

DOI: 10.17725/rensit.2022.14.415

Магнитноструктурированные композиционные материалы на основе эластомерных матриц с различными вязкоупругими свойствами

¹Хачатуров А.А., ²Фионов А.С., ²Колесов В.В., ¹Потапов Е.Э., ²Сафонов С.С., ²Тлегенов Р.

¹МИРЭА – Российский технологический университет, <https://www.mirea.ru/>
Москва 119454, Российская Федерация

²Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, <http://www.cplire.ru/>
Москва 125009, Российская Федерация

E-mail: xa4aram@mail.ru, fionov@cplire.ru, kvv@cplire.ru, svitar@yandex.ru, sergej-safonov-81@bk.ru, bartirust@gmail.com
Поступила 21.11.2022, рецензирована 28.11.2022, принята 05.12.2022

Аннотация: Получены композиционные материалы на основе эластомерных матриц (хлоропреновый каучук серного регулирования - ПХП и полидиметилсилоксан холодного отверждения – СКТН-А) и магнитных наполнителей: магнитотвердых (SmCo, NdFeB) и магнитомягких (природный магнетит Fe₃O₄, ZnNiCo-феррит) в диапазоне концентраций 30...100 массовых частей на 100 массовых частей эластомерной матрицы. Изучена кинетика отверждения рассматриваемых эластомерных композиций, на основе которой предложены оптимальные режимы формования. Формование образцов выполняли как в присутствии магнитного поля до 0.3 Тл, так и без такового. Установлено, что вязкость эластомерной матрицы на различных этапах отверждения в значительной степени влияет на микроструктуру и свойства получаемых композитов. Исследованы электрофизические и магнитные свойства образцов. Показано, что степень структурирования, которая напрямую связана с анизотропией исследуемых характеристик, зависит от типа используемой матрицы и уменьшается в ряду СКТН-ПХП. Исследованные материалы могут найти применение в качестве управляемых внешним воздействием (магнитным либо электрическим полем) «умных» материалов.

Ключевые слова: эластомеры, магнитноструктурированные композиты, функциональный материал, электрофизические свойства, магнитные свойства

УДК 678.046, 678.4, 539.4, 620.22, 620.17, 621.315.61, 621.37.029.6

Благодарности: Работа выполнена при поддержке РНФ, грант № 22-29-20176.

Для цитирования: Хачатуров А.А., Фионов А.С., Колесов В.В., Потапов Е.Э., Сафонов С.С., Тлегенов Р. Магнитноструктурированные композиционные материалы на основе эластомерных матриц с различными вязкоупругими свойствами. РЭНСИТ: Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии, 2022, 14(4):415-426. DOI: 10.17725/rensit.2022.14.415.

Magnetically Structured Composite Materials Based on Elastomeric Matrices with Different Viscoelastic Properties

Aram A. Khachaturov, Eugene E. Potapov

MIREA – Russian Technological University, <https://www.mirea.ru/>
Moscow 119435, Russian Federation

E-mail: xa4aram@mail.ru, svitar@yandex.ru

Alexander S. Fionov, Vladimir V. Kolesov, Sergey S. Safonov, Rustem Tlegenov

Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of RAS, <http://www.cplire.ru/>
Moscow 125009, Russian Federation

E-mail: fionov@cplire.ru, kvv@cplire.ru, sergej-safonov-81@bk.ru, bartirust@gmail.com

Received 21 November 2022, peer-reviewed 28 November 2022, accepted 05 December 2022

Abstract: Composite materials based on elastomeric matrices (sulphur-regulated chloroprene rubber - PCP and cold curing polydimethylsiloxane - SKTN-A) and magnetic fillers: hard magnetic (SmCo, NdFeB) and soft magnetic (natural magnetite Fe_3O_4 , ZnNiCo-ferrite) in the concentration range of 30...100 mass parts per 100 mass parts of the elastomeric matrix have been obtained. The kinetics of curing of the considered elastomeric compositions was studied, on the basis of which the optimal molding modes were proposed. The samples were molded both in the presence of a magnetic field up to 0.3 T and without it. It has been established that the viscosity of the elastomeric matrix at various stages of curing significantly affects the microstructure and properties of the resulting composites. The electrophysical and magnetic properties of the samples have been studied. It is shown that the degree of structuring, which is directly related to the anisotropy of the characteristics under study, depends on the type of matrix used and decreases in the series SKTN-PCP. The studied materials can be used as "smart" materials controlled by an external influence (magnetic or electric field).

Keywords: elastomers, magnetically structured composites, functional material, electrophysical properties, magnetic properties

UDC 678.046, 678.4, 539.4, 620.22, 620.17, 621.315.61, 621.37.029.6

Acknowledgments: The work was supported by the Russian Science Foundation, grant no. 22-29-20176.

For citation: Aram A. Khachaturov, Alexander S. Fionov, Vladimir V. Kolesov, Eugene E. Potapov, Sergey S. Safonov, Rustem Tlegenov. Magnetically structured composite materials based on elastomeric matrices with different viscoelastic properties. *RENSIT: Radioelectronics. Nanosystems. Information Technologies*, 2022, 14(4):415-426e. DOI: 10.17725/rensit.2022.14.415.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (416)
 2. МАТЕРИАЛЫ, ТЕХНОЛОГИИ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ (417)
 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ (420)
 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ (424)
- ЛИТЕРАТУРА (424)

1. ВВЕДЕНИЕ

В эру активного научно-технического прогресса одним из важных условий развития таких наукоёмких областей промышленности, как робототехника, электронно-вычислительные системы, радиотехника является создание новых материалов, обладающих специальными свойствами, которые могут нелинейно изменяться под воздействием внешних факторов, в качестве которых могут выступать электромагнитное поле, магнитные и электрические поля, механическое воздействие и др. Такие системы получили название стимулируемых или управляемых материалов. Также часто встречаются названия умные материалы (smart materials) или метаматериалы.

Существует большое количество примеров создания умных материалов, отличительным признаком которых является особая структура, позволяющая на основе

известных науке компонентов получить системы, обладающие «неожиданным» свойством [1-4]. Среди таковых большое внимание уделяется полимерным композитам, способным изменять свои характеристики под действием внешнего магнитного поля [2,5,6]. Большой интерес для наукоёмких областей промышленности и техники представляют магнитоструктурированные полимерные материалы, феррожидкости, магнитореологические жидкости, магнитные гели и магнитные эластомеры или магнитоэластики [5,6,7,8]. Последние характеризуются рядом интересных эффектов за счет управляемого изменения коэффициента Пуассона [1], модуля упругости [2,5,9,10], анизотропии эластических свойств [5,6,10,11], способности к управляемому набуханию [2,6], что в совокупности обеспечивает данным материалам ряд неординарных применений в медицине, промышленности и технике в качестве искусственных мышц [5,6], систем для накопления и передачи энергии [12], систем адресной доставки лекарств [2], селективных сорбентов [2] и многое другое [5,6,12]. Кроме того проводятся исследования в области создания мультичувствительных магнитных эластомеров [2], которые могут изменять

свои характеристики одновременно под воздействием нескольких внешних факторов (магнитное поле, температура, рН среды). Также важно отметить, что магнитное поле является удобным воздействующим фактором для применения в технике с аппаратурной точки зрения, что является дополнительным стимулом разработки и применения подобных систем.

Одним из упущений ряда исследовательских работ в области создания магнитоструктурированных материалов является недостаточное внимание, уделяемое вопросам технологии изготовления подобных материалов, вопросам изучения зависимости степени структурирования, характера распределения магнитного наполнителя в полимерной матрице, температуры, времени выдержки и вязкоупругих свойств используемой матрицы. Можно выделить ряд работ [13,14,15], в которых этим вопросам уделялось должное внимание, однако существует множество примеров [4,9-11], где полученная структура исследуется постфактум. В большей степени рассматриваются свойства полученного материала, нежели вопросы взаимосвязи, способа получения и конечных свойств. В настоящей работе подбор наиболее оптимального режима получения образцов, характеризующихся оптимальной степенью структурирования, осуществляли на основе данных безроторной реометрии.

Исходя из принципов структурирования магнитных порошков в эластомерной матрице, описанных ранее, на первоначальной стадии процесса необходимо обеспечить максимальную подвижность магнитного наполнителя, что, в свою очередь, возможно при одновременном соблюдении двух условий – минимальная вязкость матрицы и напряженность магнитного поля на уровне, позволяющем преодолеть сопротивление перемещению частиц. Кроме того можно предположить, что помимо указанных факторов на процесс структурирования частиц под действием магнитного поля также должны оказывать влияние гранулометрический состав порошков, степень наполнения матрицы, морфология частиц, удельная поверхность и характер физико-химического взаимодействия

конкретного наполнителя с определенной матрицей. В настоящей работе эти аспекты процесса структурирования не затрагивались, однако в последующих исследованиях планируется их рассмотрение и установление взаимосвязи между указанными параметрами и комплексом электрофизических и магнитных характеристик получаемых магнитоэластиков.

2. МАТЕРИАЛЫ, ТЕХНОЛОГИИ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для приготовления эластомерных композитов были использованы следующие материалы:

- Синтетический каучук хлоропреновый серного регулирования Denka PS-40АН (Denka Company Limited, Япония), предоставленный ООО «ЕТС-М» с вязкостью по Муни ML 1+4 (100°C)-45. Для отверждения полихлоропрена использовалась оксидная вулканизирующая группа, состоящая из ZnO и MgO.
- Силиконовый компаунд холодного отверждения Висконт ПК-68 (ООО «ПО «Технология-Пласт») на базе СКТН-А и отверждающего агента – Катализатор №68 (диэтилдикаприлат олова в смеси этилсиликата-32 и толуола). Вязкость по вязкозиметру В31 (сопло 5.4 мм) для СКТН-А – 90-150 с.
- Природный магнетит Fe₃O₄ – железорудный концентрат ТУ 07.10.10-006-00186803-2016 (далее магнетит), предоставленный АО «Лебединский горно-обогатительный комбинат», Россия.
- ZnNiCo-феррит, полученный по керамической технологии, а также порошки SmCo и NdFeB, приобретенные в компании «Особо чистые вещества».

Процесс изготовления образцов включал в себя две стадии: смешение и последующее отверждение, совмещенное с процессом структурирования магнитного наполнителя в матрице под действием внешнего магнитного поля. Стадия смешения различалась в зависимости от матрицы. Для композитов на основе полихлоропрена смешение осуществляли в две стадии. На первой стадии компоненты рецептуры смешивали с использованием лабораторного

резиносмесителя при температуре 60°C при скорости вращения роторов 60 об/мин в течение 10 минут. Для улучшения распределения порошкообразных компонентов в эластомерной матрице полученные на первой стадии смеси подвергали обработке на лабораторных вальцах в течение 3-5 минут.

Для композитов на основе полидиметилсилоксана (СКТН-А) смешение также проводили в две стадии. На первой стадии в олигомерную матрицу СКТН-А вводили магнитный наполнитель и диспергировали путем перемешивания в фарфоровой ступке в течение 5 минут. С целью улучшения распределения порошкообразных наполнителей в матрице полученную на первой стадии смесь подвергали воздействию ультразвука в ванне с ультразвуковым генератором ГРАД 95-35 (ЗАО «Град-Технолоджи») при мощности 220 Вт (частота ультразвука 35 кГц) и температуре 25-30°C в течение 10 минут. Далее в полученную смесь вводили отверждающий агент (катализатор №68) в количестве 10 масс.ч. на 100 масс.ч. СКТН-А и перемешивали в течение 1-2 минут в фарфоровой ступке.

Композиции на основе каучуков ПХП, СКТН-А и магнитных наполнителей Fe_3O_4 , SmCo, NdFeB, ZnNiCo-феррит отверждали в прессформе (Рис. 1), позволяющей совмещать процессы магнитного структурирования и вулканизации. Верхняя полуформа 3 – цилиндр из немагнитного

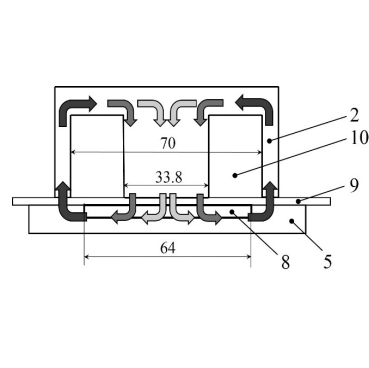


Рис. 1. Устройство для вулканизации эластомерных материалов в присутствии внешнего магнитного поля.

материала (дюралюминий Д16), в полости которого помещен электромагнит 2 с обмотками 10, закрепленный крышкой 1. Поле электромагнита составляет 0.30 ± 0.02 Тл. Нижняя полуформа 5 изготовлена из магнитомягкой стали и имеет формующую полость и облойные канавки для удаления излишков материала из формирующей полости, а также теплоизолирующую платформу 6 из нержавеющей стали. Обогрев формы осуществляется двумя ТЭНами 7, размещенными в нижней полуформе таким образом, чтобы нагрев материала в формирующей полости осуществлялся равномерно. Технологическая прокладка 9 толщиной 1.4 мм замыкает формирующую полость сверху. В качестве управляющего микроконтроллера используется Atmega 328 на плате Arduino Nano. Управление электромагнитом и системой терморегуляции формы осуществляется путем подачи команд от ПК через последовательный порт.

Получаемые в результате отверждения образцы представляют собой плоскопараллельные пластины круглой формы диаметром 64 мм и толщиной 1.1-1.4 мм (Рис. 2).

На Рис. 1 также представлена схема магнитного потока через образец 8 и

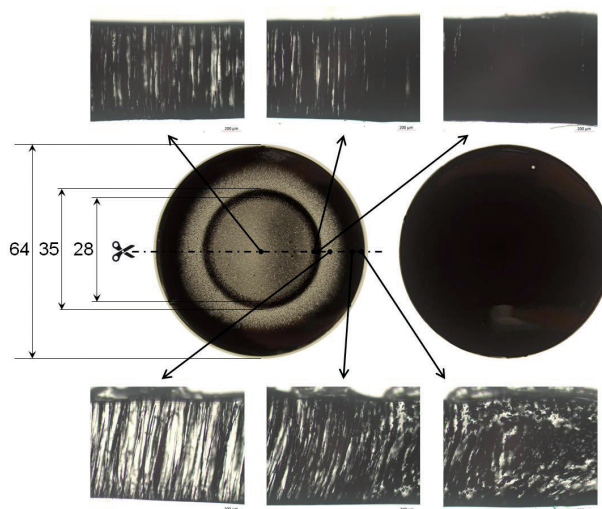


Рис. 2. Образцы эластомерных композитов на основе матрицы СКТН-А и Fe_3O_4 : структурированный слева, неструктурированный справа.

магнитопровод, образованный сердечником электромагнита и нижней полуформой.

На Рис. 2 – микрофотографии различных областей диаметрального разреза структурированного образца на основе матрицы СКТН-А и Fe_3O_4 , отвержденного в магнитном поле. Неструктурированный образец, изображенный на Рис. 2 справа, отверждали без приложения магнитного поля.

Процесс изготовления магнитоструктурированных образцов включал в себя несколько стадий. Первая стадия представляет собой выдержку материала в течение 30 минут при температуре, при которой матрица характеризуется минимальной вязкостью, но процессы вулканизации, ограничивающие подвижность магнитного наполнителя в матрице эластомера, замедлены. Данные условия обеспечивают оптимальное распределение магнитного порошка в эластомерной матрице в соответствии с картой распределения напряженности магнитного поля в объеме формующей полости. Вторая стадия включает нагрев со скоростью $1.5^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры, при которой наиболее эффективно протекают процессы вулканизации для данной матрицы. Третья стадия включает выдержку при температуре вулканизации до достижения оптимума вулканизации, который определяется по данным безроторной реометрии, как время достижения 90% от разницы максимального и минимального крутящего момента. На протяжении всего процесса в объеме формующей полости поддерживается постоянное магнитное поле.

Контрольные неструктурированные образцы изготавливали в той же установке в аналогичных условиях протекания процесса, исключая первую стадию и в отсутствие постоянного магнитного поля.

Изучение кинетики процесса отверждения эластомерной матрицы осуществляли с помощью безроторного реометра D-RPA 3000 (MonTech Werkstoffprüfmaschinen

GmbH, Германия [16]). Измерения проводили в режиме осцилляции полуформы. Для эластомерных материалов на основе ПХП при частоте 1.67 Гц и амплитуде 0.5° при температурах начальной стадии в диапазоне от 90 до 120°C и температуре конечной стадии 150°C . Для эластомерных материалов на основе матрицы СКТН-А при частоте 5.0 Гц, амплитуде 0.167° при температуре начальной стадии 30°C и температуре конечной стадии 50°C . Повышение температуры между стадиями осуществляли со скоростью $1.5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Удельное объемное сопротивление $\rho_v, \Omega \cdot \text{m}$ пластин материала измеряли при помощи измерителя высоких сопротивлений Agilent 4339В в специальной измерительной ячейке 16008В, диаметр измерительного электрода 26 мм. Прижимное устройство ячейки обеспечивает плотный контакт электродов с поверхностью образца. Сопротивление образца определяли после его выдержки при напряжении 100 В в течение 200 с. Толщину образцов измеряли микрометром типа МК 0...25 мм в 6-ти точках пластины и затем рассчитывали среднее значение. Расчет ρ_v производили по формуле:

$$\rho_v = \frac{R \cdot S}{L},$$

где R – измеренное сопротивление образца, Ом; S – площадь поверхности образца, покрытой электродом, m^2 ; L – толщина образца, м.

Диэлектрические параметры определяли при помощи измерителя LCR Agilent E4980А с измерительной ячейкой 16451В, диаметр измерительного электрода 38 мм. Величину рабочего зазора между электродами определяли по встроенному микрометру. Методика определения относительной диэлектрической проницаемости ϵ основана на зависимости емкости плоского конденсатора от диэлектрической проницаемости материала, заполняющего пространство между электродами [17]. Величина ϵ вычисляется по формуле:

$$\varepsilon = \frac{C_x \cdot d}{\varepsilon_0 \cdot S} = \frac{(C_x - C_p) \cdot d}{\varepsilon_0 \cdot S},$$

где C_x – измеренная емкость, Ф; C_p – поправка, состоящая из суммы паразитной емкости и боковой емкости измерительного конденсатора, Ф; d – величина рабочего зазора между электродами, толщина образца, м; ε_0 – диэлектрическая постоянная, равная $8.854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; S – площадь электродов плоского конденсатора, м².

Тангенс угла диэлектрических потерь $tg\delta$ исследуемых композитов рассчитывается по формуле:

$$tg\delta_\varepsilon = tg\delta_x \cdot \frac{C_x}{C_x - C_p},$$

где $tg\delta_x$ – измеренное значение тангенса угла потерь измерительного конденсатора.

Кривые размагничивания получали при помощи вибромагнитометра ВМ-2К путем измерения магнитного момента исследуемого образца при его возвратно-поступательном движении в постоянном магнитном поле до 10 килоэрстед. Образцы для измерений представляли собой диски диаметром 4 мм, вырезанные из центральной части пластин композитов (см. Рис. 2). Для контроля положения образца в постоянном магнитном поле на штанге-держателе образцов имеется указатель поворота.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На Рис. 3 представлены реограммы резиновых смесей на основе ПХП и различных магнитных наполнителей в концентрации 30 масс.ч. При повышении начальной температуры процесса: а) 90°C; б) 100°C; в) 110°C; г) 120°C, снижается продолжительность периода, который характеризуется минимальным крутящим моментом (соответствующим минимальной вязкости системы). Оптимальный режим с точки зрения начальной вязкости системы и продолжительности процесса структурирования для всех исследуемых композиций соответствует начальной

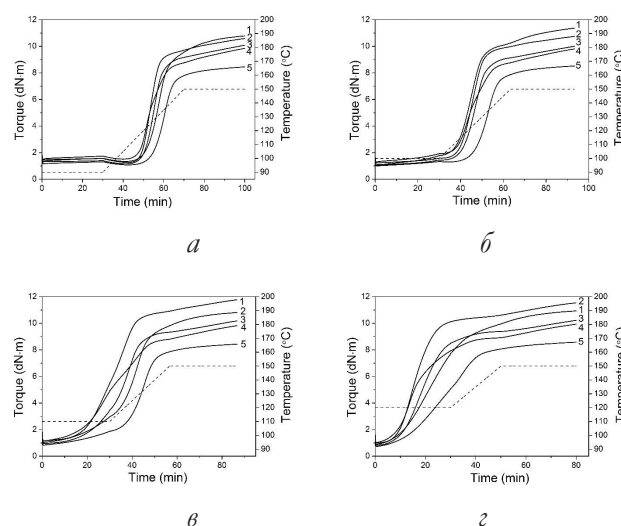


Рис. 3. Кинетика вулканизации для резиновых смесей на основе ПХП.

температуре 100°C, что наглядно прослеживается на Рис. 4а. При этом характер реограмм зависит от природы магнитного наполнителя. Так в предыдущих работах продемонстрировано влияние магнетита (кривые 1 на Рис. 3) на процесс отверждения смесей на основе ПХП, как дополнительного вулканизирующего агента [18,19]. Схожим образом проявляет себя ZnNiCo-феррит (кривые 2 на Рис. 3), что, вероятно, связано с близостью данного соединения по структуре и физико-химическим характеристикам к магнетиту. Для других исследуемых магнитных наполнителей (SmCo и NdFeB, кривые 3, 4 на Рис. 3) также наблюдается ускорение процесса отверждения по сравнению с ненаполненной матрицей, содержащей вулканизирующие агенты ZnO и MgO (кривые 5 на Рис. 3).

На Рис. 4 приведены реокинетические кривые для ПХП наполненного магнетитом

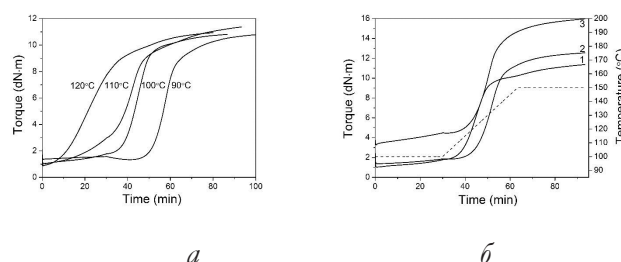


Рис. 4. Кинетика вулканизации для резиновых смесей на основе ПХП и Fe₃O₄.

(30 масс.ч.) в зависимости от начальной температуры процесса (Рис. 4а) и от концентрации наполнителя (Рис. 4б). Установлено, что с ростом концентрации наполнителя (1 – 30 масс.ч.; 2 – 60 масс.ч.; 3 – 100 масс.ч.) увеличивается начальный крутящий момент, что затрудняет процесс структурирования частиц в магнитном поле.

На Рис. 5 приведена кинетика отверждения: а) СКТН-А и б) магнитоэластиков на его основе. Определение реокинетических характеристик для жидкой олигомерной матрицы СКТН-А затруднено по причине слабого отклика в ответ на синусоидальные деформации (3 – 1.67 Гц, 0.5°). СКТН-А дополнительно протестирован на различных режимах с увеличением частоты осцилляции и снижением амплитуды в соответствии с требованием ГОСТ Р 54547-2011 (2 – 2.0 Гц, 0.5°) и последующим увеличением частоты осцилляции (1 – 5.0 Гц, 0.167°) с целью поиска наиболее оптимального соотношения параметров измерения для получения максимального отклика. Отверждение олигомерной матрицы СКТН-А происходит при относительно низких температурах – 30...50°С. В связи с этим существенного влияния типа магнитного наполнителя на кинетику отверждения и на начальную вязкость системы не выявлено. Это подтверждается приведенными на Рис. 5б реограммами для СКТН-А, наполненного Fe₃O₄ в количестве: 1 – 30 масс.ч., 2 – 100 масс.ч.

Определение реокинетических параметров при различных температурных режимах позволяет подобрать оптимальный режим изготовления магнитоструктурированных композитов на основе различных эластомерных матриц и оптимальную концентрацию

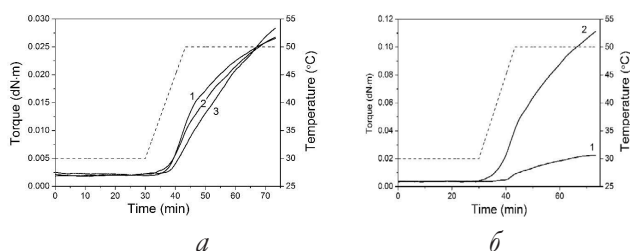


Рис. 5. Кинетические кривые отверждения СКТН-А.

магнитного наполнителя для получения наиболее ярко выраженного эффекта структурирования.

Результаты измерений электрофизических параметров и магнитного момента полученных образцов эластомерных композитов с магнитными наполнителями представлены в Таблицах 1-8.

Таблица 1
Композиты на основе ПХП и Fe₃O₄.

Матрица	С, м.ч.	В, Тл	h, мм	ε·(tgδ)		ρ _V , Ω·m	M _{max} , мТл	
				1 кГц	1МГц		Низ	Верх
ПХП	0	0	1.24	6.0 (0.027)	5.2 (0.097)	(1.5±0.001)·10 ¹⁰	0	0
ПХП	30	0	1.16	5.9 (0.014)	5.4 (0.077)	(5.7±0.09)·10 ⁹	0	0
ПХП	30	0.3	1.14	8.0 (0.018)	7.0 (0.086)	(1.3±0.04)·10 ¹⁰	-0.07	0.16
ПХП	60	0	1.15	6.4 (0.015)	5.9 (0.070)	(5.6±0.1)·10 ⁹	-	-
ПХП	60	0.3	1.15	10.0 (0.024)	8.5 (0.079)	(7.1±0.2)·10 ⁹	-0.16	0.22
ПХП	100	0	1.28	9.5 (0.030)	8.3 (0.084)	(4.0±0.07)·10 ⁹	0	0
ПХП	100	0.3	1.26	17.3 (0.073)	12.9 (0.092)	(2.3±0.6)·10 ⁷	-0.20	0.19

Таблица 2
Композиты на основе СКТН-А и Fe₃O₄.

Матрица	С, м.ч.	В, Тл	h, мм	ε·(tgδ)		ρ _V , Ω·m	M _{max} , мТл	
				1 кГц	1МГц		Низ	Верх
СКТН-А	0	0	0.94	2.7 (0.001)	2.7 (0.001)	(3.9±10)·10 ¹⁵	0	0
СКТН-А	30	0	0.93	3.8 (0.011)	3.7 (0.005)	(2.4±3)·10 ⁹	0	0
СКТН-А	30	0.3	0.90	8.7 (0.079)	6.8 (0.029)	-	-0.15	0.33
СКТН-А	60	0	0.94	5.5 (0.028)	5.0 (0.013)	(2.4±0.3)·10 ¹²	-	-
СКТН-А	60	0.3	1.02	13.6 (0.098)	9.9 (0.040)	-	-0.17	0.20
СКТН-А	100	0	0.96	6.7 (0.027)	6.1 (0.013)	(1.3±0.1)·10 ¹²	-	-
СКТН-А	100	0.3	1.01	15.4 (0.091)	11.5 (0.026)	-	-0.19	0.19

Таблица 3
Композиты на основе ПХП и ZnNiCo-феррита.

Матрица	С, м.ч.	В, Тл	h, мм	ε·(tgδ)		ρ _V , Ω·m	M _{max} , мТл	
				1 кГц	1МГц		Низ	Верх
ПХП	0	0	1.24	6.0 (0.027)	5.2 (0.097)	(1.5±0.001)·10 ¹⁰	0	0
ПХП	30	0	1.21	5.5 (0.035)	4.6 (0.061)	(9.0±0.006)·10 ⁹	0	0
ПХП	30	0.3	1.16	7.3 (0.032)	5.9 (0.114)	(8.2±0.1)·10 ⁹	0	0
ПХП	60	0	1.13	7.7 (0.049)	5.9 (0.118)	(4.9±0.07)·10 ⁹	-	-
ПХП	60	0.3	1.18	8.4 (0.048)	6.1 (0.129)	(4.2±0.05)·10 ⁹	0	0.08
ПХП	100	0	1.12	9.6 (0.050)	6.7 (0.135)	(1.1±0.03)·10 ¹⁰	-	-
ПХП	100	0.3	1.14	10.1 (0.057)	6.8 (0.142)	(1.1±0.03)·10 ¹⁰	-0.02	0.08

Параметры Таблиц: С (м.ч.) – концентрация наполнителя в массовых частях; В (Тл) – напряженность магнитного поля при вулканизации; h (мм) – толщина образца; ϵ (tg δ) – диэлектрическая проницаемость (тангенс угла потерь) при частотах 1 кГц и 1 МГц; ρ_V (Ом·м) – удельное объемное сопротивление; M_{max} (мТл) – максимальный магнитный момент с каждой из сторон образца, условно обозначенных низ и верх.

Таблица 4

Композиты на основе СКТН-А и ZnNiCo-феррита.

Матрица	С, м.ч.	В, Тл	h, мм	ϵ (tg δ)		$\rho_V, \Omega \cdot m$	M_{max} мТл	
				1 кГц	1МГц		Низ	Верх
СКТН-А	0	0	0.94	2.7 (0.001)	2.7 (0.001)	(3.9±0.1)·10 ¹³	0	0
СКТН-А	30	0	0.93	3.6 (0.025)	3.5 (0.048)	(1.4±2)·10 ¹³	0	0
СКТН-А	30	0.3	0.75	3.5 (0.048)	2.5 (0.067)	(8.6±0.6)·10 ¹⁰	0	0.11
СКТН-А	60	0	0.94	4.5 (0.038)	3.4 (0.061)	(7.3±10)·10 ¹²	-	-
СКТН-А	60	0.3	0.97	8.7 (0.095)	4.5 (0.139)	(1.2±0.2)·10 ¹¹	-0.06	0.14
СКТН-А	100	0	0.93	5.0 (0.037)	3.8 (0.069)	(6.4±10)·10 ¹²	-	-
СКТН-А	100	0.3	0.95	9.2 (0.087)	4.7 (0.151)	(9.4±0.7)·10 ¹⁰	-0.05	0.11

Таблица 5

Композиты на основе ПХП и NdFeB.

Матрица	С, м.ч.	В, Тл	h, мм	ϵ (tg δ)		$\rho_V, \Omega \cdot m$	M_{max} мТл	
				1 кГц	1МГц		Низ	Верх
ПХП	0	0	1.24	6.0 (0.027)	5.2 (0.097)	(1.5±0.001)·10 ¹⁰	0	0
ПХП	30	0	1.14	7.4 (0.023)	6.3 (0.102)	(1.1±0.01)·10 ¹⁰	0	0
ПХП	30	0.3	1.18	8.4 (0.036)	7.0 (0.099)	(7.2±0.08)·10 ⁹	-0.10	0.18
ПХП	60	0	1.15	7.8 (0.027)	6.6 (0.099)	(1.8±0.04)·10 ¹⁰	-	-
ПХП	60	0.3	1.16	8.6 (0.034)	7.3 (0.082)	(9.7±0.2)·10 ⁹	-0.19	0.21
ПХП	100	0	1.17	7.2 (0.023)	6.4 (0.072)	(2.1±0.2)·10 ¹⁰	0	0
ПХП	100	0.3	1.17	9.2 (0.032)	8.0 (0.064)	(1.6±0.6)·10 ¹⁰	-0.38	0.36

Таблица 6

Композиты на основе СКТН-А и NdFeB.

Матрица	С, м.ч.	В, Тл	h, мм	ϵ (tg δ)		$\rho_V, \Omega \cdot m$	M_{max} мТл	
				1 кГц	1МГц		Низ	Верх
СКТН-А	0	0	0.94	2.7 (0.001)	2.7 (0.001)	(3.9±10)·10 ¹³	0	0
СКТН-А	30	0	0.92	3.6 (0.009)	3.5 (0.002)	(4.5±5)·10 ¹³	0	0
СКТН-А	30	0.3	0.93	5.0 (0.037)	4.6 (0.008)	(1.1±0.02)·10 ¹⁰	-0.07	0.16
СКТН-А	60	0	0.89	3.7 (0.012)	3.6 (0.003)	(2.0±0.8)·10 ¹³	-	-
СКТН-А	60	0.3	0.94	6.6 (0.040)	6.1 (0.009)	(3.4±0.07)·10 ¹⁰	-0.16	0.22
СКТН-А	100	0	0.95	4.1 (0.016)	4.9 (0.004)	(1.2±0.2)·10 ¹³	0	0
СКТН-А	100	0.3	0.97	7.8 (0.041)	7.1 (0.009)	(1.5±0.04)·10 ¹⁰	-0.20	0.19

Таблица 7

Композиты на основе ПХП и SmCo.

Матрица	С, м.ч.	В, Тл	h, мм	ϵ (tg δ)		$\rho_V, \Omega \cdot m$	M_{max} мТл	
				1 кГц	1МГц		Низ	Верх
ПХП	0	0	1.24	6.0 (0.027)	5.2 (0.097)	(1.5±0.001)·10 ¹⁰	0	0
ПХП	30	0	1.28	6.5 (0.023)	5.7 (0.090)	(8.2±2)·10 ¹⁰	-0.11	0.16
ПХП	30	0.3	1.26	17.3 (0.028)	12.9 (0.101)	(2.7±0.03)·10 ⁹	-0.09	0.24
ПХП	60	0	1.32	5.8 (0.018)	5.2 (0.080)	(4.2±0.03)·10 ⁹	-	-
ПХП	60	0.3	1.33	6.0 (0.018)	5.4 (0.078)	(3.1±0.02)·10 ⁹	-0.19	0.19
ПХП	100	0	1.41	6.6 (0.024)	6.0 (0.067)	(3.9±0.05)·10 ⁹	-	-
ПХП	100	0.3	1.38	9.5 (0.027)	8.4 (0.073)	(3.0±0.4)·10 ⁹	-0.68	0.58

Таблица 8

Композиты на основе СКТН-А и SmCo.

Матрица	С, м.ч.	В, Тл	h, мм	ϵ (tg δ)		$\rho_V, \Omega \cdot m$	M_{max} мТл	
				1 кГц	1МГц		Низ	Верх
СКТН-А	0	0	0.94	2.7 (0.001)	2.7 (0.001)	(3.9±10)·10 ¹³	0	0
СКТН-А	30	0	0.94	3.2 (0.003)	3.2 (0.001)	(2.4±7)·10 ¹³	0	0
СКТН-А	30	0.3	0.95	5.4 (0.011)	5.2 (0.004)	-	-1.35	1.59
СКТН-А	60	0	0.94	3.9 (0.004)	3.8 (0.002)	(6.0±7)·10 ¹²	-	-
СКТН-А	60	0.3	0.93	4.4 (0.006)	4.3 (0.003)	(4.5±2)·10 ¹¹	-0.43	0.49
СКТН-А	100	0	0.97	9.5 (0.008)	8.3 (0.004)	(2.4±10)·10 ¹³	-	-
СКТН-А	100	0.3	0.97	17.3 (0.013)	12.9 (0.006)	-	-1.62	1.03

Отметим следующее: увеличение ϵ и tg δ , а также уменьшение ρ_V относительно ненаполненных матриц выше для образцов, формирование которых проводили в магнитном поле. При этом относительные изменения выше для композитов на основе матрицы СКТН-А.

На Рис. 6 представлены характерные магнитные профили образцов: а) 30 м.ч. Fe₃O₄ в матрице СКТН-А, неструктурированный; б) 100 м.ч. SmCo в матрице ПХП, структурированный; в) и г) 100 м.ч. SmCo в матрице СКТН-А, структурированный. Профили а) и б) двусторонние, в) и г) отдельные для каждой из сторон образца. Значение вертикальной оси на рисунке – магнитный момент элемента образца с координатами X и Y (максимальное значение по оси ±1.6 мТл). Магнитный момент измеряли аксиальным датчиком

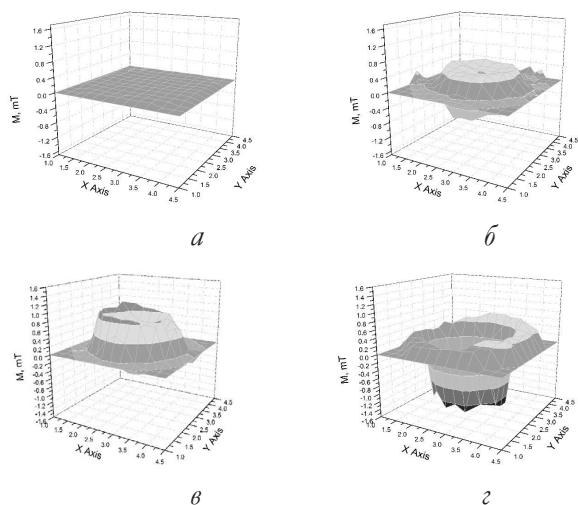


Рис. 6. Магнитные профили образцов.

Холла Тесламетра Маяк-3М с шагом 5 мм по осям X и Y.

Магнитные профили образцов демонстрируют степень магнитной структурированности наполнителя в эластомерном композите. Более детальную информацию о магнитных свойствах полученных материалов можно получить магнитометрическими методами.

Семейство кривых размагничивания композитов получали по схеме, представленной на Рис. 7. Измерения проводили в двух положениях плоскости образца: параллельно (положение 90d по шкале указателя поворота) и перпендикулярно (положение 0d по шкале указателя поворота) магнитному полю. Поворот образца относительно направления постоянного магнитного поля в вибромагнетометре позволяет оценить степень магнитной анизотропии композита. Для исследований выбрали образцы композитов с содержанием наполнителя 30 м.ч. Более

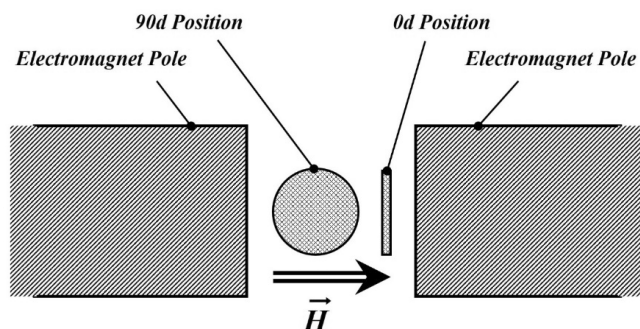


Рис. 7. Схема получения семейств кривых размагничивания.

высокие концентрации не позволяют получить качественных (с насыщением) кривых размагничивания для всех образцов. Маркировка кривых на Рис. 8-11 следующая: EM0-0d, EM0-90d – образец, отвержденный в отсутствие магнитного поля, ориентация в перпендикулярном и параллельном направлении соответственно; EM1-0d, EM1-90d – образец, отвержденный в магнитном поле, ориентация в перпендикулярном и параллельном направлении соответственно.

Кривые размагничивания образцов представлены на Рис. 8-11. На всех рисунках а) и б) – матрица ПХП, в) и г) – матрица СКТН-А.

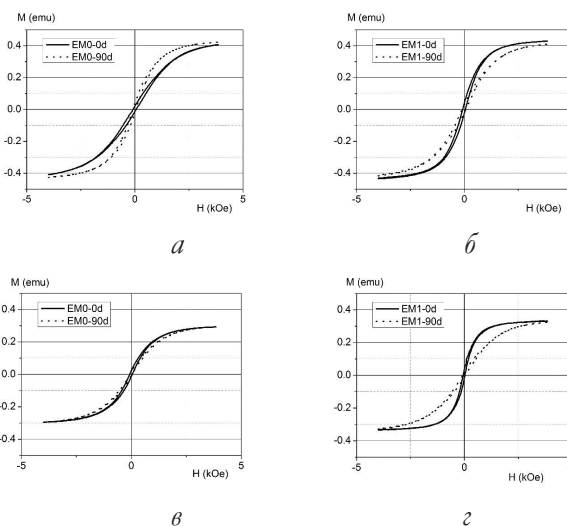


Рис. 8. Кривые размагничивания композитов на основе Fe₃O₄.

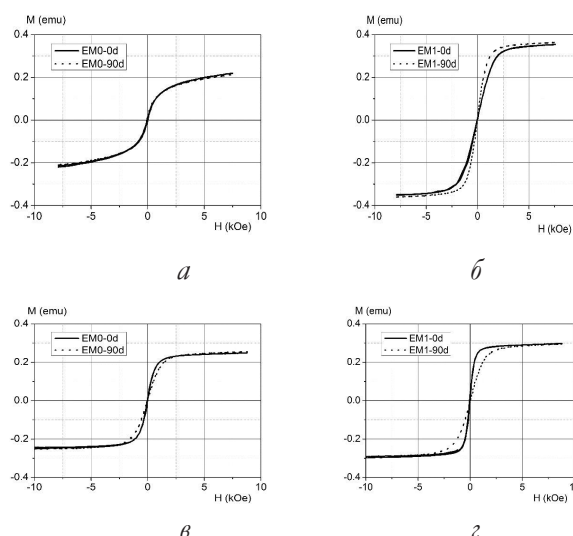


Рис. 9. Кривые размагничивания композитов на основе ZnNiCo-феррита.

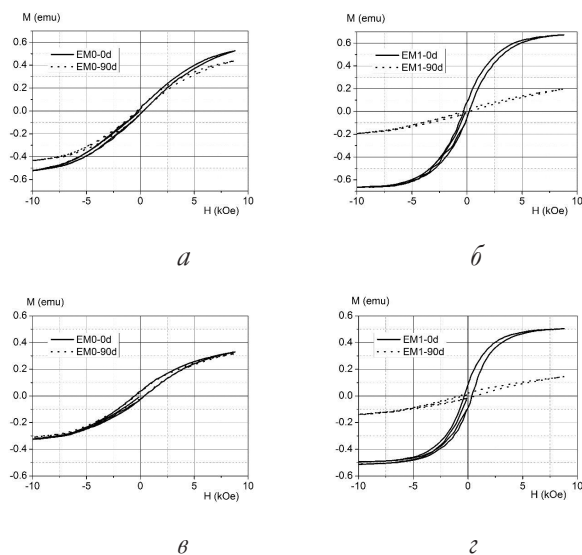


Рис. 10. Кривые размагничивания композитов на основе NdFeB.

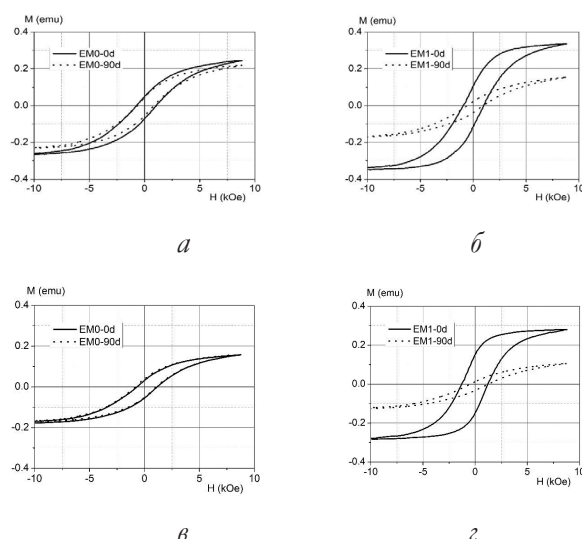


Рис. 11. Кривые размагничивания композитов на основе SmCo.

Обобщая полученные магнитометрические данные, можно сделать следующие выводы:

- структурированные образцы (исключение ПХП – Fe_3O_4) обладают выраженной анизотропией магнитной восприимчивости относительно направления внешнего магнитного поля;
- степень анизотропии выше для матрицы СКТН-А, чем для ПХП;
- магнитный момент в поле более 4 кЭ выше для композитов, как структурированных, так и неструктурированных, в случае матрицы ПХП;

- у композитов на основе магнитотвердых наполнителей поля анизотропии в обеих матрицах превышают 1 Тл.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе рассмотрены вопросы разработки технологии и создания магнитоэластиков с заданными электрофизическими, магнитными, упруго-прочностными характеристиками, методы управления и детектирования характера распределения магнитного наполнителя в эластомерной матрице в зависимости от режима изготовления материалов.

Разработаны способы оценки наиболее оптимального режима структурирования магнитоэластиков путем анализа кинетики процесса отверждения в различных температурных режимах.

Показано, что для жидкой олигомерной матрицы СКТН-А содержание магнитного наполнителя оказывает меньшее влияние на вязкоупругие характеристики композиций на начальном этапе процесса изготовления магнитоэластиков, чем для композиций на основе ПХП.

Изготовлены и исследованы магнитоэластичные композиты на основе двух эластомерных матриц, различающихся с точки зрения принципа отверждения и упруго-прочностных характеристик, и ряда магнитотвердых и магнитомягких порошков.

Показано, что магнитоэластомерные материалы на основе матриц ПХП и СКТН-А обладают анизотропией электрических и магнитных свойств, установлена связь этой анизотропии с составом композита и параметрами технологического процесса его изготовления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Galea R, Dudek K, Farrugia P-S, Mangion LZ, Grima JN, Gatt R. Reconfigurable magneto-mechanical metamaterials guided by magnetic fields. *Composite Structures*,

- 2022, 280:114921. DOI: 10.1016/j.compstruct.2021.114921.
2. Ganguly S, Margel S. 3D printed magnetic polymer composite hydrogels for hyperthermia and magnetic field driven structural manipulation. *Progress in Polymer Science*, 2022, 131(10):101574. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2022.101574.
 3. Roudbarian N, Jebellat E, Famouri S et al. Shape-memory polymer metamaterials based on triply periodic minimal surfaces. *European Journal of Mechanics - A/Solids*, 2022, 96(1):104676. DOI: 10.1016/j.euromechsol.2022.104676.
 4. Gan R, Yu M, Li S, Li Y, Fang B, Qi S. A magnetic control reconfigurable coded electromagnetic absorbing metamaterial. *Composites Science and Technology*, 2021, 217(37):109098. DOI: 10.1016/j.compscitech.2021.109098.
 5. Bastola A, Hossain M. A review on magneto-mechanical characterizations of magnetorheological elastomers. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 200:108348. DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.108348.
 6. Zrinyi M. Magnetically responsive polymer gels and elastomers: properties, synthesis and applications. In: *Smart Polymers and their Applications*. Woodhead Publishing, 2014, pp. 134-165.
 7. Kuznetsova IE, Kolesov VV, Zaitsev BD, Fionov AS, Shihabudinov AM, Stepanov GV, Kramarenko EYu. Electrophysical and acoustic properties of magnetic elastomers structured by an external magnetic field. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.*, 2017, 81(8):945-949. DOI: 10.3103/S1062873817080184.
 8. Iren E, Kuznetsova, Vladimir V, Kolesov, Alexander S, Fionov, Elena Yu, Kramarenko, Gennady V, Stepanov, Michail G, Mikheev, Enrico Verona, Igor Solodov. Magnetoactive elastomers with controllable radio-absorbing properties. *Materials Today Communications*, 2019, 21:100610. DOI:10.1016/J.MTCOMM.2019.100610.
 9. Lee CJ, Kwon SH, Choi HJ, Kyung Ho Chung KH, Jae Heum Jung JH. Enhanced magnetorheological performance of carbonyl iron/natural rubber composite elastomer with gamma ferrite additive. *Colloid and Polym Sci.*, 2018, 296(9):1609-1613, doi: 10.1007/s00396-018-4373-0.
 10. Kwon SH, Lee CJ, Choi HJ, Chung KH, Jung JH. Viscoelastic and mechanical behaviors of magneto-rheological carbonyl iron/natural rubber composites with magnetic iron oxide nanoparticle. *Smart Materials and Structures*, 2019, 28(4). DOI: 10.1088/1361-665X/ab0018.
 11. Khayam S, Usman M, Umer M, Rafique A. Development and characterization of a novel hybrid magnetorheological elastomer incorporating micro and nano size iron fillers. *Materials & Design*, 2020, 192:108748, doi: 10.1016/j.matdes.2020.108748.
 12. Li Y, Li J, Li W, Du H. A state-of-the-art review on magnetorheological elastomer devices. *Smart Materials and Structures*, 2014, 23:123001–24. DOI: 10.1088/0964-1726/23/12/123001
 13. Cabrera D, Lak A, Yoshida T, Materia ME, Ortega D, Ludwig F, Guardia P, Sathya A, Pellegrino T, Teran FJ. Unraveling viscosity effects on the hysteresis losses of magnetic nanocubes. *Nanoscale*, 2017, 9(16):5094-5101. DOI: 10.1039/C7NR00810D.
 14. Walter B, Pelteret JP, Kaschta J, Schubert DW, Steinmann P. Preparation of magnetorheological elastomers and their slip-free characterization by means of parallel-plate rotational rheometry. *Smart Materials and Structure*, 2017, 26(8):085004. DOI: 10.1088/1361-665X/aa6b63.
 15. Khimi SR, Pickering KL. Comparison of dynamic properties of magnetorheological elastomers with existing antivibration rubbers. *Composites Part B: Engineering*, 2015, 83:175-183. DOI: 10.1016/j.compositesb.2015.08.033.
 16. ГОСТ Р 54547-2011. Смеси резиновые. Определение вулканизационных характеристик с использованием

- безроторных реометров. Введ. 2013-07-01.
М., ФГУП "ВНИЦСМВ", 2011, 16 с.
17. Луццейкин Г.А. *Методы исследования электрических свойств полимеров*. М., Химия, 1988, 160 с.
18. Хачатуров АА, Милова АО, Потапов ЕЭ, Ковалева АН. Исследование влияния железорудного концентрата на процессы вулканизации резиновых смесей на основе полихлоропрена. *Каучук и резина*, 2020, 79(3):146-149, doi: 10.47664/0022-9466.
19. Хачатуров АА, Милова АО, Потапов ЕЭ, Ковалева АН. Модифицированный магнетит, как компонент вулканизирующей системы для ПХП серного регулирования. *Каучук и резина*, 2022, 81(1):38-43.

Хачатуров Арам Арнольдович

аспирант

МИРЭА - Российский технологический университет
78, просп. Вернадского, Москва 119454, Россия
E-mail: ха4aram@mail.ru

Фионов Александр Сергеевич

к.т.н.

ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН
11/7, ул. Моховая, Москва 125009, Россия
E-mail: fionov@cplire.ru

Колесов Владимир Владимирович

к.ф.-м.н., с.н.с., действительный член РАЕН

ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН
11/7, ул. Моховая, Москва 125009, Россия
E-mail: kvv@cplire.ru

Потапов Евгений Эдуардович

д.х.н., профессор

МИРЭА - Российский технологический университет
78, просп. Вернадского, Москва 119454, Россия
E-mail: svitar@yandex.ru

Сафонов Сергей Станиславович

м.н.с.

ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН
11/7, ул. Моховая, Москва 125009, Россия
E-mail: sergej-safonov-81@bk.ru

Тлегенов Рустем

студент

Базовая кафедра МФТИ в ИРЭ им. В.А.
Котельникова РАН
11/7, ул. Моховая, Москва 125009, Россия
E-mail: bartirust@gmail.com