# ВЛИЯНИЕ АНИЗОТРОПИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ФОРМЫ МАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ НА МАГНИТОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИТОАКТИВНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

©2023 г.С.А. Костров <sup>1,2</sup>, В.С. Разаков <sup>3</sup>, Г.В. Степанов <sup>1,4</sup>,

Е.А. Оленич<sup>2</sup>, В.В. Городов<sup>2</sup>, Е.Ю. Крамаренко<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет 119991 Москва, Ленинские горы, 1-2

<sup>2</sup> Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук 117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70

<sup>3</sup> МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова 119571 Москва, пр. Вернадского, 86

<sup>4</sup> Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений Российской академии наук 105118 Москва, ш. Энтузиастов, 38

\*email:kram@polly.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 24.11.2023 г.

После доработки 04.12.2023 г.

Принята к публикации 08.12.2023 г.

Проведено исследование вязкоупругих свойств магнитоактивного эластомера с наполнителем сферической и пластинчатой формы. Были изготовлены четыре серии образцов магнитоактивного эластомера на основе силиконового эластомера и микрочастиц карбонильного железа. Серии образцов с массовой концентрацией магнитного наполнителя от 30 60% различались по форме частиц магнитного наполнителя ДО (сферическая и пластинчатая) и по их распределению в полимерной матрице (изотропное и анизотропное). Изучены магнитореологические свойства магнитоактивных полученных эластомеров методом динамического механического анализа. Значения модуля упругости образцов разного состава лежат в интервале 10-100 кПа. Показано, что анизотропные материалы являются более жесткими по сравнению с более изотропными аналогами И демонстрируют высокий магнитореологический эффект – рост модуля упругости анизотропного образца с максимальным наполнением превышает порядок величины в магнитном поле 1 Тл. При одинаковых концентрациях наполнителя материалы на основе пластинчатого железа являются более жесткими, чем на основе сферического железа. При низких концентрациях магнитного наполнителя использование пластинчатого железа позволяет достигать более высокого магнитного отклика материала, при высоких концентрациях наполнителя рост модуля упругости больше для образцов на сферических частицах. Анизотропные материалы демонстрируют более ярко выраженный эффект Пэйна.

#### ВВЕДЕНИЕ

Магнитоактивные эластомеры (МАЭ) [1-7] представляют класс умных материалов, свойствами которых можно управлять с помощью внешнего магнитного поля. Они состоят из магнитных микрочастиц, помещенных в упругую полимерную матрицу. При приложении внешнего магнитного поля магнитные частицы намагничиваются. За счет дипольдипольных взаимодействий и взаимодействия с внешним магнитным полем частицы стремятся выстроиться в цепочки вдоль линий внешнего магнитного поля [8–10]. Изменения положений магнитных частиц и их взаимодействие приводят к изменению широкого круга физических свойств материала. Например, благодаря тому, что типичный магнитный карбонильное железо является лучшим проводником наполнитель электрического тока, чем полимерная матрица, образование цепочечных структур приводит к росту емкости, проводимости и эффективной диэлектрической проницаемости материала в направлении цепочек. Эти явления называют магниторезистивным И магнитодиэлектрическим эффектами [11-14]. В магнитном поле частицы, стремящиеся выстроиться в цепочки, могут деформировать поверхность материала, изменяя ее рельеф [15–17], микроструктурирование наполнителя также вызывает значительные макроскопические деформации образцов: в однородном магнитном поле наблюдается одноосное удлинение МАЭ [18-20]. В настоящей работе особое внимание будет уделено исследованию

вязкоупругих свойств магнито-полимерного композита в магнитном поле, или магнитореологическому эффекту [4, 17, 21–23], который заключается в росте компонент динамического модуля МАЭ во внешнем магнитном поле.

МАЭ – относительно новый материал, свойства и магнитный отклик которого определяются широким спектром параметров. В данной работе будет изучено влияние концентрации магнитного наполнителя, формы магнитных частиц и профиля их распределения внутри полимерной матрицы полидиметилсилоксана. Задать анизотропию распределения магнитного наполнителя внутри полимерной матрицы можно, проводя синтез МАЭ во внешнем магнитном поле [24–38]. Ориентированные агрегаты магнитных частиц, возникающие при приложении магнитного поля, фиксируются в процессе полимеризации, что приводит к изменениям свойств материала по сравнению с изотропными аналогами [31,39-41], а также к появлению анизотропии свойств композитов с ориентированными структурами магнитного наполнителя: например, анизотропный материал может служить проводником, в то время как изотропный материал является изолятором [24], модуль Юнга анизотропного материала будет зависеть от направления растяжения образца [30, 37]. Кроме того, магнитные частицы, расположенные в цепочках, будут по-другому реагировать на внешнее магнитное поле, чем частицы, равномерно распределенные в объеме матрицы, за счет более близкого расположения друг к другу. Создание анизотропного (цепочечнного) профиля распределения магнитных частиц –

один из основных способов программирования движения мягких магнитополимерных роботов [26–29].

Свойства МАЭ на основе анизометричных магнитных частиц почти не изучены. В теоретической работе [42] было показано, что вращение магнитных частиц под действием внешнего магнитного поля существенно МАЭ. влияет на рельеф поверхности Также недавно было экспериментально исследовано влияние анизотропии распределения и формы частиц магнитного наполнителя на механические свойства магнитополимерных композитов в отсутствие магнитного поля [43]. Было установлено, что анизотропия механических свойств наиболее ярко проявляется в МАЭ на основе анизометричных частиц – игольчатого магнетита и пластинчатого железа.

В настоящей работе были синтезированы МАЭ на основе ПДМС и карбонильного железа пластинчатой и сферической формы. На основе обоих типов магнитного наполнителя были созданы по две серии образцов с изотропным и анизотропным распределением магнитных частиц с концентрацией от 30 до 60 мас.%. Снижение модуля упругости полимерной матрицы является важной задачей для достижения высокого магнитного отклика материала, так как жесткая среда препятствует смещениям магнитных частиц внутри материала. Особенность полимерной матрицы, используемой в данной работе, – наличие боковых цепей в узловых точках сетки. Боковые цепи не являются эластически

активными, но увеличивают общий объем системы, что способствует уменьшению упругого модуля материала за счет уменьшения плотности сшивки [44]. Этот подход позволяет отказаться от использования низкомолекулярного масла и повышает стабильность системы, поскольку боковые цепи не выпотевают из образца в отличие от масла, так как они связаны с полимерной матрицей химически.

#### МАТЕРИАЛЫ

В работе использовали следующие реагенты и вспомогательные вещества: 1,1,3,3,5,5-гексаметилциклотрисилоксан (97%), (Д3) 1,1,3,3,5,5,7,7-октаметилциклотетрасилоксан ( $Д_4$ ) (98%) (оба "ABCR"), 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан ("Sigma-Aldrich"), сульфокатионитную смолу марки CT-175 ("Purolite"), 7%-ный раствор гексахлорплатиновой кислоты в изопропиловом спирте (катализатор Спайера) ("Sigma-Aldrich"), винилдиметилхлорсилан ("ABCR"), 2,7М раствор н-бутиллития в толуоле ("Acros"), гексан ("Русхим.ру»") квалификации х.ч., тетрагидрофуран ("Русхим.ру"), квалификации квалификации ч.д.а. толуол ч.д.а. ("Химпромторг"), α,ω-дивинилполидиметилсилоксан **ДВК-5** марки П-804 ("Пента-91"), полиметилгидросилоксан марки ("Пента-91"), сферическое карбонильное железо марки Р-20 ("Спектр-Хим") 3-5мкм в диаметре, железо пластинчатой формы со средним размером 20 мкм, полученное размолом карбонильного железа в планетарной мельнице [43]. Фотографии магнитных частиц, полученные на сканирующем электронном Рис.1

микроскопе, представлены на рис. 1. Толуол и ТГФ сушили над металлическим натрием и дистилляции, остальные указанные вещества дополнительной очистке не подвергали.

### СИНТЕЗ

#### Бифункциональные ПДМС

Катионная Получение полимеризация. телехелевого гидридсодержащего ПДМС. В одногорлую колбу объемом 250 мл, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником И хлоркальциевой трубкой, загружали 50 г (0.1689 моля) 1,1,3,3,5,5,7,7октаметилциклотетрасилоксана (Д4) и 11.32 г (0.0845 моля) 1,1,3,3тетраметилдисилоксана, затем добавляли 1.84 г сульфокатионитной смолы Purolite CT-175. Перемешивали в блоке около 15-18 ч при температуре 70 °С. Затем растворяли полученную смесь в гексане и фильтровали через фильтровальную бумагу для избавления от остатков сульфокатионитной смолы. Упаривали на ротационном испарителе. Для избавления от циклических продуктов переосаждали из толуола в этанол и отгоняли оставшиеся низкомолекулярные вещества при 1 мм. рт. ст. при температуре 130 °С до постоянной массы. Получили 52.12 г продукта. Выход реакции 85%. ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\rm H} = 0.08$  м.д. (c, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.71 м.д. (T, SiH).  $\Gamma\Pi X: M_n = 1.7 \times 10^3, M_w = 2.3 \times 10^3, M_w/M_n = 1.38.$ 

# Монофункциональные ПДМС

Анионная полимеризация. Получение монофункционального ПДМС. В одногорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, находящуюся в инертной среде, загружали 100 г (0.4495 моля) гексаметилциклотрисилоксана (D<sub>3</sub>), 250 мл толуола, 27 мл 2.7 М раствора н-бутиллития в толуоле, перемешивали в течение 10 ч, затем приливали 150 мл ТГФ. Перемешивали 6 ч, добавляли 19 мл (0.138 винилдиметилхлорсилана. Перемешивали 10 ч. Фильтровали моля) через фильтровальную бумагу, упарили на ротационном испарителе и отгоняли низкомолекулярные продукты реакции при 1 мм. рт. ст. при температуре 130 °С. Получили 90 г. Выход 85%. ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta_{\rm H} =$ 6.19–5.67 м.д. (м, 3H, Si–CH=CH<sub>2</sub>), 1.34–1.26 м.д. (M, 5H, <u>CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-H),</u> 0.89 (т, 2H, м.д.  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-(Si(CH_3)_2O)_n-Si(CH_3)_2-H),$ 0.54 (м, 2 Η м.д.  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-(Si(CH_3)_2O)_n-Si(CH_3)_2-H),$ 0.08 м.д. (c, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-H).  $\Gamma\Pi X: M_n = 4.7 \times 10^3, M_w =$  $5.2 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 1.10$ .

Ниже приведена схема реакции получения телехелевого гидридсодержащего ПДМС (а), конечный продукт реакции (б), а также схема получения монофункционального винилсодержащего ПДМС (в) и конечный продукт реакции (г).



(a)



(в)





# Полимерная матрица

В композициях для получения матриц использовали следующие четыре компонента: 5 г α,ω-дивинил-полидиметилсилоксан марки Vinyl

silicone oil 5000 cSt основной каучук, 0.0486 Г полиметилгидридсилоксана марки П-804 – сшивающий агент; 1.6981 г боковые ω-винил-олигодиметилсилоксана цепи, прививаемые к сшивающему агенту; 0.1621 г α,ω-дигидрид-олигодиметилсилоксана – удлинитель основного каучука. Синтез полимерной матрицы ранее был подробно описан нами в работе [17]. Роль боковых цепей заключается в уменьшении функциональности сшивающего агента и разбавлении системы без увеличения количества эластически активных сегментов. После смешивания всех полимерных компонентов в смесь добавляли карбонильное железо. В качестве катализатора использовали катализатор Спайера, который вводили в систему на этой стадии в соотношении 10 мкл раствора в изопропаноле на 1 г смеси. После тщательного механического перемешивания проводили дегазирование смеси для вулканизации при давлении ~1 мм рт. ст. для удаления пузырьков воздуха, попавших в смесь при перемешивании. Затем смесь для вулканизации заливали в закрытую форму необходимой толщины, которую помещали в нагревательный шкаф с температурой 90 °C для проведения вулканизации. Для задания анизотропного распределения магнитных частиц к форме во время вулканизации с двух сторон прикладывали пару постоянных магнитов диаметром 50 мм с величиной магнитного поля ~0.34 Тл вблизи поверхности. После вулканизации пленки вынимали из формы и вырезали из них диски диаметром 20 мм и толщиной ~1 мм для последующего

измерения магнитореологических свойств. В итоге были получены четыре серии МАЭ с концентрацией магнитного наполнителя от 30 до 60 мас.% на основе пластинчатого и сферического карбонильного железа с изотропным и анизотропным распределением. Стоит отметить, что достигнуть более высокой концентрации пластинчатого железа – затруднительная задача. Пластинчатые частицы обладают высокой удельной площадью поверхности, за счет чего адсорбируют на себя полимер и сильно загущают композицию, доводя ее до консистенции пасты, из которой трудно формовать эластомер нужных размеров.

# МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.

ГПХ анализ проводили на хроматографической системе насос высокого давления LC-20AT ("Shimadzu", Япония), рефрактометр "Smartline RI 2300" ("Knauer", Германия) и термостат "Jetstream 2 Plus" ("Knauer", Германия), температура 40 °C (±0.1 °C). Элюент – толуол + 2% ТГФ, скорость потока – 1.0 мл/мин. Колонки 300 х 7.8 мм, сорбент Phenogel ("Phenomenex", США), 5 мкм, поры от 10<sup>3</sup> до 10<sup>5</sup> Å. Калибровка колонок относительно полистирольных стандартов Agilent (США). Обработка хроматограмм и расчет молекулярно-массовых параметров – программа МультиХром для Windows версия 1.6 (ГПХ). ("Амперсенд", Россия). Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н регистрировали на спектрометре "BrukerWP-250 SY" (Германия), растворитель CDCl<sub>3</sub>, программа просмотра и обработки спектров "ACD LABS".

Вязкоупругие свойств МАЭ измеряли на реометре "Anton Paar Physica MCR 302" с измерительной системой плоскость-плоскость и магнитной ячейкой MRD 170/1 Т, которая снабжена электромагнитом. Образец МАЭ помещали между измерительной головкой и плоскостью подложки. К измеряемому образцу прикладывали сдвиговые осцилляции, при которых деформация образца изменялась по гармоническому закону  $\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$ , где  $\gamma$  – сдвиговая деформация,  $\gamma_0$  – амплитуда деформации,  $\omega$ - частота колебаний. Измеряли отклик образца на деформацию: сдвиговый модуль упругости G', и сдвиговый модуль потерь G'', которые отвечают за упругий и вязкий отклик образца соответственно. Также рассчитывали коэффициент механических потерь  $tan \delta = \frac{G''}{G'}$ , который характеризует долю потерь энергии за один цикл нагрузки материала. Эксперименты проводили при комнатной температуре. Нормальная сила во всех экспериментах составляла примерно  $F_N \sim 1$  Н. Частотные зависимости определяли 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 амплитуд  $\gamma_0 =$ 0.02-20%. Зависимости компонент динамического модуля образцов от величины магнитного поля находили в режиме линейной вязкоупругости

при фиксированной амплитуде колебаний  $\gamma_0 = 0.1\%$  и частоте колебаний  $\omega$ = 10 рад/с. Магнитное поле было приложено перпендикулярно к плоскости образца, т.е. при проведении экспериментов с анизотропными образцами, направление внешнего магнитного поля совпадало с направлением ориентации цепочек магнитного наполнителя.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

#### Частотные зависимости

#### Рис.2

На рис. 2 представлены зависимости модуля упругости образцов МАЭ с концентрацией карбонильного железа 60 и 40 мас.% на основе пластинчатых и сферических магнитных частиц, а также с изотропным и анизотропным распределением магнитного наполнителя в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле B = 1 Тл. Здесь и далее кривые, которые относятся к образцам на основе сферического наполнителя, показаны красными кружками, а на основе пластинчатого – синими квадратами. Штриховые линии относятся к анизотропным материалам, а светлые точки – к измерениям, проведенным в магнитном поле B = 1 Тл. На рис.За видно, что модуль упругости материалов увеличивается в несколько раз при приложении магнитного поля. Для анизотропного мас.% сферических магнитных образца, содержащего 60 частиц, относительный рост модуля упругости превосходит порядок величины (рис. 3а), что является значительным для МАЭ с довольно низкой Более высоких значений отклика МАЭ с степенью наполнения.

начальными модулями упругости ~10-30 кПа добиваются за счет повышения концентрации наполнителя до 80-83% по массе [10, 17, 31, 45], однако, как было отмечено выше, из-за сильного загущения смеси для вулканизации при использовании пластинчатых частиц с большой удельной поверхностью сложно добиться концентрации магнитных частиц выше 60 мас.%. Поскольку целью работы был сравнительный анализ свойств МАЭ на основе частиц разной формы, концентрация сферических частиц в образцах была ограничена наибольшей доступной для МАЭ на пластинчатых частицах. Рисунок 3 показывает, что загущение системы при изменении формы частиц играет роль и после вулканизации: образцы на основе пластинчатых магнитных частиц имеют более высокие модули упругости, чем образцы на основе сферических частиц, как для изотропных, так и для анизотропных материалов (см. также табл. 1 и 2), что более ярко выражено для образцов с высокой долей магнитного наполнителя. Этот вывод согласуется с результатом работы [43]. Анизотропные магнитные композиции имеют в 2-3 раза более высокий аналоги, модуль упругости, чем изотропные что согласуется С литературными данными [25, 32–34, 36, 38]. При более низких концентрациях магнитного наполнителя (рис.36) модуль упругости в поле образцов МАЭ на основе пластинчатых магнитном частиц оказывается выше, чем у МАЭ на сферических частицах как для изотропного, так и анизотропного образцов.

Для анализа влияния формы частиц на свойства МАЭ при разном наполнении были построены зависимости начального модуля упругости, модуля упругости в магнитном поле B = 1 Тл и относительного роста модуля упругости в магнитном поле B = 1 Тл для всех полученных МАЭ от концентрации магнитных частиц (рис.3). Из представленных зависимостей видно, что увеличение концентрации наполнителя приводит к росту модуля упругости всех образцов как в отсутствие магнитного поля, так и в поле 1 Тл. Анизотропные образцы в 2-3 раза жестче, чем изотропные, а образцы на основе пластинчатого железа более жесткие, чем на основе сферического, во всем диапазоне концентраций. Что касается влияния формы частиц, то оно проявляется по-разному в области малых и более высоких наполнений. При низких концентрациях магнитного наполнителя модуль упругости МАЭ  $G'_{max}$  и его относительное увеличение в магнитном поле оказываются больше для образцов на основе пластинчатого железа, чем на основе сферического железа. При массовых концентрациях магнитного наполнителя  $\phi_{Fe} > 45\%$  образцы на основе сферического железа начинают демонстрировать более высокий магнитореологический эффект. Предположительно, это связано с тем, что при малых концентрациях наполнителя значительный вклад в изменение внутренней структуры материала на пластинчатых частицах вносят их повороты в магнитном поле – магнитный момент частиц, направленный параллельно плоскости частиц, стремится развернуться вдоль линий магнитного поля. При

Рис.3

увеличении концентрации вращение и перемещение пластинчатых частиц приложении магнитного поля становится при затруднено за счет стерических ограничений. Это происходит при меньших концентрациях, чем для сферических частиц, так как при появлении высокой анизометрии снижается порог перколяции и усиливаются взаимодействия частиц. В результате магнитный отклик МАЭ на основе анизометричных пластинчатых частиц становится меньше, чем у аналогов на сферическом наполнителе. Значения измеренных магнитореологических характеристик всех полученных МАЭ представлены в табл. Таблица 1 и 2.

#### Амплитудные зависимости

Наполненным эластомерам свойственен так называемый эффект Пэйна [46-48], который заключается в падении упругого модуля материала амплитуды деформации. Деформационное размягчение при росте композитного материала объясняется разрушением агрегатов частиц наполнителя и уменьшением силы их взаимодействия при увеличении расстояния между ними под действием механического воздействия. В пределе высоких деформаций модуль упругости композита стремится к модулю упругости полимерной матрицы [47]. Данный эффект еще более ярко выражен для магнитных эластомеров, поскольку магнитные частицы взаимодействуют другом посредством дальнодействующих друг С магнитных сил. На рис. 4 представлена зависимость модуля упругости образцов от амплитуды сдвиговых колебаний МАЭ с концентрацией

Рис.4

карбонильного железа 60 мас.% на основе пластинчатых и сферических магнитных частиц, а также с изотропным и анизотропным распределением магнитного наполнителя в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле величиной B = 1 Тл. Видно, что эффект падения модуля упругости более ярко выражен для анизотропных образцов; это связано с тем, что их начальный модуль упругости при низких деформациях выше, а при высоких деформациях модуль упругости композита стремится к модулю упругости полимера. Такой результат согласуется с результатами работ [31, 49]. Данная закономерность свойственна всем полученным образцам МАЭ (Дополнительные материалы. рис.2).

# Зависимости вязкоупругих свойств МАЭ от магнитного поля

# Рис.5

На рис. 5 представлены зависимости действительной и мнимой частей динамического модуля упругости от магнитного поля, полученные для МАЭ с концентрацией карбонильного железа 60 и 40 мас.% на основе пластинчатых и сферических магнитных частиц, а также с изотропным и анизотропным распределением магнитного наполнителя. Гистерезис свойств МАЭ в магнитном поле является характерным свойством магнитополимерных композитов. Данный эффект обусловлен объединением упругих и магнитных свойств в композитном материале. При этом карбонильное железо само по себе – магнитомягкий материал. Положение магнитных частиц внутри материала определяется балансом упругих сил полимерной матрицы, которые стремятся удержать частицы в начальном положении и магнитных сил, которые тем сильнее, чем ближе частицы находятся друг к другу. Следовательно, частицы, сблизившиеся при росте магнитного поля, сложнее разъединить при "обратном ходе" кривой. Стоит обратить внимание, что в зависимости от концентрации магнитного наполнителя меняется эффективность магнитных частиц различной формы в формировании магнитного отклика материала. При низких наполнениях пластинчатые частицы сильнее упрочняют материал, чем сферические, во всем диапазоне изменения магнитного поля, так как они намагничиваются вдоль плоскости частиц, поворачиваются ребрами вдоль внешнего поля и образуют перколяционный кластер при меньших концентрациях.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены магнитополимерные композиции на основе сшитого ПДМС с гребнеобразными фрагментами и магнитных частиц карбонильного железа пластинчатой и сферической формы. Проведен сравнительный анализ вязкоупругих свойств и магнитного отклика изотропных и анизотропных (синтезированных во внешнем магнитном поле) образцов с концентрацией магнитного наполнителя от 30 до 60 мас.% в магнитных полях величиной до 1 Тл.

Показано, что значения модуля упругости полученных материалов лежат в интервале 10–100 кПа. Модуль упругости растет при повышении

концентрации магнитного наполнителя, при этом композиты на основе пластинчатых частиц оказываются жестче, чем на основе сферических, что объясняется большой удельной площадью поверхности анизометричных частиц. Анизотропия распределения магнитного наполнителя также приводит к упрочнению материала направлении ориентации В цепеобразных агрегатов частиц, что согласуется магнитных С литературными данными.

При низких концентрациях магнитного наполнителя относительный рост модуля упругости в магнитном поле величиной 1 Тл выше для материалов на основе пластинчатого железа, которые выстраиваются ребрами пластин по полю, образуя перколяционный кластер. При концентрациях наполнителя более 45 мас.% использование сферических эффективнее для получения материала с высоким частиц железа магнитным откликом. Максимальный относительный рост модуля упругости в магнитном поле достигается для анизотропного образца на основе сферических частиц (60 мас.%) и превосходит один порядок величины.

Эффект Пэйна, который заключается в уменьшении модуля упругости композита при увеличении амплитуды деформации, менее выражен для образцов с изотропным распределением магнитного наполнителя.

Исследования ЯМР и ГПХ проводились в Центре коллективного пользования "Центр исследований полимеров" Института синтетических полимерных материалов Российской академии наук при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 0071-2021-0004).

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

**Таблица 1.** Магнитореологические характеристики образцов МАЭ на основе сферического карбонильного железа при угловой частоте колебаний *ω* = 10 рад/с и малой амплитуде деформаций *γ* = 0.1%.

	<i>G</i> ' <sub>0</sub> , кПа		tan δ		<i>G'<sub>max</sub></i> , кПа		$G'_{max}/G'_0$	
ф <sub>Fe,</sub> мас. %	ИЗО	анизо	ИЗО	анизо	ИЗО	анизо	ИЗО	анизо
30	8.6	12.9	0.11	0.16	13.2	32.8	1.5	2.5
40	10.5	21.6	0.17	0.17	22.9	85.6	2.2	4.0
45	11.8	45.4	0.11	0.126	21.5	148	1.8	3.3
50	16.6	35.2	0.15	0.11	57.8	94.3	3.5	2.7
60	15.9	54.3	0.2	0.2	87.3	668	5.5	12.3

**Таблица 2.** Магнитореологические характеристики образцов МАЭ на основе пластинчатого карбонильного железа при угловой частоте колебаний *ω* = 10 рад/с и малой амплитуде деформаций *γ* = 0.1%.

	<i>G</i> '₀, кПа		tan δ		<i>G'<sub>max</sub></i> , кПа		$G'_{max}/G'_0$	
ф <sub>Fe,</sub> мас. %	ИЗО	анизо	ИЗО	анизо	ИЗО	анизо	ИЗО	анизо
30	6.4	17.1	0.28	0.28	15	76.1	2.3	4.5
40	10.3	27.2	0.15	0.27	25.2	131	2.4	4.8
45	15.7	46.9	0.20	0.17	51.1	111	3.3	2.4
50	27.6	58.5	0.13	0.16	75	161	2.7	2.8
60	42.4	74.8	0.17	0.16	97	227	2.3	3.0

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Choi S.B., Li W., Yu M., Du H., Fu J., Do P.X. // Smart Materi. Struct. 2016.
   V. 25. № 4. P. 043001.
- *Filipcsei G., Csetneki I., Szilágyi A., Zrínyi M.* // Adv. Polym. Sci. 2007. V. 206.
   № 1. P. 137.
- Ubaidillah, Sutrisno J., Purwanto A., Mazlan S.A. // Adv. Eng. Mater. 2015.
   V. 17. № 5. P. 563.
- 4. *Odenbach S.* // Archive Appl. Mechan. 2016. V. 86. № 1–2. P. 269.
- Lopez-Lopez M.T., Durán J.D.G., Iskakova L.Yu., Zubarev A.Yu. // J. Nanofluids.
   2016. V. 5. № 4. P. 479.
- Bastola A.K., Paudel M., Li L., Li W. // Smart Mater. Struct. 2020. V. 29. № 12.
   P. 123002.
- 7. Bira N., Dhagat P., Davidson J.R. // Frontiers in Robotics and AI. 2020. V. 7.
  P. 588391.
- 8. Schümann M., Odenbach S. // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 441. P. 88.
- Gundermann T., Odenbach S. // Smart. Mater. Struct. 2014. V. 23. № 10.
   P. 105013.
- Stepanov G. V., Abramchuk S.S., Grishin D.A., Nikitin L. V., Kramarenko E.Y., Khokhlov A.R. // Polymer (Guildf). 2007. V. 48. № 2. P. 488.

- Stepanov G. V., Semerenko D.A., Bakhtiiarov A. V., Storozhenko P.A. // J.
   Superconduct. Novel Magnetism. 2013. V. 26. № 4. P. 1055.
- 12. Belyaeva I.A., Kramarenko E.Y., Shamonin M. // Polymer (Guildf). 2017. V. 127.P. 119.
- 13. Kostrov S.A., Shamonin M., Stepanov G. V., Kramarenko E.Y. // Int. J. Mol. Sci.
  2019. V. 20. № 9. P. 2230.
- Isaev D., Semisalova A., Alekhina Y., Makarova L., Perov N. // Int. J. Mol. Sci.
   2019. V. 20. № 6. P. 1457.
- Glavan G., Salamon P., Belyaeva I.A., Shamonin M., Drevenšek-Olenik I. // J.
   Appl. Polym. Sci. 2018. V. 135. № 18. P. 46221.
- Sorokin V. V., Sokolov B.O., Stepanov G. V., Kramarenko E.Y. // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 459. P. 268.
- 17. Kostrov S.A., Gorodov V. V., Sokolov B.O., Muzafarov A.M., Kramarenko E.Y. // Polymer Science A. 2020. V. 62. № 4. P. 383.
- 18. Galipeau E., Ponte Castañeda P. // Proc. Roy. Soc. A. 2013. V. 469. № 2158.
  P. 20130385.
- Saveliev D. V., Belyaeva I.A., Chashin D. V., Fetisov L.Y., Romeis D., Kettl W., Kramarenko E.Y., Saphiannikova M., Stepanov G. V., Shamonin M. // Materials.
   2020. V. 13. № 15. P. 3297.

- 20. Stepanov G. V., Kramarenko E.Y., Semerenko D.A. // J. Phys., Conf. Ser. 2013. V.
  412. № 1. P. 012031.
- 21. Li W.H., Zhou Y., Tian T.F. // Rheol. Acta. 2010. V. 49. № 7. P. 733.
- 22. Stoll A., Mayer M., Monkman G.J., Shamonin M. // J. Appl. Polym. Sci. 2014.
  V. 131. № 2. P. 131.
- 23. Cvek M., Mrlik M., Sevcik J., Sedlacik M. // Polymers (Basel). 2018. V. 10.
   № 12. P. 1411.
- 24. Mou*cka R., Sedlacik M., Cvek M.* // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 112. № 12.
- 25. *Tian T., Nakano M.* // J. Intell. Mater. Syst. Struct. 2018. V. 29. № 2. P. 151.
- 26. Schmauch M.M., Mishra S.R., Evans B.A., Velev O.D., Tracy J.B. // ACS Appl.
  Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 13. P. 11895.
- 27. Ding L., Zhang J., Shu Q., Liu S., Xuan S., Gong X., Zhang D. // ACS Appl.
   Mater. Interfaces. 2021. V. 13. № 11. P. 13724.
- 28. Lin D., Yang F., Gong D., Lin Z., Li R., Qian W., Li C., Jia S., Chen H. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. № 29. P. 34935.
- 29. Lu H., Zhang M., Yang Y., Huang Q., Fukuda T., Wang Z., Shen Y. // Nat. Commun. 2018. V. 9. № 1. P. 3944.
- 30. Farshad M., Benine A. // Polym. Test. 2004. V. 23. № 3. P. 347.

- Kostrov S.A., Gorodov V. V., Muzafarov A.M., Kramarenko E.Y. // Polymer Science B. 2022. V. 64. № 6. P. 888.
- 32. Khanouki M. A., Sedaghati R., Hemmatian M. // Compos. B. 2019. V. 176.
  P. 107311.
- 33. Kaleta J., Królewicz M., Lewandowski D. // Smart Mater. Struct. 2011. V. 20.
   № 8. P. 085006.
- 34. Wu J., Gong X., Fan Y., Xia H. // Smart Mater. Struct. 2010. V. 19. № 10.
  P. 105007.
- 35. Chougale S., Romeis D., Saphiannikova M. // Materials. 2022. V. 15. № 2.
   P. 645.
- 36. Puente-Córdova J.G., Reyes-Melo M.E., Palacios-Pineda L.M., Martínez-Perales I.A., Martínez-Romero O., Elías-Zúñiga A. // Polymers (Basel). 2018. V.
  10. № 12. P. 1343.
- 37. Sohoni G.B., Mark J.E. // J. Appl. Polym. Sci. 1987. V. 34. № 8. P. 2853.
- 38. Nam T.H., Petríková I., Marvalová B. // Polym. Test. 2020. V. 81. P. 106272.
- 39. Coquelle E., Bossis G., Szabo D., Giulieri F. // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. № 18.
  P. 5941.
- 40. *Chokkalingam R., Pandi R.S., Mahendran M.* // J Compos. Mater. 2011. V. 45. № 15. P. 1545.

- 41. Boczkowska A., Awietjan S.F., Wroblewski R. // Smart Mater Struct. 2007. V. 16.
  № 5. P. 1924.
- 42. Nadzharyan T.A., Stolbov O. V., Raikher Y.L., Kramarenko E.Y. // Soft Matter. 2019. V. 15. № 46. P. 9507.
- 43. Stepanov G. V., Kirichenko S.I., Makhaeva E.E., Kramarenko E.Y. // Polymer
  Science A. 2023. V. 65. № 2. P. 157.
- 44. Гроссберг А.Ю., Хохлов А.Р. Физика в мире полимеров. М.: Наука, 1989.
- 45. Abramchuk S., Kramarenko E., Stepanov G., Nikitin L. V., Filipcsei G., Khokhlov A.R., Zrínyi M. // Polym. Adv. Technol. 2007. V. 18. № 11. P. 883.
- 46. Payne A.R. // J. Appl. Polym . Sci. 1965. V. 9. № 10. P. 3245.
- 47. *Richter S., Saphiannikova M., Stöckelhuber K.W., Heinrich G. //* Macromol. Symp. 2010. V. 291–292. № 1. P. 193.
- 48. *Hentschke R.* // Express Polym Lett. 2017. V. 11. № 4.
- 49. Sorokin V. V., Ecker E., Stepanov G. V., Shamonin M., Monkman G.J., Kramarenko E.Y., Khokhlov A.R. // Soft Matter. 2014. V. 10. № 43. P. 8765.

#### Подписи к рисункам

**Рис. 1.** Фотографии (а) сферических и (б) пластинчатых магнитных частиц карбонильного железа. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

**Рис. 2.** Зависимости модуля упругости от угловой частоты сдвиговых деформаций образцов МАЭ с концентрацией магнитного наполнителя 60 (а) и 40 мас.% и (б) на основе сферического (1, 1', 2, 2') и пластинчатого (3,3', 4, 4') карбонильного железа с изотропным (1, 1', 3, 3') и анизотропным (2, 2', 4, 4') распределением магнитных частиц (в отсутствие магнитного поля (1–4) и в магнитном поле величиной B = 1 Тл (1'–4'). Концентрация карбонильного железа 60 мас.%. Частотные зависимости для образцов с другими концентрациями магнитного наполнителя б дополнительных материалах (рис. Д1).

**Рис. 3.** Зависимости от массовой концентрации частиц железа модуля упругости в отсутствие магнитного поля (а), модуля упругости в магнитном поле величиной B = 1 Тл (б) и относительного роста модуля упругости в магнитном поле величиной B = 1 Тл (в) для МАЭ на основе сферического (1, 2) и пластинчатого карбонильного железа (3, 4) с изотропным (1, 3) и анизотропным (2, 4) распределением магнитного

наполнителя. Характеристики указаны при угловой частоте колебаний ω = 10 рад/с и малой амплитуде деформаций γ = 0.1%.

**Рис. 4.** Зависимость модуля упругости от амплитуды сдвиговой деформации МАЭ на основе. на основе сферического (1, 1', 2, 2') и пластинчатого (3, 3', 4, 4') карбонильного железа с изотропным (1, 1', 3, 3') и анизотропным (2, 2', 4, 4') распределением магнитных частиц в отсутствие магнитного поля (1–4) и в магнитном поле величиной B = 1 Тл (1'–4'). Концентрация карбонильного железа 60 мас.%. Амплитудные зависимости для образцов с другими концентрациями магнитного наполнителя приведены в Дополнительных материалах (рис.Д2).

Рис. 5. Зависимости действительной (а, в) и мнимой (б, г) компонент динамического модуля упругости от величины магнитного поля МАЭ на основе сферического (1, 2) и пластинчатого (3, 4) карбонильного железа с изотропным (1, 3) и анизотропным (2, 4) распределением магнитного наполнителя. Концентрация карбонильного железа 60 (а, б) и 40 мас.% (в, г). Полевые зависимости для образцов с другими концентрациями магнитного наполнителя приведены в Дополнительных материалах (рис. Д3).



Рис. 1.



Рис. 2





Рис. 3



Рис. 4





(г)



Рис.5

# INFLUENCE OF PARTICLE SHAPE AND DISTRIBUTION ANISOTROPY ON MAGNETORHEOLOGICAL PROPERTIES OF MAGNETOACTIVE ELASTOMERS

Kostrov S.A.<sup>1,2</sup>, Razakov V.S.<sup>3</sup>, Stepanov G.V.<sup>1,4</sup>, Olenich E.A.<sup>2</sup>, Gorodov V.V.<sup>2</sup>, Kramarenko E.Yu.<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

<sup>2</sup> Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, Moscow, 117393 Russia

<sup>3</sup> Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies (MIREA), 119454, Moscow, Russia

<sup>4</sup> Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, 119991, Moscow, Russia

#### \*email: kram@polly.phys.msu.ru

Viscoelastic properties of magnetoactive elastomer (MAE) with spherical and plate-like particles were investigated. 4 series of MAE samples based on silicone elastomer and carbonyl iron microparticles were synthesized. The series contain 30 to 60 wt% of magnetic particles and varied in shape of magnetic particles (spherical and plate-like) and distribution of particles within the polymer matrix (isotropic and anisotropic). The magnetorheological properties of the synthesized MAE were investigated by dynamic mechanical analysis. Elastic moduli of the samples are in the range of 10-100 kPa. It has been shown that anisotropic materials are stiffer compared to their isotropic counterparts and exhibit a higher magnetorheological effect - the increase of the elastic modulus of the anisotropic sample with the maximum magnetic filler concentration exceeds 1 order of magnitude in the magnetic field of 1 T. At the same filler concentrations, materials based on plate-like iron are stiffer than those based on spherical iron. At lower concentrations of magnetic filler, the use of plate-like iron allows a higher magnetic response of the material; at high concentrations of filler, the increase in the elastic modulus is greater for samples based on spherical particles. Anisotropic materials show a more pronounced Payne effect.

*Key words:* anisotropy, viscoelastic properties, composites, mechanical properties, loss modulus, storage modulus, magnetoactive elastomers