Основной целью данного проекта является создание магнитоактивных полимерных материалов (МПМ) нового поколения, способных контролируемо изменять свои физические свойства под действием внешних магнитных полей. МПМ – это композиты, основанные на ферромагнитных частицах, диспергированных в жидких (магнитные жидкости) или эластомерных (магнитные эластомеры) средах. Под действием внешнего магнитного поля магнитные частицы намагничиваются и начинают взаимодействовать друг с другом посредством магнитных сил. Результат этого взаимодействия зависит от типа дисперсионной среды. В магнитных жидкостях частицы свободно перемещаются и выстраиваются в так называемые цепочечные структуры вдоль линий магнитного поля, что приводит к появлению предела текучести и очень быстрому (доли миллисекунд) переходу от жидкого к практически твердому состоянию. В эластомерных средах движение частиц ограничено упругостью полимерной матрицы, и в этом случае результирующие мезоскопические структуры, которые образуют магнитные частицы, зависят от модуля упругости эластомера: чем меньше модуль, то есть, чем мягче матрица, тем большие смещения частиц из начального положения равновесия могут реализоваться под действием внешнего магнитного поля. Изменение внутренней структуры эластомерного материала в магнитном поле приводит к появлению целого ряда новых физических эффектов, в частности, к значительному росту модуля упругости магнитоактивных эластомеров, к большим деформациям и др. Благодаря своим уникальным свойствам магнитоактивные материалы перспективны для широкого круга практических приложений.

Проект направлен на (1) разработку новых полимерных дисперсионных сред на основе гребнеобразных полимеров с высокой плотностью прививки боковых цепей (молекулярных щеток) и многолучевых звезд, регулирование свойств которых на молекулярном уровне позволит управлять уровнем перестройки микроструктуры наполнителя под действием внешнего магнитного поля, а, следовательно, и физическими свойствами композиционного материала, и (2) разработку новых теоретических подходов для описания свойств магнитоактивных полимерных материалов.

На первом этапе выполнения проекта была проделана большая синтетическая работа по созданию основных компонентов МПМ нового поколения – магнитных наполнителей и дисперсионных сред. Отработаны методики синтеза и проведен синтез магнитных наночастиц магнетита разного размера и формы: сферический магнетит с размером 10-20 нм, наномагнетит кубической формы с узким распределением по размерам в интервале 120 - 140 нм, магнитные частицы магнетита игольчатой формы с длиной 0,5 мкм и соотношением длина/диаметр равным шести. Как вариант по расширению свойств игольчатого магнетита, синтезирован смешанный оксид магнетит-феррит кобальта. Данный тип частиц имеет такие же размеры, как и игольчатый магнетит, но обладает значительной коэрцитивной силой.

Для обеспечения совместимости магнитных частиц с силиконовой матрицей частицы были покрыты гидрофобной силиконовой оболочкой. Разработана двухступенчатая технология модифицирования поверхности частиц. Согласно этому методу на первом этапе магнитные частицы модифицируют в водном растворе полиэлектролитами, а на втором этапе - в органическом толуольном растворе гидрофобизаторами ГКЖ-94 и ГКЖ-94м с добавками силиконового масла.

Методом седиментационного анализа показано, что все магнитные частицы стабилизируются модификаторами, и время их седиментации после модифицирования увеличивается. В зависимости от рН среды, изучена степень стабилизации частиц при использовании каждого модификатора. Отработаны две методики по оценки агрегации частиц – метод седиментации и метод последовательного анализа размеров агрегатов во времени на лазерном анализаторе дисперсности.

Изучены магнитные свойства дисперсий всех синтезированных магнитных наполнителей. Выявлены различия в магнитных свойствах наночастиц кубического магнетита, полученных с использованием разных солей железа.

Получены новые дисперсионные среды для МПМ на основе 1) многолучевых звезд с числом лучей 4, 6 и 12 и средней длиной луча 28 силоксановых звеньев, 2) полимерных щеток на основе поли(диметилсилоксана) (ПДМС) с разным соотношением длины основной цепи и боковых цепей и 3) эластомеров с боковыми цепями, играющими роль разбавителя системы. Изучены их реологические и вязкоупругие свойства в зависимости от строения.

Получены МПМ на основе линейного, щеточных и звездообразного ПДМС с разными концентрациями магнитного наполнителя (карбонильного железа), изучены их реологические и вязкоупругие свойства. Показано, что вязкость всех МПМ значительно возрастает в магнитном поле (более чем на 2 порядка величины). Максимальный относительный рост динамического модуля демонстрирует МПМ на основе звездообразного ПДМС с концентрацией железа 70масс%. Модуль упругости растет более чем на 4 порядка, а модуль потерь более, чем на 2 порядка. Показано, что предел текучести МПМ на основе звездообразного ПДМС достигает значения 20кПа в максимальном магнитном поле 1Тл. Гистерезис вязкости отсутствует, а модуль упругости демонстрирует незначительный гистерезис в магнитном поле.

Синтезированы мягкие полимерные матрицы нового типа со сдвиговым модулем упругости ~2 кПа на основе ПДМС без использования низкомолекулярного масла, снижение модуля было достигнуто за счет введения боковых цепей в состав полимерной сетки. Монофункциональные олигомеры, способные образовывать химическую связь с полимерной сеткой, являются эффективными «пластификаторами». Показано, что жесткостью полимерной матрицы можно управлять в пределах от мягкой (~2 кПа) до средней жесткости (~20 кПа) с помощью варьирования только концентрации сшивающего агента.

Полученные магнитоактивные эластомеры демонстрируют высокий отклик на магнитное поле: относительный рост действительной части динамического модуля упругости мягких образцов превышает два порядка и достигает значения 400 в магнитном поле 1 Тл. Такие значения до сих пор достигались только за счет добавления в систему низкомолекулярного пластификатора, что снижало эксплуатационных характеристики материала.

Значительная часть работ по проекту была связана с созданием новых теоретических подходов для описания свойств МПМ. Предложена и разработана модель кластера частиц ферромагнитного наполнителя в магнитоактивном полимерном материале. В рамках модели кластер представляется как фрактальный объект, эволюционирующий под действием внешнего магнитного поля. Предложено как статистическое описание дискретной фрактальной системы частиц, так и динамическое описание эффективной фрактальной среды, получаемой переходом от дискретной системы к непрерывной. Основные уравнения модели являются дробно-дифференциальными уравнениями с порядком дифференцирования, соответствующем массовой фрактальной размерности кластера. Также построена модель отклика полимерной среды на индуцируемое магнитным полем движение уединённой частицы наполнителя. Получено дробно-дифференциальное уравнение движения вязкоупругой среды с возбуждением. Получено решение задачи для безинерционного случая при помощи функции Грина. При помощи метода конечных элементов и минимизации энергетического функционала решена задача о поведении в магнитном поле системы невзаимодействующих анизотропных ферромагнитных частиц, распределённых в слое полимерного материала. Рассчитан отклик материала на вызываемое магнитным полем возбуждение.

По результатам работы написаны две статьи, одна из которых опубликована в высокорейтинговом журнале Soft Matter, а вторая принята к публикации в журнале Высокомолекулярные Соединения. Результаты доложены на трех международных конференциях. Результаты исследований использованы при чтении курсов «Магнитореологические материалы: получение, свойства, применение» (для студентов 3 курса бакалавриата физического факультета МГУ им. Ломоносова, 5 семестр, 34 часа) и «Основы механики и реологии полимеров» (для аспирантов МГУ).