

УДК 547.128'1:541.64:532.135

МАГНИТОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ ЗВЕЗДООБРАЗНОГО И ЛИНЕЙНОГО ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА

© 2021 г. С. А. Костров^{a,b}, П. А. Тихонов^c, А. М. Музафаров^{a,b,c}, Е. Ю. Крамаренко^{a,b,*}

^a Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, 1-2, Россия

^b Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

^c 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 26.11.2020 г.

После доработки 25.12.2020 г.

Принята к публикации 11.01.2021 г.

Получены магнитоэологические жидкости на основе звездообразного и линейного ПДМС, содержащие 70, 75 и 80 мас. % микрочастиц карбонильного железа. В то время как чистые ПДМС являются ньютоновскими жидкостями, композиты демонстрируют псевдопластичность. Проведено исследование вязкоупругих свойств полученных магнитоэологических жидкостей разного состава в магнитных полях вплоть до величины 1 Тл. Значения вязкости и модуля упругости магнитоэологических жидкостей в максимальном магнитном поле достигают значений ~0.19–0.65 МПа с и 0.4 МПа соответственно. Относительный рост вязкости и модуля упругости магнитоэологических жидкостей на основе звездообразного ПДМС с концентрацией магнитного наполнителя 70 мас. % в магнитном поле превышает 4 порядка. В магнитном поле у магнитных композиций возникает предел текучести, который достигает значения 70 кПа при величине магнитного поля 1 Тл.

DOI: 10.31857/S230811202103007X

ВВЕДЕНИЕ

Магнитоэологические жидкости (МРЖ) – композитные материалы, состоящие из магнитных микрочастиц, помещенных в жидкую немагнитную среду [1, 2]. МРЖ относятся к классу так называемых “умных” материалов, физические свойства которых могут меняться при изменении внешних условий. При приложении внешнего магнитного поля частицы магнитного наполнителя выстраиваются в цепочечные агрегаты, направленные вдоль линий магнитного поля. Перестройка внутренней структуры композита приводит к значительным изменениям таких характеристик материала как электро- и теплопроводность, диэлектрическая проницаемость, вязкость, модуль упругости и т.д., при этом изменения могут достигать нескольких порядков величины [3–6]. Уникальные свойства МРЖ и возможность управления ими посредством внешних магнитных полей открывают широкие перспективы их практического применения. Типичными примерами устройств на основе МРЖ являются демпферы [7–13], тормозные [14–16] и зажимные механизмы [17–19].

В качестве дисперсионной среды в зависимости от задачи могут использоваться различные жидкости: вода [20–22], полиэферы [23], синтетические углеводороды, минеральные или силиконовые масла [24]. В частности, МРЖ на основе минеральных масел и кремнийорганических соединений находят применение в системах смазки и герметизации, а МРЖ на водной основе – в медицине.

В настоящей работе изучается возможность использования в качестве дисперсионной среды олигомеров полидиметилсилоксана. Известно, что ПДМС является биоинертным материалом, что позволяет потенциально использовать МРЖ на их основе в медицине. Полимерная среда обладает специфической реологией: она может демонстрировать неньютоновское поведение, а также характеризуется более высокой вязкостью, чем низкомолекулярные жидкости. В связи с этим использование олигомеров вместо низкомолекулярной жидкости позволяет улучшить седиментационную стабильность МРЖ. Однако стоит отметить, что среда с вязкостью ~1 Па с все еще не может обеспечить хорошую стабильность устройств на временных масштабах гораздо более

24 ч. Дополнительного увеличения седиментационной стабильности композиции можно добиться за счет использования специальных добавок [25, 26], либо за счет химического взаимодействия магнитных частиц с полимером [26–28].

В работе проводится сравнение вязкоупругих свойств МРЖ на основе линейного и 32-лучевого звездообразного ПДМС. Ранее исследовались МРЖ на основе сверхразветвленных макромолекул [29]. При равной молекулярной массе звездообразные макромолекулы обладают меньшей вязкостью, чем линейные. За счет этого можно ожидать, что МРЖ на основе звездообразного полимера будут демонстрировать больший магнитный отклик, так как переструктурирование частиц магнитного наполнителя в менее вязкой среде происходит легче, и гистерезисные явления менее выражены. Кроме того, использование звездообразных молекул в качестве дисперсионных сред открывает новые возможности управления свойствами МРЖ. В частности, введение функциональных групп на концах лучей может приводить к увеличению совместимости матрицы с магнитными частицами или к дополнительному структурированию среды за счет агрегации функциональных групп, что может быть полезным как для МРЖ, так и для сшитых магнитных композиций.

Цель данной работы – комплексный сравнительный анализ вязкоупругих свойств МРЖ на основе линейного и звездообразного ПДМС с различным содержанием магнитного наполнителя во внешних магнитных полях до 1 Тл.

МАТЕРИАЛЫ

В качестве магнитного наполнителя использовали карбонильное железо (Марка P20) (“Вектон”) со средним размером частиц 4.5 мкм.

Линейный ПДМС: α, ω -дивинилдиметилсилоксан марки Vinyl silicone oil 5000 cSt (Пента-91) со средней молекулярной массой $M_n = 3.6 \times 10^4$, $D = 1.67$.

32-лучевой звездообразный ПДМС синтезировали по методу, подробно описанному в работах [30, 31] и в файле с Дополнительными материалами. Для его синтеза использовали следующие материалы: 1,1,3,3,5,5 – гексаметилциклотрисилоксан (D_3) (95%, ABCR), осушенный и перегнанный над гидридом кальция; *n*-бутиллитий, 1.6 М раствор в гексанах (“Acros”); исходный карбосилановый дендример четвертой генерации с ДДМС-защитными группами, полученный в Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук по методике, описанной в работах [30, 31]; тетраметилэтилендиамин (99%, “Acros”), высушенный над молекулярными ситами 3 Å; петролей-

ный эфир, перегнанный на роторном испарителе (Общество с ограниченной ответственностью “Русхим.ру”); силикагель (“Merk Kiesegel 60”) 0.040–0.063 мм, рН 6.5–7.5; безводный сульфат натрия (Общество с ограниченной ответственностью “Компонент-реактив”); гексан (97.76%, Общество с ограниченной ответственностью “Русхим.ру”), высушенный над гидридом кальция и молекулярными ситами 3 Å; толуол квалификации ч.д.а. (Общество с ограниченной ответственностью “Химпромторг”), высушенный над натрием с бензофеноном и молекулярными ситами 3 Å; тетрагидрофуран (99.8%, Общество с ограниченной ответственностью “Русхим.ру”), высушенный над натрием с бензофеноном и молекулярными ситами 3 Å.

Молекулярная масса полученного звездообразного ПДМС (по данным ЯМР) составляет $M_n = 12.9 \times 10^4$, $D = 1.11$, средняя длина луча – 46 диметилсилоксановых звеньев.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Вязкоупругие свойства звездообразного и линейного ПДМС, а также магнитных композиций на их основе изучали на реометре “Anton Paar Physica MCR 302” с измерительной системой плоскость–плоскость и магнитной ячейкой MRD 170/1 T, снабженной электромагнитом. Слой магнитной жидкости высотой $h = 0.1$ мм наносили между измерительной головкой, соединенной с ротором, и поверхностью неподвижной подложки (рис. 1). Вязкость жидкостей η измеряли в ротационном режиме в диапазоне скоростей сдвига $\dot{\gamma} = 0.01–100$ с⁻¹. Также проводили динамические измерения в режиме вынужденных крутильных колебаний, при которых сдвиговая деформация образцов изменялась по гармоническому закону $\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$, где γ – деформация, γ_0 – амплитуда деформации, ω – частота сдвиговых колебаний. Определяли сдвиговый модуль упругости (модуль накопления) G' , который отвечает за упругий отклик материала, и сдвиговый модуль потерь G'' , который 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 – при фиксированной частоте колебаний $\omega = 10$ рад/с в диапазоне изменения амплитуды колебаний $\gamma_0 = 0.02–20\%$. Магнитное поле, задаваемое электромагнитом и направленное перпендикулярно плоскости сдвига, варьировалось вплоть до значения $B = 1$ Тл.

Перед каждым измерением жидкость подвергали ротациям при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 100$ с⁻¹ в течение 60 с. После каждого измерения в магнитном поле жидкость обновлялась. Два этих усло-

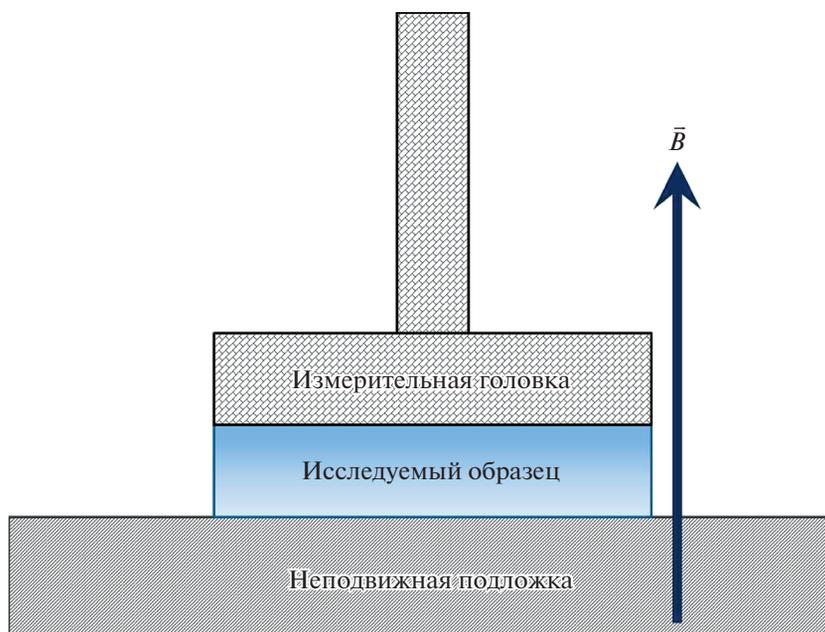


Рис. 1. Схема измерительного узла для проведения реологических измерений. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

вия позволяли обеспечить одинаковые начальные условия для последующих измерений. Такой же метод использовался, например, в работе [32].

Анализ ГПХ звездообразного ПДМС проводили на хроматографической системе: насос высокого давления “СТАЙЕР с. 2” (“Аквилон”, Россия), рефрактометр “Smartline RI 2300” и термостат “JETSTREAM 2 PLUS” (“Knauer”, Германия). Температура термостата составляла 40°C ($\pm 0.1^\circ\text{C}$). Элюенты – ТГФ и толуол + 2% ТГФ, скорость потока составляла 1.0 мл/мин. Колонки 300 × 7.8 мм, сорбент Phenogel (“Phenomenex”, США), 5 мкм, поры 10^3 \AA .

Спектры ЯМР ^1H записывали на спектрометре “BrukerAvance AV300”, растворитель CDCl_3 , программа ACD LABS, внешний стандарт тетраметилсилан, растворители *n*-гексан и CDCl_3 .

Результаты анализа промежуточных и конечного продукта приведены в Дополнительных материалах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реологические свойства ненаполненных жидкостей

Кривые течения звездообразного и линейного ПДМС измеряли при разной температуре (рис. 2). В исследованном температурном интервале обе жидкости демонстрируют поведение, близкое к ньютоновскому. Такой же результат для 32-лучевых звезд был получен в работе [33]. Слабое отклонение от ньютоновского поведения наблюдается при повышенных температурах, однако из-

менения вязкости не превосходят 20% при увеличении скорости сдвига на три порядка. Можно ожидать, что физические зацепления не вносят существенного вклада в реологические свойства как звездообразных, так и линейных ПДМС благодаря их низкой молекулярной массе (ММ линейного ПДМС близка к критическому значению $M_{cr} \sim 3.0 \times 10^4$, при котором в расплаве начинают формироваться зацепления [34, 35]). Значения вязкости, полученные при комнатной температуре, составляют 0.8 Па с для звездообразного ПДМС и 5.5 Па с для линейного ПДМС. Вязкость линейного ПДМС существенно выше, чем у звездообразного аналога, несмотря на меньшую молекулярную массу цепи. Данный результат обусловлен тем, что звездообразная молекула имеет более компактную структуру за счет наличия точек ветвления, и удвоенная длина луча звездообразного ПДМС в ~ 5 раз меньше, чем длина цепи линейной молекулы. При этом значения энергии активации вязкого течения E_a , рассчитанные на основании температурных зависимостей вязкости согласно уравнению Аррениуса (рис. 3), почти не отличаются и составляют 17.0 кДж/моль для звездообразного ПДМС и 15.5 кДж/моль для линейного. Разветвленная структура звездообразного полимера не оказывает сильного влияния на значение E_a .

Магнитореологические свойства МРЖ

Магнитореологические жидкости получали механическим смешением соответствующего по-

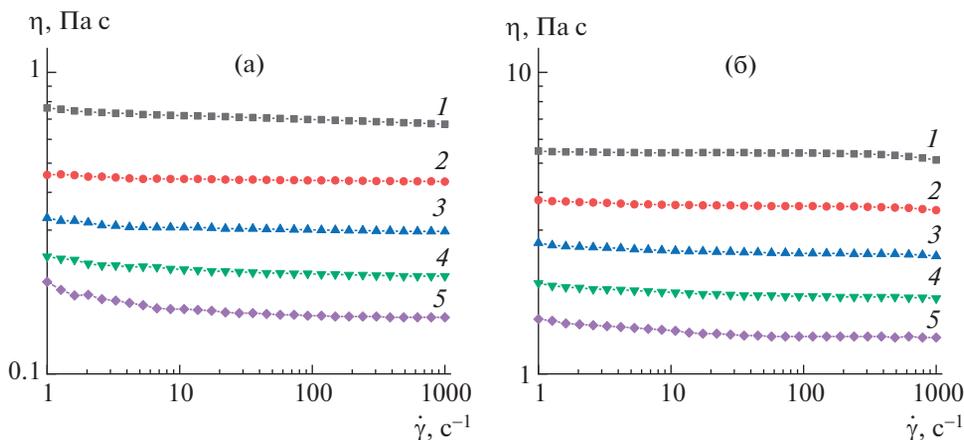


Рис. 2. Зависимости вязкости звездообразного (а) и линейного (б) ПДМС от скорости сдвига при 20 (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4) и 100°С (5).

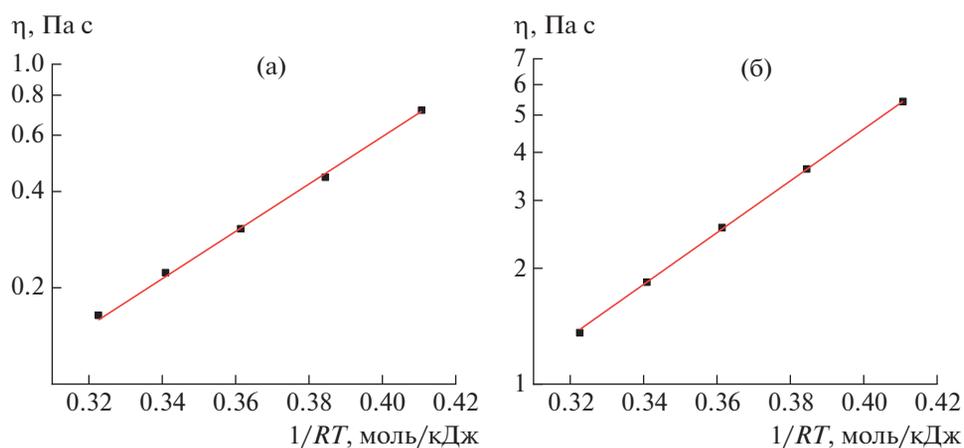


Рис. 3. Температурные зависимости вязкости в координатах Аррениуса для звездообразного (а) и линейного (б) ПДМС.

лимера и карбонильного железа (размер частиц 3–5 мкм). Содержание магнитного наполнителя в полученных образцах МРЖ-70, МРЖ-75, МРЖ-80 равно 70, 75 и 80% по массе.

Было проанализировано поведение магнито-полимерных композиций в режиме стационарного сдвига, для чего измеряли кривые течения МРЖ в отсутствие магнитного поля и в магнитных полях величиной до 1 Тл. На рис. 4 приведены полученные зависимости вязкости МРЖ-70 на основе линейного и звездообразного ПДМС от скорости сдвига в различных магнитных полях. МРЖ с массовым содержанием магнитного наполнителя равным 75 и 80% демонстрируют качественно аналогичное поведение (см. Дополнительные материалы). Характерные значения вязкости всех полученных МРЖ представлены в табл. 1.

При добавлении в полимерную жидкость наполнителя ее вязкость в отсутствие магнитного

поля растет в несколько раз. Например, вязкость МРЖ-80 примерно в 4 раза (табл. 1) выше по сравнению с вязкостью чистой полимерной жидкости, причем как для композиции на основе линейного, так и на основе звездообразного ПДМС. Кроме того, в отличие от чистых жидкостей, обладающих ньютоновским характером течения, наполненные композиции демонстрирует ярко выраженное неньютоновское поведение (рис. 4). Падение вязкости при высоких скоростях сдвига характерно для наполненных жидкостей [36] и обусловлено тем, что частицы наполнителя структурируются под действием сдвигового поля, формируя концентрические кольца, что снижает сопротивление течению [37]. В работе [29] для магнитных композиций на основе сверхразветвленных децильных поликарбосиланов с разным содержанием магнитного наполнителя отклонение от ньютоновского характера течения наблюдалось при содержании магнитных частиц более 72 мас. %.

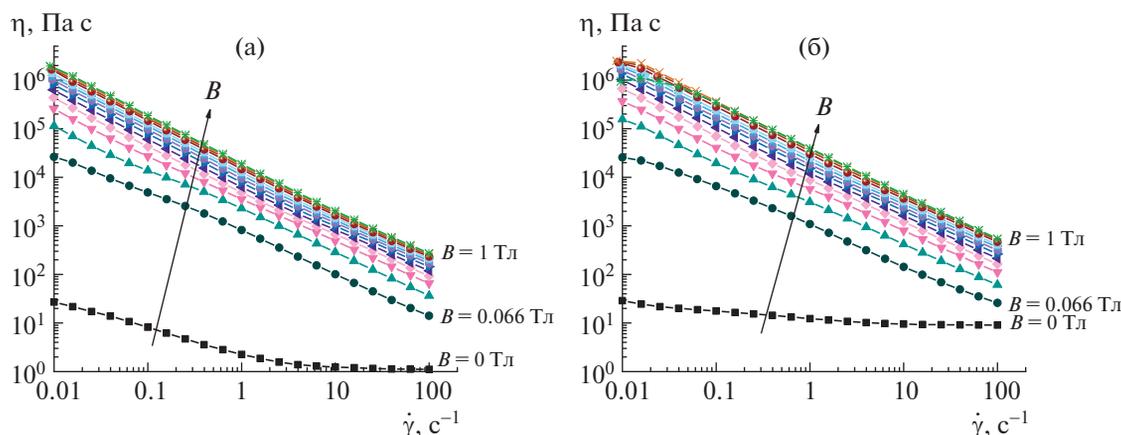


Рис. 4. Зависимости вязкости МРЖ-70 на основе звездообразного (а) и линейного (б) ПДМС от скорости сдвига в различных магнитных полях.

При приложении магнитного поля вязкость МРЖ значительно возрастает, а зависимость вязкости от скорости сдвига становится еще более существенной. Увеличение вязкости обусловлено тем, что в магнитном поле активируются магнитные взаимодействия между частицами наполнителя, которые за счет диполь-дипольных магнитных взаимодействий стремятся выстроиться в цепочечные структуры вдоль линий магнитного поля, направленных перпендикулярно сдвиговому воздействию, что затрудняет течение. При больших скоростях сдвига сетка магнитного наполнителя разрушается механически, и ее вклад в общую вязкость значительно падает.

На рис. 5 представлены зависимости вязкости МРЖ с различным содержанием магнитных частиц от величины внешнего магнитного поля. Видно, что все МРЖ демонстрируют колоссальный магнитный отклик. На графиках, представленных в логарифмических координатах, видно, что существенный рост вязкости происходит уже при малых значениях магнитного поля $B = 0.066$ Тл, при этом в максимальном поле $B = 1$ Тл он составляет четыре порядка. Повышение концен-

трации магнитного наполнителя в исследуемом диапазоне приводит лишь к незначительному увеличению абсолютного значения вязкости в максимальном магнитном поле. Предположительно, самым существенным фактором является преодоление порога перколяции, который может достигаться уже при содержании магнитных частиц 70 мас. %, а также возможная неоднородность композиций.

Относительный магнитный отклик композиций на основе звездообразного ПДМС в несколько раз превышает отклик композиций на основе линейного ПДМС. Такой результат обусловлен меньшей начальной вязкостью среды, за счет чего частицы магнитного наполнителя испытывают гораздо меньше сопротивления при переструктурировании. При этом в магнитном поле наиболее существенным оказывается вклад сетки магнитного наполнителя, так что вязкость композита гораздо слабее зависит от начальной вязкости дисперсионной среды.

Важной особенностью реологического поведения МРЖ является возникновение предела текучести при приложении магнитного поля, кото-

Таблица 1. Вязкость полученных МРЖ в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле $B = 1$ Тл при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 100$ с⁻¹

Дисперсная среда	Магнитная композиция	η ($B = 0$ Тл), Па с	η ($B = 1$ Тл), Па с	$\frac{\eta(B = 1 \text{ Тл})}{\eta(B = 0 \text{ Тл})}$
Звездообразный ПДМС	МРЖ-70	1.11	274	247
	МРЖ-75	2.14	343	160
	МРЖ-80	3.16	409	129
Линейный ПДМС	МРЖ-70	9.08	550	61
	МРЖ-75	11.5	691	60
	МРЖ-80	19	805	42

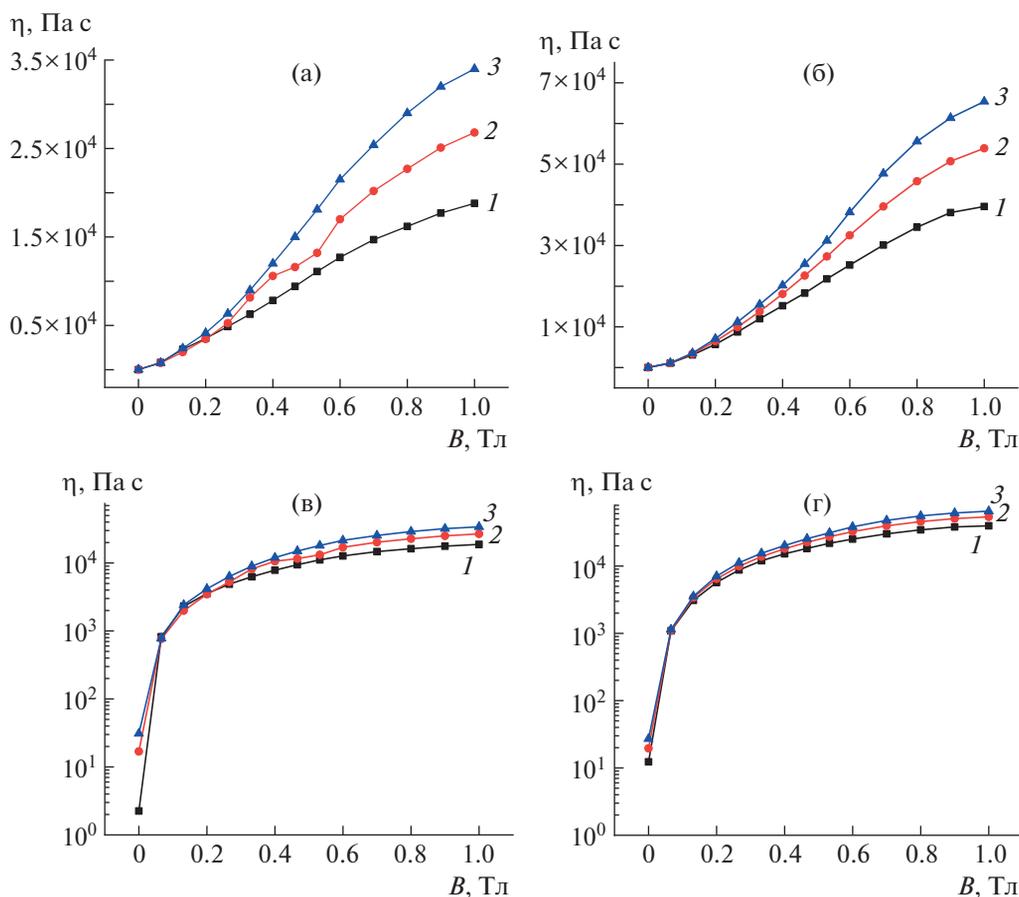


Рис. 5. Зависимости вязкости магнитных композиций МРЖ-70 (1), МРЖ-75 (2) и МРЖ-80 (3) на основе звездообразного (а, в) и линейного (б, г) ПДМС от величины магнитного поля при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 1 \text{ с}^{-1}$ в линейном (а, б) и логарифмическом (в, г) по оси ординат масштабе.

рый не наблюдается в отсутствие магнитного поля. В состоянии покоя за счет магнитных взаимодействий магнитные частицы формируют пространственную сетку. Магнитные силы ограничивают перемещение элементов объема и придают композиции свойства твердого тела с бесконечно высокой вязкостью. Только после того, как внешняя механическая сила преодолевает магнитные силы, сетка магнитного наполнителя разрушается, и твердое тело превращается в жидкость. Предел текучести τ_0 полученных МРЖ определялся путем фитирования кривых течения, измеренных при различных величинах магнитного поля, с помощью уравнения Бингама [36]:

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}, \quad \text{при} \quad \tau \geq \tau_0 \quad (1)$$

Зависимости предела текучести всех исследуемых МРЖ от величины магнитного поля представлены на рис. 6. Видно, что величина τ_0 значительно растет с увеличением поля и концентрации магнитных частиц. В максимальном магнитном поле предел текучести достигает 70 и

35 кПа для МРЖ-80 на основе линейного и звездообразного ПДМС соответственно. Такие значения τ_0 являются типичными для МРЖ [2, 24, 38]. Следует отметить, что при одинаковом содержании магнитных частиц использование звездообразных ПДМС в качестве дисперсионной среды в МРЖ снижает величину τ_0 , по-видимому, за счет более низкой вязкости полимера. В то же время низкая вязкость композиции на основе звездообразного ПДМС и отсутствие предела текучести в нулевом поле может потенциально позволить применять МРЖ в тормозных механизмах.

Вязкость МРЖ в переходном режиме

Были измерены вязкости полученных магнитных композиций в режиме циклического включения и выключения магнитного поля при стационарном сдвиге с постоянной скоростью сдвига $\dot{\gamma} = 10 \text{ с}^{-1}$. В течение измерений магнитное поле циклически включалось на 1 мин, а затем выключалось.

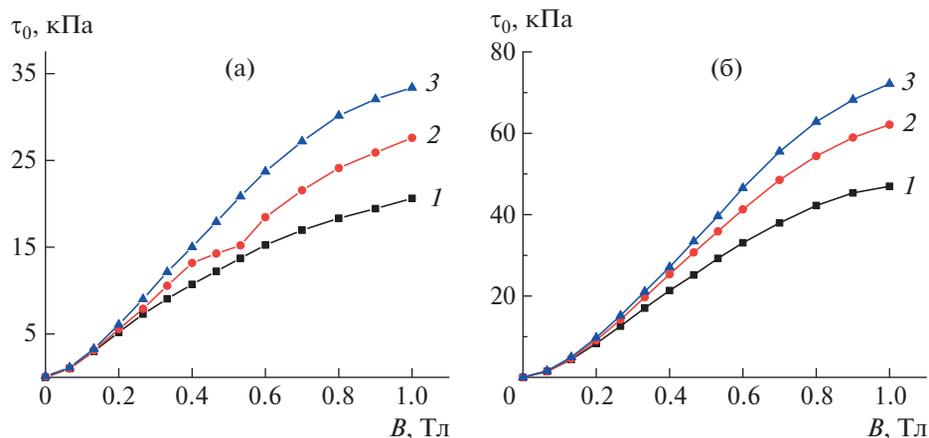


Рис. 6. Зависимости предела текучести МРЖ-70 (1), МРЖ-75 (2) и МРЖ-80 (3) на основе звездообразного (а) и линейного (б) ПДМС от величины магнитного поля.

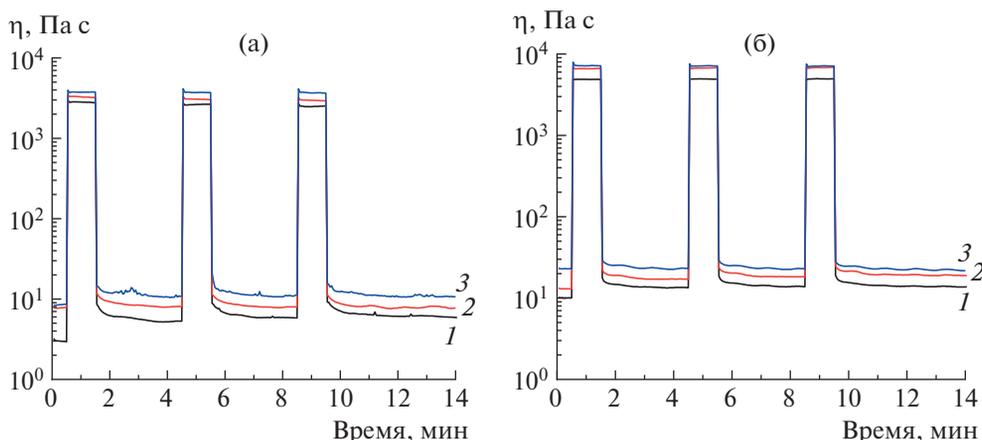


Рис. 7. Зависимость вязкости МРЖ-70 (1), МРЖ-75 (2), МРЖ-80 (3) от времени при последовательном включении и выключении магнитного поля для звездообразного (а) и линейного (б) ПДМС.

чалось на 3 мин. Из данных, представленных на рис. 7, следует, что при включении магнитного поля вязкость магнитного композита выходит на стационарное значение довольно быстро: точность измерений составляет 3 с на точку, и этого времени достаточно, чтобы наблюдать выход вязкости на плато. При выключении магнитного поля характерные времена релаксации вязкости к стационарному значению составляют несколько десятков секунд. Также стоит отметить, что наблюдается хорошая повторяемость свойств всех МРЖ в разных циклах включения и выключения магнитного поля, начиная со второго цикла. Первый цикл отличается от всех последующих из-за небольшой остаточной намагниченности металлического защитного кожуха, которым снабжена измерительная установка.

Динамический механический анализ МРЖ

На рис. 8 представлены частотные зависимости модуля упругости МРЖ, измеренные в отсутствие магнитного поля и в максимальном поле $B = 1$ Тл. Полученные значения модулей при частоте сдвиговых колебаний $\omega = 10$ рад/с и их относительное изменение при приложении поля приведены в табл. 2.

В отсутствие магнитного поля обе компоненты комплексного динамического модуля МРЖ растут с повышением концентрации магнитного наполнителя, при этом их значения в несколько раз больше для МРЖ на основе линейного ПДМС за счет вклада полимерной матрицы. При приложении магнитного поля наблюдается значительное увеличение как G' , так и G'' , рост G' достигает нескольких порядков величины. В магнитном поле значения модуля накопления МРЖ на основе звездообразного и линейного ПДМС примерно

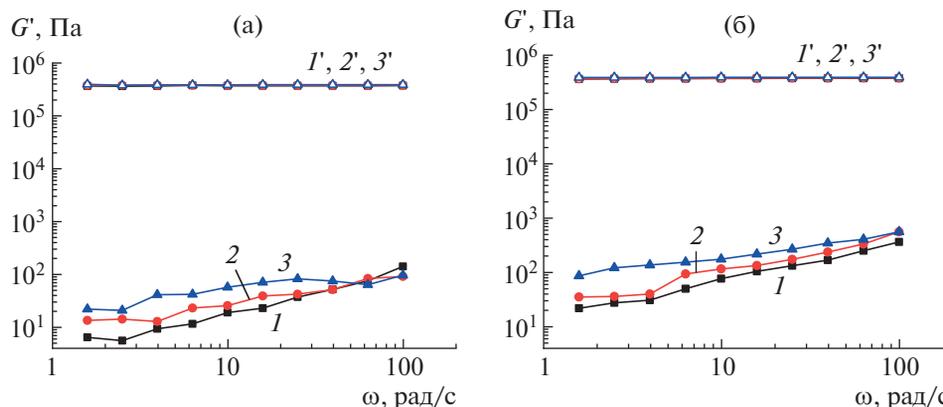


Рис. 8. Зависимости модуля накопления МРЖ-70 (1, 1'), МРЖ-75 (2, 2') и МРЖ-80 (3, 3') на основе звездообразного (а) и линейного (б) ПДМС от угловой частоты сдвиговых осцилляций в отсутствие магнитного поля (1–3) и в максимальном магнитном поле (1'–3').

одинаковы, они незначительно увеличиваются с повышением концентрации наполнителя. По-видимому, такое поведение материала связано с тем, что в магнитном поле упругий отклик определяется в основном вкладом сетки, формируемой магнитным наполнителем, который оказывает значительным за счет сильных магнитных взаимодействий микрочастиц железа. На его фоне упругий вклад дисперсионной среды мал. Кроме того, поскольку модуль упругости в отсутствие магнитного поля существенно зависит от типа полимерной матрицы, относительный рост компонент динамического модуля сдвига для магнитных композиций на основе звездообразного ПДМС в несколько раз выше, чем для композиций на основе линейного ПДМС. Как отмечалось выше, аналогичное поведение наблюдалось в случае статической вязкости композиций.

Следует отметить, что модуль потерь в магнитном поле уменьшается с повышением концентрации магнитного наполнителя, в отличие от поведения в отсутствие поля (табл. 2). Магнитное поле индуцирует сильные магнитные взаимодействия между частицами, которые растут с увеличением степени наполнения композита, препятствуя раз-

рушению агрегатов магнитных частиц под действием внешней механической нагрузки.

Были получены зависимости G' и G'' от величины внешнего магнитного поля, при этом изучался гистерезис реологических характеристик МРЖ в магнитном поле. Было проведено четыре цикла измерений компонент комплексного динамического модуля при увеличении магнитного поля до максимального значения 1 Тл и его последующем уменьшении до нуля. Соответствующие зависимости для МРЖ-70 на основе звездообразного и линейного ПДМС представлены на рис. 9, а для композиций МРЖ-75 и МРЖ-80 – в Дополнительных материалах.

При увеличении магнитного поля основные изменения модуля упругости на первом цикле и последующих происходят в полях от 0 до 100–200 мТл, когда, по-видимому, осуществляется основная перестройка структуры наполнителя. При $B > 200$ мТл модуль упругости продолжает немного расти, однако изменение его значения несущественно. Напротив, модуль потерь после достижения максимума в районе $B = 100$ мТл немного уменьшается при дальнейшем увеличении поля,

Таблица 2. Реологические характеристики МРЖ при угловой частоте сдвиговых колебаний $\omega = 10$ рад/с и амплитуде колебаний $\gamma_0 = 0.2\%$

Дисперсная среда	Магнитная композиция	$G'(B = 0 \text{ Тл}), \text{ Па}$	$G''(B = 0 \text{ Тл}), \text{ Па}$	$\frac{G'(B = 1 \text{ Тл})}{G'(B = 0 \text{ Тл})}$	$\frac{G''(B = 1 \text{ Тл})}{G''(B = 0 \text{ Тл})}$
Звездообразный ПДМС	МРЖ-70	15.8	32.4	24000	118
	МРЖ-75	26.4	49.6	15000	62.5
	МРЖ-80	51.8	83.5	8000	34.1
Линейный ПДМС	МРЖ-70	43.6	128	8200	80
	МРЖ-75	50.5	230	7700	18.1
	МРЖ-80	88.2	331	4700	7.5

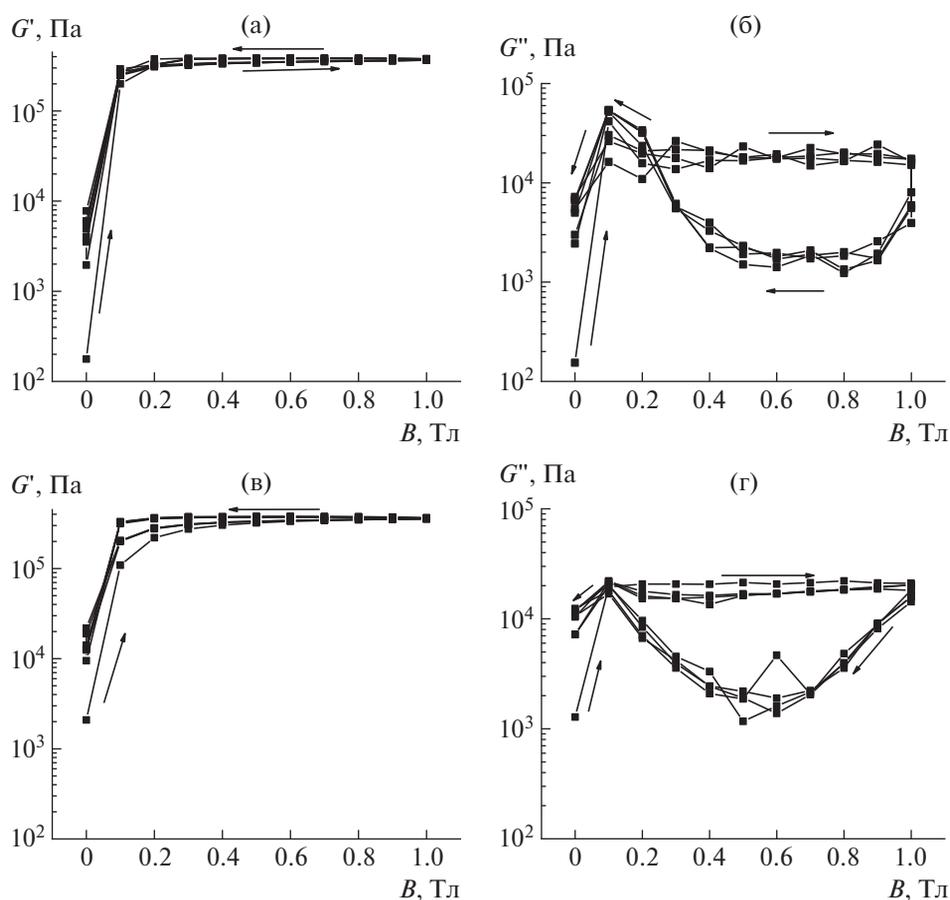


Рис. 9. Зависимости модуля накопления (а, в) и модуля потерь (б, г) МРЖ-70 на основе звездообразного (а, б) и линейного ПДМС (в, г) от величины магнитного поля при его циклическом увеличении/уменьшении.

что может объясняться упрочнением структуры наполнителя за счет усиления магнитных взаимодействий.

В осцилляционном режиме после каждого цикла увеличения/уменьшения величины прикладываемого поля происходит значительный рост значений компонент комплексного модуля сдвига при снятии поля. Также наблюдается значительный гистерезис модуля потерь при увеличении и уменьшении магнитного поля. Ранее отмечалось, что магнито-механический гистерезис является свойством, внутренне присущим магнито-полимерным композитам, на основе как сшитых полимерных матриц [39–42], так и жидких дисперсионных сред [29]. Он связан с процессами перестройки структуры, формируемой микрочастицами магнитного наполнителя, которые определяются не только величиной магнитного поля, но и предысторией эволюции при одновременном приложении поля и механической нагрузки. За счет магнитного сцепления частиц в агрегатах, сформированных при увеличении магнитного поля, упругий отклик материала остается высоким и при уменьшении поля вплоть до значений

около 400 мТл, а диссипации энергии — минимальными. Только при снижении магнитного поля ниже критического агрегаты частиц начинают разрушаться внешней механической силой, что приводит к росту диссипации энергии и падению модуля упругости материала.

Известно, что наполненным эластомерам присущ эффект Пэйна [43, 44]. Данное явление заключается в том, что при увеличении амплитуды деформации падает модуль упругости материала, а модуль потерь проходит через максимум, причем максимум приходится на область самого резкого падения модуля упругости. Это происходит за счет того, что большие деформации разрушают агрегаты, образуемые частицами наполнителя. Недавно было отмечено [45, 46], что в случае использования в качестве наполнителя ферромагнитных микрочастиц эффект Пэйна становится более ярко выраженным за счет сильных магнитных взаимодействий в агрегатах магнитных частиц, формирующихся при приложении магнитного поля, которые стабильны при слабых механических воздействиях, но разрушаются при больших величинах сдвиговых деформаций. В ра-

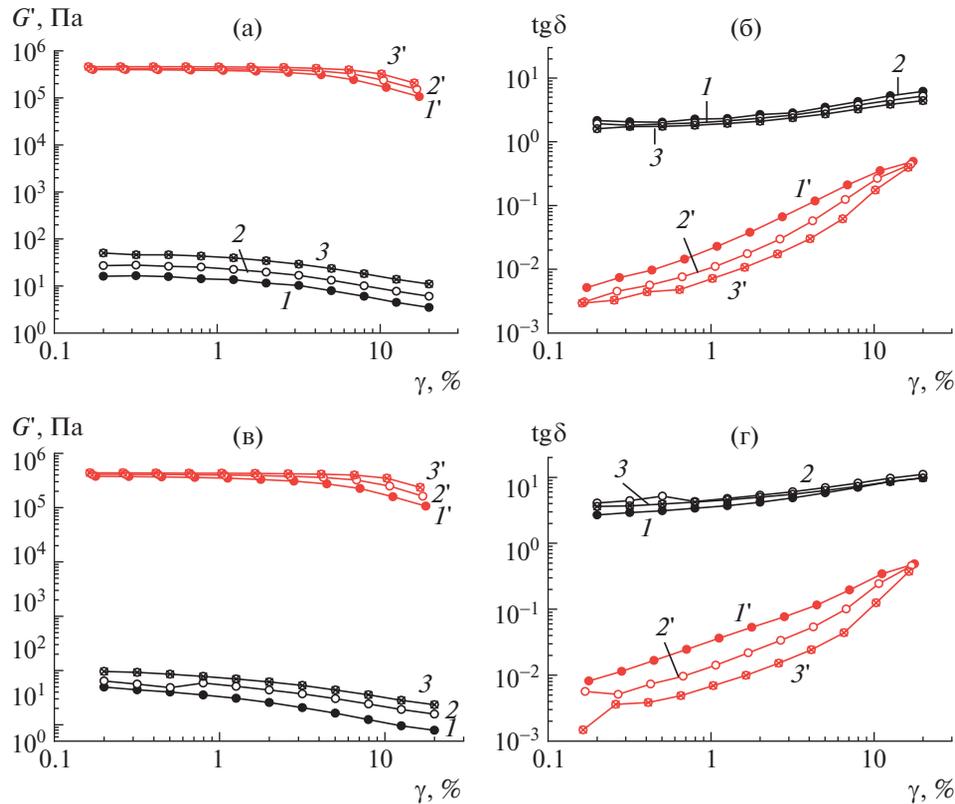


Рис. 10. Зависимости модуля накопления (а, в) и коэффициента потерь (б, г) МРЖ-70 (1, 1'), МРЖ-75 (2, 2'), МРЖ-80 (3, 3') на основе звездообразного (а, б) и линейного (в, г) ПДМС от амплитуды деформации сдвиговых осцилляций в отсутствие магнитного поля и в максимальном магнитном поле $B = 1$ Тл.

боте [47] даже был введен термин “магнитный эффект Пэйна”. Понятно, что такой эффект должен быть присущ и магнитоареологическим жидкостям, которые демонстрируют вязкоупругое поведение в магнитном поле, близкое к поведению твердых тел. Действительно, магнитный эффект Пейна в магнитоареологических жидкостях наблюдался и подробно изучался в недавних работах [29, 48].

Типичные зависимости $G'(\gamma)$ для исследуемых в данной работе МРЖ приведены на рис. 10а, 10в. Наблюдается падение модуля накопления в несколько раз при изменении амплитуды деформации γ от 0.2 до 20%. При этом в магнитном поле $B = 1$ Тл область линейной вязкоупругости расширяется, что связано с упрочнением сетки магнитного наполнителя в магнитном поле. Чем выше концентрация магнитных частиц в МРЖ, тем при более высоких значениях сдвиговых деформаций начинается заметное размягчение композита, что также обусловлено усилением магнитных взаимодействий.

На рис. 10б, 10г показаны зависимости тангенса угла механических потерь (коэффициента потерь) $\text{tg}\delta = G''/G'$ от амплитуды деформации. Коэффициент потерь характеризует отношение

вклада вязкого отклика образца к упругому. Если $\text{tg}\delta > 1$, то в материале доминирует вязкий отклик, если $\text{tg}\delta < 1$ – упругий. Видно, что во всей исследуемой области амплитуд деформации в отсутствие магнитного поля все МРЖ ведут себя как жидкости. При этом при включении магнитного поля основной вклад в вязкоупругие свойства уже дает прочная сетка магнитного наполнителя, за счет чего $\text{tg}\delta < 1$, т. е. упругий вклад в свойства материала доминирует. Следует отметить, что в области малых амплитуд деформаций падение $\text{tg}\delta$ при приложении магнитного поля $B = 1$ Тл достигает почти трех порядков величины, что свидетельствует о возможности регулирования демпфирующих свойств полученных МРЖ в широких пределах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе получены магнитоареологические жидкости на основе новых полимерных дисперсионных сред (линейного и звездообразного ПДМС) и магнитных микрочастиц карбонильного железа с массовым содержанием 70, 75 и 80 мас. %. Проведенный сравнительный анализ их реологического поведения продемонстриро-

вал, что все полученные композиции обладают высоким магнитореологическим эффектом: рост вязкости и модуля упругости достигает четырех порядков величины в магнитном поле до 1 Тл.

Основное влияние дисперсионной среды проявляется в свойствах МРЖ в отсутствие магнитного поля: благодаря более компактной структуре макромолекул звездообразного ПДМС магнитореологические жидкости на его основе обладают значительно более низкой вязкостью, чем их аналоги на основе линейного ПДМС, несмотря на меньшую молекулярную массу последнего. Значение вязкости МРЖ в магнитном поле гораздо слабее зависит от вязкости дисперсионной среды — при малых скоростях сдвига основной вклад вносит агрегация магнитных частиц, это вклад растет с повышением концентрации магнитного наполнителя. В магнитном поле достигаются значения вязкости 0.19–0.65 МПа с при скорости сдвига 1 с^{-1} . Относительный магнитный отклик у МРЖ на основе звездообразного ПДМС выше, чем у МРЖ на основе линейного ПДМС за счет меньшей начальной вязкости среды. Образование прочной сетки магнитного наполнителя в магнитном поле обуславливает возникновение предела текучести, который у МРЖ на основе линейного и звездообразного ПДМС при $B = 1 \text{ Тл}$ достигают высоких значений 70 и 35 кПа соответственно.

Агрегирование магнитных частиц под действием магнитного поля также вносит решающий вклад в динамический механический отклик магнито-полимерных композиций. Показано, что в области линейной вязкоупругости сдвиговый модуль накопления МРЖ достигает нескольких сотен килопаскалей. Максимальный относительный рост компонент комплексного динамического модуля наблюдается для МРЖ на основе звездообразного ПДМС с массовой концентрацией карбонильного железа 70 мас. %. Необходимо отметить значительное, до трех порядков величины, падение тангенса угла механических потерь, что свидетельствует о возможности регулирования демпфирующих свойств полученных МРЖ в широких пределах.

С.А. Костров благодарит Фонд развития теоретической физики и математики “БАЗИС” за финансовую поддержку. ЯМР исследования и анализ ГПХ относительно полистирольных стандартов проведены в Центре коллективного пользования “Центр исследования полимеров ИСПМ РАН”. Доступ к электронным научным ресурсам был предоставлен МГУ имени М.В. Ломоносова и ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-13-00340).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *De Vicente J., Klingenberg D.J., Hidalgo-Alvarez R.* // *Soft matter*. 2011. V. 7. № 8. P. 3701.
2. *Carlson J.D., Jolly M.R.* // *Mechatronics*. 2000. V. 10. № 4–5. P. 555.
3. *Mangal S.K., Sharma V.* // *J. Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*. 2017. V. 39. № 10. P. 4191.
4. *Rahim M.S.A., Ismail I., Wahid S.A., Aid S., Aqida S.N.* // *MATEC Web of Conferences*. 2017. V. 90. P. 01061.
5. *Premalatha S.E., Chokkalingam R., Mahendran M.* // *Am. J. Polym. Sci*. 2012. V. 2. № 4. P. 50.
6. *Genç S., Phulé P.P.* // *Smart Mater. Struct.* 2002. V. 11. № 1. P. 140.
7. *Zhu X., Jing X., Cheng L.* // *J. Intelligent Mater. Systems Structures*. 2012. V. 23. № 8. P. 839.
8. *Yuan X., Tian T., Ling H., Qiu T., He H.* // *Shock and Vibration*. 2019. V. 2019.
9. *Cruze D., Hemalatha G., Jebadurai S.V.S., Sarala L., Tensing D., Christy S.J.E.* // *Civil Eng. J.* 2018. V. 4. № 12. P. 3058.
10. *Muhammad A., Yao X., Deng Z.* // *J. Marine Sci. Appl.* 2006. V. 5. № 3. P. 17.
11. *Li J., Wang W., Xia Y., He H., Zhu W.* // *Appl. Phys. Lett.* 2015. V. 106. № 1. P. 014104.
12. *Bai X.X., Shen S., Cai F.L., Deng X.C., Xu S.X.* // *Active and Passive Smart Structures and Integrated Systems XII. International Society for Optics and Photonics*. 2018. V. 10595. P. 1059507.
13. *Deng H., Wang M., Han G., Zhang J., Ma M., Zhong X., Yu L.* // *Smart Mater. Struct.* 2017. V. 26. № 12. P. 125014.
14. *Sarkar C., Hirani H.* // *Proc. of the Institution of Mechanical Engineers. Part D: Journal of Automobile Engineering*. 2015. V. 229. № 14. P. 1907.
15. *Wu J., Li H., Jiang X., Yao J.* // *Smart Mater. Struct.* 2018. V. 27. № 2. P. 025016.
16. *Le-Duc T., Ho-Huu V., Nguyen-Quoc H.* // *Smart Mater. Struct.* 2018. V. 27. № 7. P. 075060.
17. Пат. 9016373. США. 2015.
18. Пат. 15308675. США. 2017.
19. Пат. 16389154. США. 2019.
20. *Felt D.W., Hagenbuchle M., Liu J., Richard J.* // *J. Intelligent Mater. Systems Structures*. 1996. V. 7. № 5. P. 589.
21. *Dorosti A.H., Ghatee M., Norouzi M.* // *J. Magn. Mater.* 2020. V. 498. P. 166193.
22. *Ranjan P., Balasubramaniam R., Jain V.K.* // *J. Micromanufacturing*. 2018. V. 1. № 1. P. 45.
23. *Jonsdottir F., Gudmundsson K.H., Dijkman T.B., Thorsteinsson F., Gutfleisch O.* // *J. Intelligent Mater. Systems Structures*. 2010. V. 21. № 11. P. 1051.
24. *Mangal S.K., Sharma V.* // *J. Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*. 2017. V. 39. № 10. P. 4191.
25. *Fan L., Wang G., Wang W., Lu H., Yang F., Rui X.* // *J. Mater. Sci.* 2019. V. 54. № 2. P. 1326.
26. *Seo Y.P., Han S., Choi J., Takahara A., Choi H.J., Seo Y.* // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. № 42. P. 1704769.

27. *Sutrisno J., Fuchs A., Sahin H., Gordaninejad F.* // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 128. № 1. P. 470.
28. *Gorodov V.V., Kostrov S.A., Kamyshinskii R.A., Kramarenko E.Y., Muzafarov A.M.* // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. № 9. P. 1639.
29. *Vasiliev V.G., Sheremetyeva N.A., Buzin M.I., Turenko D.V., Papkov V.S., Klepikov I.A., Kramarenko E.Y.* // Smart Mater. Structures. 2016. V. 25. № 5. P. 055016.
30. *Vasilenko N.G., Rebrov E.A., Muzafarov A.M., Eßwein B., Striegel B., Moller M.* // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. P. 889.
31. *Novozhilov O.V., Pavlichenko I.V., Demchenko N.V., Buzin A.I., Vasilenko N.G., Muzafarov A.M.* // Russ. Chem. Bull. 2010. V. 59. № 10. P. 1909.
32. *Cvek M., Mrlik M., Moucka R., Sedlacik M.* // Colloids Surf. A. 2018. V. 543. P. 83.
33. *Tikhonov P.A., Vasilenko N.G., Cherkaev G.V., Vasiliev V.G., Demchenko N.V., Tatarinova E.A., Muzafarov A.M.* // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. № 6. P. 625.
34. *Сидорович Е.А.* // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 12. С. 2020.
35. *Соболевский М.В., Скороходов И.И., Гриневиц К.П.* Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение. М.: Химия, 1985.
36. *Малкин А.Я.* Основы реологии СПб.: Центр образовательных программ Профессия, 2018.
37. *Шрамм Г.* Основы практической реологии и реометрии. М.: Колосс, 2003.
38. *Tang X., Zhang X., Tao R., Rong Y.* // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. № 5. P. 2634.
39. *Sorokin V.V., Stepanov G.V., Shamonin M., Monkman G.J., Khokhlov A.R., Kramarenko E.Yu.* // Polymer. 2015. V. 76. P. 191.
40. *Belyaeva I.A., Kramarenko E.Y., Shamonin M.* // Polymer. 2017. V. 127. P. 119.
41. *Belyaeva I.A., Kramarenko E.Y., Stepanov G.V., Sorokin V.V., Stadler D., Shamonin M.* // Soft Matter. 2016. V. 12. № 11. P. 2901.
42. *Shamonin M., Kramarenko E.Y.* // Novel Magnetic Nanostructures. Amsterdam: Elsevier, 2018. P. 221.
43. *Payne A.R.* // Appl. Polym. Sci. 1962. V. 6. № 19. P. 57.
44. *Richter S., Saphiannikova M., Stöckelhuber K.W., Heinrich G.* // Macromol. Symp. 2010. V. 291. № 1. P. 193.
45. *An H., Picken S.J., Mendes E.* // Polymer. 2012. V. 53. № 19. P. 4164.
46. *Tong Y., Dong X., Qi M.* // Comp. Commun. 2019. V. 15. P. 120.
47. *An H.N., Sun B., Picken S.J., Mendes E.* // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. № 15. P. 4702.
48. *Arief I., Mukhopadhyay P.K.* // J. Alloys Compounds. 2017. V. 696. P. 1053.