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. Изменение внутренней структуры МПМ в магнитном поле приводит к значительному изменению целого ряда физических свойств этих материалов, что открывает широкие возможности их практического применения.

В рамках проекта разрабатывались (1) новые полимерные дисперсионные среды на основе гребнеобразных полимеров с высокой плотностью прививки боковых цепей (молекулярных щеток) и многолучевых звезд, регулирование свойств которых на молекулярном уровне позволяет управлять уровнем перестройки микроструктуры наполнителя под действием внешнего магнитного поля, а, следовательно, и физическими свойствами композиционного материала, и (2) новые теоретические подходы для описания свойств магнитоактивных полимерных материалов.

На третьем этапе выполнения проекта была продолжена работа по синтезу основных компонентов МПМ нового поколения – магнитных наполнителей и дисперсионных сред. Cинтезирован широкий спектр магнитных порошков для создания МПМ.

Отработана методика синтеза анизотропного магнитного оксида железа методом выращивания кристаллов гетита FeOOH из раствора сульфата железа. При восстановлении частиц анизотропного гетита водородом были получены частицы игольчатого магнетита с размером частиц 0.3-0.5 мкм и форм-фактором 5-7. Получен кубический магнетит с размером частиц 0.1-0.2 мкм, а также порошок металлического железа с размером частиц 0.2-0.3 мкм. Методом совместного соосаждения из солей сульфатов железа и кобальта был получен феррит кобальта с высокой коэрцитивной силой. Из полученного феррита кобальта восстановлением в водороде был получен порошок железокобальтового сплава с размером частиц 0.1-0.3 мкм. Все синтезируемые порошки обладают хорошими магнитными свойствами. Порошки кубического магнетита и металлического железа являются магнитомягкими с коэрцитивной силой менее 10 мТл, но величина намагниченности насыщения у порошка железа значительно больше, чем у магнетита, и составляет 160 Гс.см3/г, в то время как у магнетита она равна 70 Гс.см3/г. Порошки феррита кобальта и железо-кобальтового сплава являются магнитожёсткими с коэрцитивной силой 150 и 100 мТл, соответственно. Намагниченность насыщения металлического сплава значительно больше, чем феррита кобальта: 120 Гс.см3/г и 30 Гс.см3/г, соответственно.

В качестве новых дисперсионных сред для разработки МПМ на данном этапе выполнения проекта синтезированы и охарактеризованы: 1) 128-лучевые ПДМС звезды с различной длиной луча (33, 59, 87, 114). Определен диапазон молекулярных параметров, в котором многолучевые ПДМС звезды могут быть использованы в качестве регулярных дисперсионных сред для МПМ; 2) линейка триблок-сополимеров, у которых средний блок представляет собой молекулярную щетку, а концевые блоки линейные. Такие системы формируют микросегрегированные структуры за счет несовместимости блоков (линейные блоки образуют сферические агрегаты, играющие роль физических сшивок). При синтезе варьировалась длина боковых цепей, длина гребнеобразного и линейного блоков; 3) щеточные эластомеры на основе химически сшитых молекулярных щеток.

Были созданы МПМ на основе полученных магнитных наполнителей, традиционных (представляющих собой сшитые линейные полимеры) и новых матриц. При изучении их свойств основное внимание было уделено влиянию вязкоупругих свойств МПМ на их магнитореологический (МР) отклик – изменение модуля упругости в магнитном поле. На основе сравнительного анализа большого количества образцов с одинаковым магнитным наполнением, но разным модулем упругости, показано, что значительный МР-эффект может быть получен при снижении модуля упругости композита ниже 100 кПа, при этом МР-эффект может достигать трех-четырех порядков величины для материалов с модулем упругости до нескольких кПа и содержанием магнитных частиц железа порядка 80 масс%. Магнитореологические жидкости демонстрируют максимальный эффект увеличения модуля, при этом изменение его величины с увеличением магнитного поля существенно зависит от типа дисперсионной среды, в частности, для МПМ на основе многолучевых ПДМС звезд значения вязкости насыщаются в довольно малых полях до 300 мТл, а модуля упругости – до 100 мТл.

Изучение структуры, магнитных и вязкоупругих свойств МПМ на основе щеточных ПДМС эластомеров с различной плотностью сшивки и с различной массовой долей магнитных частиц показало, что в отличие от традиционных МАЭ на основе линейных полимеров, щеточные эластомеры демонстрируют сильно нелинейный упругий отклик. Из-за стерического отталкивания между плотно привитыми боковыми цепями щеточные эластомеры находятся в режиме конечной растяжимости, когда механические свойства нелинейно зависят от плотности сшивок. Ужестчение материала при увеличении амплитуды деформации растет с долей сшивок и с долей магнитного наполнителя. При этом показано, что щеточные эластомеры с высокими концентрациями магнитных частиц достаточно «мягкие», с модулем упругости меньше 100 кПа, и хорошо воспроизводят реакцию на деформацию различных кожных тканей (в частности, кожи свиньи и кожи спины человека). Они демонстрируют рекордные значения МР-эффекта, достигающие трех порядков. Повторные измерения компонент динамического модуля упругости через 6 и 10 месяцев после синтеза образцов показывают, что вязкоупругие свойства полученных композитов не претерпевают изменений.

Большое внимание на данном этапе было уделено сравнительному анализу вязкоупругих свойств эластомерных МПМ с изотропным и анизотропным распределением магнитного наполнителя в полимерной матрице, а также МПМ на основе сферических и анизометрических частиц. Анизотропные образцы были получены путем синтеза в присутствие магнитного поля, причем, направление поля выбиралось как перпендикулярным плоскости образцов, так и параллельным, что позволило изучить влияние взаимной ориентации внешней механической силы и внутренней структуры магнитного наполнителя. Показано, что модуль упругости материала может отличаться в зависимости от направления измерения в интервале 2-5 раз. Наибольшая анизотропия свойств получена для композитов с пластинчатой формой частиц.

Еще одним важным дополнительным направлением работы было исследование диэлектрических свойств магнитоактивных эластомеров на основе мягкой силиконовой матрицы и магнитного наполнителя, содержащего магнитотвердые частицы. Показано, что наличие магнитотвердого наполнителя NdFeB дает возможность пассивно управлять диэлектрическим откликом МАЭ путем намагничивания образцов. Влияние состава магнитного наполнителя и поля намагничивания на диэлектрические свойства МАЭ важно для практического применения МАЭ как элемента с настраиваемым диэлектрическим откликом.

Изучено движение системы сферических ферромагнитных частиц в вязкоупругой среде под действием магнитного поля и отклик среды на движение частиц. Построена модель, связывающая дробную реологическую схему Зенера с континуальными свойствами полимерной матрицы. Показано, что в случайной системе частиц наполнителя наблюдается тенденция к образованию кластеров. Также показано, что параметры дробной модели влияют на поведение системы частиц при фиксированной величине магнитного поля. Для случая эллипсоидальных и цилиндрических анизотропных включений-кластеров рассчитан отклик гиперупругой полимерной среды на вращательное и поступательное движение включений, а также на внешнюю нагрузку. Показано, что форма и размеры анизотропных включений значительно влияют на эффективный модуль упругости материала даже в относительно слабых магнитных полях, что согласуется с полученными экспериментальными данными.

По результатам работы на данном этапе подготовлены три статьи, которые опубликованы в высокорейтинговых журналах ACS Applied Materials and Interfaces, Polymers, Molecules. Подготовлена и опубликована глава в сборнике Magnetic Materials and Technologies for Medical Applications, в которой представлен обзор по магнитоактивным эластомерам для биомедицинских применений. Результаты доложены на шести конференциях, три из которых международные, а две – с международным участием. Результаты исследований использованы при чтении курса лекций «Основы механики и реологии полимеров» (для аспирантов МГУ).