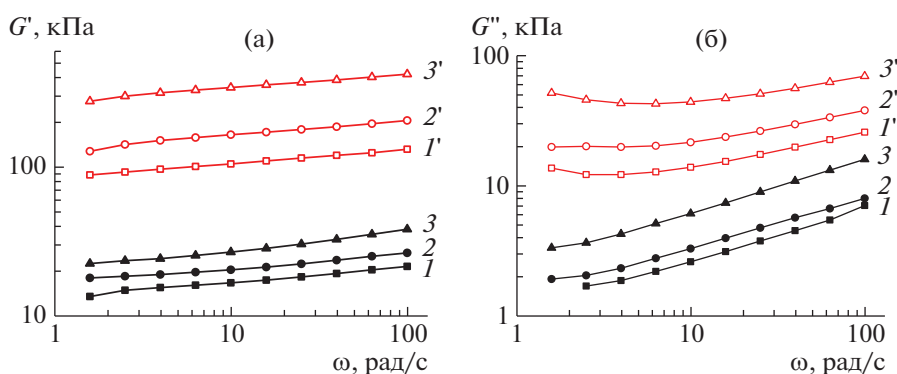
Сравнение рис. 3 и 4 показывает, что несмотря на то, что в отсутствие поля обе компоненты динамического модуля у мягких образцов принимают гораздо меньшие значения, чем у жестких, при



**Рис. 2.** Зависимость действительной  $G'$  (1, 2) и мнимой  $G''$  (1', 2') частей динамического модуля упругости от частоты сдвиговых колебаний для жесткой H0 (1, 1') и мягкой S0 матрицы (2, 2').



**Рис. 3.** Зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей динамического модуля упругости от угловой частоты сдвиговых колебаний для мягких образцов МАЭ S70 (1, 1'), S75 (2, 2'), S80 (3, 3') в отсутствие магнитного поля (1–3) и в магнитном поле  $B = 1$  Тл (1'–3').



**Рис. 4.** Зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей динамического модуля упругости от угловой частоты сдвиговых колебаний для жестких образцов МАЭ Н70 (1, 1'), Н75 (2, 2'), Н80 (3, 3') в отсутствие магнитного поля (1–3) и в магнитном поле  $B = 1$  Тл (1'–3').

приложении магнитного поля ситуация изменяется, и модули мягких образцов начинают превосходить модули жестких образцов. Это связано с тем, что частицы магнитного наполнителя гораздо легче перестраиваются и формируют собственную сетку в случае, когда упругие силы полимерной матрицы, пытающиеся вернуть частицы в свое начальное положение, оказываются слабыми [2, 23, 28]. На рис. 3а видно, что мягкие образцы МАЭ имеют очень большой отклик на магнитное поле, и их модуль упругости в магнитном поле увеличивается более чем на 2 порядка. Для образца с концентрацией наполнителя 80 мас. % относительный рост  $G'$  превышает 400, в то время как модуль упругости жестких образцов МАЭ увеличивается всего в 13 раз. Следует отметить, что наблюдаемый рост  $G'$  сравним с таковым для МАЭ, содержащих до 70 мас. % низкомолекулярного пластификатора [4, 5, 8, 9, 28].

Основные характеристики полученных образцов приведены в табл. 3. В ней помимо компонент динамического модуля показан тангенс угла

механических потерь, который определяется как отношение модуля потерь к модулю упругости:  $\text{tg}\delta = G''/G'$ . Эта величина характеризует относительные потери энергии за цикл нагружения и важна для создания эффективных демпфирующих устройств. Из табл. 3 следует, что в отсутствие магнитного поля тангенс потерь выше для мягких композитов, причем он немного растет с увеличением концентрации наполнителя как для мягких, так и для жестких матриц. В магнитном поле значения  $\text{tg}\delta$  оказываются гораздо меньше и практически сравниваются для композитов на основе мягких и жестких матриц. Более того, в отличие от поведения в отсутствие магнитного поля, при наложении магнитного поля тангенс угла механических потерь в области линейной вязкоупругости оказывается наименьшим для МАЭ с максимальным содержанием частиц железа. Это связано с упрочняющим действием магнитных структур, формирующихся в материале под действием магнитного поля.

Таблица 3. Характеристики образцов МАЭ

Образец	$G' (B = 0)$ , кПа	$\frac{G' (B_{max})}{G' (B = 0)}$	tg $\delta$		$\Delta G'_\gamma$ , %		$\gamma_{linear}$ , %	
			$B = 0$	$B_{max}$	$B = 0$	$B_{max}$	$B = 0$	$B_{max}$
S0	1.85	—	0.33	—	1.27	—	—	—
S70	1.99	156.8	0.80	0.13	8.19	74.9	12.2	1.47
S75	2.30	251.7	0.80	0.12	12.84	83.7	9.9	0.85
S80	2.47	417.8	0.89	0.11	18.12	88.2	9.3	0.87
H0	16.1	—	0.08	—	4.81	—	—	—
H70	16.8	6.43	0.16	0.13	13.99	39.1	2.6	3.6
H75	20.5	8.27	0.16	0.12	16.51	46.5	2.7	3.9
H80	27.2	12.90	0.23	0.12	21.68	62.3	3.3	2.8

Примечание. Для tg $\delta$  указаны значения при угловой частоте колебаний  $\omega = 10 \frac{\text{рад}}{\text{с}}$  и амплитуде колебаний  $\gamma = 0.1\%$ , для  $\Delta G'_\gamma$  — при угловой частоте колебаний  $\omega = 10 \frac{\text{рад}}{\text{с}}$ .

### Эффект Пейна

На рис. 6–8 представлены зависимости модуля упругости и модуля потерь от амплитуды деформации сдвиговых колебаний при фиксированной частоте колебаний для образцов МАЭ и ненаполненных полимерных матриц. Известно [29, 30], что наполненные эластомеры демонстрируют так называемый эффект Пейна. Он заключается в том, что при увеличении амплитуды деформации возникает ярко выраженная зависимость компонентов динамического модуля материала от амплитуды деформации — модуль сдвига падает, а модуль потерь проходит через максимум. Основная причина этого явления заключается в том, что с ростом деформации разрушаются как связи между частицами и матрицей, так и связи между частицами наполнителя в агрегатах, так что вклад в жесткость композитного материала от вторичной сетки, сформированной наполнителем, значительно уменьшается [30]. Эффект Пейна

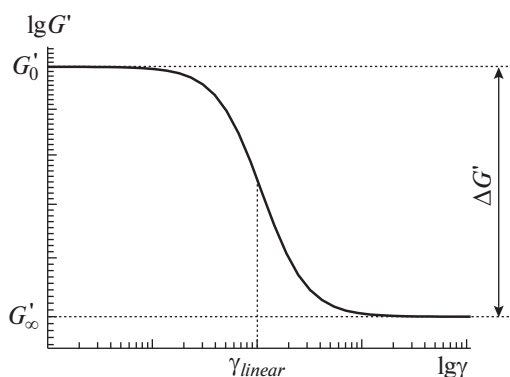


Рис. 5. Пояснение к определению области линейного вязкоупругого отклика.

обычно усиливается с ростом доли наполнителя в полимерном композите, в ненаполненных эластомерах этот эффект не наблюдается [30]. В магнитном поле эффект Пейна в МАЭ проявляется более ярко за счет того, что магнитный наполнитель становится активнее [28, 31–35]. В работе [34], в которой исследовались вязкоупругие свойства магнитных гелей, был даже введен термин магнитный эффект Пейна. В то время как в отсутствие магнитного поля модуль упругости МАЭ уменьшается в несколько раз с увеличением амплитуды деформации до 25%, в магнитном поле изменение может достигать одного порядка [28].

Подобные тенденции характерны и для синтезированных в данной работе образцов. На рис. 6 видно, что динамический модуль ненаполненных эластомеров почти постоянен в исследуемом интервале амплитуд колебаний  $\gamma_0 = 0.02$ –20% и для

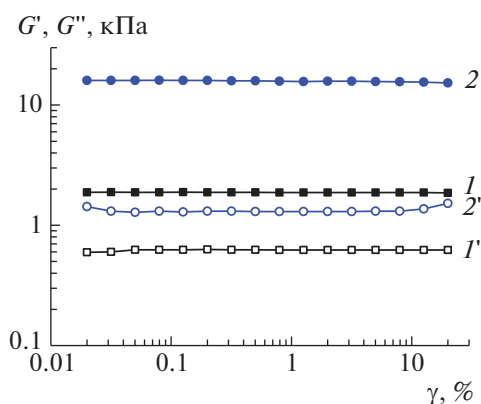
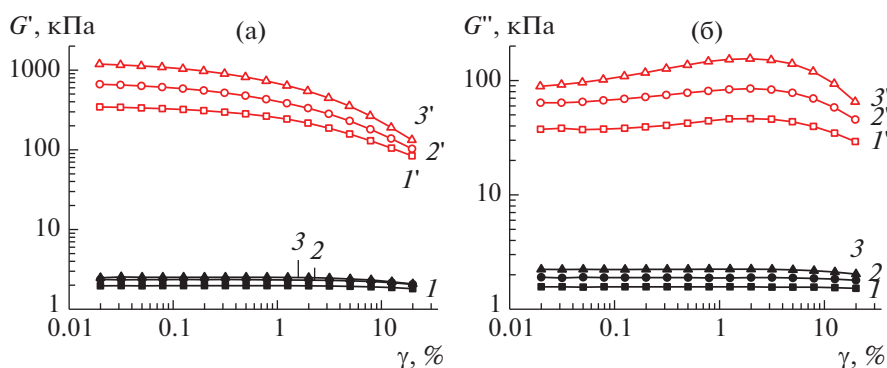
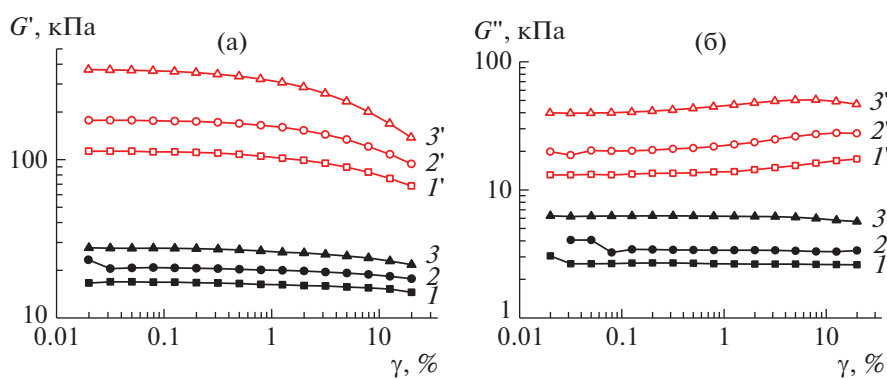


Рис. 6. Зависимость действительной (1, 2) и мнимой (1', 2') частей динамического модуля упругости от амплитуды сдвиговых колебаний при  $\omega = 10$  рад/с для жесткой (1, 1') и мягкой матрицы (2, 2').



**Рис. 7.** Зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей динамического модуля упругости от амплитуды сдвиговых колебаний при  $\omega = 10$  рад/с в отсутствие магнитного поля (1–3) и в магнитном поле  $B = 1$  Тл (1'–3') для мягких образцов МАЭ S70 (1, 1'), S75 (2, 2'), S80 (3, 3').



**Рис. 8.** Зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей динамического модуля упругости от амплитуды сдвиговых колебаний при  $\omega = 10$  рад/с в отсутствие магнитного поля (1–3) и в магнитном поле  $B = 1$  Тл (1'–3') для жестких образцов МАЭ H70 (1, 1'), H75 (2, 2'), H80 (3, 3').

мягкой, и для более жесткой матрицы. Однако для наполненных эластомеров в зависимости  $G'$  от амплитуды деформации (рис. 7а, 8а) наблюдается плато в области малых амплитуд и резкий спад в области больших амплитуд. Область линейного вязкоупругого отклика 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 (рис. 5).

Область линейного вязкоупругого отклика  $\gamma_{linear}$  для мягких образцов МАЭ составляет  $\sim 10\%$  в отсутствие магнитного поля и  $\sim 1\%$  в максимальном магнитном поле (табл. 3). Для твердых образцов область линейного вязкоупругого отклика равна  $\sim 2\text{--}4\%$ , причем она расширяется в максимальном магнитном поле, по-видимому, за счет сильных магнитных взаимодействий между магнитными частицами.

Наблюдаемый эффект Пейна характеризовали относительной величиной  $\Delta G'_{\gamma} =$

$$= \frac{G'(\gamma=0.1\%, B) - G'(\gamma=20\%, B)}{G'(\gamma=0.1\%, B)}$$

Значения  $\Delta G'_{\gamma}$  для всех образцов приведены в табл. 3. Видно, что  $\Delta G'_{\gamma}$  значительно возрастает при приложении внешнего магнитного поля и повышается с увеличением концентрации магнитного наполнителя в образцах. В отсутствие магнитного поля разрушение агрегатов магнитных частиц под действием сдвиговой нагрузки, сопровождающееся падением  $G'$ , намного больше в образцах на основе жесткой матрицы благодаря большим силам упругости. Кроме того, перестройка магнитных частиц в магнитном поле значительнее в образцах с меньшим модулем упругости, поэтому разрушение образованной структуры под действием механической силы приводит к более ярко выраженному эффекту Пейна.

*Краевой угол смачивания поверхности МАЭ*

Недавно было показано [36–40], что магнитное поле влияет не только на объемные свойства МАЭ, но также и на структуру поверхности ком-

**Таблица 4.** Краевые углы смачивания водой поверхности синтезированных образцов МАЭ в различных магнитных полях

Количество магнитов, шт.	Краевой угол $\Theta$ , град					
	H70	H75	H80	S70	S75	S80
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

Примечание. Для образцов H0 и S0 в отсутствие магнитного поля  $\Theta = 119.1 \pm 2.1$  и  $126.6 \pm 2.5$  соответственно.

позита. Под действием магнитного поля, направленного перпендикулярно поверхности образца, формируются ориентированные вдоль линий поля цепочечные агрегаты, которые прорастают из объема на поверхность МАЭ, меняя ее рельеф. Изменение рельефа поверхности приводит к изменению оптических свойств поверхности. Кроме того, возникновение иерархических структур микронного размера на поверхности МАЭ может усиливать гидрофобные свойства поверхности. Было показано экспериментально [36–39] и методом компьютерного моделирования [40], что формируемые поверхностные структуры зависят от величины внешнего магнитного поля и состава материала, в результате чего появляется возможность управления поверхностными свойствами композита. В настоящее время создание гидрофобных и супергидрофобных поверхностей, а также поверхностей с регулируемыми посредством внешних стимулов свойствами привлекает большое внимание благодаря широкому кругу их практических применений [36, 41].

В настоящей работе изучается зависимость структуры и краевых углов смачивания поверхности МАЭ водой от состава композита и величины внешнего магнитного поля.

В табл. 4 приведены краевые углы смачивания  $\Theta$  для мягкой и жесткой матриц, а также композитов на их основе с разной концентрацией магнитного наполнителя. Все материалы имеют высокие значения краевых углов. Видно, что величина  $\Theta$  несколько выше для мягкой матрицы и МАЭ на ее основе. Это отличие, по-видимому, связано с различием в структуре полимерной сетки, известно, что энтропийный вклад в поверхностное натяжение зависит от молекулярной массы и архитектуры полимера [42]. Кроме того, мягкие магнито-полимерные композиты более чувствительны к внешнему магнитному полю: краевой угол МАЭ возрастает до  $142^\circ$  в относительно не-

большом магнитном поле до 500 мТл. Рост  $\Theta$  можно связать с увеличением шероховатости поверхности МАЭ, которое тем больше, чем мягче полимерная матрица и, следовательно, выше степень перестройки магнитных частиц [37, 40].

Таким образом, показано, что поверхность полученных магнито-полимерных композитов проявляет гидрофобность, которая может усиливаться во внешнем магнитном поле.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе синтезированы мягкие полимерные матрицы нового типа на основе ПДМС без использования низкомолекулярного масла, имеющие сдвиговый модуль упругости  $\sim 2$  кПа. Монофункциональные олигомеры, способные образовывать химическую связь с полимерной сеткой, являются эффективными “пластификаторами”.

Жесткостью полимерной матрицы можно управлять в пределах от мягкой ( $\sim 2$  кПа) до средней жесткости ( $\sim 20$  кПа) с помощью варьирования только концентрации сшивающего агента.

Отклик полимерных образцов, наполненных магнитными микрочастицами, на магнитное поле зависит от их начальной жесткости. В мягкой полимерной матрице частицы магнитного наполнителя легко формируют собственную сетку, что приводит к значительному увеличению жесткости матрицы. В данной работе наблюдался максимальный рост модуля упругости от 2.47 кПа в отсутствие магнитного поля до 1.03 МПа в магнитном поле  $B = 1$  Тл. Относительный рост более чем в 400 раз является огромным. Кроме того, было показано, что мягкие МАЭ обладают чувствительной к магнитному полю гидрофобностью, что перспективно для создания на их основе покрытий с регулируемым смачиванием.



Исследование методами ГПХ и ЯМР проведено в Центре коллективного пользования “Центр исследования полимеров” ИСПМ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-13-00340). Раздел, посвященный изучению контактных углов смачивания, выполнен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 16-29-05276).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Filipcsei G., Csetneki I., Szilágyi A., Zrínyi M.* // Adv. Polym. Sci. 2007. V. 206. P. 137.
2. *Shamonin M., Kramarenko E.Y.* // Novel Magnetic Nanostructures. New York: Elsevier, 2018. P. 221.
3. *Ubaidillah, Sutrisno J., Purwanto A., Mazlan S.A.* // Adv. Eng. Mater. 2015. V.17. № 5. P. 563.
4. *Abramchuk S., Kramarenko E., Stepanov G., Nikitin L.V., Filipcsei G., Khokhlov A.R., Zrínyi M.* // Polym. Adv. Technol. 2007. V. 18. № 11. P. 883.
5. *Stepanov G.V., Abramchuk S.S., Grishin D.A., Nikitin L.V., Kramarenko E.Y., Khokhlov A.R.* // Polymer. 2007. V. 48. № 2. P. 488.
6. *An H.N., Picken S.J., Mendes E.* // Soft Matter. 2012. V. 8. № 48. P. 11995.
7. *Gundermann T., Cremer P., Löwen H., Menzel A.M., Odenbach S.* // Smart Mater. Struct. 2017. V. 26. № 4. P. 045012.
8. *Abramchuk S.S., Grishin D.A., Kramarenko E.Y., Stepanov G.V., Khokhlov A.R.* // Polymer Science A. 2006. V. 48. № 2. P. 138.
9. *Stolbov O.V., Raikher Yu.L., Stepanov G.V., Chertovich A.V., Kramarenko E.Y., Khokhlov A.R.* // Polymer Science A. 2010. V. 52. № 12. P. 1344.
10. *Stepanov G.V., Kramarenko E.Y., Semerenko D.A.* // J. Phys., Conference Ser. 2013. V. 412. № 1. P. 012031.
11. *Galipeau E., Ponte Castañeda P.* // Proc. Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 2013. V. 469 № 2158. P. 20130385.
12. *Guan X., Dong X., Ou J.* // J. Magn. Magn. Mater. 2008. V. 320. № 3–4. P. 158.
13. *Sebald G., Nakano M., Lallart M., Tian T., Diguët G., Cavaille* // Sci. Technol. Adv. Mater. 2017. V. 18. № 1. P. 766.
14. *Hu W., Lum G.Z., Mastrangeli M., Sitti M.* // Nature. 2018. V. 554. № 7690. P. 81.
15. *Makarova L.A., Nadzharyan T.A., Alekhina Y.A., Stepanov G.V., Kazimirova E.G., Perov N.S., Kramarenko E.Y.* // Smart Mater. Struct. 2017. V. 26. № 9. P. 095054.
16. *Alekhina Y.A., Makarova L.A., Kostrov S.A., Stepanov G.V., Kazimirova E.G., Perov N.S., Kramarenko E.Y.* // J. Appl. Polym. Sci. 2019. V. 136. № 17. P. 47425.
17. *Thorsteinsson F., Gudmundsson I., Lecomte C.* Pat. 9724210 USA. 2017.
18. *Dyniewicz B., Bajkowski J.M., Bajer C.I.* // Mech. Systems Signal Proc. 2015. V. 60. P. 695.
19. *Yang C.Y., Fu J., Yu M., Zheng X., Ju B.X.* // J. Intelligent Mater. Systems Struct. 2015. V. 26. № 10. P. 1290.
20. *Maranville C., Giese D., Ginder J., Schmidt J.* Pat. 7823708 USA. 2010.
21. *Tang S.Y., Zhang X., Sun S., Yuan D., Zhao Q., Yan S., Li W.* // Adv. Funct. Mater. 2018. V. 28. № 8. P. 1705484.
22. *Li Y., Li J., Li W., Du H.* // Smart Mater. Struct. 2014. V. 23. № 12. P. 123001.
23. *Stoll A., Mayer M., Monkman G.J., Shamonin M.* // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. № 2. P. 39793.
24. *Гроссберг А.Ю., Хохлов А.П.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
25. *Stepanov G.V., Borin D.Yu., Kramarenko E.Yu., Bogdanov V.V., Semerenko D.A., Storozhenko P.A.* // Polymer Science A. 2014. V. 56. № 5. P. 603.
26. *Gorodov V.V., Demchenko N.V., Buzin M.I., Vasil'ev V.G., Shragin D.I., Papkov V.S., Muzafarov A.M.* // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. № 7. P. 1290.
27. *Nadzharyan T.A., Kostrov S.A., Stepanov G.V., Kramarenko E.Y.* // Polymer. 2008. V. 49. P. 316.
28. *Sorokin V.V., Ecker E., Stepanov G.V., Shamonin M., Monkman G.J., Kramarenko E.Y., Khokhlov A.R.* // Soft Matter. 2014. V. 10. № 43. P. 8765.
29. *Payne A.R.* // Appl. Polym. Sci. 1962. V. 6. № 19. P. 57.
30. *Richter S., Saphiannikova M., Stöckelhuber K.W., Heinrich G.* // Macromol. Symp. 2010. V. 291. № 1. P. 193.
31. *Bellan C., Bossis G.* // Int. J. Modern Phys. B. 2002. V. 16 № 17–18. P. 2447.
32. *Chertovich A.V., Stepanov G.V., Kramarenko E.Y., Khokhlov A.R.* // Mater. Eng. 2010. V. 295. № 4. P. 336.
33. *Mitsumata T., Abe N.* // Smart Mater. Struct. 2011. V. 20. № 12. P. 124003.
34. *An H., Picken S.J., Mendes E.* // Polymer. 2012. V. 53. № 19. P. 4164.
35. *Molchanov V.S., Stepanov G.V., Vasiliev V.G., Kramarenko E.Y., Khokhlov A.R., Zhao-Dong Xu, Ying-Qing Guo* // Macromol. Mater. Eng. 2014. V. 299. № 9. P. 1116.
36. *Lee S., Yim C., Kim W., Jeon S.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. № 35. P. 19853.
37. *Sorokin V.V., Sokolov B.O., Stepanov G.V., Kramarenko E.Y.* // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 459. P. 268.
38. *Glavan G., Salamon P., Belyaeva I.A., Shamonin M., Drevenšek-Olenik I.* // J. Appl. Polym. Sci. 2018. V. 135. № 18. P. 46221.
39. *Glavan G., Kettl W., Brunhuber A., Shamonin M., Drevenšek-Olenik I.* // Polymers. 2019, V. 11. № 4. P. 594.
40. *Sánchez P.A., Minina E.S., Kantorovich S.S., Kramarenko E.Y.* // Soft Matter. 2019. V. 15. № 2. P. 175.
41. *Boinovich L.B., Emelyanenko A.M.* // Russ. Chem. Rev. 2008. V. 77. № 7. P. 583.
42. *Stein G.E., Laws T.S., Verduzco R.* // Macromolecules. 2019. V. 52. P. 4787.