Основная цель данного проекта - 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 в магнитных жидкостях частицы 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 результирующие мезоскопические структуры, которые образуют магнитные частицы в магнитном поле, зависят от баланса упругих и магнитных взаимодействий. Чем меньше модуль упругости, 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 значительному изменению целого ряда физических свойств этих материалов, в частности, к значительному росту модуля упругости, 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 втором этапе выполнения проекта была продолжена работа по синтезу основных компонентов МПМ нового поколения – магнитных наполнителей и дисперсионных сред. Опробованы новые методики синтеза магнитных наночастиц магнетита разного размера и формы (сферический, кубический и игольчатый) п проведены поисковые исследования по получению металлических нанопорошков. Была изготовлена лабораторная установка по получению порошков наножелеза методом разложения газообразного пентакарбонила железа в силиконовом масле, которое не позволяет начальным частицам железа слипаться. Размер полученного порошка оценивался СЭМ и составлял менее 100 нм. Проведено разложение ацетилацетонатов никеля кобальта, железа при температурах 215 – 290 градC в среде этиленгликоля и глицерина. Также был отработан способ получения наночастиц магнетита сольвотермальным методом. Отработана технология покрытия поверхности наночастиц углеродом, в зависимости от условий модификации размер частиц и их магнитные свойства могут изменяться в 10 раз.

В качестве новых дисперсионных сред для разработки МПМ с высоким откликом на магнитные поля синтезированы и охарактеризованы 1) многолучевые полидиметилсилоксановые звезды с числом лучей 16, 32 и 64 и со средней длиной луча от 32 до 120 диметилсилоксановых звеньев и 2) полимерные щетки на основе поли(диметилсилоксана) (ПДМС) с разным соотношением длины основной цепи и боковых цепей. Изучены их реологические и вязкоупругие свойства в зависимости от строения.

Если на первом этапе внимание было уделено МПМ на основе жидких дисперсионных сред, то на втором этапе впервые были получены эластомерные композиции на основе щеточных ПДМС. Для этого был разработан специальный метод инжектирования для быстрого смешения компонентов и предотвращения седиментации магнитных частиц в жидкой композиции до завершения процессов полимеризации. Получены эластомерные МПМ на основе гребнеобразных (щеточных) полимеров с разной степенью сшивки и концентрацией микрочастиц карбонильного железа от 10 до 80 масс%. Изучены их механические и вязкоупругие свойства методами статического растяжения и методом динамического механического анализа. Показано, что уменьшение молярной доли боковых цепей с концевыми ОН-группами с 1,5 до 0,5 приводит к постепенному размягчению матриц МПМ в отсутствии магнитных частиц. При этом достигаются низкие значения модуля Юнга всего в 1000 Па, что соответствует модулю упругости мягких биологических тканей, таких как легкие, почки и мозг. При добавлении магнитных частиц модуль упругости увеличивается с увеличением объемной доли магнитных частиц. Тем не менее, композиты МПМ остаются относительно мягкими с E <100 кПа, то есть в пределах диапазона биологической мягкости. За счет сочетания отсутствия выпотевания растворителя и тканеподобных механических свойств, данные материалы имеют высокий потенциал для биомедицинских применений. Показано, что рост модуля накопления композитов на основе наиболее мягких сеток (0.5моль% -ОН групп) в магнитном поле 1 Тл достигает двух порядков величины, что характерно для МПМ на основе стандартных силиконовых композиций с содержанием низкомолекулярного пластификатора до 70масс%. Таким образом, использование щеточных полимеров позволило исключить низкомолекулярный компонент без потери в величине магнитореологического эффекта.

Начаты работы по созданию МПМ на основе амфифильных полимерных матриц по трем разным направлениям. Во-первых, получены образцы магнитоактивных эластомеров, содержащие карбонильное железо, в качестве магнитного наполнителя, и ПДМС с глицерином, в качестве дисперсной среды. Варьировалось соотношение компонентов в системе. Полученные образцы демонстрируют средние значения модуля накопления в интервале 7-20 кПа. Относительный рост модуля накопления в магнитном поле составляет несколько раз. Во-вторых, была синтезирована серия LBL триблок сополимеров с полидиметилсилоксановым (ПДМС) гребнеобразным блоком (B-блок) и двумя полиметил-метакрилатовыми (ПММА) линейными концевыми блоками (L-блоки). Эта серия содержит LBL триблоки с различной степенью полимеризации гребнеобразной основной цепи (nbb=100-1100) и ПММА L-блока (nL=50-1300). Следующим шагом планируется характеризация механических свойств этих соединений в качестве чистого материала и с различной долей магнитных частиц. Наконец, синтезированы моноаллиловые эфиры ПЭГ различной молекулярной массы, которые предполагается использовать для получения гидрофильных матриц на основе полиметилгидридсилоксановых олигомеров.

Большое внимание на данном этапе было уделено отработке методов синтеза эластомерных МПМ с анизотропным распределением магнитного наполнителя в полимерной матрице. Для этого была создана ячейка для полимеризации в закрытом объеме в магнитных полях разной величины. Получены анизотропные эластомерные МПМ с цепочечными агрегатами магнитных частиц, преимущественно ориентированных вдоль линий магнитного поля, в котором проводился синтез. Изучены механические свойства материала в зависимости от взаимной ориентации внешней механической силы и внутренней структуры наполнителя, показано, что эффект анизотропии механических свойств может достигать нескольких сотен процентов.

Еще одним важным направлением работы было изучение явления магнитодеформации (магнитострикции) в эластомерных МПМ, заключающегося в значительном удлинении образцов во внешнем однородном магнитном поле. В отличие от традиционных магнитострикционных материалов, физическая основа магнитострикции в эластомерных МПМ заключается в значительной перестройке структуры наполнителя и вызванными этим деформациями полимерной матрицы, при этом величина магнитострикции может достигать 20%. Для исследования зависимости величины эффекта от структуры и состава МПМ были синтезированы материалы с широким спектром наполнений и различными модулями упругости матрицы, а также применены две методики изучения магнитного отклика образцов. Согласно первой методике проведены прямые измерения удлинения образцов в магнитном поле, согласно второй – измерялись напряжения, возникающие в ответ на прикладываемое поле при жестко фиксированных размерах образцов за счет внешних ограничений. Было показано, что структурированные образцы (синтезированные в магнитном поле) демонстрируют значительно более высокий эффект, чем изотропные при одинаковом содержании магнитного наполнителя. Относительное удлинение образцов растет (а) с увеличением концентрации магнитного наполнителя за счет усиления магнитных взаимодействий и (б) с уменьшением модуля упругости полимерной матрицы, поскольку в более мягких матрицах степень переструктурирования больше. Магнитострикционное поведение всех образцов в восходящих-нисходящих магнитных полях характеризовалось значительным гистерезисом, характерным для магнитомеханических свойств мягких магнитоактивных эластомеров. Измерения напряжений в образцах МПМ в ограниченном объеме и интерпретация результатов в рамках теоретического рассмотрения позволили выделить вклады в магнитострикцию от макроскопического эффекта, связанного с величиной фактора формы образцов, и от микроструктуры наполнителя.

В рамках создания новых теоретических подходов для описания свойств МПМ предложены и изучены две модели, описывающие происходящие в магнитоактивных эластомерах процессы. Решено одномерное дробно-дифференциальное уравнение движения вязкоупругой среды, описывающее отклик полимерной матрицы на движение частицы ферромагнитного наполнителя во внешнем магнитном поле. Рассмотрены различные начальные условия и устойчивость решения. Показано, что предложенная модель описывает вязкоупругие свойства полимерной среды. Разработана модель, описывающая реструктурирование кластера ферромагнитных частиц в магнитоактивном эластомере как вращение ферромагнитного эллипсоида в ячейке. Рассчитаны зависимости упругого отклика среды на вызываемое магнитным полем вращение эллипсоида от геометрической анизотропии агрегата, концентрации наполнителя в материале и направления магнитного поля.

По результатам работы на данном этапе подготовлены три статьи, две из которых опубликованы в высокорейтинговых журналах Soft Matter и Materials, а третья статья принята к публикации в журнале Высокомолекулярные Соединения. Подготовлен и опубликован в журнале INEOS OPEN обзор по силиконовым магнитоактивным эластомерам. Результаты доложены на трех международных конференциях. Кроме того, на основе результатов, полученных в рамках проекта, была подготовлена магистерская диссертация одним из членов коллектива, которая была защищена в этом году на отлично. Материалы работы легли в основу диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, защита которой пройдет в декабре. Результаты исследований использованы при чтении курса лекций «Основы механики и реологии полимеров» (для аспирантов МГУ).