

УДК 541.64:537.6:539.3

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МАГНИТОРЕОЛОГИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В МЯГКИХ ИЗОТРОПНЫХ И АНИЗОТРОПНЫХ МАГНИТОАКТИВНЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ

© 2022 г. С. А. Костров^{a,b}, В. В. Городов^{a,b,c}, А. М. Музафаров^{a,b,c}, Е. Ю. Крамаренко^{a,*}

^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, Россия

^bИнститут синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70, Россия

^cИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

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

Поступила в редакцию 05.09.2022 г.

После доработки 25.10.2022 г.

Принята к публикации 08.11.2022 г.

Синтезированы магнитоактивные эластомеры на основе полидиметилсилоксана и магнитных микрочастиц карбонильного железа с различным распределением магнитного наполнителя внутри полимерной матрицы. Получены серии “мягких” изотропных и анизотропных (синтезированных во внешнем магнитном поле) образцов без добавления низкомолекулярного пластификатора с концентрацией магнитных частиц 50–83 мас. %. Изучены их вязкоупругие свойства в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле величиной $B = 1$ Тл. Показано, что значения компонент динамического модуля упругости анизотропных образцов более чем в 2 раза выше, чем у изотропных аналогов, вместе с тем их относительный рост в магнитном поле примерно одинаков. При этом тангенс угла механических потерь значительно падает при приложении магнитного поля, достигая значения 0.1 для композитов с высоким содержанием магнитных частиц.

DOI: 10.31857/S2308113922700231

ВВЕДЕНИЕ

Магнитоактивные эластомеры (МАЭ) – это композитные материалы, состоящие из магнитных частиц, помещенных внутрь полимерной матрицы, которые объединяют в себе упругие свойства полимерной матрицы и магнитные свойства частиц наполнителя [1–4]. Такие материалы чувствительны к магнитному полю: при приложении внешнего магнитного поля магнитные частицы выстраиваются в упорядоченные структуры, направленные вдоль линий поля [5, 6]. Вследствие изменения распределения магнитного наполнителя могут значительно меняться и многие свойства материала в магнитном поле: модуль упругости, размеры материала, его электрические свойства и т.д. [3, 4, 7–13]. Таким образом, МАЭ представляют собой класс материалов, свойствами которых можно управлять удаленно регулированием внешнего магнитного поля.

Одним из перспективных направлений исследования МАЭ является создание анизотропных магнитных композитов. При синтезе материала можно сформировать ориентированный профиль распределения магнитных частиц, если, напри-

мер, проводить вулканизацию эластомера во внешнем магнитном поле [14–27] или, в случае достаточно крупного магнитного наполнителя, профиль можно задать механически [28]. Свойства таких материалов с ориентированной структурой наполнителя будут зависеть от направления и отличаться от изотропных аналогов. Так, анизотропный материал обычно имеет гораздо более высокую проводимость вдоль направления ориентации агрегатов магнитных частиц, чем изотропный аналог, и вообще может проводить постоянный ток, в то время как изотропный материал является изолятором [14]. Способность материала к деформации также сильно зависит от характера распределения магнитных частиц в полимерной матрице [9]. Наличие ориентированной структуры магнитного наполнителя приводит к различию значений модуля Юнга при приложении нагрузки вдоль и поперек направления цепочек магнитных частиц [4, 6]. Задавая определенный профиль ориентации цепочек магнитного наполнителя, можно создать материал с выделенной плоскостью сдвига так, что упругие модули в противоположных направлениях сдвига будут различаться на 20–40% [15]. При создании

магнитных композитов, содержащих несколько типов наполнителей различного размера, наиболее мелким частицам проще упаковываться в цепочечных структурах, формируемых при синтезе [16]. Анизотропный профиль распределения магнитного наполнителя выступает одним из основных способов “программирования” движения материала в магнитном поле; это необходимо для создания роботов, управляемых внешним магнитным полем [17–20].

Существует ряд экспериментальных трудов, посвященных сравнению механических [21–23] и магнитомеханических свойств изотропных и анизотропных МАЭ с начальным модулем упругости >500 кПа [24–27]. Начальный модуль упругости у анизотропных материалов всегда выше, чем у изотропных аналогов, при этом чем выше значение магнитного поля, в котором создавались анизотропные материалы, тем существеннее эта разница. Анизотропные материалы также демонстрируют больший относительный рост упругого модуля в магнитном поле.

В ряде теоретических работ [29–32] был проведен расчет прироста модуля упругости, вызванного магнитными взаимодействиями частиц в различных решеточных моделях распределения магнитных частиц, что соответствует изотропным образцам, и в цепочечной модели, что соответствует анизотропным образцам. Здесь также предсказан больший магнитный отклик у анизотропных образцов, и это согласуется с экспериментом. Однако прирост модуля упругости описывается только взаимодействиями между магнитными частицами и не учитывает изменение структуры наполнителя в магнитном поле. Данный подход справедлив для изначально жестких материалов, поскольку такая полимерная среда препятствует перемещению магнитных частиц. Магнитоупругие свойства анизотропных МАЭ на основе мягких полимерных матриц, в которых перестройка магнитных частиц может быть значительной, в литературе освещены слабо. Например, в работе [33] сравнивались магнитореологические свойства изотропных и анизотропных магнитных композитов на основе относительно “мягкой” силиконовой матрицы и карбонильного железа. При начальных значениях модуля материала 30–40 кПа разница между ростом упругого модуля изотропного и анизотропного материалов в магнитном поле была незначительной – 420 и 450% соответственно. В работе [34] изучены изотропные и анизотропные МАЭ на основе ПДМС с начальным модулем 3–20 кПа и с концентрацией карбонильного железа 70 и 80 мас. %. Показано, что значения относительного роста модуля упругости изотропных и анизотропных МАЭ в магнитном поле близки.

Особенностью данного исследования является синтез мягких композитов без добавления низкомолекулярного пластификатора, который тради-

ционно используют для разбавления системы и достижения низких значений модуля упругости материала. Ранее было продемонстрировано [35], что введение в состав полимерных сеток боковых цепей, которые не являются эластически активными, но при этом снижают плотность сшивок сетки (по аналогии с низкомолекулярными растворителями), позволяет отказаться от добавления силиконового масла при сохранении низких значений модуля упругости материала. Преимущество такого подхода заключается в снижении доли низкомолекулярного компонента и расширении диапазона практического применения материала. Кроме того, предполагается, что процессы взаимодействия и изменения структуры магнитного наполнителя под действием магнитного поля и механической нагрузки будут зависеть от локальной подвижности среды, что, в свою очередь, скажется на магнитомеханическом отклике материала. В настоящей работе на основе новых сеток с боковыми цепями впервые получены анизотропные МАЭ путем синтеза во внешнем магнитном поле и проведен сравнительный анализ их магнитореологического отклика.

Цель данной работы – синтез магнитоактивных эластомеров, сравнительный анализ их магнитомеханического поведения при изотропном и анизотропном распределении магнитных частиц в полимерной матрице в широком диапазоне концентрации магнитного наполнителя от 50 до 83 мас. %.

МАТЕРИАЛЫ

Использовали следующие реагенты и вспомогательные вещества: 1,1,3,3,5,5-гексаметилциклотрисилоксан (D_3), 1,1,3,3,5,5,7,7-октаметилциклотетрасилоксан (D_4) и винилдиметилхлорсилан фирмы “ABCRC”; 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан и раствор гексахлорплатиновой кислоты 7% в изопропиловом спирте (катализатор Спайера) фирмы “Sigma-Aldrich”; сульфокатионитную смолу марки “СТ-175” (“Purolite”); 2.7 моль/л раствора *n*-бутиллития в толуоле (“Acros”); гексан и тетрагидрофуран фирмы “Русхим.ру”; толуол (“Химпромторг”); α,ω -дивинилполидиметилсилоксан марки “ДВК-5” и полиметилгидросилоксан марки “П-804” фирмы “Пента-91”; карбонильное железо марки “Р-20” (“Спектр-Хим”). Толуол и ТГФ подвергали сушке над металлическим натрием и дистилляции, остальные указанные вещества применяли без дополнительной очистки.

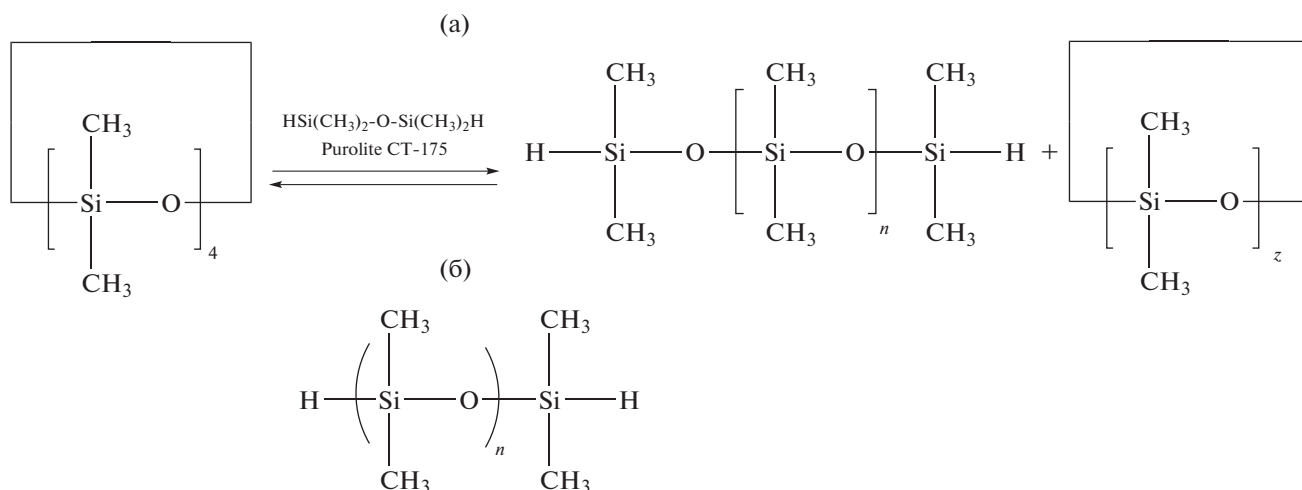
СИНТЕЗ

Бифункциональные ПДМС

Катионная полимеризация. Получение телехелового гидридсодержащего ПДМС. В одnogорлую колбу, объемом 250 мл, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, загружали 50 г (0.1689 моля)

1,1,3,3,5,5,7,7-октаметилциклотетрасилоксана (D_4) и 11.32 г (0.0845 моля) 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана, после чего добавляли 1.84 г сульфокатионитной смолы марки “СТ-175”. Перемешивали в блоке в течение 15–18 ч при температуре 70°С. Затем растворяли полученную смесь в гексане и пропускали через фильтровальную бумагу для избавления от остатков сульфокатионитной смолы. Упаривали на роторном испарителе. Для избавле-

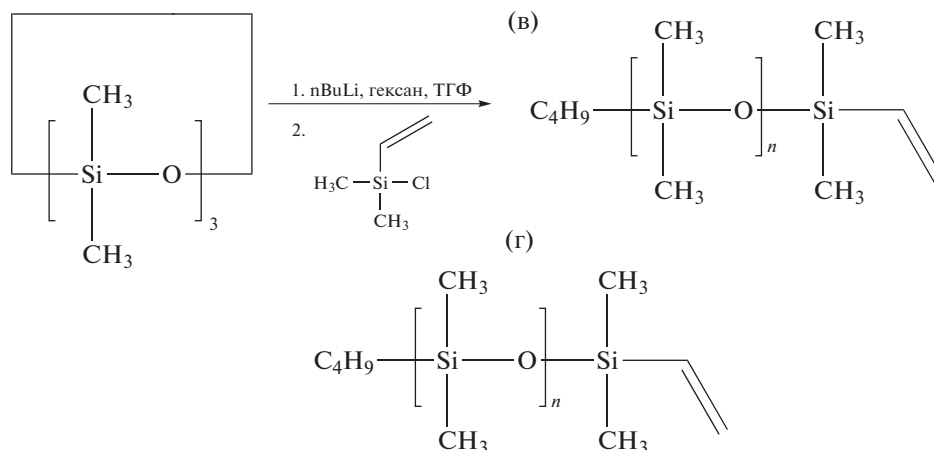
ния от циклических продуктов переосадили из толуола в этанол и отгоняли оставшиеся низкомолекулярные вещества при 1 мм рт.ст. и температуре 130°С. Выход реакции составил 85%, продукта – 52.12 г. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ_{H}): 0.08 м.д. (с, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 4.71 м.д. (т, SiH). ГПХ: $M_n = 1.7 \times 10^3$, $M_w = 2.3 \times 10^3$, $D = 1.38$. Ниже представлена схема синтеза (а) и формула конечного продукта (б):



Монофункциональные ПДМС

Анионная полимеризация. В одностороннюю колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, находящуюся в инертной среде, загружали 100 г (0.4495 моля) гексаметилциклотрисилоксана (D_3), 250 мл толуола и 27 мл 2.7 моль/л раствора *n*-бутиллития в толуоле и перемешивали в течение 10 ч. Далее приливали 150 мл ТГФ и перемешивали в течение 6 ч, после чего добавляли 19 мл (0.138 моля) винилдиметилхлорсилана и перемешивали еще 10 ч. Пропускали через фильтровальную бумагу, упаривали и отгоняли низко-

молекулярные продукты реакции при 1 мм рт.ст. и температуре 130°С. Выход реакции составил 85%, продукта – 90 г. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ_{H}): 6.19–5.67 м.д. (м, 3H, $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.34–1.26 м.д. (м, 5H, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{H}$), 0.89 м.д. (т, 2H, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{H}$), 0.54 м.д. (м, 2H, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{H}$), 0.08 м.д. (с, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{H}$). ГПХ: $M_n = 4.7 \times 10^3$, $M_w = 5.2 \times 10^3$, $D = 1.10$. Представлена схема синтеза (в) и формула конечного продукта (г):



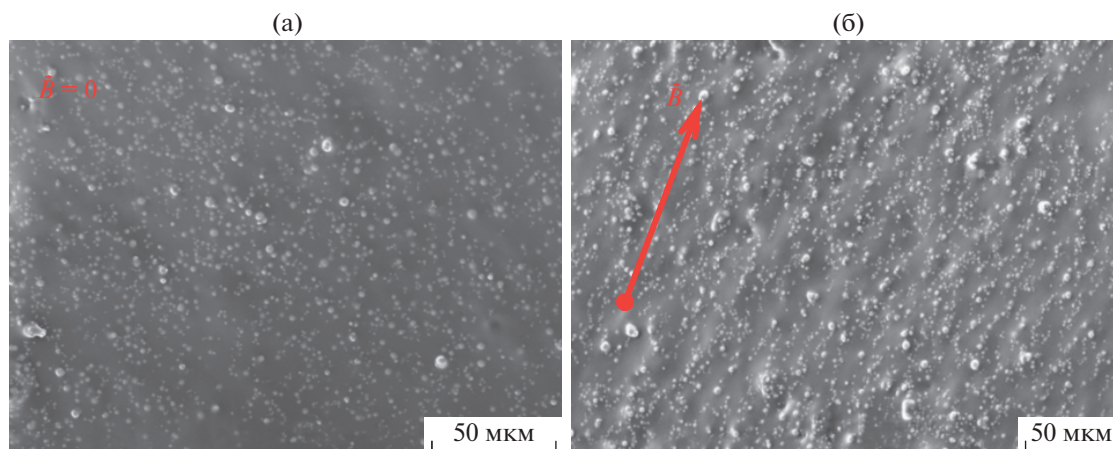


Рис. 1. СЭМ-изображения среза изотропного (а) и анизотропного образца (б), содержащего 75 мас. % магнитного наполнителя.

Полимерная матрица

Состав композиции: 8.0 г α, ω -дивинилполидиметилсилоксана марки “ДВК-5”, 0.2584 г теллурового гидридсодержащего ПДМС, 0.0792 г полиметилгидросилоксана марки “П-804”, 2.4344 г монофункционального ПДМС.

Полимерную матрицу на основе ПДМС для магнитных композиций синтезировали по ранее описанной методике [35]. Особенностью такой матрицы можно назвать отсутствие низкомолекулярных пластификаторов и присутствие монофункционального винил-содержащего ПДМС, который при добавлении катализатора прививается к сшивающему агенту в качестве боковых цепей. При этом удается получить мягкие матрицы, поскольку боковые цепи не являются эластически активными, но в то же время эффективно разбавляют систему. Важно, что в отличие от низкомолекулярного масла боковые цепи в качестве разбавителя не имеют тенденцию выпотевания из материала с течением времени, так как они связаны с матрицей химической связью.

После смешивания всех полимерных компонент и магнитного наполнителя проводили дегазацию смеси для вулканизации, чтобы удалить попавшие при перемешивании пузырьки воздуха. Затем смесь для вулканизации заливали в закрытую форму, которую помещали в нагревательный шкаф с установленной температурой 80°C для проведения вулканизации. Для создания серии анизотропных МАЭ форму, содержащую смесь для вулканизации, дополнительно располагали между двумя постоянными неодимовыми магнитами диаметром 50 мм. Образцы для измерений имели форму плоских дисков диаметром 20 мм и высотой 1 мм. В процессе вулканизации анизо-

тропных образцов магнитное поле величиной 0.23 Тл направляли перпендикулярно плоскости диска. Таким образом, получали две серии образцов МАЭ с концентрацией карбонильного железа 50, 60, 65, 70, 75, 80, 83 мас. % (или 11, 16, 19, 23, 27, 33, 38 об. %): изотропные и анизотропные образцы с вертикальным направлением цепочек магнитного наполнителя. На рис. 1 представлены изображения среза образцов при обычном синтезе и при синтезе образца в магнитном поле, выполненные на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ). Видно, что магнитные частицы внутри образца, синтезированного в магнитном поле, образуют вытянутые цепочки. Направление цепочек совпадает с направлением магнитного поля, прикладываемого при синтезе.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

ГПХ-анализ проводили на хроматографической системе: насос высокого давления “LC-20AT” фирмы “Shimadzu” (Япония), рефрактометр “Smartline RI 2300” и термостат “Jetstream 2 Plus” фирмы “Knauer” (Германия). Температура термостата составляла 40°C ($\pm 0.1^\circ\text{C}$), элюентом служил толуол + 2% ТГФ, скорость потока соответствовала 1.0 мл/мин. Колонки 300 \times 7.8 мм, сорбент “Phenogel” (“Phenomenex”, США) 5 мкм, поры от 10^3 до 10^5 Å. Калибровку колонок выполняли относительно полистирольных стандартов “Agilent” (США). Обработку хроматограмм и расчет молекулярно-массовых параметров осуществляли согласно программе МультиХром для Windows, версия 1.6 (ГПХ; “Амперсэнд”, Россия).

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре “BrukerWP-250 SY” (Германия); раствори-

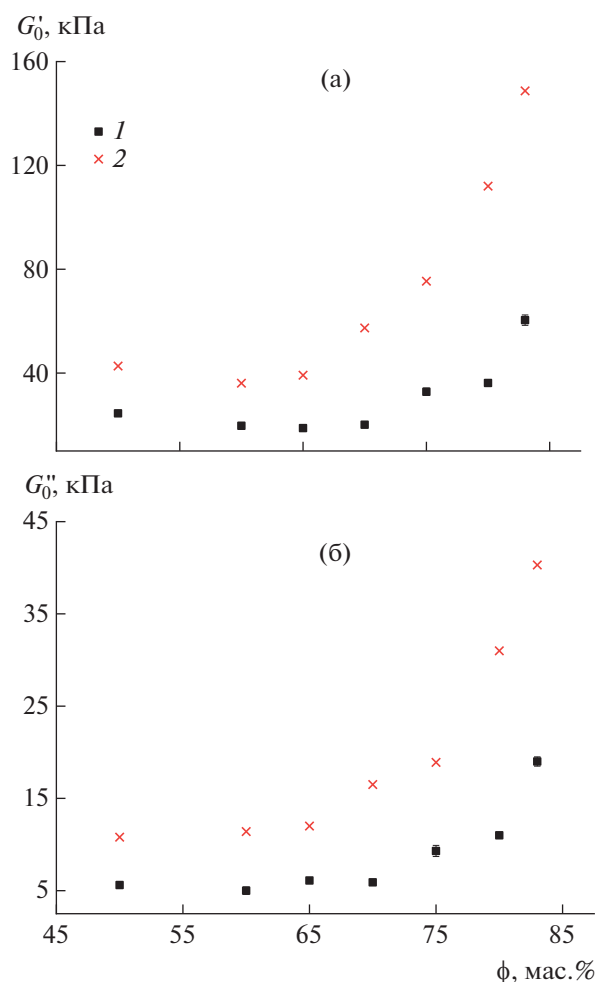


Рис. 2. Зависимости действительной (а) и мнимой компоненты динамического модуля упругости (б) изотропных (1) и анизотропных МАЭ (2) от концентрации магнитного наполнителя при амплитуде сдвиговых колебаний $\gamma_0 = 0.1\%$ и частоте колебаний $\omega = 10$ рад/с.

телем служил CDCl_3 , для просмотра и обработки спектров применяли программу “ACD LABS”.

Для проведения микроскопии использовали настольный растровый электронный микроскоп “JEOL JSM-6000PLUS” с рентгеновским энергодисперсионным спектрометром “JED-2300”.

Магнитомеханические свойства МАЭ определяли с помощью реометра “Anton Paar Physica MCR 302” с измерительной системой “плоскость–плоскость” и магнитной ячейкой MRD 170/1 Т, снабженной электромагнитом. Образец МАЭ помещали между измерительной головкой и плоскостью подложки. К образцу прикладывали сдвиговые осцилляции, деформация которых изменяется по гармоническому закону $\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$, где

γ – деформация, γ_0 – амплитуда деформации, ω – частота колебаний. Устанавливали отклик образца на деформацию: его сдвиговый модуль упругости G' , отвечающий за упругий отклик, и сдвиговый модуль потерь G'' , отвечающий за вязкий отклик образца, а также нормальную силу, с которой образец действует на верхнюю плоскость. Измерения проводили при комнатной температуре. Степень поджатия образцов во всех экспериментах составляла $F_N \sim 5$ Н. Определение амплитудных зависимостей выполняли при фиксированной частоте колебаний $\omega = 10$ рад/с в диапазоне амплитуд $\gamma_0 = 0.02$ – 20.0% . Измерения зависимости упругих модулей образцов от величины магнитного поля осуществляли в режиме линейной вязко-упругости при фиксированной амплитуде колебаний $\gamma_0 = 0.1\%$ и частоте $\omega = 10$ рад/с. Магнитный отклик материалов устанавливали в однородном магнитном поле $B = 1$ Тл, приложенном перпендикулярно к плоскости образца, т.е. при проведении экспериментов с анизотропными образцами направление внешнего магнитного поля совпадало с направлением ориентации цепочек магнитного наполнителя. Для изотропных МАЭ выполняли измерения для двух-трех образцов идентичного состава для усреднения полученных характеристик.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗЦОВ

Зависимости компонент динамического модуля упругости G'_0 и модуля потерь G''_0 изотропных и анизотропных магнитных эластомеров от концентрации магнитного наполнителя в отсутствие магнитного поля представлены на рис. 2. Начальные модули полученных материалов составляют 20–150 кПа. Видно, что для всех значений концентрации анизотропные образцы имеют в ~ 2 – 3 раза более высокие показатели динамического модуля, чем для изотропных аналогов, что согласуется с ранее полученными результатами [15, 22, 25–27, 30, 33].

На рис. 3 показаны зависимости максимальных значений модуля упругости G'_{max} и модуля потерь G''_{max} образцов, измеренных в магнитном поле $B = 1$ Тл, а также относительного прироста модулей, который определялся как $\Delta G_r = \frac{G'_{max} - G'_0}{G'_0}$, от концентрации наполнителя. Как и в отсутствие магнитного поля, модуль упругости анизотропных композитов оказывается больше, чем у изотропных аналогов, и превышает 1.5 МПа для высоконаполненных образцов. При этом в пределах погрешности, обусловленной погрешностями измерения модуля в поле и без поля, можно

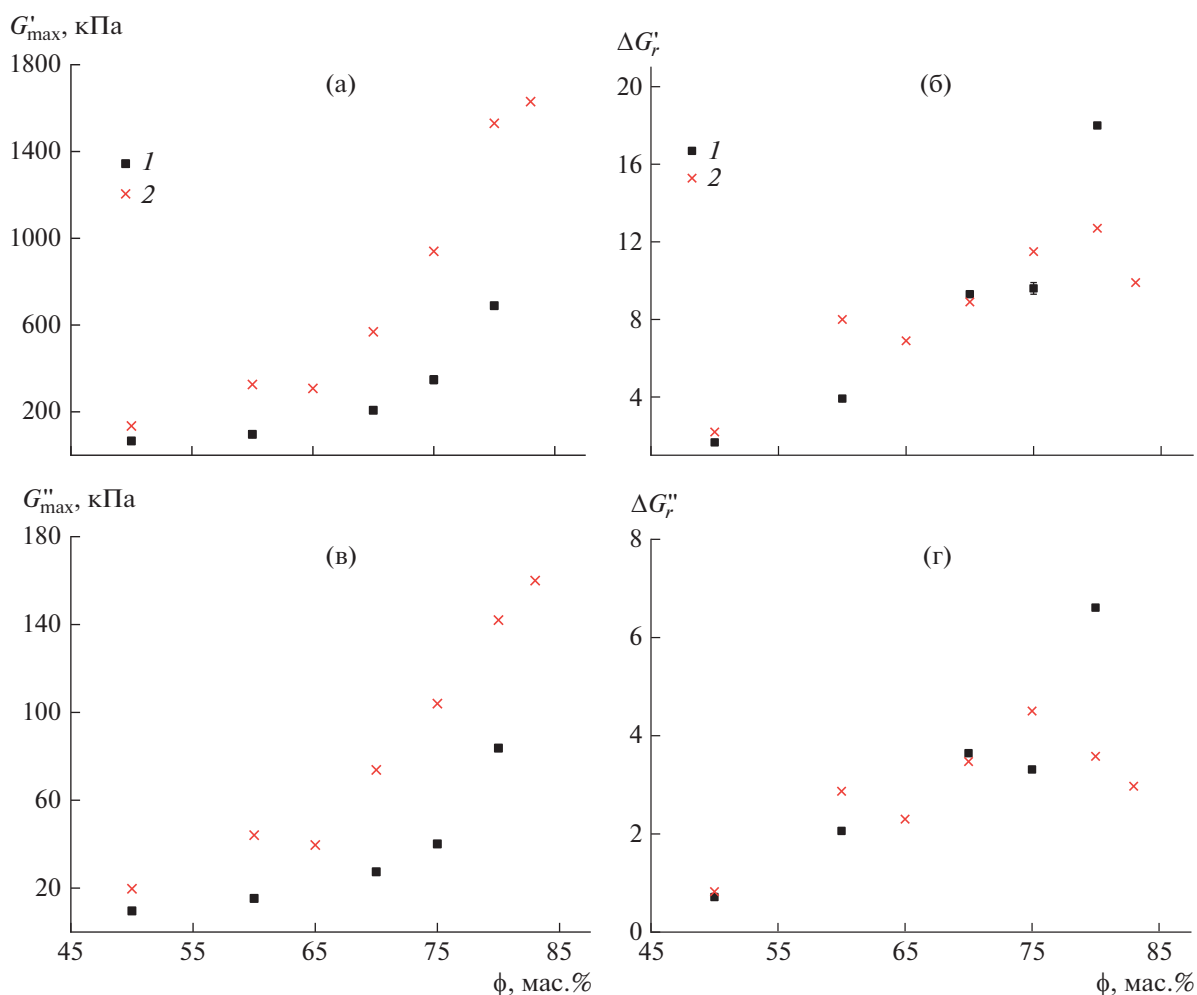


Рис. 3. Зависимости величины действительной (а, б) и мнимой компоненты динамического модуля упругости (в, г) в магнитном поле величиной $B = 1$ Тл, а также их относительного прироста для изотропных (1) и анизотропных МАЭ (2) от концентрации магнитного наполнителя.

полагать, что относительный рост жесткости изотропных и анизотропных образцов близок. Такой результат можно объяснить тем, что были использованы довольно мягкие полимерные матрицы со значениями упругого модуля порядка десятков кПа, что позволяет магнитным частицам перемещаться внутри матрицы под действием магнитного поля. Поэтому вклад в магнитный отклик образцов связан не только с взаимодействием магнитных частиц, которое сильнее для упорядоченных образцов, но и с их перемещением. В отличие от относительного, магнитоологический эффект, определяемый абсолютным изменением модуля упругости при приложении магнитного поля, выше для анизотропных образцов, что находится в полном согласии с выводами как экспериментальных [24–28], так и теоретиче-

ских работ [29–32]. Различие в характере относительного и абсолютного эффекта является предпосылкой для сравнения магнитного отклика анизотропных и изотропных композиций на основе еще более мягких матриц с модулем упругости менее 10 кПа. Следует отметить, что с увеличением магнитного поля модуль потерь также монотонно возрастает.

В табл. 1 резюмированы измеренные характеристики изучаемых магнитных композиций. Погрешности не превышают 10%.

ЭФФЕКТ ПЭЙНА

Эффект Пэйна [36] давно известен и его можно наблюдать в наполненных резинах. Суть заключается в том, что при росте амплитуды дефор-

Таблица 1. Магнитореологические характеристики изотропных и анизотропных МАЭ с различной концентрацией магнитного наполнителя

Образец	G'_0 , кПа	G'_{\max} , кПа	G''_0 , кПа	G''_{\max} , кПа	$\Delta G'_r$	$\Delta G''_r$
Isotropic 50	24.5	65.6	5.6	9.6	2.66	0.71
Oriented 50	42.7	135.0	10.8	19.7	3.20	0.82
Isotropic 60	19.7	96.2	5.0	15.3	4.92	2.06
Oriented 60	36.1	326.0	11.4	44.1	9.0	2.86
Isotropic 65	18.8	—	6.1	—	—	—
Oriented 65	39.2	308.0	12.0	39.6	7.90	2.30
Isotropic 70	20.1	207.0	5.9	27.4	10.30	3.64
Oriented 70	57.4	569.0	16.5	73.8	9.90	3.47
Isotropic 75	32.8	348.0	9.3	40.1	10.60	3.31
Oriented 75	75.4	940.0	18.9	104.0	12.50	4.51
Isotropic 80	36.2	689.0	11.0	83.7	19.0	6.61
Oriented 80	112.0	1530.0	31.0	142.0	13.70	3.58
Isotropic 83	60.4	—	19.0	—	—	—
Oriented 83	148.7	1630.0	40.3	160.0	10.90	2.97

мации материала падает его упругий модуль. Данное явление авторами ряда работ [37–39] объясняется увеличением расстояния между частицами наполнителя при сдвиге. Это приводит к более слабому их взаимодействию, за счет чего падает вклад сетки наполнителя в модуль упругости композита, который в пределе высоких деформаций стремится к модулю полимерной матрицы [37]. Зависимости компонент динамического модуля упругости от амплитуды сдвиговых колебаний для изотропных и анизотропных образцов с содержанием карбонильного железа 60, 75 и 80 мас. % в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле величиной $B = 1$ Тл представлены на рис. 4. Обычно с ростом деформации модуль потерь проходит через максимум, что можно видеть на образцах с высокой концентрацией магнитного наполнителя (рис. 4б). При использовании в качестве наполнителя магнитных микрочастиц эффект Пэйна в магнитном поле становится более ярко выраженным за счет магнитных взаимодействий частиц между собой. На рис. 4 видно, что все анизотропные материалы демон-

стрируют более резкое падение модуля упругости с ростом деформации по сравнению с изотропными аналогами. Это можно объяснить тем, что начальный модуль упругости анизотропных образцов в 2–3 раза выше, чем у изотропных, а при высокой амплитуде деформации упругий вклад сетки магнитного наполнителя все равно нивелируется. Подобный эффект также наблюдался ранее в работе [34].

ГИСТЕРЕЗИС МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Зависимости компонент динамического модуля упругости от величины магнитного поля для изотропных и анизотропных образцов с содержанием карбонильного железа 60, 75 и 80 мас. % показаны на рис. 5. Более высокие значения компонент динамического модуля на этапе уменьшения магнитного поля обусловлены тем, что магнитные частицы не сразу возвращаются в начальные положения из-за формирования магнитных “цепочек” при сближении частиц в магнитном поле. Более низкие значения модуля потерь при уменьшении поля также связаны со стабильностью, сформированной в максимальном поле магнитной структуры, и снижением за счет этого диссипации энергии, возникающей при внутренних перестройках магнитных частиц. Наблюдаемое гистерезисное поведение во внешних магнитных полях является неотъемлемым свойством МАЭ, благодаря наличию различных механизмов диссипации энергии, реализующихся на разных масштабах, вызванных перестройкой магнитного наполнителя.

ДЕМПФИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА

На рис. 6 представлена зависимость тангенса угла механических потерь или коэффициента механических потерь $\text{tg}\delta$ изотропных и анизотропных МАЭ в магнитном поле величиной $B = 1$ Тл от концентрации магнитного наполнителя. Коэффициент механических потерь определяется как отношение мнимой компоненты динамического модуля упругости к действительной

$$\text{tg}\delta = \frac{G''}{G'}$$

и показывает долю потерь механической энергии за один акт механической нагрузки. В отсутствие магнитного поля значения тангенса лежат в интервале 0.23–0.33 для всех образцов. В магнитном поле эта величина существенно падает и становится гораздо меньше единицы. Проследивается тенденция к уменьшению коэффициента потерь с ростом концентрации магнитного наполнителя, что свидетельствует об упрочнении материала за счет формирования более прочной сетки магнитных частиц. Увеличение G'

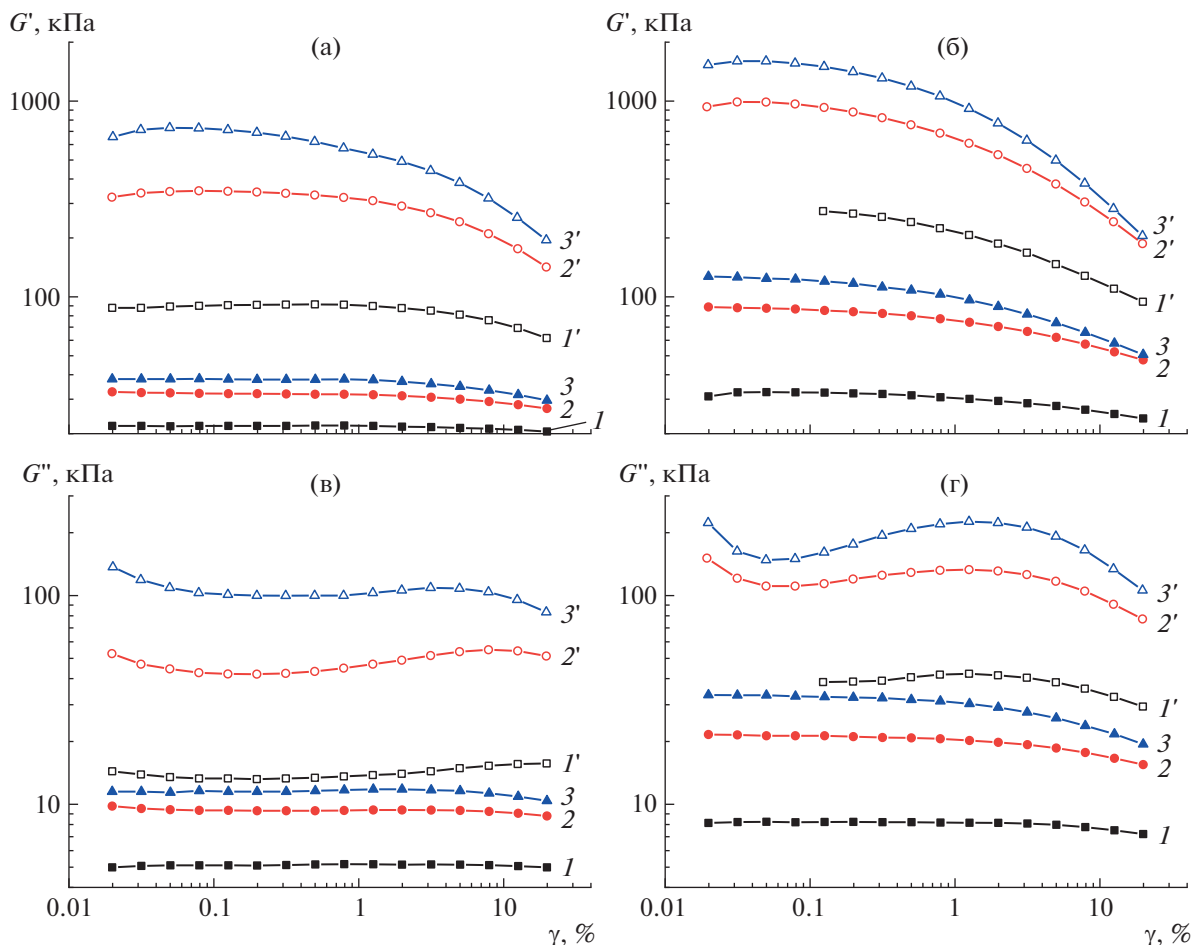


Рис. 4. Зависимости действительной (а, б) и мнимой компонент динамического модуля упругости (в, г) от амплитуды сдвиговых колебаний для изотропных (а, в) и анизотропных образцов (б, г) в отсутствие магнитного поля ($I-3$) и в магнитном поле ($I'-3'$) величиной $B = 1$ Тл. Концентрация магнитного наполнителя 60 (I, I'), 75 ($2, 2'$) и 80 мас. % ($3, 3'$).

и уменьшение коэффициента потерь обеспечивают различные механизмы демпфирования в зависимости от конкретного применения. Например, настройкой жесткости элемента МАЭ в магнитном поле можно индуцировать как сдвиг резонансной частоты, так и изменение диссипации энергии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы образцы МАЭ с модулем упругости $G' \sim 10-100$ кПа с изотропным и анизотропным профилем распределения магнитных микрочастиц карбонильного железа внутри полимерной силоксановой матрицы. Анизотропные материалы были получены при приложении магнитного поля величиной $B = 0.23$ Тл на стадии синтеза магнитных композиций. Ориентация частиц магнитного наполнителя внутри материала

доказана с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Также были изучены магнитомеханические свойства изотропных и анизотропных МАЭ в широком диапазоне концентрации магнитного наполнителя от 50 до 83 мас. %. Начальный модуль упругости анизотропных материалов в 2–3 раза выше, чем у изотропных аналогов. Относительный рост модуля упругости в магнитном поле величиной $B = 1$ Тл примерно одинаков для изотропных и анизотропных МАЭ. Эффект Пэйна, который заключается в падении модуля упругости материала при росте деформации, более выражен для анизотропных материалов. Изменения модуля сдвига и тангенса угла механических потерь в магнитном поле обеспечивают возможность создания демпфирующих устройств на основе МАЭ с различными механизмами демпфи-

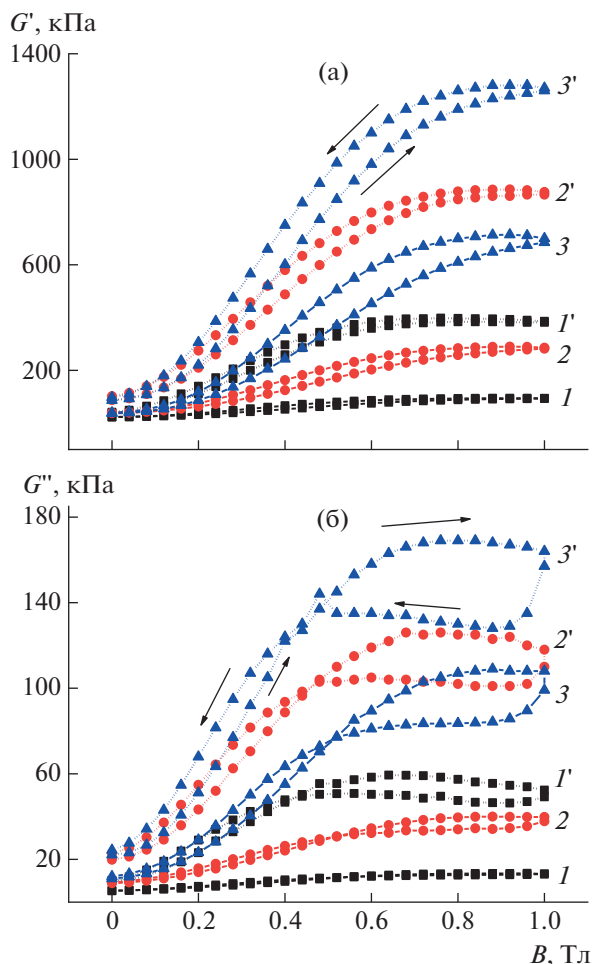


Рис. 5. Зависимости действительной (а) и мнимой компонент динамического модуля упругости (б) образцов с концентрацией магнитного наполнителя 60 (1, 1'), 75 (2, 2') и 80 мас. % (3, 3') с изотропным (1–3) и анизотропным (1'–3') профилем распределения магнитных частиц от величины магнитного поля.

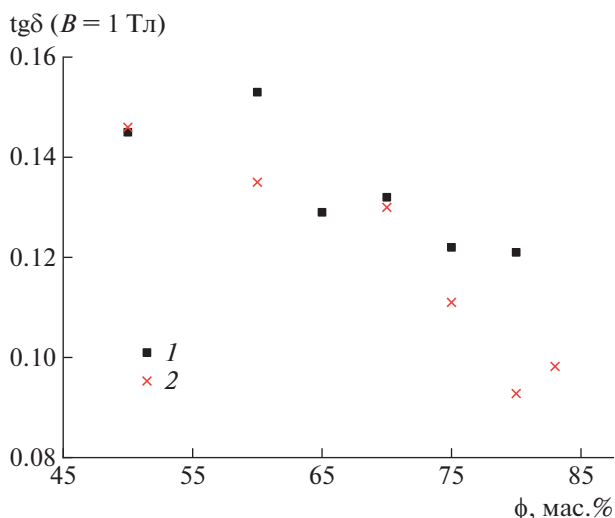


Рис. 6. Зависимость коэффициента механических потерь изотропных (1) и анизотропных МАЭ (2) в магнитном поле величиной $B = 1$ Тл от концентрации магнитного наполнителя.

рования в зависимости от конкретного применения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (код проекта 19-13-00340-П). Исследования ЯМР и ГПХ, а также сканирующая электронная микроскопия материалов проведены в Центре коллективного пользования “Центр исследований полимеров” Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 0071-2021-0004).

Костров С.А. выражает благодарность Фонду развития теоретической физики и математики “БАЗИС” за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sutrisno J., Purwanto A., Mazlan S.A.* // Adv. Eng. Mater. 2015. V. 17. P. 563.
2. *Choi S.B., Li W., Yu M., Du H., Fu J., Do P.X.* // Smart Mater. Struct. 2016. V. 25. P. 043001.
3. *Filipcsei G., Csetneki I., Szilagyi A., Zrinyi M.* // Adv. Polym. Sci. 2007. V. 206. P. 137.
4. *Shamonin M., Kramarenko E.Yu.* // Novel Magnetic Nanostructures. Amsterdam: Elsevier, 2018. P. 221.
5. *Gundermann T., Cremer P., Löwen H., Menzel A.M., Odenbach S.* // Smart Mater. Struct. 2017. V. 26. P. 045012.
6. *Stepanov G.V., Abramchuk S.S., Grishin D.A., Nikitin L.V., Kramarenko E.Y., Khokhlov A.R.* // Polymer. 2007. V. 48. P. 488.
7. *Stoll A., Mayer M., Monkman G.J., Shamonin M.* // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. P. 39793.
8. *Abramchuk S.S., Grishin D.A., Kramarenko E.Yu., Stepanov G.V., Khokhlov A.R.* // Polymer Science A. 2006. V. 48. № 2. P. 138.
9. *Stepanov G.V., Kramarenko E.Y., Semerenko D.A.* // J. Phys. Conf. Ser. 2013. V. 412. P. 012031.
10. *Galipeau E., P. Ponte Castañeda* // Proc. Royal Soc. A. 2013. V. 469. P. 20130385.
11. *Yu M., Luo H., Fu J., Yang P.* // J. Intelligent Mater. Syst. Struct. 2018. V. 29. P. 24.
12. *Bica I.* // J. Ind. Eng. Chem. 2010. V. 16. P. 359.
13. *Kostrov S.A., Shamonin M., Stepanov G.V., Kramarenko E.Yu.* // Int. J. Molec. Sci. 2019. V. 20. P. 2230.
14. *Moucka R., Sedlacik M., Cvek M.* // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 112. P. 122901.
15. *Tian T., Nakano M.* // J. Intelligent Mater. Syst. Struct. 2018. V. 29. P. 151.
16. *Li W.H., Zhang X.Z.* // Smart Mater. Struct. 2010. V. 19. P. 035002.
17. *Schmauch M.M., Mishra S.R., Evans B.A., Velez O.D., Tracy J.B.* // ACS Appl. Mater. Int. 2017. V. 9. P. 11895.
18. *Ding L., Zhang J., Shu Q., Liu S., Xuan S., Gong X., Zhang D.* // ACS Appl. Mater. Int. 2021. V. 13. P. 13724.
19. *Lin D., Yang F., Gong D., Lin Z., Li R., Qian W., Li C., Jia S., Chen H.* // ACS Appl. Mater. Int. 2021. V. 13. P. 34935.

20. Lu H., Zhang M., Yang Y., Huang Q., Fukuda T., Wang Z., Shen Y. // *Nature Comm.* 2018. V. 9. P. 1.
21. Farshad M., Benine A. // *Polym. Test.* 2004. V. 23. P. 347.
22. Puente-Córdova J.G., Reyes-Melo M.E., Palacios-Pineda L.M., Martínez-Perales I.A., Martínez-Romero O., Elías-Zúñiga A. // *Polymers.* 2018. V. 10. P. 1343.
23. Sohoni G.B., Mark J.E. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1987. V. 34. P. 2853.
24. Sun T.L., Gong X.L., Jiang W.Q., Li J.F., Xu Z.B., Li W.H. // *Polym. Test.* 2008. V. 27. P. 520.
25. Wu J., Gong X., Fan Y., Xia H. // *Smart Mater. Struct.* 2010. V. 19. P. 105007.
26. Kaleta J., Królewicz M., Lewandowski D. // *Smart Mater. Struct.* 2011. V. 20. P. 085006.
27. Nam T.H., Petříková I., Marvalová B. // *Polym. Test.* 2020. V. 81. P. 106272.
28. Bautin V.A., Kostitsyna E.V., Perov N.S., Usov N.A. // *Comp. Commun.* 2020. V. 22. P. 100459.
29. Chen L., Gong X.L., Li W.H. // *Smart Mater. Struct.* 2007. V. 16. P. 2645.
30. Khanouki M.A., Sedaghati R., Hemmatian M. // *Composites.* B. 2019. V. 176. P. 107311.
31. Jolly M.R., Carlson J.D., Munoz B.C. // *Smart Mater. Struct.* 1996. V. 5. P. 607.
32. Ivaneyko D., Toshchevnikov V., Saphiannikova M. // *Polymer.* 2018. V. 147. P. 95.
33. Tian T.F., Li W.H., Alici G., Du H., Deng Y.M. // *Rheologica Acta.* 2011. V. 50. № 9–10. P. 825.
34. Sorokin V.V., Ecker E., Stepanov G.V., Shamonin M., Monkman G.J., Kramarenko E.Yu., Khokhlov A.R. // *Soft Matter.* 2014. V. 10. P. 8765.
35. Kostrov S.A., Gorodov V.V., Sokolov B.O., Muzafarov A.M., Kramarenko E.Y. // *Polymer Science A.* 2020. V. 62. № 4. P. 383.
36. Payne A.R. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1965. V. 9. P. 2273.
37. Richter S., Saphiannikova M., Stöckelhuber K.W., Heinrich G. // *Macromol. Symp.* 2010. V. 291. P. 193.
38. Hentschke R. // *Exp. Polym. Lett.* 2017. V. 11. P. 278.
39. Sorokin V.V., Stepanov G.V., Shamonin M., Monkman G.J., Kramarenko E.Y. // *Smart Mater. Struct.* 2017. V. 26. P. 035019.