

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНИЗОТРОПНЫХ МАГНИТОАКТИВНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

© 2023 г. Г. В. Степанов^{a,b}, С. И. Кириченко^c, Е. Е. Махаева^b, Е. Ю. Крамаренко^{b,*}

^a Научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений
119991 Москва, ш. Энтузиастов, 38, Россия

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

^c Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова (МИРЭА)
119454 Москва, пр. Вернадского, 78, Россия

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

Поступила в редакцию 13.12.2022 г.

После доработки 16.02.2023 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Синтезированы анизотропные магнитоактивные эластомеры на основе полидиметилсилоксана и магнитных частиц разной химической природы, формы и размера. Проведен сравнительный анализ их механических свойств (модуля упругости, прочности и удлинения при разрыве) в зависимости от взаимной ориентации внутренней структуры, формируемой частицами магнитного наполнителя при синтезе композита в магнитном поле, и направления внешней механической силы при растяжении образцов. Анизотропия механических свойств наиболее ярко проявляется в композитах на основе анизометричных частиц – игольчатых и пластинчатых. Наибольшие значения коэффициента анизотропии упругости наблюдаются у композита, содержащего пластинчатые микрочастицы железа, для него отношение модулей упругости в параллельном и перпендикулярном внутренней структуре направлениях достигает пяти. Использование магнитного наполнителя и его ориентирование при помощи магнитного поля является эффективным методом создания полимерных композитов с анизотропией механических свойств.

DOI: 10.31857/S2308112023700384, EDN: VBLQVD

ВВЕДЕНИЕ

Получение полимерных материалов с анизотропией механических свойств является важной задачей материаловедения. Одним из способов создания анизотропных композитов может быть использование в качестве наполнителя магнитных частиц. При синтезе таких материалов в магнитном поле цепеподобные агрегаты магнитных частиц, ориентированные вдоль линий магнитного поля, оказываются зафиксированными в полимерной матрице в процессе полимеризации [1–7]. Наличие ориентированной структуры наполнителя приводит к анизотропии физических свойств материала.

Анизотропия механических свойств магнитоактивных эластомеров (МАЭ) – мягких полимерных сеток с ориентированной структурой наполнителя – была впервые продемонстрирована на примере ПДМС с частицами магнетита [1–6]. Было показано, что модуль упругости в направлении магнитных цепей может быть в 2.5 раза выше, чем в перпендикулярном направлении. Кроме того, эффект анизотропии упругости наглядно про-

является в процессе набухания анизотропного образца в гексане. В процессе набухания сферического образца соотношение осей в сфере изменяется от 1 : 1 до 1 : 1.35 [4]. Исследования механического поведения гелей на основе поливинилового спирта, содержащих 10 мас. % феррита бария, показало, что различие в значениях модуля упругости вдоль и поперек структуры наполнителя составляло около 10% [7].

В работах [8–16] проведен сравнительный анализ механических свойств МАЭ с изотропным распределением частиц наполнителя в полимерной матрице и МАЭ с ориентированной структурой, синтезированных в магнитном поле. Было показано, что структурирование значительно увеличивает модуль упругости эластомера вдоль оси ориентации. Распределение магнитного наполнителя в полимерной матрице существенно влияет на магнитореологический отклик МАЭ – изменение вязкоупругих свойств композита при приложении внешнего магнитного поля [14–23]. Относительный магнитореологический эффект оказывается выше для анизотропных образцов, в

которых расстояния между магнитными частицами вдоль цепей структуры меньше, чем в изотропных аналогах, что приводит к более сильным взаимодействиям при приложении магнитного поля, и, следовательно, более значительному увеличению модуля упругости. В работах [14–16, 21] исследовано влияние анизотропии распределения магнитных частиц на магнито-реологический эффект при разных концентрациях наполнителя и показано, что наибольший относительный эффект изменения свойств демонстрируют образцы с небольшим объемным наполнением. В работах [16–20] сделан вывод об отсутствии влияния анизотропии на свойства материала при высоких наполнениях порядка 33 об. %. В работе [21] установлено, что для МАЭ с довольно низким модулем сдвига 20–100 кПа относительный рост в магнитном поле жесткости изотропных и анизотропных образцов близок, что объясняется возможностью перемещения магнитных частиц в мягкой полимерной матрице под действием магнитных взаимодействий.

Изучение влияния величины магнитного поля и времени структурирования при полимеризации в магнитном поле на эффект анизотропии проводили в работах [26–28]. С увеличением магнитного поля растет эффект структурирования и, как следствие, эффект анизотропии. В работе [29] показано, что зависимость модуля упругости МАЭ от величины магнитного поля при синтезе имеет максимум вблизи 300 мТл, кроме того, модуль композита растет при увеличении времени приложения поля при синтезе и выходит на насыщение после 25–30 мин.

В ряде работ рассмотрено влияние различных углов ориентации (0° , 90° , 45° , 30°) структурированного МАЭ относительно направления приложенного поля при измерении упругих свойств. Наибольшее возрастание модуля упругости и тангенса потерь (в 3 раза) наблюдается при угле в 30° – 45° [30, 31].

Индукционная магнитным полем при синтезе анизотропия распределения магнитных частиц приводит к увеличению электропроводности анизотропных образцов на два–пять порядков по сравнению с изотропными аналогами [32]. В работах [33, 34] показано, что анизотропный МАЭ на основе силиконовой матрицы и частиц магнетита, покрытых серебром, с общей концентрацией 5% имеет проводимость только в направлении приложенного поля. Электрическое сопротивление различается в двух направлениях более чем в 1 млн раз [33, 34]. Анизотропия влияет на величину ферромагнитного резонанса [36]. Эффект анизотропии наблюдается в композитах и с никелевым наполнителем [37]. Эффект магнитного поля проявляется в изменении свойств магнитных пен при структурировании [38].

Серия работ [39–41] посвящена моделированию анизотропных материалов. Для изучения взаимосвязи между модулем упругости и объемной долей ферромагнитных частиц использован метод конечных элементов. Результаты свидетельствуют о том, что анизотропия модуля упругости становится более заметной, когда объемная доля частиц увеличивается. В работе [39] рассмотрен структурированный образец, при этом модуль упругости в одном направлении возрастает, а в другом уменьшается, что связано с различной концентрацией частиц в одном и в другом направлении. Предложена микромеханическая модель для исследования модуля упругости структурированных МАЭ в предположении цепочечных и слоистых структур, формируемых магнитными частицами [40]. Рассмотрена модель МАЭ, в которой под действием магнитного поля во время полимеризации МАЭ возникают цепочечные структуры, размер которых, длина и ширина возрастают с ростом магнитного поля [41]. В работе [42] методом компьютерного моделирования показано, что упорядочение частиц в цепочечные структуры увеличивает модуль упругости материала в направлении ориентации структуры. Ряд теоретических работ [43–46] предсказывают больший магнитный отклик (абсолютное увеличение модуля упругости в магнитном поле) у анизотропных образцов по сравнению с изотропными аналогами.

Таким образом, экспериментально и теоретически было показано, что свойства анизотропных магнитных эластомеров, полученных в магнитном поле, значительно отличаются от изотропных. Однако детальный анализ величины анизотропии для таких материалов не проводился. Кроме того, в качестве магнитных наполнителей использовали в основном крупные сферические микрочастицы.

В проведенном в настоящей работе исследовании основной акцент сделан на комплексном исследовании механических свойств анизотропных магнитоактивных эластомеров, таких как модуль упругости, прочность, эластичность. При этом впервые проведен сравнительный анализ влияния химической природы и анизотропии частиц наполнителя, а также его концентрации в полимерной матрице.

СИНТЕЗ АНИЗОТРОПНЫХ МАГНИТОАКТИВНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

В качестве полимерной основы для анизотропных МАЭ использовали силиконовый двухкомпонентный каучук марки СИЭЛ производства Государственного научно-исследовательского института химии и технологии элементоорганических соединений. Во всех полученных композициях два компонента компаунда СИЭЛ – низко-

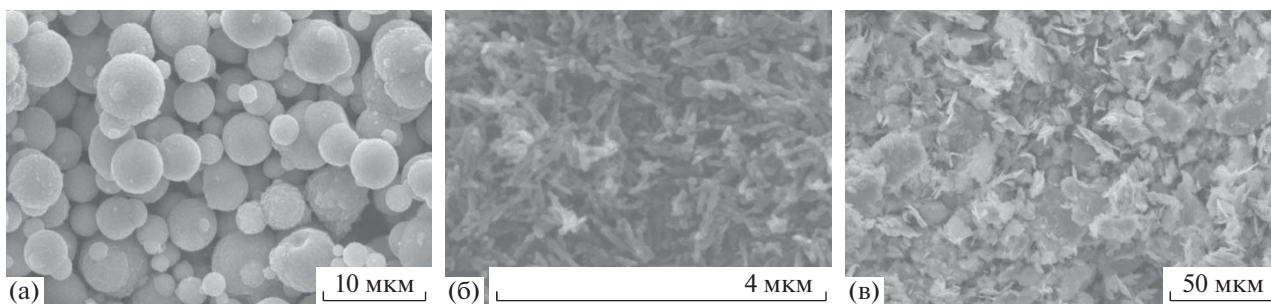


Рис. 1. Фотографии магнитных частиц: а – карбонильное железо, б – гамма-оксид железа, в – пластинчатое железо. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

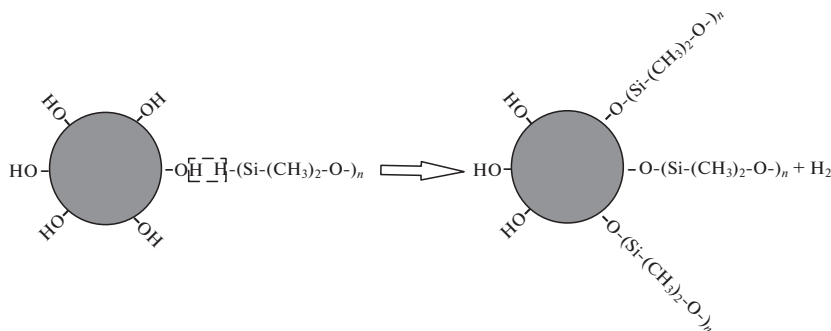


Рис. 2. Схема модификации поверхности магнитного наполнителя. Условно показано замещение части гидроксильных групп.

молекулярный винилгидридсодержащий компонент (А: $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}\{[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_a - [\text{CH}_3(\text{H})\text{SiO}]_b\}_x\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_y - \text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ и винильный компонент с платиновым катализатором компонент (Б: $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_y - \text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ замешивались в пропорции А : Б = 10 : 1. Методика синтеза полимерной матрицы на основе силиконового компаунда СИЭЛ была описана ранее [47].

В качестве магнитных наполнителей использовали порошки сферического карбонильного железа марки Р-10 со средним размером частиц 5 мкм и удельной поверхностью 0.2 м²/г производства Акционерного общества “Синтез-ПКЖ”; игольчатые частицы гамма-оксида железа со средним размером 0.5 мкм, форм-фактором (отношением длины к толщине), равным 1 : 5 и удельной поверхностью 15 м²/г, синтезированные по известной методике [48, 49]; порошки железа пластинчатой формы со средним размером 20 мкм и удельной поверхностью 1.5 м²/г, полученные размолотом карбонильного железа в планетарной мельнице. Удельную поверхность измеряли по низкотемпературной адсорбции аргона методом БЭТ. Средний размер оценивали по электронной фотографии.

Фотографии магнитных частиц перечисленных выше типов, полученные на сканирующем электронном микроскопе, представлены на рис. 1.

Предварительно магнитные порошки диспергировали в толуоле и обрабатывали гидридсодержащим кремнийорганическим модификатором ГКЖ-94 в количестве 0.5 мас. % на магнитный наполнитель. Такая обработка позволяет устранить с поверхности частиц гидроксильные группы (рис. 2) и повысить совместимость магнитного наполнителя с силиконовой матрицей [50–52].

Смешение и растирание твердой фазы проводили в механической ступе. Жидкую композицию магнитных частиц в силиконовом компаунде СИЭЛ наносили тонким слоем 1–2 мм на поверхность стеклянной пластины размером 90 × 150 мм методом полива. Стеклянную пластину, на которой был нанесен слой жидкой магнитной композиции, проводили над поверхностью ферритового магнита с магнитным полем на поверхности около 100 мТл в контакте стеклянной пластины с магнитом (рис. 3) со скоростью 1 см/с. Все образцы ориентировали дважды, чтобы улучшить степень ориентации. Существенно, что условия ориентации были одинаковы для всех образцов. При таком методе структурирование проходило по принципу ориентирования магнитного порошка в процессе получения магнитных лент для аудио-

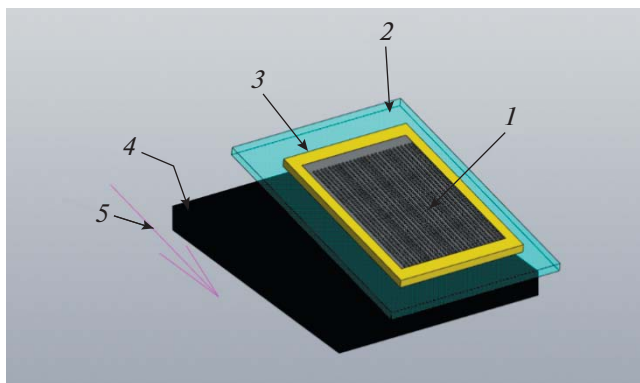


Рис. 3. Схематическое изображение процесса структурирования магнитной суспензии в поле постоянного магнита: 1 – магнитная суспензия, 2 – стеклянная пластина, 3 – заливочная форма, 4 – магнит, 5 – направление движения стеклянной пластины с образцом.

записи [53]. После проведения ориентации пластину ставили в термощкаф для полимеризации в течение 1 ч при 130°C. Благодаря высокой вязкости композиций, составляющей 1–2 Па с, и остаточной намагниченности магнитного наполнителя, ориентированные в поле структуры магнитного наполнителя сохранялись при выключении магнитного поля и фиксировались при полимеризации.

У полученных по использованной методике образцов наблюдали ориентацию агрегатов магнитных частиц в плоскости образцов, причем у образцов с низкой концентрацией наполнителя ее можно было видеть при незначительном увеличении. В качестве примера на рис. 4 приведены фотографии изотропного образца с частицами гамма-оксида железа, полученного без предварительной ориентации магнитного наполнителя

(рис. 4а), и ориентированного образца такого же состава (рис. 4б). Как видно, при предварительном ориентировании в магнитном поле магнитный наполнитель образует цепеобразные агрегаты в объеме образца, ориентированные параллельно его поверхности.

По описанной выше методике были синтезированы образцы МАЭ с различным типом и концентрацией магнитного наполнителя. Состав полученных образцов приведен в табл. 1. В образцах с анизометричными частицами максимальные значения наполнения ниже, чем в образцах со сферическим карбонильным железом. Это связано с существенным увеличением вязкости композиций с повышением концентрации анизометричных частиц. Помимо образцов, содержащих один тип наполнителя, были также синтезированы МАЭ на основе смесей частиц разного типа: карбонильного железа с игольчатым оксидом железа в пропорции 35 : 65 по массе (табл. 1, образцы 4) и пластинчатого железа с игольчатым оксидом железа в пропорции 50 : 50 по массе (образцы 5). Соотношение компонентов в смеси выбрано из условия примерного равенства вязкости смешиваемых суспензий, содержащих наполнители разного типа, с тем, чтобы при изготовлении суспензии со смесевым наполнителем разной концентрации не допустить преимущественного влияния одного из типов порошка на вязкость смеси.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изучения влияния анизотропии образцов МАЭ на их механические свойства из полученных лент вырезали образцы размером 40 × 5 мм параллельно и перпендикулярно ориентированной структуре наполнителя. Кроме того, была проведена серия исследований образцов на осно-

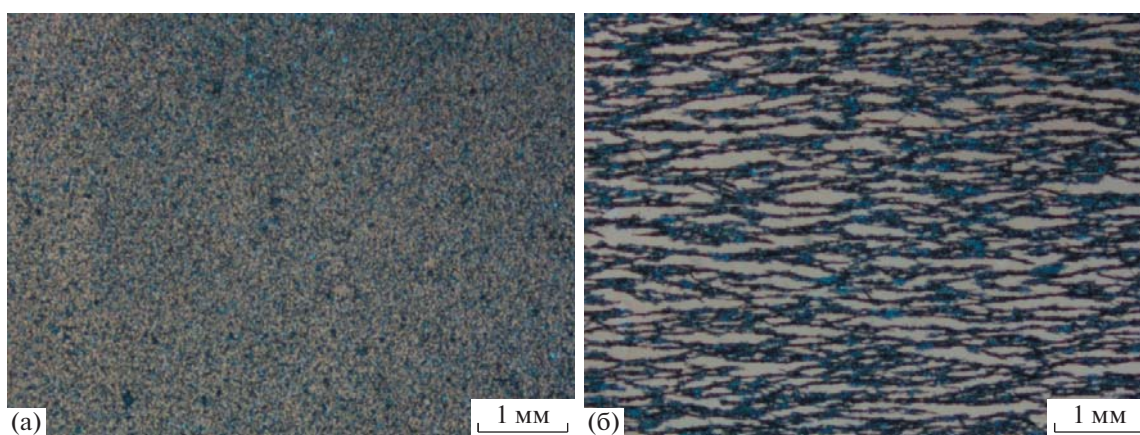


Рис. 4. Фотографии пленки изотропного (а) и анизотропного (полученного при предварительной ориентации наполнителя в магнитном поле) (б) эластомера толщиной 1 мм с концентрацией наполнителя около 5 мас. %. Сделаны на оптическом микроскопе.

Таблица 1. Состав композиций МАЭ, синтезированных для исследований

Образец, №	Тип наполнителя	Концентрация, мас. %	Концентрация, об. %
1	Карбонильное железо	17	2.60
		34	6.40
		50	11.70
		63	18.50
		80	34.70
2	Игольчатый наполнитель (γ -Fe ₂ O ₃)	6	1.40
		10	2.40
		13	3.20
		16	4.06
		20	5.20
3	Пластинчатое железо	10	1.45
		16	2.47
		23	3.83
		31	5.65
		40	8.16
4	Карбонильное железо + игольчатый (γ -Fe ₂ O ₃)	11	2.21
		18	3.74
		31	6.90
		39	9.08
		46	11.15
5	Пластинчатое железо + игольчатый (γ -Fe ₂ O ₃)	15	2.92
		23	4.48
		28	5.54
		33	6.72
		40	8.48

ве пластинчатых частиц железа с несколькими значениями угла взаимной ориентации магнитных агрегатов и внешней механической силы от 0° до 90°. Для этого образцы вырезали из ленты под разными углами, как это схематически показано на рис. 5.

Полученные образцы в виде полосок 40 × 5 мм толщиной 1–2 мм растягивали на разрывной машине марки И11М (Общество с ограниченной ответственностью “Точприбор-КБ”) со скоростью 0.5 мм/с. Из данных по растяжению (рис. 6) рассчитывали модуль упругости Юнга и одновременно получали данные по прочности и удлинению при разрыве. Измерения проводили для трех–четырёх образцов одного состава с каждым направлением ориентации, результаты усредняли.

Следует отметить, что испытания проводили на полосках, а не на лопатках как рекомендует ГОСТ 270-75, ГОСТ Р 54553-2019 для получения корректных данных по прочности и эластичности в первую очередь. В нашем случае мы были ограничены размерами образца для испытаний. Для

получения корректных данных по анизотропии модуля упругости два перпендикулярно вырезанных образца нужно было вырезать из одного исходного. Проведение механических испытаний с использованием лент вместо лопаток приводит к значительной ошибке и разбросу данных для прочности и удлинения при разрыве, что видно из представленных ниже результатов. Эти данные были оставлены в работе для ориентировочной оценки их изменений для анизотропных образцов. Модуль упругости образцов был рассчитан как отношение приращения напряжения к приращению длины на начальном линейном участке диаграммы растяжения (рис. 6). Проведена оценка величины ошибки, полученные значения коэффициента вариации лежат в интервале 10–20% для модуля упругости и в интервале 10–50% для данных по прочности и эластичности.

Для оценки эффекта анизотропии были рассчитаны коэффициенты анизотропии, которые представляли собой отношение измеряемой характеристики образца (модуля упругости, прочности, удлинения при разрыве) при ориентации 0°

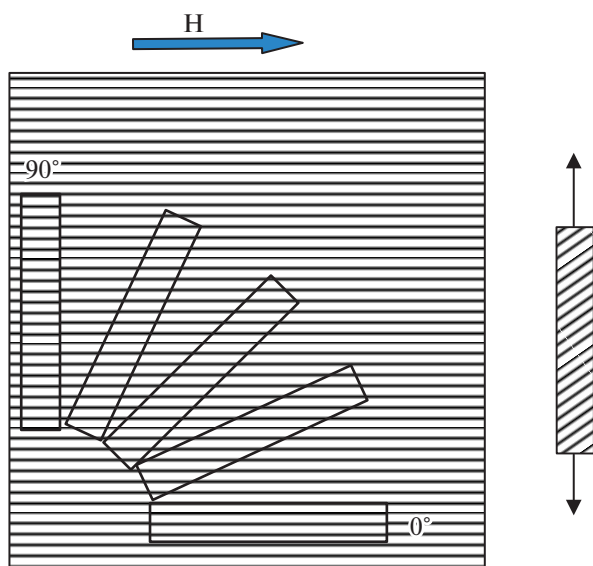


Рис. 5. Исследование анизотропии механического отклика в различных направлениях образца. Стрелкой указано направление действия магнитного поля в момент ориентации частиц наполнителя, отвечающее углу ориентации 0° . Справа указано направление растяжения образцов.

(параллельная ориентация, в которой направление магнитной ориентации совпадает с направлением растяжения образца) к ориентации 90° (перпендикулярная ориентация, в которой направление растяжения образца перпендикулярно направлению ориентации структурирования в магнитном поле).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Механические свойства анизотропных образцов МАЭ на основе сферических частиц карбонильного железа

Сферическое карбонильное железо является наиболее распространенным наполнителем при получении МАЭ [54, 55]. Этот наполнитель имеет практически максимальную намагниченность в умеренных магнитных полях при нормальных условиях и высокую температуру Кюри, так что композит с таким наполнителем может работать в широких температурных пределах. Сферический наполнитель предполагает максимальное наполнение композита в процессе его приготовления с сохранением текучести полуфабриката, что приводит к максимальному магнитореологическому эффекту при эксплуатации МАЭ [56].

Зависимости основных механических характеристик образцов МАЭ от концентрации сферических частиц карбонильного железа представлены на рис. 7а–7в. Кривые соответствуют углам взаимной ориентации магнитной структуры и внешней растягивающей силы, равным 0° и 90° . Рисунок 7г демонстрирует концентрационные зависимости коэффициентов анизотропии модуля упругости, прочности и удлинения при разрыве.

Видно, что с повышением концентрации наполнителя значения модуля упругости увеличиваются для образцов как с параллельно, так и перпендикулярно ориентированной структурой (рис. 7а). У образцов с параллельной ориентацией значения модуля упругости несколько выше, чем у образцов с перпендикулярным ориентированием частиц. Различия в значениях модуля упруго-

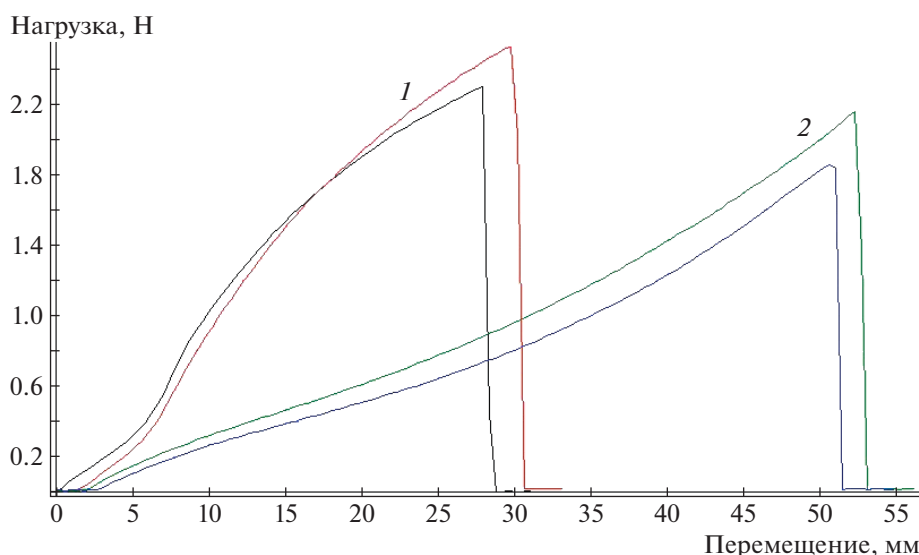


Рис. 6. Типичная диаграмма нагружения двух образцов с пластинчатым наполнителем 23 мас. %: 1 – растяжение вдоль направления внутренней структуры наполнителя, 2 – растяжение в перпендикулярном структуре направлении.

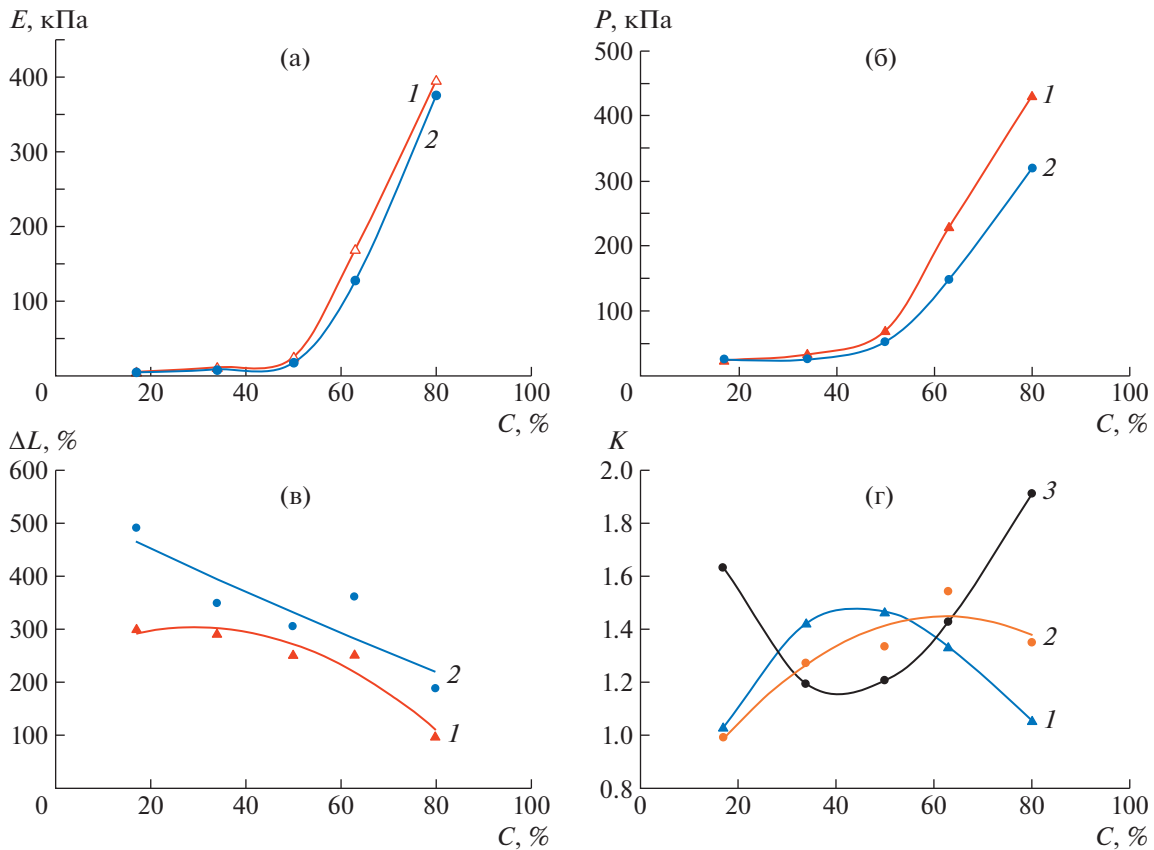


Рис. 7. Зависимости модуля упругости при растяжении (а), прочности (б), удлинения при разрыве (в) и коэффициента анизотропии (г) для МАЭ на основе сферических микрочастиц железа от их концентрации. Здесь и на рис. 8–10: 1 – для растяжения вдоль направления внутренней структуры наполнителя, 2 – для растяжения в перпендикулярном направлении. Коэффициенты анизотропии: 1 – модуль упругости, 2 – прочность, 3 – удлинение при разрыве.

сти в двух направлениях связаны с формированием ориентированных цепочечных структур под воздействием магнитного поля при синтезе [56–58]. В перпендикулярном направлении относительно ориентации поля структурирование расстояние между цепеподобными агрегатами магнитных частиц заполнено в основном полимером, что и определяет модуль упругости материала в этом направлении. В направлении, параллельном ориентации наполнителя, цепеподобные структуры наполнителя определяют увеличение модуля упругости, прочности и снижение эластичности вдоль цепеобразных структур.

Видно, что коэффициент анизотропии для модуля упругости проходит через максимум, достигая значения 1.5 при промежуточных концентрациях карбонильного железа. Наличие максимума объясняется следующим. В области низкой концентрации анизотропия практически не наблюдается в силу малого количества наполнителя, слабо влияющего на механический отклик материала. Однако при больших наполнениях, превышающих порог перколяции, структурирование в

магнитном поле затруднено из-за влияния исключенного объема частиц, приводящего к эффекту стесненной ориентации: переизбыток карбонильного железа мешает всем частицам наполнителя выстраиваться вдоль магнитных линий, в результате чего частицы в меньшей степени структурируются в направлении магнитного поля, тем самым снижая анизотропию. Этот результат согласуется с выводами работ [16–20]. Эффект структурирования проявляется наиболее ярко при средних концентрациях, при которых частицы уже способны объединиться в длинные цепи, выстроенные вдоль линий магнитного поля при синтезе, снижая среднюю концентрацию наполнителя в перпендикулярном направлении. В итоге расстояние между частицами наполнителя вдоль направления ориентации агрегатов оказывается меньше, чем в перпендикулярном направлении, что и определяет значительную анизотропию механического отклика при промежуточных концентрациях.

Прочность композита растет с увеличением наполнения вплоть до 80 мас. % (рис. 7б), что яв-

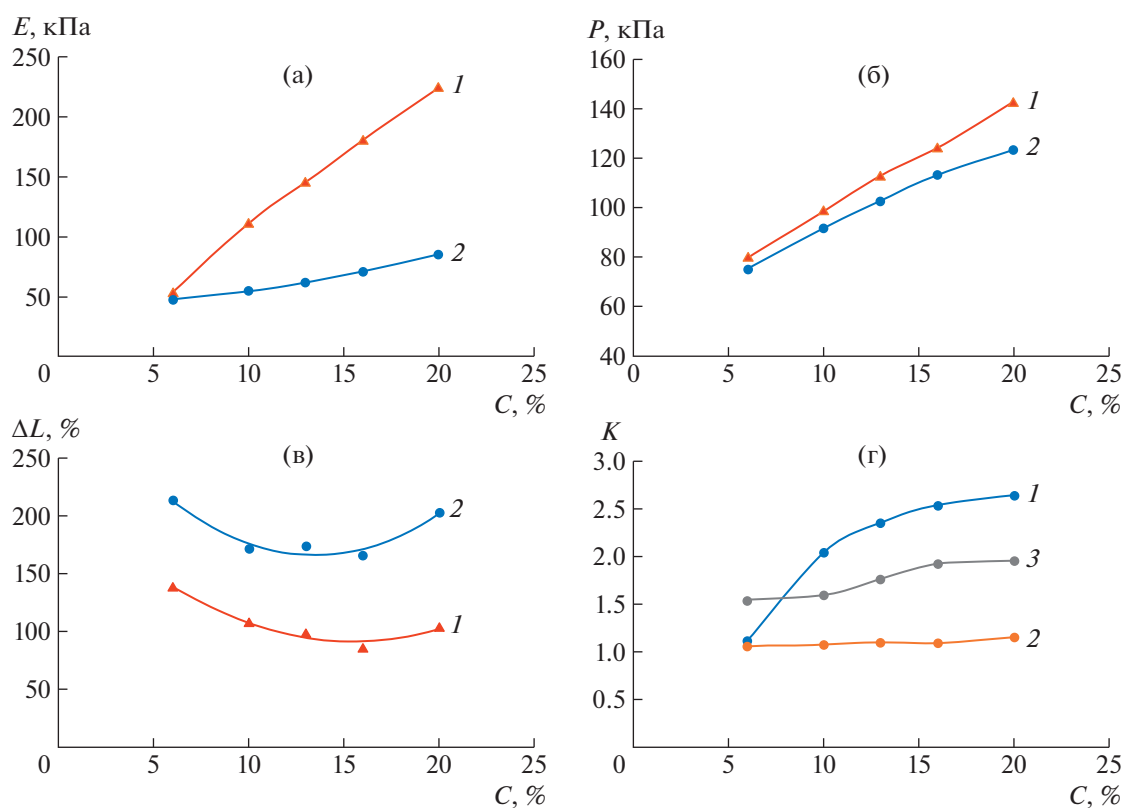


Рис. 8. Зависимости модуля упругости (а), прочности (б), удлинения при разрыве (в) и коэффициентов анизотропии (г) для МАЭ с игольчатой формой частиц наполнителя от его концентрации.

ляется ожидаемым эффектом. Даже при максимальной массовой концентрации 80%, соответствующей довольно высокому объемному наполнению в 34.7%, еще не наблюдается уменьшения прочности.

На графике удлинения при разрыве (рис. 7в) заметно, что параметры для образцов с перпендикулярной ориентацией частиц выше, чем у образцов с параллельной ориентацией частиц наполнителя, что также ожидаемо. Следует отметить высокие значения удлинения при разрыве (больше 200%), реализуемые в полученных композитах с содержанием магнитных частиц до 70 мас. %.

Механические свойства анизотропных МАЭ на основе частиц оксида железа игольчатой формы

Частицы оксида железа игольчатой формы обладают значительной анизотропией. Они намагничиваются вдоль длинной оси, что предполагает их ориентирование в магнитном поле и за счет этого более эффективное выстраивание в магнитные цепочки при меньших концентрациях, чем для сферических частиц карбонильного железа.

На рис. 8 представлены зависимости основных механических характеристик образцов МАЭ от концентрации игольчатых частиц оксида железа.

Как видно на рис. 8а, модуль упругости композита растет практически линейно с концентрацией наполнителя. При этом наблюдается значительный эффект анизотропии в образце, который нарастает с увеличением массовой концентрации до 20%. Также коэффициент анизотропии модуля упругости монотонно увеличивается от 1.1 до 2.6, что значительно превышает значения этого коэффициента для образцов со сферическими частицами. Следует отметить, что концентрационная зависимость коэффициента анизотропии для модуля упругости не проходит через максимум, по-видимому, из-за того, что концентрация наполнителя недостаточна высока, чтобы проявился стесненный эффект наполнителя.

Прочность не сильно зависит от направления ориентации магнитных агрегатов, коэффициент анизотропии оказывается порядка 16% (рис. 8б). Прочность в целом растет с повышением концентрации наполнителя в исследованном интервале до 20 мас. % или 5.2 об. %. Как отмечалось выше, довольно низкая максимальная массовая концентрация наполнителя в образцах определяется низкой текучестью суспензии вследствие маленького размера частиц порошка (на порядок меньше, чем у карбонильного железа) и их анизотропной формы. Удлинение при разрыве для перпен-

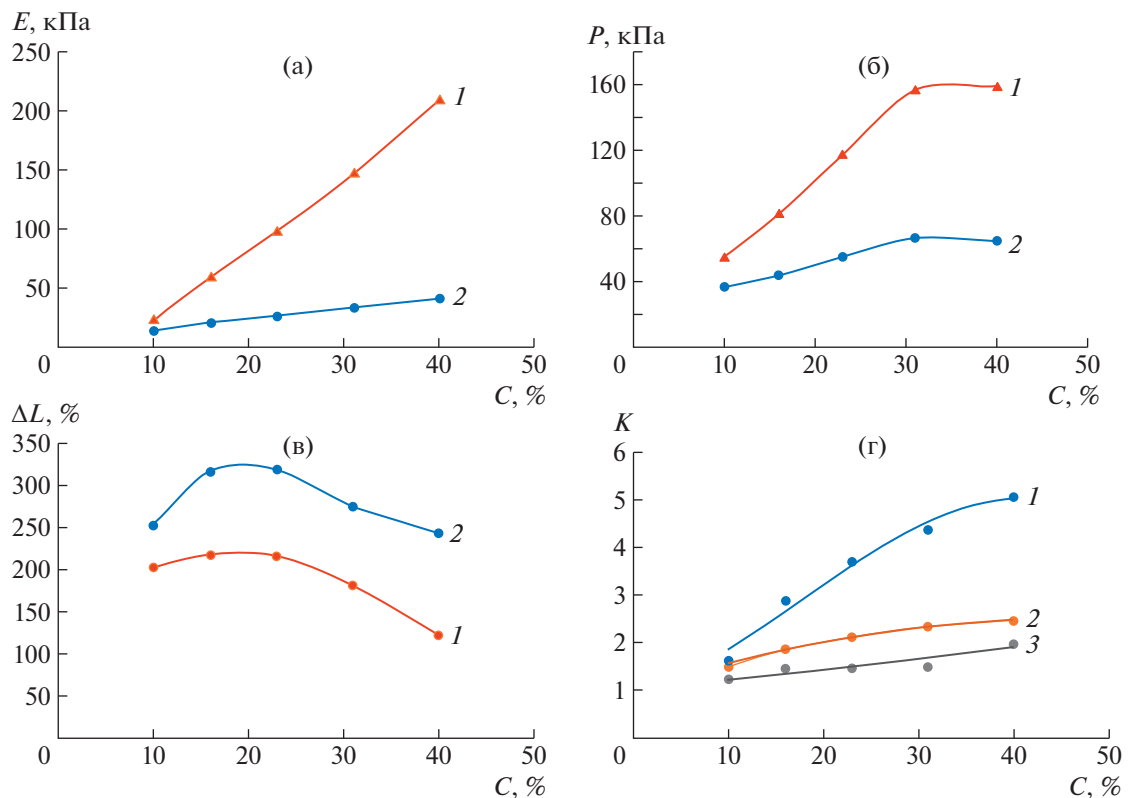


Рис. 9. Зависимость модуля упругости (а), прочности (б), удлинения при разрыве (в) и коэффициентов анизотропии (г) для анизотропных образцов с пластинчатой формой частиц наполнителя от его концентрации.

дикулярной ориентации больше, чем при параллельной ориентации (рис. 8в). Такой результат оказывается типичным для всех типов наполнителя, рассмотренных ниже. Коэффициент анизотропии для удлинения материала находится в интервале 1.5–1.9 с некоторым ростом при увеличении наполнения.

Механические свойства анизотропных МАЭ на основе пластинчатого железа

Максимальное объемное наполнение образцов частицами пластинчатой формы (8.16 об. %) несколько выше, чем игольчатыми (5.2%) в предыдущей серии, что обусловлено большими размерами используемых пластинчатых частиц, полученных разломом микрочастиц карбонильного железа. Из представленных на рис. 9 результатов следует, что для данной серии образцов получены наибольшие значения коэффициента анизотропии для всех характеристик материала. Это связано как с его собственной сильно анизотропной формой, так и с его высокой намагниченностью в магнитном поле. Анизотропная форма и высокая намагниченность способствуют ориентации частиц в направлении магнитного поля и образованию ими цепеподобных структур,

благодаря которым увеличиваются модуль упругости и прочность композита в направлении их ориентации.

Механические свойства анизотропных образцов МАЭ с наполнителем из смеси частиц игольчатой и сферической формы

Для этой серии образцов изучен эффект анизотропии образцов, содержащих смесь магнитных порошков сферической и игольчатой формы с массовым соотношением сферических частиц к игольчатым, равным 35 : 65.

Как видно на рис. 10, эффект анизотропии наиболее ярко выражен для модуля упругости. Значения коэффициента анизотропии модуля оказываются значительно выше, чем для образцов с чисто сферическими частицами. Можно ожидать, что более мелкие игольчатые частицы встраиваются в магнитные агрегаты сферических микрочастиц, увеличивая плотность упаковки в магнитных агрегатах, в результате смесь наполнителей более эффективно выстраивается по полю, чем чисто сферические микрочастицы. В то же время значения коэффициента анизотропии несколько ниже, чем для композита с чисто игольчатым наполнителем в том же интервале

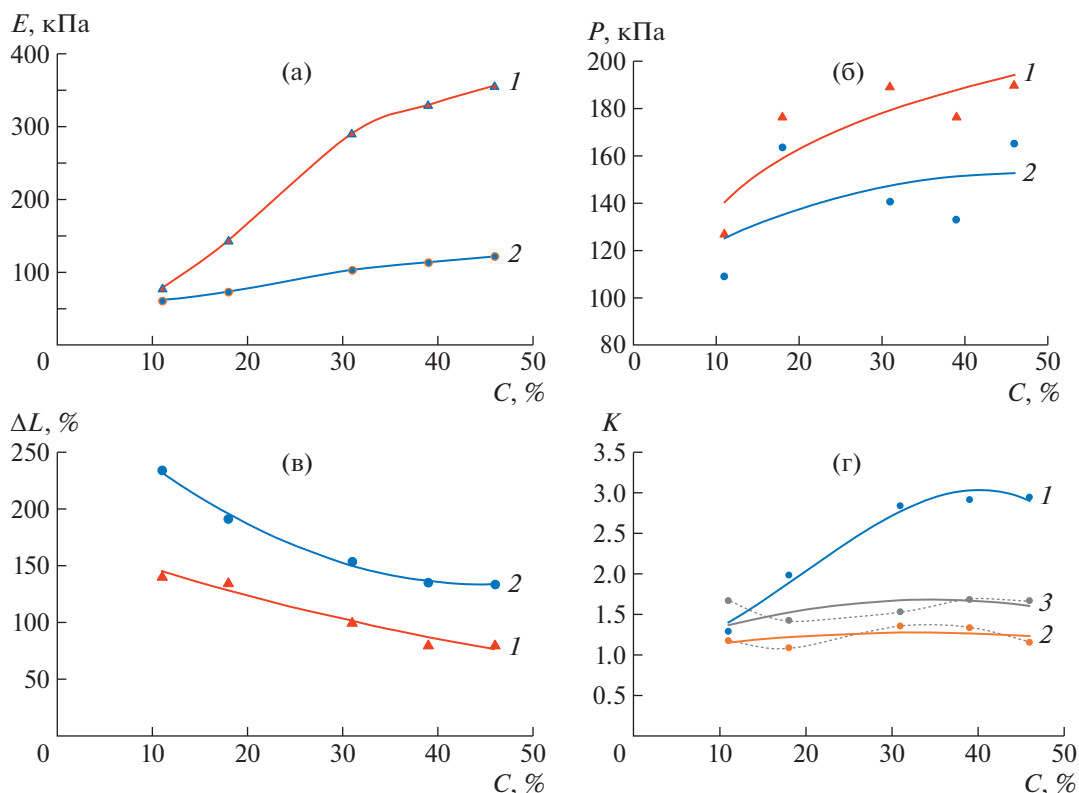


Рис. 10. Зависимость модуля упругости (а), прочности (б), удлинения при разрыве (в) и коэффициентов анизотропии (г) для анизотропных образцов на смеси порошков сферической и игольчатой формы частиц наполнителя от его концентрации.

концентраций. Важно, что использование смешанного наполнителя позволяет увеличить почти в два раза общую концентрацию частиц по сравнению с максимальной для игольчатых и тем самым добиться высоких значений коэффициента анизотропии для этого типа материала.

Механические свойства анизотропных образцов МАЭ с наполнителем из смеси частиц игольчатой и пластинчатой формы

Композиты на основе анизометричных игольчатых и пластинчатых частиц продемонстрировали высокую анизотропию механических свойств. Добавление игольчатых частиц к сферическим также позволило значительно увеличить анизотропию композита по сравнению с образцами, основанными на чисто сферическом наполнителе. Следующим шагом были исследованы упругие свойства анизотропных образцов с наполнителем в виде смеси частиц игольчатой и пластинчатой формы. Массовое соотношение игольчатых частиц к пластинчатым было выбрано равным 50 : 50. Получен довольно высокий коэффициент анизотропии модуля упругости близкий к трем (рис. 11б). Это значение выше, чем для образцов с чисто игольчатым наполнителем, но ниже, чем для

образцов с чисто пластинчатыми частицами, что является ожидаемым.

Зависимость коэффициентов анизотропии модуля упругости для всех исследованных композиций от объемной концентрации наполнителя представлена на рис. 12. Поскольку наполнители разной химической природы имеют различную плотность и соответственно занимают разный объем в композите, сравнение полученных эффектов для материалов с различным наполнителем корректно проводить именно в терминах объемных долей.

Как следует из рис. 12, наиболее эффективным наполнителем является пластинчатое железо, которое имеет анизотропную форму и высокую намагниченность, что способствует их эффективному намагничиванию вдоль плоскости частиц и, как следствие, развороту частиц по магнитному полю и структурированию. Также при малых концентрациях наполнителя значительный эффект анизотропии достигается для композита с игольчатыми частицами в силу их высокой анизометрии.

Свойства анизотропного МАЭ при разных углах вырезки

В предыдущих сериях экспериментов проводили сравнение механических свойств композита

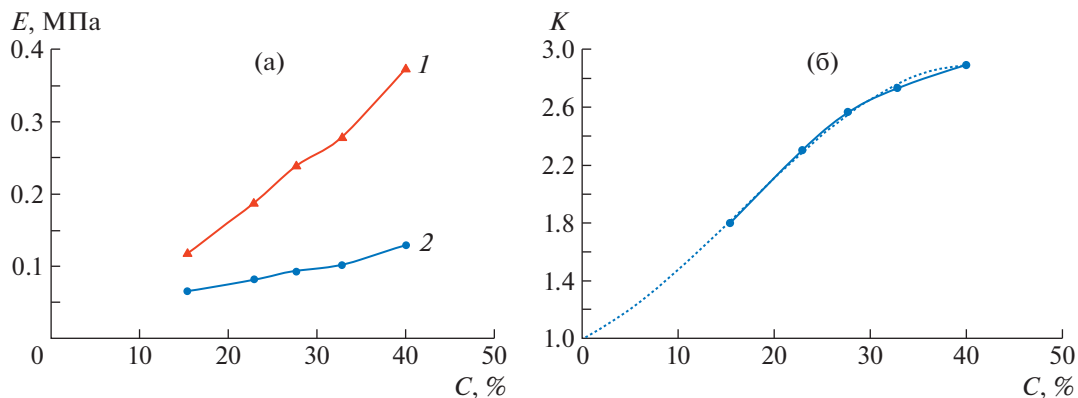


Рис. 11. Зависимость модуля упругости (а) и коэффициента анизотропии модуля упругости (б) для анизотропных образцов со смесью частиц игольчатой и пластинчатой формой от массовой концентрации наполнителя: 1 – для растяжения вдоль направления внутренней структуры наполнителя, 2 – для растяжения в перпендикулярном структуре направлению. Пунктирной линией показана экстраполяция данных к нулевой концентрации наполнителя.

при приложении силы в двух взаимоперпендикулярных направлениях по отношению к ориентации структуры анизотропных образцов. В данной серии экспериментов проведены исследования параметров анизотропного материала на основе пластинчатого наполнителя с массовой концентрацией 30%, образцы которого вырезали из полученной при синтезе ленты под разными углами относительно основного направления анизотропии, как показано на рис. 5.

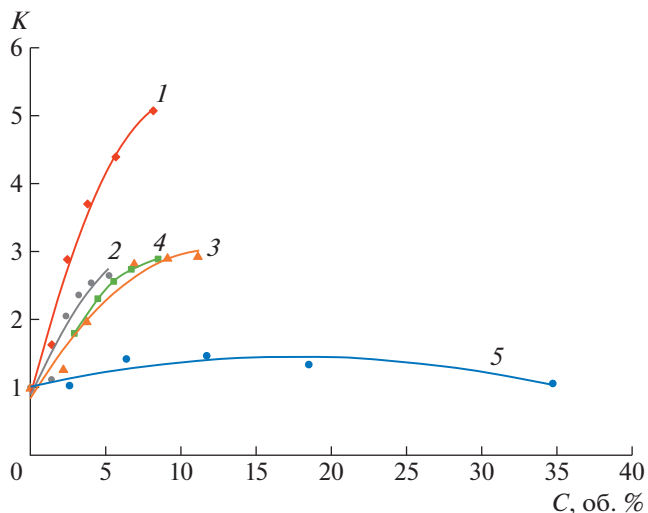


Рис. 12. Обобщенный график, зависимости коэффициента анизотропии модуля упругости от концентрации наполнителя для всех исследованных композиций: 1 – железо пластинчатой формы, 2 – игольчатый гамма-оксид железа, 3 – железо сферическое с добавкой гамма оксида железа, 4 – железо пластинчатое с добавкой гамма оксида железа, 5 – железо сферическое. Экспериментальные данные экстраполированы на нулевую концентрацию. Интервал аппроксимации $R^2 = 0.9823$ (1), 0.9094 (2), 0.9993 (3), 0.9592 (4) и 0.775 (5).

Зависимость коэффициентов анизотропии основных характеристик материала от угла относительно основного направления ориентации приведена на рис. 13. Представленные данные хорошо согласуются с результатами, полученными при сравнении механических свойств анизотропных образцов в двух взаимно перпендикулярных направлениях – параллельном и перпендикулярном ориентации внутренней структуры материала. Следует отметить, что наиболее сильно наблюдается зависимость от направления анизотропии для модуля упругости. Этот параметр сильнее всего изменяется при небольшом отклонении направления измерения (20°) от нулевого угла.

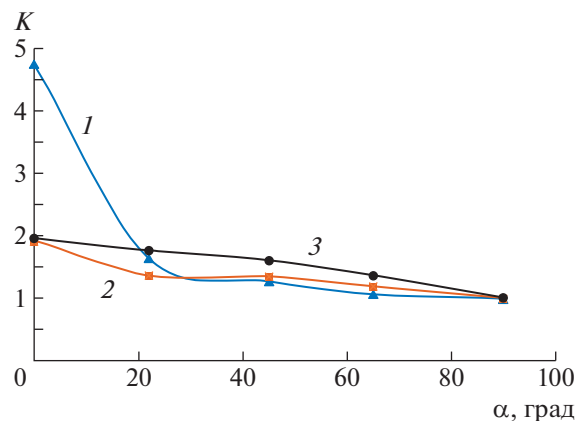


Рис. 13. Зависимость коэффициентов анизотропии модуля упругости (1), прочности (2) и удлинения при разрыве (3) от угла между направлениями ориентации структуры магнитного наполнителя и внешней растягивающей силы для композита с пластинчатыми микрочастицами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы серии образцов анизотропных МАЭ с различными типами магнитных наполнителей, в качестве которых были выбраны карбонильное железо, игольчатый гамма-оксид железа, железо пластинчатой формы, а также смеси карбонильного железа с гамма-оксидом железа и пластинчатого железа с гамма-оксидом железа. Концентрация наполнителя варьировалась в широком диапазоне. Синтез образцов проводили после предварительного воздействия магнитного поля на магнитную композицию — смесь компаунда СИЭЛ с магнитными частицами — для создания ориентированных структур магнитных частиц.

Для всех полученных образцов наблюдается эффект анизотропии механических свойств при их деформации во взаимно перпендикулярных направлениях. Анизотропия возникает из-за структурирования магнитного наполнителя в магнитном поле при синтезе: за счет индуцированных магнитных взаимодействий намагниченные частицы выстраиваются в цепеобразные агрегаты вдоль линий магнитного поля, сформированные цепи магнитных частиц фиксируются в процессе полимеризации. В результате концентрация частиц вдоль цепей оказывается выше средней по образцу, а между цепочками магнитного наполнителя — ниже, что и приводит к эффекту анизотропии. Таким образом, использование магнитного наполнителя и его ориентирование при помощи магнитного поля является эффективным методом создания полимерных композитов с анизотропией механических свойств.

Эффект анизотропии возрастает при увеличении количества наполнителя до определенного предела. При высоких объемных долях частиц, которые были достигнуты для композитов на основе сферических микрочастиц карбонильного железа, наблюдается снижение анизотропии из-за возникновения стесненных условий ориентации магнитным полем частиц железа, формирующих трехмерную перколяционную сетку.

Анизотропия механических свойств наиболее ярко проявляется в композитах на основе анизотропных частиц — игольчатых и пластинчатых. Наибольшие значения коэффициента анизотропии упругости, достигающие 5 единиц, наблюдаются у МАЭ, содержащего пластинчатые микрочастицы железа, которые намагничиваются вдоль плоскости частиц и эффективно выстраиваются ребрами пластин по полю, образуя цепи уже при низких объемных долях.

Следует отметить, что модуль упругости и прочность полученных образцов растут с повышением концентрации магнитных частиц для всех типов магнитных наполнителей, использо-

ванных в данной работе. В то же время, эластичность материала (удлинение при разрыве) в целом снижается при увеличении концентрации наполнителя, при этом значения удлинения при разрыве оказываются выше при растяжении образцов в перпендикулярном внутренней структуре направлении, чем при растяжении в направлении ориентации магнитных агрегатов.

Таким образом, показано, что ориентирование магнитных частиц путем приложения внешнего магнитного поля при получении образцов МАЭ является эффективным способом создания материала с анизотропией механических свойств.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Varga Z., Fehér J., Filipcsei G., Zrínyi M. // Macromol. Symp. 2003. V. 200. № 1. P. 93.
2. Varga Z., Filipcsei G., Zrínyi M. // Polymer. 2005. № 46. P. 7779.
3. Varga Z., Filipcsei G., Szilágyi A., Zrínyi M. // Macromol. Symp. 2005. V. 227. P. 123.
4. Hajsz T., Csetneki I., Filipcsei G., Zrínyi M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. № 8. С. 977.
5. Filipcsei G., Zrínyi M. // Chem. Eng. 2009. V. 53. № 2. P. 93.
6. Zrínyi M. // Colloids Surf. A. 2011. V. 382. № 1–3. P. 192.
7. Mitsumata T., Nagata A., Sakai K., Taniguchi T. // Jpn J. Appl. Phys. 2004. V. 43. № 12. P. 8203.
8. Mitsumata T., Kosugi, Y. Ouchi Sh. // Progr. Colloid Polym. Sci. 2009. V. 136. P. 163.
9. Ouchi Sh., Mitsumata T. // Transact. Mater. Res. Soc. Jpn. 2009. V. 34. № 3. P. 459.
10. Farshad M., Benine A. // Polym. Test. 2004. № 23. P. 347.
11. Coquelle E., Bossis G., Szabo D., Giulieri F. // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 5941.
12. Chokkalingam R., Pandi R.S., Mahendran M. // J. Compos. Mater. 2011. V. 45. № 15. P. 1545.
13. Ginde J.M., Nichols M.E., Eliea L.D., Tardiff I.L. // Part of the SPIE Conference on Smart Materials Technologies. Newport Beach, California, 1999. V. 3675. № 3. P. 131.
14. Berasategi J., Salazar D., Gomez A., Gutierrez J., San Sebastián M., Bou-Ali M., Barandiaran, J.M. // Rheol. Acta. 2020. V. 59. P. 469.
15. Boczkowska A., Awietjan Stefan, Babski K., Wroblewski R., Leonowicz M. // Proc. SPIE 6170. Smart Structures and Materials 2006: Active Materials: Behavior and Mechanics, 2006, 61700R.
16. Boczkowska A., Awietjan S.F., Wroblewski R. // Smart Mater. Struct. 2007. V. 16. P. 1924.
17. Boczkowska A., Awietjan S.F. // Mater. Sci. Forum. 2008. V. 587–588. P. 630.
18. Boczkowska A., Awietjan S.F. // From Kompozyty. 2008. V. 8. № 4. P. 327.

19. *Boczkowska A., Awietjan S.* Advanced Elastomers – Technology, Properties and Applications. Microstructure and Properties of Magnetorheological Elastomers / Ed. by *A. Boczkowska*. 2012. P. 147.
20. *Boczkowska A., Awietjan S.F., Wejrzanowski T., Kurzydłowski K.J.* // *J. Mater. Sci.* 2009. V. 44. P. 3135.
21. *Kostrov S.A., Gorodov V.V., Muzafarov A.M., Kramarenko E.Yu.* // *Polymer Science B.* 2022. V. 64. № 6. P. 888.
22. *Chen S.W., Li R., Zhang Z., Wang X.J.* // *Smart Mater. Struct.* 2016. V. 25. № 3. P. 035001.
23. *Zhang W., Gong X.L., Jiang W., Fan Y.C.* // *Smart Mater. Struct.* 2010. V. 19. № 8. P. 085008.
24. *Kumar V., Lee D.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. V. 441. P. 105.
25. *Li J., Gong X., Xu Z., Jiang W.* // *Int. J. Mat. Res.* 2008. V. 99. № 12. P. 1358.
26. *Chen L., Gong X.L., Li W.H.* // *Smart Mater. Struct.* 2007. V. 16. № 6. P. 2645.
27. *Nam T.H., Petriková I., Marvalová B.* // *Polym. Test.* 2020. V. 81. P. 106272.
28. *Lu X., Qiao X., Watanabe H., Gong X., Yang T., Li W., Sun K., Li M., Yang K., Xie H., Yin Q., Wang D., Chen X.* // *Rheol. Acta.* 2012. V. 51. № 1. P. 37.
29. *Tao Li, Ali Abd El-Aty, Cheng Cheng, Yizhou Shen, Cong Wu, Qiucheng Yang, Shenghan Hu, Yong Xu, Jie Tao, Xunzhong Guo* // *Journal of Renewable Mater.* 2020. V. 8. № 11. P. 1411.
30. *Boczkowska A., Awietjan S.F.* // *Mater. Sci. Forum.* 2010. V. 636–637. P. 766.
31. *Tian T., Nakano M.* // *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 2018. V. 29. № 2. P. 151.
32. *Moucka R., Sedlacik M., Cvek M.* // *Appl. Phys. Lett.* 2018. V. 112. № 12.
33. *Mietta J.L., Jorge G., Perez E., Maeder Th., Negri M.* // *Sensors Actuators A.* 2013. V. 192. P. 34.
34. *Mietta J.L., Jorge G., Negri R.M.* // *Smart Mater. Struct.* 2014. V. 085026. № 23.
35. *Butera A., Álvarez N., Jorge G., Ruiz M.M., Mieta J.L., Negri R.M.* // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 86. № 14. P. 1.
36. *Deng H., Gong X.* // *Commun. Nonlinear Sci. Numerical Simul.* 2008. V. 13. № 9. P. 1938.
37. *Landa R.A., Antonel P.S., Ruiz M.M., Perez O.E., Butera A., Jorge G., Oliveira C.L.P., Negri M.* // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 114. № 21. P. 213912.
38. *Schümann M., Seelig N., Odenbach S.* // *Smart Mater. Struct.* 2015. V. 24. № 10. P. 105028.
39. *Zhang R., Li Z., Chen S.W., Wang X.J.* // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2015. V. 87 (1).
40. *Zhang W., Gong X.L., Chen L.A.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2010. V. 322. № 23. P. 3797.
41. *Miedzinska D., Slawinski G., Niezgodna T., Boczkowska A.* // *Solid State Phenomena.* 2012. V. 183. P. 125.
42. *Komarov P.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // *Polym. Adv. Technol.* 2021. V. 32. P. 3922.
43. *Ivaneyko D., Toshchevnikov V., Saphiannikova M.* // *Polymer.* 2018. V. 147. P. 95.
44. *Chougale S., Romeis D., Saphiannikova M.* // *Materials.* 2022. V. 15. P. 645.
45. *Dohmen E., Kraus B.* // *Polymers.* 2020. V. 12. P. 2710.
46. *Chougale S., Romeis D., Saphiannikova M.* // *Materials.* 2022. V. 15. P. 645.
47. *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.
48. *Попов В.В., Степанов Г.В., Горбунов А.И., Левина Е.Ф.* // *Хим. пром-сть сегодня.* 2004. № 4. С. 24.
49. *Степанов Г.В., Попов В.В., Левина Е.Ф., Горбунов А.И.* // *Хим. пром-сть сегодня.* 2004 № 10. С. 10.
50. Пат. 2000302. Россия. Оpubл. 07.09.1993.
51. *Эриксон П., Плюдман Э.* Поверхность раздела в полимерных композитах. М.: Мир, 1978. Т. 6. С. 11.
52. *Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса.* М.: Химия, 1984. Т. 6. С. 94.
53. *Брагинский Г.И., Тимофеев Е.Н.* // *Технология магнитных лент* Под. ред. Г.И. Лозневого. Л.: Химия, Ленингр. отд., 1987. Раздел 6. 3. 4. С. 263.
54. *Bastola Anil K., Mokarram Hossain* // *Composites B.* 2020. V. 200. P. 108348.
55. *Nam T.H., Petriková I., Marvalová B.* // *Polym. Test.* 2020. V. 81. P. 106272.
56. *Chertovich A.V., Stepanov G.V., Kramarenko E.Y., Khokhlov A.R.* // *Macromol. Mater. Eng.* 2010. V. 295. № 4. P. 336.
57. *Shamonin M., Kramarenko E.Y.* // *Novel Magnetic Nanostructures.* Elsevier, 2018. P. 221.
58. *Kramarenko E.Yu., Stepanov G.V., Khokhlov A.R.* // *INEOS OPEN.* 2019. V. 2. № 6. P. 178.