

Магнитоактивные полимерные композиты: достижения и перспективы развития

Т.А. Наджарьян,^{1,2,*} С.А. Костров,^{1,2,†} Е.Ю. Крамаренко^{1,2,‡}

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
физический факультет, кафедра физики полимеров и кристаллов
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

²Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Россия, 117393, Москва, Профсоюзная ул., 70, стр. 2

(Поступила в редакцию 16.07.2024; после доработки 05.08.2024; подписана в печать 14.08.2024)

Магнитоактивные полимерные композиты — полимерные матрицы с внедренными в них магнитными микро- или/и наночастицами — принадлежат к классу «умных» материалов и привлекают в настоящее время большой фундаментальный и практический интерес. В данной статье основное внимание уделяется магнитоактивным эластомерам (МАЭ), основанным на химически сшитых полимерных системах, исследования которых проводятся на физическом факультете МГУ с конца 90-х годов 20-го века. Дается определение МАЭ и описываются свойства его основных компонентов — полимерной матрицы и магнитных частиц. Приводится обзор физических явлений, обнаруженных в данных материалах при приложении внешнего магнитного поля. Подробно обсуждается влияние состава материала на его магнитный отклик с акцентом на магнито-механических свойствах, которые наиболее важны для практических применений. Анализируются результаты недавних исследований, связанных с созданием новых матриц для МАЭ, влияние формы и распределения магнитных частиц в полимерной матрице, а также современные теоретические подходы к описанию поведения МАЭ во внешнем магнитном поле. В заключении обсуждаются перспективы дальнейшего развития области, связанной с разработкой магнитоактивных полимерных материалов и перспектив их практического применения.

PACS: 75.80.+q; 83.80.Ab. УДК: 544.032.53.

Ключевые слова: магнитоактивные эластомеры, магнитореологические жидкости, магнитореологический эффект.

DOI: [10.55959/MSU0579-9392.79.2460503](https://doi.org/10.55959/MSU0579-9392.79.2460503)

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время магнитоактивные полимерные материалы привлекают постоянно растущий интерес во всем мире. Реализованное в этих композитах синергетическое сочетание особенностей физических свойств полимеров с магнитным откликом внедренных в них магнитных частиц приводит к возникновению целого ряда уникальных явлений, которые находят широкий круг практических применений.

Следует различать твердые и мягкие магнито-полимерные композиты. Модуль упругости первых превышает сотни килопаскалей, в этом случае силы упругости полимерной матрицы оказываются достаточны для того, чтобы прочно зафиксировать магнитные частицы в полимерной среде. Такие материалы известны давно, они создавались для облегчения магнитных материалов и придания им гибкости. В настоящее время вспыхнул новый интерес к таким жестким магнитополимерным композитам, связанный с перспективами их использо-

вания в области мягкой робототехники [1]. С помощью внешнего магнитного поля можно реализовывать перемещения в пространстве элементов из таких материалов, а также различные изгибные моды движения, включая захват предметов. Кроме того, композитные материалы такого типа могут использоваться в 3D-печати, что дает им дополнительные преимущества для практического применения [2].

В отличие от твердых мягкие магнитополимерные композиты, модуль упругости которых оказывается меньше сотни килопаскалей, проявляют отличительные черты «умных» материалов в том смысле, что целый ряд их физических свойств меняется под действием внешнего магнитного поля. Связано это с тем, что в мягкой полимерной среде (жидкости, геле, эластомере) силы упругости оказываются сравнимыми по величине с дополнительными силами магнитного взаимодействия, возникающими между магнитными частицами во внешнем магнитном поле. Это позволяет магнитным частицам смещаться и формировать цепочечные агрегаты, ориентированные вдоль направления однородного магнитного поля (рис. 1), минимизируя тем самым магнитную энергию аналогично поведению магнитных частиц в магнитных жидкостях [3]. Переструктурирование частиц магнитного наполнителя является основной причиной значительно-

* E-mail: nadz@polly.phys.msu.ru

† E-mail: kostrov@polly.phys.msu.ru

‡ E-mail: kram@polly.phys.msu.ru

го изменения целого ряда физических свойств материала, которые зависят от распределения магнитных частиц, таких как, например, вязкоупругие, магнитные, электрические, оптические, поверхностные [4, 5]. Увеличивая или уменьшая величину внешнего однородного магнитного поля, можно смещать баланс магнитных и упругих взаимодействий, тем самым управляя структурой агрегатов, которые формируют магнитные частицы во внешнем поле, а следовательно, и свойствами самого материала.

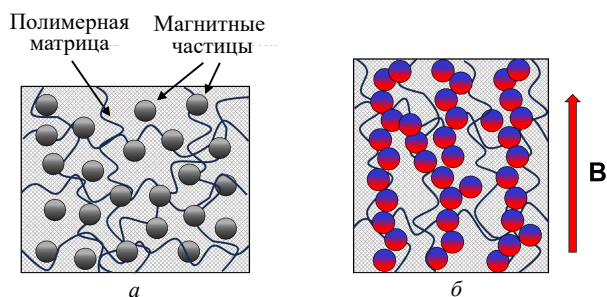


Рис. 1. *a* — Схематическое представление структуры изотропного магнитоактивного эластомера, состоящего из полимерной сетки с диспергированными в ней магнитными частицами нано- или микроразмера; *b* — формирование цепочечных агрегатов магнитных частиц во внешнем магнитном поле, ориентированных по полю (*b*). Сплошными линиями изображены полимерные цепи

В настоящее время исследования магнитоактивных полимерных материалов ведутся по всему миру. Деталю их состава и способам получения, а также особенностям поведения во внешних магнитных полях посвящены многочисленные обзоры [4–15]. В данной статье мы остановимся на наших достижениях в этой области, исследования в которой были начаты на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета МГУ в конце 90-х годов 20-го века и активно продолжаются и по сей день, а первые полученные результаты являлись уникальными в данной области. Основное внимание будет уделено магнитоактивным эластомерам (МАЭ), основанным на сшитых полимерных сетках с внедренными в них магнитными микрочастицами. В следующем разделе будут описаны основные свойства, которые проявляют эти материалы в магнитном поле. В разд. 3 мы остановимся на новых направлениях исследований, в ходе которых удалось создать сверхмягкие МАЭ с высоким откликом на магнитное поле и расширенным диапазоном практического применения, в частности подходящие для использования в медицине. Обсудим влияние формы и распределения частиц магнитного наполнителя на вязкоупругие свойства магнитополимерного композита. Расскажем о разработанной нами новой полимерной платформе, позволяющей переструктурировать магнитный наполнитель в процессе использования материала и тем самым управлять его свойствами *in situ*. Наконец, раздел 4

посвящен обсуждению возможностей теоретического описания магнитомеханического сцепления, возникающего в МАЭ в магнитном поле, а также теоретических подходов к изучению влияния магнитного поля на изменение структуры и вязкоупругих свойств композита, развиваемых в нашей лаборатории. В заключении будут предложены пути дальнейшего развития данной области.

1. МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫЕ СВОЙСТВА МАЭ

Обсуждая уникальные свойства магнитоактивных эластомеров, в первую очередь стоит отметить их магнитомеханическое поведение, привлекающее повышенное внимание благодаря перспективам практического применения. К обнаруженным на данный момент магнитоуправляемым эффектам относятся следующие.

1.1. Магнитореологический эффект

Данный эффект заключается в значительном изменении вязкоупругих свойств МАЭ в магнитных полях. Он является одним из наиболее ярких и лучше всего изученных в литературе. В наших первых работах [16–24] было показано, что модуль упругости МАЭ на основе мягких силиконовых матриц и магнитных микрочастиц карбонильного железа может возрастать на три порядка по величине в относительно небольших магнитных полях до 300 мТл, увеличиваясь от десятков килопаскалей до нескольких мегапаскалей. Использование в качестве магнитного наполнителя магнито жестких частиц, изготовленных из сплава неодим–железо–бор, позволяет значительно менять вязкоупругие свойства МАЭ, намагничивая образец [25, 26]. Структуры, формируемые магнито жесткими частицами, сохраняются после выключения магнитного поля, поэтому физические свойства композита после намагничивания существенно отличаются от свойств исходного. В частности, модуль упругости возрастает в несколько раз. Кроме того, МАЭ, основанный на магнито жестком наполнителе может демонстрировать как положительный, так и отрицательный магнитореологический эффекты [26]. Отрицательный эффект возникает, если внешнее магнитное поле прикладывается антипараллельно полю намагничивания. В этом случае частицы пытаются разворачиваться, структура, созданная при намагничивании, разрушается и материал размягчается. Помимо модуля упругости, значительные изменения демонстрирует тангенс угла механических потерь, что открывает возможности для создания регулируемых гасителей вибраций и демпфирующих устройств, что отражено в наших статьях [19, 22, 25] и патентах [27–29]. В работе [30] предложено использовать сверхмягкие МАЭ в качестве субстратов для

роста клеток. Обзор других возможных практических применений МАЭ приведен в работе [8].

1.2. Анизотропия механических и вязкоупругих свойств

Анизотропия распределения магнитных частиц в образце МАЭ, приводящая к анизотропии его физических свойств, может быть создана путем синтеза образца во внешнем магнитном поле [18, 19, 23, 31–33]. При этом магнитные частицы выстраиваются в жидкой предкомпозиции в цепочечные структуры, которые фиксируются в матрице в ходе полимеризации. Недавно было показано, что отношение модулей упругости таких анизотропных композитов в параллельном и перпендикулярном полю направлении может достигать 1.5 для композитов на основе сферических частиц карбонильного железа и 5 в случае, когда в качестве магнитного наполнителя используются обладающие анизотропией формы пластинчатые частицы железа [32]. Кроме того, наличие внутренней анизотропии материала приводит к тому, что возникает многообразие возможных взаимных ориентаций внутренней структуры композита, внешней механической силы и внешнего магнитного поля, при этом в каждой конфигурации материал характеризуется определенным магнитным откликом. Было показано, что максимальные эффекты наблюдаются, когда сила и поле действуют сонаправленно внутренней структуре наполнителя [18, 19]. Подробное описание анализа влияния анизотропии распределения магнитных частиц в полимерной матрице на вязкоупругие свойства МАЭ представлено в разд. 3.

1.3. Магнитодеформационный эффект

Этот эффект заключается в уникальной способности материала к быстрым и контролируемым деформациям в магнитных полях [19, 34–37] и является ярким проявлением магнитомеханического сцепления. Следует отметить, что значительные деформации наблюдаются как в градиентных, так и в однородных магнитных полях. В градиентных полях магнитные частицы стремятся сместиться в область наибольшего поля, деформируя весь мягкий образец. В зависимости от состава такие деформации могут достигать 300% [34]. Деформации МАЭ в однородных магнитных полях [35] значительно меньше, до 20%, но их можно охарактеризовать как гигантские по сравнению с величиной магнитострикции, наблюдаемой в традиционных сильномагнитных материалах. Обычно в высоконаполненных МАЭ наблюдается удлинение образцов вдоль направления магнитного поля, физическая природа которого основана на комбинации явлений на макро- и микромасштабах, — фактора формы образца и перестройки магнитных частиц в цепи, ориентированные параллельно магнитному полю [38].

В работе [35] было изучено влияние как макроскопического фактора формы цилиндрических образцов, так и их магнитомеханических характеристик на величину деформации в однородном магнитном поле. Для этого систематически варьировались соотношение сторон цилиндрических образцов МАЭ, концентрация магнитных частиц в МАЭ и эффективный модуль сдвига. Показано, что магнитоиндуцированное удлинение цилиндров МАЭ в максимальном магнитном поле около 400 кА/м, приложенном вдоль оси цилиндра, растет с увеличением длины цилиндра. Ту же физическую основу имеет явление роста нормального давления при жесткой фиксации размера образца в одном направлении [36]. Для изучения этого явления дискообразные образцы МАЭ на основе ПДМС с разной концентрацией карбонильного железа помещались между двумя плоскостями реометра. Расстояние между плоскостями фиксировалось, к образцу прикладывалось однородное магнитное поле перпендикулярно плоскостям и измерялось возникающее нормальное давление. Экспериментальные данные, полученные для образцов с разным модулем упругости полимерной матрицы и с разными концентрацией и распределением магнитных частиц, позволили нашим немецким коллегам разработать последовательный теоретический подход, учитывающий макро- и микроструктуры образцов МАЭ. В целом значительные деформации под действием как однородного, так и градиентного магнитного поля перспективны для использования МАЭ в качестве рабочих элементов микродвигателей, уплотнителей, мягких роботов [19, 39].

1.4. Эффект памяти формы или эффект пластичности, индуцированной магнитным полем

Этот сильно нелинейный эффект заключается в том, что изначально упругий материал в магнитном поле превращался в подобие пластилина: можно придавать образцам разные формы в пределах 100% деформации, которые фиксируются магнитным полем [16]. Такие деформации обратимы, после выключения магнитного поля образец восстанавливает первоначальную форму. Память формы хорошо проявляется в высоконаполненных мягких композитах в не слишком малых магнитных полях выше 300 мТл. Однако ее проявления, связанные со значительными гистерезисными явлениями, характерны для МАЭ и в малых магнитных полях. Кривые напряжение–деформация демонстрируют значительную нелинейность и характеризуются большими остаточными деформациями после снятия нагрузки в магнитном поле [17]. Такие явления объясняются формированием магнитных кластеров при одновременно действующих внешней механической силе и магнитных силах межчастичного взаимодействия, при этом последние оказываются достаточно сильными, чтобы удерживать частицы в агрегатах

после снятия механической нагрузки. При выключении поля магнитные взаимодействия ослабевают, падая практически до нуля, и упругие силы возвращают частицы в свои первоначальные положения.

1.5. Эффект Пэйна

Эффект Пэйна, заключающийся в зависимости модуля упругости наполненных эластомеров от величины деформации [40], является еще одним сильно нелинейным эффектом, характерным для МАЭ. Он многократно усиливается в МАЭ при включении магнитного поля [31, 41, 42] и связан с агломерацией и деагломерацией магнитного наполнителя при одновременном приложении магнитного поля и механического сдвига. Было показано, что область линейной вязкоупругости расширяется с увеличением магнитного поля за счет усиления магнитных взаимодействий и формирования более прочных кластеров магнитных частиц, для разрушения которых нужно прикладывать большие деформации.

Более подробное рассмотрение всех перечисленных выше механических эффектов приведено в наших обзорах [4, 5, 15].

1.6. Другие магнитоуправляемые свойства МАЭ

Помимо механических, МАЭ обладает управляемыми электромагнитными параметрами и демонстрирует магнитодиэлектрический эффект, а именно управляемые магнитным полем эффективную диэлектрическую проницаемость и проводимость магнито-полимерных композиций [43–46]. Магнитодиэлектрические эффекты более ярко выражены для образцов, содержащих большие концентрации магнитного наполнителя (до 80% по массе) и имеющих более низкий модуль упругости, при этом относительное изменение эффективной диэлектрической проницаемости достигает 1000% в магнитном поле до 0.6 Тл. Изменение диэлектрической проницаемости и проводимости МАЭ на основе гибридного наполнителя, представляющего собой смесь магнитомягких и магнитожестких частиц, можно вызывать путем намагничивания материала во внешнем магнитном поле [46]. Показано, что хотя прыжковый механизм проводимости МАЭ при намагничивании не меняется, в намагниченных МАЭ появляется значительная составляющая проводимости по постоянному току, предположительно за счет уменьшения межчастичных расстояний при более плотной кластеризации взаимодействующих частиц. Влияние состава магнитного наполнителя и поля намагничивания на диэлектрические свойства МАЭ важно для практического применения МАЭ как элементов с перестраиваемым диэлектрическим откликом. Кроме того, магнитодиэлектри-

ческий эффект может быть положен в основу различных сенсорных устройств.

Магнитоуправляемые акустические и радиопоглощающие свойства магнитополимерных композитов изучались в работах [47–50]. Было показано, что как коэффициенты отражения, так и коэффициенты пропускания материала в гигагерцовых диапазонах частот значительно изменяются при приложении магнитного поля, кроме того, их значения сильно зависят от направления магнитного поля, а также от внутренней структуры наполнителя, сформированной в образцах при синтезе. Эти эффекты могут быть использованы для создания контролируемых внешними магнитными полями радиозащитных или поляризационных покрытий на основе МАЭ.

Относительно недавно большое внимание стало уделяться изучению структуры и свойств поверхности МАЭ, которые также могут значительно меняться при приложении внешнего магнитного поля [51–54]. Было обнаружено, что ориентированные цепочечные структуры из магнитных частиц, образующиеся в объеме МАЭ при приложении магнитного поля, могут «прорасти» на поверхность материала [53]. В магнитном поле, направленном перпендикулярно поверхности МАЭ, первоначально гладкая поверхность мгновенно становится шероховатой, с похожим на горный рельефом, который исчезает при выключении поля. Изучение шероховатости, индуцированной магнитным полем в тонких слоях МАЭ, было проведено методом молекулярной динамики в работе [55]. Распределение магнитных частиц, а также упругие деформации внутри пленок МАЭ рассчитаны для различных магнитных полей, приложенных перпендикулярно поверхности пленки. Показано, что шероховатость поверхности сильно возрастает с ростом магнитного поля. При фиксированном значении магнитного поля шероховатость больше для более мягкой полимерной матрицы и имеет немонотонную зависимость от концентрации магнитных частиц. Полученные в [55] результаты моделирования дают лучшее понимание явления структурирования поверхности МАЭ, а также позволяют сформулировать возможные рекомендации по изготовлению пленок МАЭ с настраиваемой топологией поверхности. Следует отметить, что формирование иерархической структурированной поверхности приводит к значительному увеличению контактных углов смачивания поверхности водой. Недавно на основе силиконовых матриц, наполненных магнитными микрочастицами железа, получены материалы, краевой угол смачивания водой в магнитном поле 600 мТл достигает 160° [53], что позволяет говорить о потенциальной супергидрофобности поверхности МАЭ, индуцированной магнитным полем.

Легко увидеть, что круг магниточувствительных свойств МАЭ широк, мы упомянули только часть из них, не касаясь уникальных магнитных свойств [26, 56], а также отклика этого материала на другие воздействия, например давление [57].

Важно еще раз подчеркнуть, что любое свойство мягкого магнито-полимерного композита, чувствительное к распределению магнитного наполнителя в полимерной матрице, может изменяться внешним магнитным полем в широких пределах. Следует отметить, что композиция МАЭ — комбинация полимерной матрицы с магнитными частицами — предоставляет широкие возможности для получения материалов с большой вариативностью физических свойств. Варьируя свойства основных компонентов, можно получать материалы с оптимальными свойствами для тех или иных применений. Ниже мы обсудим пути улучшения свойств материала за счет синтеза новых полимерных матриц, а также возможности направленного изменения свойств композита путем использования обладающих анизотропией формы частиц с изотропным и анизотропным распределением внутри эластомера.

2. ДИЗАЙН ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ МАЭ С ВЫСОКИМ ОТКЛИКОМ НА ВНЕШНЕЕ МАГНИТНОЕ ПОЛЕ

Полимерная матрица является одним из основных компонентов магнитоактивных полимерных материалов. Несмотря на то, что дисперсионная среда может показаться неактивной частью этих композитов, она играет очень важную роль в создании материала с заданными свойствами. В частности, в качестве основы магнитополимерных композиций можно выбрать полимерную жидкость, в этом случае мы получим полимерную магнито-реологическую жидкость (МРЖ), вязкоупругость и магнитный отклик которой можно регулировать не только за счет химической природы, но и посредством архитектуры полимерных цепей. В работе [58] были впервые созданы и исследованы МРЖ на основе сверхразветвленных поликарбосиланов в качестве несущей среды и микронных частиц карбонильного железа в качестве наполнителя. В нулевом магнитном поле, несмотря на достаточно высокую молекулярную массу, сверхразветвленные полимеры, а также их магнитные композиции с содержанием магнитного наполнителя до 72 мас.%, демонстрируют ньютоновское поведение, а их вязкость значительно увеличивается с увеличением содержания магнитного наполнителя. В магнитных полях МРЖ демонстрируют огромный магнито-реологический отклик: их вязкость растет на пять порядков, возникает предел текучести. Динамические эксперименты демонстрируют переход от жидкоподобного к твердоподобному поведению МРЖ с большим увеличением модулей упругости и потерь при приложении магнитного поля. В магнитных полях реологическое поведение полученных МРЖ напоминает поведение мягких МАЭ и определяется главным образом сеткой магнитных частиц, образующейся за счет магнитных взаимодействий. В частности, как и МАЭ, МРЖ проявляют эффект Пэйна, т.е. зависимость динамического

модуля от амплитуды деформации. В работе [59] проведен сравнительный анализ магнито-реологических свойств МРЖ на основе линейных и звездообразных полидиметилсилоксанов (ПДМС) с разной концентрацией микрочастиц карбонильного железа (70, 75 и 80 мас.%). Показано, что основное влияние полимерной среды проявляется в реологических свойствах МРЖ в отсутствие магнитного поля: благодаря более компактной структуре макромолекул звездообразного ПДМС МРЖ на его основе обладают более низкой вязкостью, чем их аналоги на основе линейного ПДМС, несмотря на меньшую молекулярную массу последнего. В магнитном поле значение вязкости МРЖ гораздо слабее зависит от вязкости полимерной среды: при малых скоростях сдвига основной вклад в вязкость вносит агрегация магнитных частиц, поэтому вязкость растет с повышением концентрации наполнителя. Относительный рост вязкости и модуля упругости у МРЖ на основе звездообразного ПДМС выше, чем у МРЖ на основе линейного ПДМС, в основном из-за разности начальных значений. Предел текучести в магнитном поле 1 Тл достигает значений 70 кПа у МРЖ на основе линейного и 35 кПа у МРЖ на основе звездообразного ПДМС при концентрации магнитных микрочастиц карбонильного железа 80 мас.%.

В отличие от жидкостей в МАЭ в качестве дисперсионной среды используется эластомер. Внутри эластомерной среды перемещения магнитных частиц затруднены за счет наличия упругих сил полимерной матрицы, стремящихся удерживать частицы наполнителя в тех положениях, которые были заданы на стадии синтеза композита. Поскольку отклик МАЭ на приложенное магнитное поле определяется в том числе и перемещениями магнитных частиц, то стоит ожидать высокий магнитный отклик от материалов на основе эластомеров, обладающих низким модулем упругости. Традиционным методом снижения модуля упругости полимерной сетки является добавление низкомолекулярного растворителя (пластификатора). Мягкие МАЭ на основе ПДМС обычно содержат до 70 мас.% силиконового масла, что позволяет снизить модуль упругости композита до десятков кПа [4, 17–21].

В последние несколько лет нами был достигнут определенный прогресс в области дизайна полимерных матриц и получения материала без добавления низкомолекулярного компонента. Нами был предложен подход по созданию низкомолекулярных полимерных матриц с использованием боковых цепей, прикрепленных к основной полимерной сетке (рис. 2). При этом данный подход был реализован двумя схожими методами: первый метод предполагает создание полимерной матрицы на основе так называемых молекулярных щеток — гребнеобразных полимеров с плотной прививкой боковых цепей [60], а второй метод предполагает внедрение боковых цепей только в узловые точки сетки [61].

Боковые цепи, привитые к субцепям полимерной

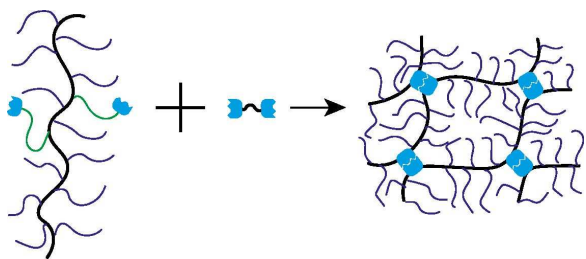


Рис. 2. Схема создания полимерной сетки с боковыми цепями (справа) на основе молекулярных щеток (слева). Темно-синим цветом обозначены боковые цепи ПДМС, зеленым цветом — цепи полиэтиленоксида с функциональными группами на концах, по которым проводится химическая сшивка таких цепей путем добавления диизоцианатного сшивающего агента

сетки, не являются эластически активными, но при этом увеличивают общий объем системы, тем самым снижая количество эластически активных элементов на единицу объема, что приводит к снижению модуля упругости матрицы. Традиционно используемое для создания МАЭ низкомолекулярное масло может вытекать из матрицы под действием механической нагрузки либо с течением времени. Предложенный нами подход позволяет избежать этого недостатка, поскольку боковые цепи привиты к основной полимерной сетке ковалентными связями, в отличие от инертного масла. Стоит также отметить, что, как было показано в работах [62–65], плотная пришивка боковых цепей в молекулярных щетках приводит к уменьшению количества топологических зацеплений, которые вносят нежелательный вклад в модуль упругости, приводящий к его росту. Щеточные полимеры также находятся в режиме сильной вытяжки из-за стерических ограничений, вызванных плотной прививкой боковых цепей, и за счет этого они способны имитировать кривую напряжение–деформация биологических тканей в широких диапазонах деформаций [62–65]. Нами было показано, что механическими свойствами МАЭ на основе молекулярных щеток можно управлять в широких пределах за счет регулирования архитектурных параметров гребнеобразного полимера либо за счет варьирования концентрации сшивающего агента.

На основе данных полимерных матриц нами были созданы серии МАЭ с различным содержанием карбонильного железа (от 10 до 80% по массе) в качестве магнитного наполнителя. Были изучены их вязкоупругие свойства как в отсутствие магнитного поля, так и в магнитных полях величиной до 1 Тл. Полученные композиты демонстрируют начальные модули упругости в отсутствие магнитного поля в области нескольких единиц килопаскалей. При включении магнитного поля модули упругости материалов достигают значений нескольких единиц мегапаскалей. То есть относительный рост модуля упругости составляет 3 порядка величины. Такой высокий магнитный отклик по меркам литературы считается колоссальным и достигает пока-

зателей традиционных МАЭ, содержащих до 70% низкомолекулярного масла, но при этом МАЭ на основе гребнеобразных полимеров превосходят их с точки зрения стабильности материала за счет отсутствия проблемы вытекания низкомолекулярного пластификатора.

Еще одним нашим достижением в области дизайна полимерных матриц является использование термопластичных эластомеров [66, 67], распределением магнитных частиц внутри которых можно управлять с помощью температуры и магнитного поля в процессе эксплуатации материала, а не только на стадии синтеза. Полимерная матрица также основана на гребнеобразных сополимерах, которые состоят из боковых цепей двух разных типов (рис. 3). Однако, в отличие от ранее рассмотренных полимерных матриц, данный гребнеобразный полимер не содержит химически активных функциональных групп в боковых цепях и образование сетки не связано с наличием химических сшивок. При комнатной температуре боковые цепи двух различных типов несовместимы друг с другом, поэтому один из блоков образует мицеллы, которые играют роль физических сшивок матрицы. Таким образом, при комнатной температуре эти системы ведут себя аналогично ранее рассмотренным ковалентно сшитым системам. Однако при повышении температуры совместимость цепей увеличивается и мицеллы разрушаются, а матрица переходит в жидкое состояние. Такого рода полимерные системы были предложены и всесторонне изучены в работе [68]. Нами были исследованы магнитоактивные свойства наполненных систем на основе гребнеобразных сополимеров двух типов. В качестве боковых цепей использовались цепи полидиметилсилоксана или полиизобутилена, в качестве сегрегирующего блока в обоих случаях использовался полистирол, доля которого варьировалась. Температуры плавления таких матриц являются умеренными и минимальное значение составляет $\sim 70^\circ\text{C}$. Температура плавления, как и вязкоупругие свойства, термопластичной полимерной матрицы зависят от архитектурных параметров гребнеобразного сополимера и химической природы боковых цепей.

На основе данных термопластичных матриц были созданы магнитоактивные термопластичные эластомеры (МАТЭ) с использованием от 5 до 20 об.% карбонильного железа в качестве магнитного наполнителя. Начальные модули МАТЭ составляют десятки килопаскалей, что выше, чем для МАЭ, о которых речь шла ранее. Кроме того, за счет более высоких начальных значений модули упругости МАТЭ увеличиваются в магнитном поле в несколько раз, что также меньше, чем аналогичный рост, наблюдаемый в химически сшитых МАЭ. Однако нами было показано, что МАТЭ открывают уникальную возможность для ориентации и переориентации агрегатов магнитных частиц внутри материала в процессе его эксплуатации, а не только в процессе синтеза. Такая возможность позволяет управлять свойствами материала в широких преде-

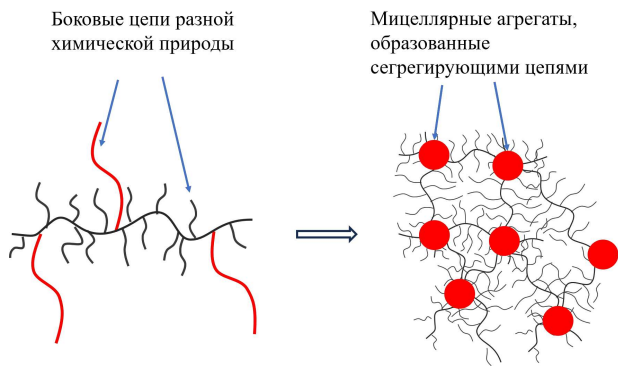


Рис. 3. Схематическое изображение щеточного сополимера, содержащего небольшую долю сегрегирующих (показанных красным цветом) боковых цепей и структуры физической сетки (справа), формируемой этими сополимерами при комнатной температуре. Красными кругами показаны сферические мицеллярные агрегаты, образованные сегрегирующими цепями, которые играют роль физических сшивок сетки

лах после проведения синтеза.

На рис. 4 показан процесс ориентации цепочек магнитного наполнителя внутри МАЭ в координатах модуль упругости–температура в различных магнитных полях. Исходный материал в точке 1 при комнатной температуре в отсутствие поля ведет себя как эластомер, внутри которого магнитные частицы распределены равномерно. При нагревании образца полимерная матрица переходит в жидкое состояние 2, которое характеризуется низким модулем упругости. Затем включается магнитное поле и магнитные частицы легко выстраиваются в цепочки внутри жидкого материала: за счет перемещения магнитных частиц и их взаимодействий в магнитном поле модуль упругости МАЭ резко растет в состоянии 3. После этого материал охлаждается в магнитном поле, которое удерживает магнитные частицы в цепочечных структурах, а в состоянии 4, после охлаждения МАЭ, магнитные частицы становятся зафиксированными в своих положениях за счет перехода полимерной матрицы в твердое состояние. После отключения магнитного поля модуль МАЭ падает (состояние 5), однако он все равно превосходит начальный модуль упругости в состоянии 1, что объясняется образованием цепочечных агрегатов магнитных частиц внутри материала. Этот вывод также был подтвержден с помощью методов электронной микроскопии [66].

Таким образом, за счет управления температурой и магнитным полем нам удалось получить материал с упорядоченной структурой магнитных частиц и новыми свойствами. Нами было показано, что это новое состояние образца характеризуется стабильностью отклика на периодическое включение и выключение магнитного поля, более высоким модулем упругости и магнитным откликом, чем исходный материал [66, 67]. Стоит отметить, что магнитные частицы можно ориентировать внутри ма-

териала и при более низких температурах за счет физической природы полимерной сетки. Например, на рис. 4 проиллюстрирован процесс ориентации магнитных частиц при температуре 92°C , которая превосходит температуру плавления. Нами было также показано, что механические свойства и магнитный отклик МАЭ плавно зависят от температуры, при которой проходила магнитотермическая обработка. В результате свойствами материала можно управлять в широких пределах за счет варьирования температуры обработки. Упорядоченная структура сохраняется в течение более 1 месяца.

Также нами было проведено многократное повторное ориентирование агрегатов магнитных частиц в различных направлениях [67]. Показано, что свойства МАЭ значительно различаются в зависимости от взаимного расположения плоскости сдвига и оси, вдоль которой прикладывалось магнитное поле, то есть вдоль которой распределены цепочки магнитного наполнителя.

Следует ожидать, что перестройка магнитных частиц в процессе эксплуатации изделий может приводить к изменению не только механических и вязкоупругих свойств материала, но также и других его характеристик, зависящих от распределения магнитных частиц. Кроме того, появляется возможность многократно менять форму изделия при повышенных температурах.

Таким образом, нами было продемонстрировано, что термопластичные полимеры являются чрезвычайно перспективными для расширения возможностей применения магнитополимерных композитов на их основе.

3. ВЛИЯНИЕ АНИЗОТРОПИИ ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ФОРМЫ МАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ НА ПОВЕДЕНИЕ МАЭ В МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

Если проводить синтез МАЭ в присутствии внешнего магнитного поля, то, как отмечалось выше, можно создать цепочечное распределение магнитных частиц внутри полимерной матрицы. Композиция для вулканизации представляет собой жидкость, внутри которой частицы наполнителя беспрепятственно формируют цепочечные структуры и фиксируются в своих положениях после вулканизации. Для выявления влияния такой анизотропии пространственного распределения магнитных частиц внутри МАЭ на свойства материалов нами были созданы две серии образцов на основе ПДМС и магнитных частиц карбонильного железа в широком диапазоне концентраций 50–83 мас. % [69]. Первая серия представляет собой изотропные материалы, внутри которых магнитные частицы распределены равномерно, а вторая серия — анизотропные материалы с цепочечным распределением магнитных частиц, которого мы добивались с помощью синтеза образцов в присутствии двух постоян-

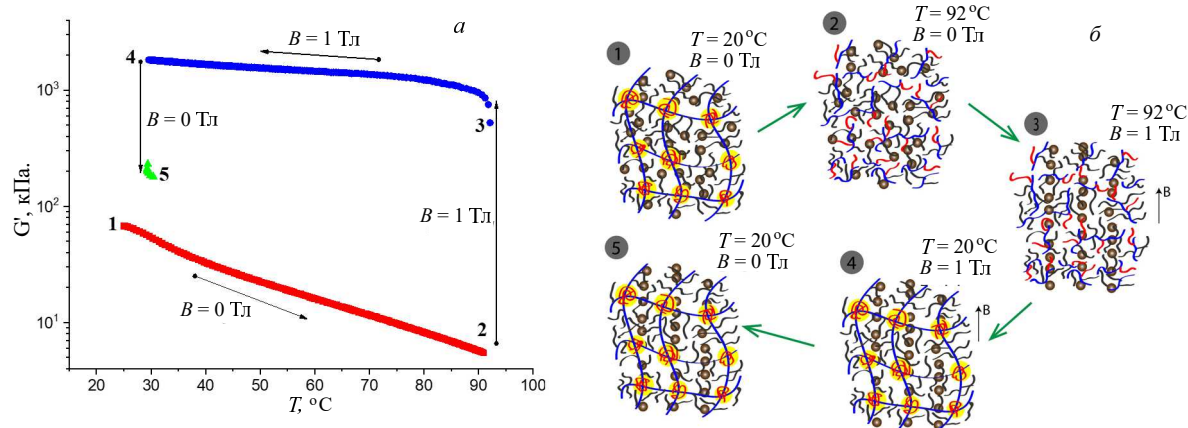


Рис. 4. *a* — Зависимость модуля упругости МАТЭ от температуры при нагревании в отсутствии магнитного поля и охлаждении в максимальном магнитном поле; *б* — схемы состояния полимера и распределений магнитных частиц в точках 1, 2, 3, 4, 5

ных магнитов. Для проведения реологических измерений были получены образцы в форме тонких дисков диаметром 20 мм и толщиной около 1 мм. Магнитное поле было направлено перпендикулярно плоскости диска. Концентрация карбонильного железа образцов составляла 50, 60, 65, 70, 75, 80 и 83% по массе.

Были изучены вязкоупругие свойства полученных материалов как в отсутствие магнитного поля, так и в магнитном поле величиной 1 Тл. На рис. 5 представлены начальные модули упругости МАЭ и относительный рост модулей упругости при включении магнитного поля величиной 1 Тл. Начальные модули упругости образцов с анизотропным распределением магнитных частиц в несколько раз превышают модули упругости изотропных аналогов, поскольку цепочки магнитного наполнителя выполняют армирующую функцию. Интересный результат заключается в том, что относительный магнито-реологический эффект примерно одинаков для материалов с изотропным и анизотропным распределением магнитных частиц. Особенность такого результата появляется за счет использования относительно мягких полимерных матриц с модулем упругости порядка десятков килопаскалей. Благодаря этому магнитные частицы могут смещаться внутри матрицы под воздействием внешнего магнитного поля. Поэтому магнитный отклик образцов определяется не только магнитными взаимодействиями между частицами, которые сильнее для упорядоченных образцов, но и перемещениями этих частиц, которые могут быть значительными в тех образцах, которые не были упорядочены изначально. Следует также отметить, что с увеличением магнитного поля модуль потерь также монотонно возрастает.

Нами были также изучены зависимости модуля упругости и модуля потерь полученных МАЭ от амплитуды сдвиговой деформации. Исследование показало, что эффект Пэйна [40] проявляется более ярко в анизотропных образцах как при отсутствии магнитного поля, так и при максимальном значении поля. Это объясняется тем, что их начальный

модуль упругости при малых амплитудах деформации в несколько раз выше, чем у изотропных материалов, а при увеличении амплитуды деформации вклад в модуль упругости со стороны сетки магнитного наполнителя уменьшается. Подобный результат также наблюдался нами ранее [41].

Были изучены зависимости модуля упругости и модуля потерь от величины магнитного поля. Эти зависимости демонстрируют характерную петлю гистерезиса. Гистерезис обусловлен образованием прочной сетки магнитного наполнителя в магнитном поле, которая остается неизменной даже после выключения поля. Наличие гистерезиса вязкоупругих свойств анизотропных материалов свидетельствует о перемещениях магнитных частиц внутри упорядоченных на стадии синтеза структур при воздействии магнитного поля.

Последнее время акцент наших исследований был сделан на изучение влияния анизотропии формы магнитных частиц на свойства МАЭ. Можно ожидать, что изменение формы частиц должно приводить к увеличению удельной поверхности межфазных границ в материале, кроме того, для анизотропных частиц должен ярко проявляться эффект их вращения при приложении внешнего магнитного поля. Теоретические расчеты показали [70], что форма частиц, величина анизотропии формы и начальная ориентация частиц в полимерной матрице существенно влияют на механические свойства композита.

Экспериментально нами впервые было проведено изучение влияния формы частиц на магнито-реологический эффект МАЭ [33]. Для исследований были синтезированы МАЭ на основе микро-частиц карбонильного железа пластинчатой и сферической форм. Кроме того, распределение магнитных частиц задавалось изотропным либо анизотропным по методике, описанной ранее. Таким образом было создано 4 серии МАЭ с различной формой магнитных частиц и с различным профилем их распределения внутри полимерной матрицы. Концентрация магнитного наполнителя соста-

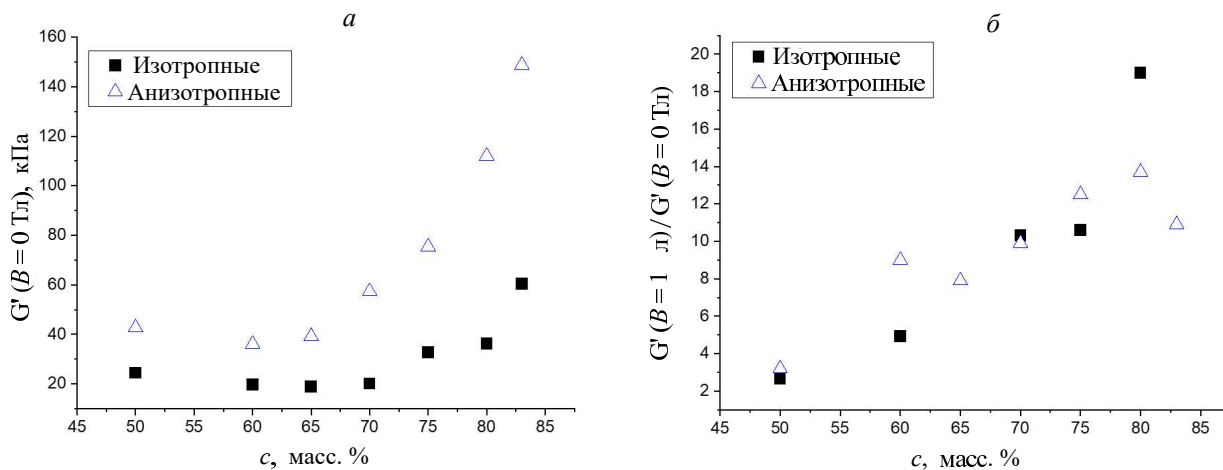


Рис. 5. *a* — Зависимость модуля упругости в нулевом магнитном поле; *б* — его относительного роста в магнитном поле 1 Тл МАЭ с изотропным и анизотропным распределением магнитных частиц от массовой доли магнитного наполнителя [69]

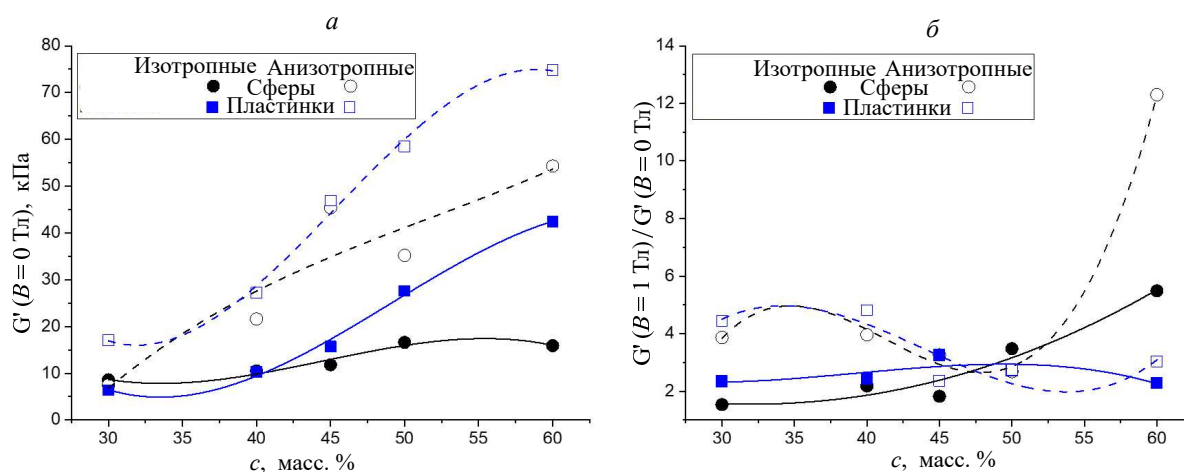


Рис. 6. *a* — Зависимость модуля упругости в нулевом магнитном поле; *б* — зависимость относительного роста модуля упругости в магнитном поле 1 Тл МАЭ с изотропным и анизотропным распределением магнитных частиц от массовой доли магнитного наполнителя [33]

ила 30, 40, 45, 50, 60% по массе. Необходимо отметить, что создание МАЭ с более высокой долей содержания частиц карбонильного железа пластинчатой формы — сложная технологическая задача. Пластинчатые частицы обладают большой удельной площадью поверхности, что приводит к адсорбции полимера и значительному загущению композиции для вулканизации. В результате композиция для вулканизации представляет собой пасту, из которой сложно формовать материал, пригодный для измерений.

На рис. 6 представлены начальные модули упругости МАЭ и относительный рост модулей упругости при включении магнитного поля величиной 1 Тл. Из приведенных кривых видно, что увеличение концентрации магнитного наполнителя приводит к росту модуля упругости всех образцов как в отсутствие магнитного поля, так и в магнитном поле с величиной 1 Тл. При этом анизотропные образцы в несколько раз более жесткие, чем изотроп-

ные, что согласуется с ранее представленными данными. А образцы на основе пластинчатых частиц железа оказываются более жесткими, чем на основе сферического, во всем диапазоне исследуемых концентраций. Это объясняется более высокой удельной площадью поверхности пластинчатых частиц и более высокой ролью межфазных границ.

Важным результатом исследования является то, что влияние формы магнитных частиц на модуль упругости в магнитном поле проявляется по-разному в области малых и более высоких концентраций. При низких концентрациях магнитного наполнителя абсолютное значение модуля упругости МАЭ и его относительное увеличение в магнитном поле оказываются больше для образцов на основе пластинчатых частиц железа, чем для образцов на основе сферических частиц. Однако при массовых концентрациях магнитного наполнителя выше 45% образцы на основе сферических частиц железа начинают демонстрировать более высокий маг-

нитореологический эффект. Это объясняется тем, что при малых концентрациях наполнителя значительный вклад в изменение внутренней структуры МАЭ на основе пластинчатых частиц вносят их повороты в магнитном поле. Магнитный момент частиц направлен вдоль плоскости частиц и стремится развернуться вдоль направления прикладываемого магнитного поля. Однако при более высоких концентрациях наполнителя вращение и перемещение пластинчатых частиц при приложении магнитного поля становится затруднено из-за стерических ограничений. Это происходит при более низких концентрациях по сравнению со сферическими частицами, поскольку за счет значительной анизотропии формы магнитных частиц снижается порог перколяции и усиливаются взаимодействия частиц. Поэтому магнитореологический эффект МАЭ на основе сферических частиц начинает превосходить аналог на основе пластинчатого наполнителя.

Таким образом, было продемонстрировано, что форма магнитных частиц является эффективным инструментом регулирования свойств МАЭ.

4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ОПИСАНИЮ МАЭ

Теоретические подходы к описанию МАЭ также активно развивались в последние 15 лет. Современные методы теоретического и численного анализа позволяют локально описать магнитомеханическое сцепление и нелинейные эффекты, характерные для МАЭ. Общая информация об основных научных работах в области моделирования структуры и свойств МАЭ представлена в обзорах [12, 14, 71, 72]. Рассмотрение движения частиц ферромагнитного наполнителя в материале на микроскопическом и мезоскопическом масштабах традиционно производится средствами молекулярной динамики, динамики Ланжевена и методом конечных элементов. Моделирование поведения материала на макроскопическом масштабе производится с помощью метода конечных элементов и использования реологических схем. Из обзорных работ можно сделать вывод, что в настоящее время наиболее перспективными являются модели, описывающие композит одновременно на масштабе локальной реструктуризации наполнителя и на масштабе репрезентативного объема, на котором становится возможным охарактеризовать композит как целое. Поиск модели, качественно и количественно связывающей внутреннюю структуру МАЭ, а также происходящие в ней изменения под действием внешних полей с макроскопическими характеристиками материала является основной задачей, стоящей перед исследователями в данной области.

В нашей работе [73] представлен обзор современных теоретических моделей, описывающих магнитоактивные эластомеры на различных масштабах, от микроскопических до макроскопических. Основное внимание уделяется методам моделирования и описанию поведения МАЭ в различных

условиях. В обзоре рассматриваются различные теоретические подходы и численные методы, такие как модели эффективной сплошной среды, метод конечных элементов, молекулярная динамика и методы Монте-Карло. Эти методы используются для моделирования структуры и свойств МАЭ на соответствующих каждому подходу пространственных масштабах. Описаны методы моделирования поведения отдельных частиц наполнителя в матрице, их взаимодействия и влияния на макроскопические свойства материала. Рассмотрены подходы, описывающие взаимодействие кластеров и цепочек частиц и их влияние на механические и магнитные свойства МАЭ. Описаны методы, позволяющие прогнозировать поведение макроскопических образцов МАЭ под воздействием внешних магнитных полей и механических нагрузок. Обзор подчеркивает важность многомасштабного подхода к моделированию МАЭ, который предполагает построение связи между процессами, происходящими в композите на разных пространственных масштабах, и позволяет глубже понять механизмы взаимодействия частиц наполнителя и полимерной матрицы, а также прогнозировать свойства материала при различных внешних воздействиях. Описанные модели и методы открывают новые возможности для разработки МАЭ с заданными свойствами и их применения в различных областях техники и промышленности.

4.1. Реологические модели

Один из развиваемых нашей научной группой подходов к теоретическому описанию МАЭ — это реологическое моделирование с использованием дробно-дифференциального анализа. Макроскопическое вязкоупругое поведение материала в таком подходе определяется из конститутивного уравнения, связывающего механическое напряжение и деформации в схеме, состоящей из последовательно и параллельно соединенных реологических элементов, представляющих собой сосредоточенные вязкие и упругие свойства материала аналогично тому, как устроены электронные схемы в электротехнике (рис. 7). Связь напряжения и деформации для реологических элементов в дробных реологических схемах может включать алгебраические операции и дифференцирование дробного порядка.

В отличие от классических моделей, основанных на целых производных, дробные модели позволяют учитывать более сложные временные зависимости и эффекты памяти материала. Такие модели также способны описывать аномальные релаксационные и диффузионные процессы, которые не удается адекватно моделировать классическими методами. Возможность использования дробных порядков производных предоставляет больше степеней свободы для точной подгонки модели под экспериментальные данные при сохранении их структурной простоты, т.е. малого количества реологи-

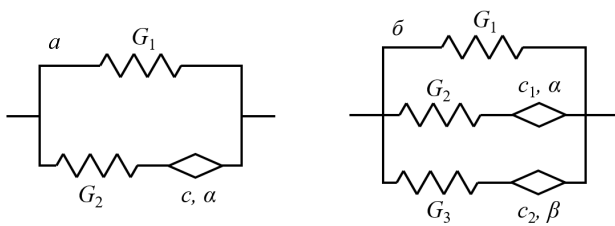


Рис. 7. Реологические модели, содержащие дробно-дифференциальные элементы: *a* — модель Зенера, *б* — модель Максвелла с двумя ветвями. Здесь G_i — жесткости i -й пружины, c_i — коэффициент вязкоупругости i -го дробного элемента, α и β — порядки дробности соответствующих дробных элементов

ческих элементов. Модели на основе дробного исчисления могут быть адаптированы для широкого спектра материалов и условий эксплуатации, что делает их универсальными с точки зрения области применимости.

В наших работах [74, 75] вязкоупругое поведение МАЭ в присутствии однородного внешнего магнитного поля исследовалось как экспериментально, так и теоретически. Для работы были синтезированы образцы МАЭ на основе силиконового компаунда СИЭЛ [76]. В качестве ферромагнитного наполнителя были выбраны сферические частицы карбонильного железа диаметром 3–5 мкм. Концентрация магнитных частиц являлась одним из основных параметров задачи для исследования влияния их количества на реологические свойства материала. Экспериментальные исследования вязкоупругих свойств проводились при помощи реометра Anton Paar MCR302: модуль накопления G' и модуль потерь G'' измерялись в процессе осцилляционных сдвиговых деформаций при наличии магнитного поля заданной величины в ячейке. Величина магнитной индукции в ячейке варьировалась от 0 до 1 Тл, а частота внешней нагрузки — от 0.2 до 65 Гц. В данных работах были исследованы образцы с высокой долей ферромагнитного наполнителя от 70 до 83 процентов по массе.

В работе [74] для описания поведения образцов МАЭ использовалась дробная модель Зенера с одним дробным элементом. Целью работы было описание экспериментальных данных с помощью такой модели и изучение полевых зависимостей параметров реологической модели. Для модели Зенера были получены конститутивное уравнение, связывающее напряжение и деформацию, а также выражения для модуля накопления и модуля потерь. Измеренные зависимости значений динамических модулей от частоты внешней нагрузки при фиксированной амплитуде и различных значениях индукции магнитного поля в ячейке были аппроксимированы при помощи полученных выражений. Получено достаточно хорошее согласие между экспериментальными результатами и предсказаниями модели для слабых (менее 200 мТл) и сильных (более 800 мТл) магнитных полей. Показано, что

дробная реологическая модель может удовлетворительно описывать динамическое поведение МАЭ в магнитном поле. Установлена корреляция между значениями дробного порядка дифференциального конститутивного уравнения и структурированием магнитного наполнителя, определяемого балансом между упругими и магнитными взаимодействиями. Поведение параметра дробности модели было объяснено следующим образом: более высокие значения порядка дробности α соответствуют большей вязкости материала и характерны для более слабых магнитных полей, в которых фактически не происходит реструктурирование наполнителя внутри композита. Механический отклик полимерной матрицы в этом случае доминирует над откликом сетки из ферромагнитных частиц. При достижении некоторого критического значения величины магнитного поля магнитное взаимодействие частиц наполнителя преодолевает упругое сопротивление полимерной матрицы, что характеризуется резким уменьшением показателя дробности. Наконец, в сильных магнитных полях доминирующую роль в механическом отклике композита имеет образовавшийся в результате реструктурирования наполнителя каркас из ферромагнитных частиц и материал становится в большей степени упругим. Такая физическая интерпретация и прослеженная связь оптимального значения параметра дробности модели с величиной внешнего магнитного поля являются основными результатами, полученными в данной работе.

Работа [75] нацелена на поиск более оптимальной и эффективной дробной реологической модели, способной описать сложное динамическое поведение МАЭ в широком диапазоне значений магнитных полей. В работе предложено несколько дробных реологических моделей, содержащих один или два дробных элемента в дополнение к классическим пружинам для описания динамического поведения МАЭ в магнитных полях. Для тестирования моделей были синтезированы МАЭ, содержащие 70, 75 и 80 мас.% карбонильного железа с диаметром частиц 3–5 мкм. Параметры теоретических моделей были получены путем фитирования экспериментальных частотных зависимостей динамических модулей МАЭ, измеренных методами динамического механического анализа в линейном вязкоупругом режиме. Показано, что самые простые реологические модели с одним дробным элементом могут адекватно описывать поведение МАЭ при низких и в некоторых случаях высоких магнитных полях, когда основной вклад в механические свойства МАЭ вносит либо полимерная сетка, либо агрегаты магнитных частиц. Однако эти модели не способны описать динамику МАЭ в промежуточных магнитных полях, соответствующих наиболее сложным с точки зрения энергетического баланса процессам реструктурирования материала. Наилучшая аппроксимация достигнута с использованием моделей с двумя дробными элементами для широкого диапазона магнитных полей

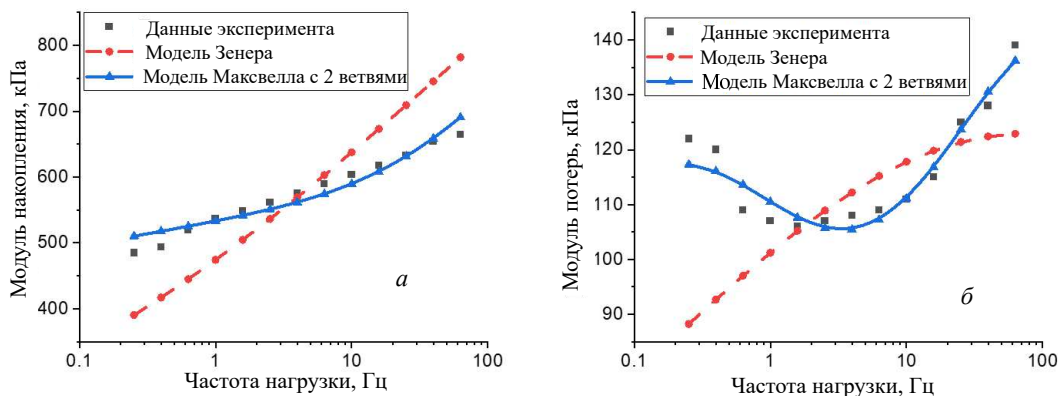


Рис. 8. Пример аппроксимации экспериментальных измерений модуля накопления (а) и модуля потерь (б) с помощью дробных реологических моделей для образца МАЭ, содержащего 75% карбонильного железа по массе. Величина индукции внешнего магнитного поля составляет 200 мТл [75]

(рис. 8). Обобщенная модель Максвелла предложена в качестве наиболее точной и гибкой модели динамического вязкоупругого поведения МАЭ в магнитных полях. Выдвинута гипотеза о соответствии двух ветвей, содержащих дробные элементы, в обобщенной модели Максвелла двум основным компонентам МАЭ (полимерной сетке и магнитными частицами), вклад которых в упругость и вязкость материала значительно зависит от состава материала и силы магнитного поля.

Применение дробного исчисления предоставляет новые возможности для моделирования и предсказания поведения МАЭ, что имеет важное значение для разработки материалов с заданными свойствами и расширяет возможности их применения в инженерных и научных задачах. Разработанные дробные реологические модели открывают новые возможности для создания и оптимизации МАЭ с контролируемыми механическими свойствами. Это важно для широкого спектра приложений, включая системы активного управления, сенсоры и умные материалы, что подтверждает значимость полученных результатов для дальнейших исследований и практического применения.

4.2. Макроскопическое континуальное моделирование

Второй подход, который используется нами при теоретическом описании свойств и поведения МАЭ — это континуальное моделирование. Материал описывается как эффективная среда, обладающая определенными механическими и магнитными свойствами на макроскопическом масштабе. Такой подход предполагает усреднение поведения материала на микроуровне до получения крупномасштабных свойств, что позволяет учитывать совокупные эффекты множества взаимодействующих частиц, диспергированных в матрице. Макроскопическое моделирование также обычно требует мень-

ших вычислительных ресурсов по сравнению с микроскопическим или атомистическим моделированием. Континуальные модели позволяют инженерам и ученым быстро оценивать поведение материалов в реальных приложениях, разрабатывать устройства и прогнозировать их поведение под воздействием различных факторов.

Работа [77] представляет собой первый шаг в разработке магниточувствительного фиксатора для сетчатки глаза с использованием магнитоактивных эластомеров. Такой фиксатор необходим при хирургическом лечении тяжелых случаев отслоения сетчатки с помощью лазерной коагуляции и позволяет удерживать сетчатку в нужном положении в течение длительного периода времени. В исследовании подробно анализируются силы притяжения в системах «плоская пластина–магниты» в зависимости от расстояния между ними, а также от состава образца МАЭ и параметров постоянных магнитов. Важной новизной является разработка теоретического подхода для расчета этих сил с высокой точностью на основе метода конечных элементов и создание экспериментальной установки для проверки теоретических предсказаний. В модели учитываются эффекты, связанные с неоднородностями системы, и предоставляются данные для достаточно малых магнитных систем, пригодных для медицинских применений.

В качестве основы для синтеза МАЭ использовался силиконовый компаунд СИЭЛ и сферические микрочастицы карбонильного железа размером 2–5 мкм с концентрацией в 70 и 75 процентов по массе. Рассмотрены две основные конфигурации системы: более крупная тестовая система с одним цилиндрическим магнитом (диаметр 10 мм и высота 5 мм) и образцом-кубиком, а также приближенная к требованиям офтальмологии система, состоящая из нескольких магнитов с линейными размерами порядка 1–4 мм, закрепленных в силиконовой ленте, и тонкой (0.1 мм) протяженной пломбы. Во втором случае рассматривались

ленты с параллельными и чередующимися антипараллельными направлениями магнитных моментов магнитов. В качестве магнитов как в эксперименте, так и в модели рассматривались коммерчески доступные цилиндрические магниты, изготовленные из сплава NdFeB. При моделировании учтена неоднородность намагниченности магнитов, неоднородность магнитного поля, создаваемого распределенной системой источников, зависимость магнитных свойств МАЭ от приложенного магнитного поля, а также наличие размагничивающего поля и определяющий его форм-фактор пломбы. В эксперименте проводились измерения кривых намагничивания образцов и сил притяжения между образцами МАЭ и магнитами при различных значениях расстояния между объектами системы. Для измерения сил использовались чувствительные электронные весы и эластичный крепеж. Модель была успешно верифицирована путем сравнения теоретических расчетов с экспериментальными данными.

Экспериментальные измерения и численные расчеты показали, что силы притяжения между образцами МАЭ и магнитами (а значит, и давление пломбы на сетчатку) значительно зависят от геометрических параметров системы и параметров магнитных полей. Экспериментальные данные подтвердили точность теоретических предсказаний, что указывает на высокую достоверность разработанной модели. Исследованные системы позволяют создать индуцированное магнитным полем механическое давление пломбы, достаточное для целей глазной хирургии и при этом не приводящее к разрыву мягких тканей.

Работа [78] продолжает теоретические рассуждения предыдущего исследования. Основное внимание уделяется более детальному рассмотрению влияния геометрической конфигурации системы «пломба-магниты» на силы, действующие на образец МАЭ. Для расчета поведения системы решаются различные задачи классической магнитостатики при помощи метода конечных элементов. Исследуется влияние толщины пломбы, расстояния между магнитами в ленте и размеров магнитов на оказываемое пломбой давление. Наиболее важным аспектом работы является рассмотрение систем с кривизной, соответствующей геометрическим параметрам глаза взрослого человека (рис. 9).

Исследование продемонстрировало, что изменение геометрических параметров системы в допустимых глазной хирургией пределах может значительно и нелинейно влиять на силы взаимодействия и магнитное давление. Так, увеличение толщины пломбы от 0.1 мм до 0.2 мм может привести к увеличению давления на $\sim 68\%$. Различия же в создаваемом давлении между случаем плоской системы и системы с радиусом кривизны 12 мм, соответствующим человеческому глазу, составили порядка 19%. В работе проведена оптимизация параметров магнитных систем для соответствия сил притяжения и эффективности фиксации нуждам офтальмологии.

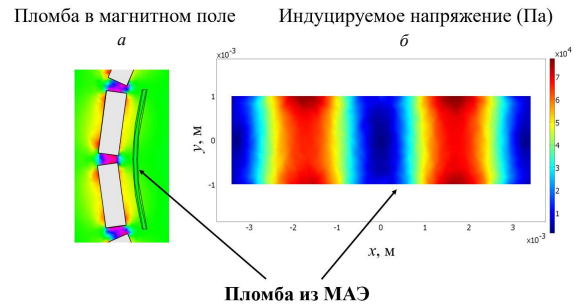


Рис. 9. Криволинейная конфигурация ленты источников магнитного поля и пломбы-фиксатора: *a* — геометрическая конфигурация системы и распределение магнитного поля, *b* — распределение механических напряжений, возникающих в пломбе, по ее поверхности

В соответствии с результатами проведенных исследований разработаны рекомендации по выбору геометрической конфигурации магнитных систем для эффективного применения в глазной хирургии. В процессе исследования было показано, что, несмотря на жесткие ограничения, накладываемые условиями проведения хирургических процедур в офтальмологии на значения геометрических и магнитных характеристик системы, создаваемым системой «пломба-магниты» давлением можно управлять в достаточно широких пределах на этапе изготовления устройства. Полученные результаты демонстрируют высокую перспективность использования МАЭ в качестве элемента магнитного фиксатора для лечения сложных случаев отслоения сетчатки.

4.3. Мезоскопическое моделирование ячеек МАЭ

Третий подход к изучению свойств МАЭ, развиваемый нашей научной группой в рамках комплексного описания МАЭ на различных масштабах, основан на моделировании ячеек объема материала на мезоскопическом масштабе. Такой подход позволяет детально рассмотреть влияние наполнителя и локальных процессов при его реструктурировании в магнитном поле на результирующие свойства композита. Каждая ячейка материала содержит одну или несколько частиц наполнителя и описывается при помощи моделей сплошной среды, а отклик материала на магнитное поле или механическую нагрузку определяется с помощью решения соответствующей краевой задачи методом конечных элементов. Такие модели являются значительным упрощением реальной внутренней структуры материала, особенно при больших значениях объемной концентрации наполнителя, однако они позволяют установить общие закономерности отклика материала на внешние стимулы, оценить степень влияния различных физических параметров системы на свойства композита и предсказать поведение

композитов с низкой объемной долей наполнителя. Наши работы в рамках этого подхода нацелены на описание влияния геометрических и физических характеристик частиц наполнителя на механические свойства МАЭ, а также на определение наиболее значимых параметров для дизайна новых материалов и механизмов управления свойствами композита на этапе его синтеза.

В работе [79] изучается двухмерный приповерхностный слой МАЭ и возникающий на поверхности этого слоя рельеф в результате движения частиц наполнителя. Рассматриваются МАЭ, содержащие эллипсоидальные магнито жесткие частицы с низкими объемными концентрациями в 5% или менее. В качестве элементарной ячейки материала выбрана ячейка приповерхностного слоя, содержащая уединенную анизотропную частицу наполнителя. Во внешнем магнитном поле такие частицы приходят во вращение, значительно деформируя полимерную среду вокруг себя и создавая шероховатость на поверхности материала при условии достаточно близкого к ней расположения (рис. 10). Целью работы было описание рельефа поверхности и зависимости его характеристик от величины магнитного поля и геометрических параметров частиц наполнителя. Основной мотивацией этого исследования выступало изучение гидрофобных свойств поверхности МАЭ для создания водоотталкивающих покрытий.

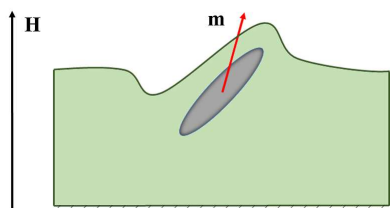


Рис. 10. Одночастичная ячейка приповерхностного слоя МАЭ, содержащая анизотропную частицу наполнителя. Вращение частицы вызвано приложенным магнитным полем

Предложенная модель состояла из трех основных компонентов. Первый компонент представлял собой механическую конечноэлементную модель, направленную на расчет отклика ячейки на элементарные возбуждения, то есть смещения частицы наполнителя под действием некоторых сил при различных значениях геометрических параметров частицы. Под откликом понимается прежде всего изменение модуля упругости ячейки и профиль возникающего на поверхности рельефа. Второй компонент — это энергетическая модель, в которой определяется состояние системы при помощи минимизации энергетического функционала. Было учтено взаимодействие частицы с внешним магнитным полем (энергия Зеемана), гиперупругая энергия, запасаемая в ячейке, и энергия магнитной анизотропии, определяющая направление оси легкого намагничивания и связывающая вращение магнитного момента частицы и вращение ее геометрической

оси. Энергетический баланс этих трех составляющих и определял состояние ячейки. Наконец, в третьем компоненте модели производилось построение ансамбля одночастичных ячеек, расчет профиля деформированной поверхности слоя и получение усредненных характеристик этого профиля, таких как шероховатость поверхности, а также максимальная и минимальная глубина рельефа.

В результате исследования было предложено аналитическое описание профиля поверхности слоя МАЭ при помощи кусочно-полиномиальных функций. Исследованы усредненные параметры рельефа репрезентативных поверхностных элементов и продемонстрированы примеры результирующего рельефа поверхности. Показано, что обладающие анизотропией формы частицы создают значительные изменения рельефа поверхности при повороте под действием магнитного поля даже при низких концентрациях наполнителя (рис. 11). Также показано, что зависимость шероховатости поверхности от величины приложенного магнитного поля подчиняется скейлинговому закону относительно среднего значения параметра анизотропии формы частиц наполнителя. Исследованы ограничения модели путем рассмотрения двухчастичных ячеек и продемонстрировано, что одночастичное приближение достаточно для описания отклика композитов при значениях объемной концентрации наполнителя меньше 5%.

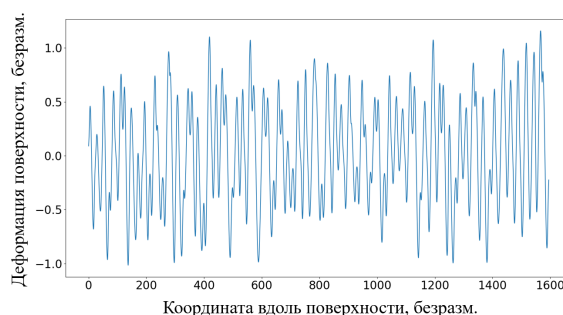


Рис. 11. Пример результатов расчета рельефа репрезентативного элемента поверхности для ансамбля одночастичных ячеек. Координата вдоль поверхности слоя МАЭ и деформация поверхности в направлении, перпендикулярном плоскости поверхности, измеряются в единицах малой оси частиц наполнителя. Данное изображение соответствует величине магнитной индукции 100 мТл при модуле Юнга полимерной матрицы 10 кПа

Работа [70] развивает предложенный в предыдущей работе подход путем перехода к трехмерным системам и рассмотрения более широкого класса частиц наполнителя: рассматриваются частицы сферической, эллипсоидальной игольчатой, эллипсоидальной дискообразной и цилиндрической форм. В качестве элементарных возбуждений ячейки рассматриваются вращение и поступательное движение частицы, а также одноосное растяжение ячейки. В качестве основной исследуемой характеристики

ки выступал модуль упругости ячейки. Расчеты были проведены для двух законов намагничивания частиц: остаточная намагниченность (магнитожесткие частицы) и формула Фрелиха–Кеннели (магнитомягкие частицы).

Исследование показало, что форма и ориентация анизотропных наполнителей существенно влияют на механические свойства МАЭ. Обладающие анизотропией формы частицы создают неоднородное распределение напряжений в матрице, что приводит к анизотропии механических свойств МАЭ. Так, ориентация вытянутой частицы вдоль вектора внешней механической силы (что может произойти при помещении композита во внешнее магнитное поле) приводит к значительному увеличению модуля упругости ячейки и при высоких значениях параметра анизотропии формы модуль упругости в этом случае может превышать модуль упругости при перпендикулярной ориентации частицы на 50% даже при объемной доле наполнителя менее 5%. Были рассчитаны и охарактеризованы зависимости модуля упругости ячейки и распределений напряжений и деформации от концентрации наполнителя, параметра анизотропии формы частиц и их начальной ориентации в пространстве для различных форм частиц. Также было показано, что существует универсальное переходное значение отношения константы анизотропии ферромагнитного материала наполнителя к модулю упругости ячейки, при котором характер вращения частицы в магнитном поле меняется с монотонного на немонотонный.

Теоретический анализ мезоскопических ячеек МАЭ, содержащих анизотропные частицы наполнителя, показал, что форма, анизотропия и ориентация частиц в пространстве играют важную роль в управлении свойствами композита. Использование обладающих анизотропией формы частиц позволяет добиться значительного упрочнения материала даже при низких концентрациях наполнителя. Многообразие варьируемых параметров композита при синтезе МАЭ, обладающих значительным влиянием на механические свойства материала, позволяет утверждать, что дизайн новых «умных» материалов для практических целей представляет собой очень гибкую процедуру. Управляемые полимерные композиты остаются одними из самых перспективных материалов, так как их физические характеристики могут принимать очень широкий диапазон значений, определяемых как на этапе синтеза, так и при эксплуатации во внешних полях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этой обзорной статье мы кратко представили результаты наших исследований за последние 25 лет в области разработки магнитоактивных полимерных материалов с высоким откликом на

внешние магнитные поля. По нашему мнению, эти уникальные композиты, сочетающие в себе полезные свойства полимеров и магнитных частиц, не теряют актуальность, а наше более глубокое понимание процессов, происходящих в этих материалах на различных масштабах, и открытие многочисленных новых эффектов делает их все более привлекательными с фундаментальной точки зрения и существенно расширяет круг их практических приложений. Обладая сочетанием ряда уникальных свойств, магнитоактивные полимерные материалы демонстрируют высокую многофункциональность. Выполняя функции нескольких материалов и элементов одновременно, они могут прийти им на смену, удешевляя и упрощая конструкции различных устройств. Высокая вариативность свойств этих магнитополимерных материалов за счет выбора и комбинирования двух основных компонентов — полимерных матриц и магнитных частиц, определяет актуальность этого направления на годы вперед.

В настоящее время эти материалы оказываются востребованными в области мягкой робототехники за счет низкого модуля упругости и возможности дистанционного бесконтактного управления. В частности, для медицинских применений важно, что они обладают механическими свойствами, сравнимыми с характерными для тканей организма, что позволяет минимизировать межфазные напряжения и снижает травмоопасность. Компактность и малый вес, гибкость, а также невысокая стоимость их компонентов — те преимущества, которые дают толчок к дальнейшему развитию этой области. Еще один немаловажный момент — это продемонстрированная недавно возможность использования магнитополимерных композитов в 3D-печати. В частности, в недавней совместной работе [2] китайские коллеги получили магнитополимерные филаменты на основе термопластичного полиуретана и магнитных микрочастиц из магнитожесткого сплава неодим–железо–бор, которые могут быть использованы в 3D-принтерах послойного наплавления. Были напечатаны двумерные и трехмерные сложные модели мягких роботов и продемонстрированы возможности управления их движением, подъема, захвата и перемещения с их помощью различных предметов посредством приложения магнитного поля разной конфигурации. Благодаря тому, что в качестве матрицы был использован термопластичный полиуретан, напечатанные мягкие роботы после выполнения своих задач могут быть переработаны и перепечатаны в новых роботов с новыми функциями, которые можно использовать в других приложениях. Возможность безотходной переработки как ферромагнитных волокон, так и самих роботов важна для сохранения ресурсов и защиты окружающей среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 23-43-00057).

- [1] Chung H.-J., Parsons A.M., Zheng L. // *Advanced Intelligent Systems*. **3**, N 3. 2000186 (2021).
- [2] Tang W., Gao Y., Dong Z. et al. // *Bio-Des. Manuf.* 2024.
- [3] Vicente J. de, Kligenberg D.J., Hidalgo-Alvarez R. // *Soft matter*. **7**, N 8. 3701 (2011).
- [4] Shamonin M., Kramarenko E.Yu. Novel Magnetic Nanostructures. E. Elsevier. 2018. 221.
- [5] Kramarenko E.Yu., Stepanov G.V., Khokhlov A.R. // *INEOS OPEN*. **2**, N 6. 178 (2020).
- [6] Carlson J.D., Jolly M.R. // *Mechatronics*. **10**, N 4. 555 (2000).
- [7] Filipcsei G., Csetneki I., Szilágyi A., Zrínyi M. Oligomers-polymer composites-molecular imprinting. P. 137 (2007).
- [8] Li Y., Li J., Li W., Du H. // *Smart Mater. Struct.* **23**, N 12. 123001 (2014).
- [9] Ubaidillah, Sutrisno J., Purwanto A., Mazlan S.A. // *Advanced Engineering Materials*. **17**, N 5. 563 (2015).
- [10] Odenbach S. // *Archive of Applied Mechanics*. **86**, N 1. 269 (2016).
- [11] Bastola A.K., Paudel M., Li L., Li W. // *Smart Mater. Struct.* **29**, N 12. 123002 (2020).
- [12] Bastola A.K., Hossain M. // *Composites Part B: Engineering*. **200**. 108348 (2020).
- [13] Díez A.G., Tubio C.R., Etxebarria J.G., Lanceros-Mendez S. // *Advanced Engineering Materials*. **23**, N 6. 2100240 (2021).
- [14] Lucarini S., Hossain M., Garcia-Gonzalez D. // *Composite Structures*. **279**. 114800 (2022).
- [15] Alekhina I., Kramarenko E., Makarova L., Perov N. *Magnetic Materials and Technologies for Medical Applications*. Woodhead Publishing, 2022. P. 501.
- [16] Абрамчук С.С., Гришин Д.А., Крамаренко Е.Ю. и др. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. **48**, № 2. 245 (2006).
- [17] Stepanov G.V., Abramchuk S.S., Grishin D.A. et al. // *Polymer*. **48**, N 2. 488 (2007).
- [18] Abramchuk S., Kramarenko E., Stepanov G. et al. // *Polymers for Advanced Technologies*. **18**, N 11. 883 (2007).
- [19] Abramchuk S., Kramarenko E., Grishin D. et al. // *Polymers for Advanced Technologies*. **18**, N 7. 513 (2007).
- [20] Chertovich A.V., Stepanov G.V., Kramarenko E.Yu. et al. // *Macromolecular Materials and Engineering*. **295**, N 4. 336 (2010).
- [21] Столбов О. В., Райхер Ю.Л., Степанов Г.В. и др. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. **52**, № 12. 2158 (2010).
- [22] Molchanov V.S., Stepanov G.V., Vasiliev V.G. et al. // *Macromolecular Materials and Engineering*. **299**, N 9. 1116 (2014).
- [23] Belyaeva I.A., Kramarenko E.Y., Stepanov G.V. et al. // *Soft Matter*. **12**, N 11. 2901 (2016).
- [24] Sorokin V.V., Stepanov G.V., Shamonin M. et al. // *Smart Mater. Struct.* **26**, N 3. 035019. (2017).
- [25] Степанов Г.В., Крамаренко Е.Ю., Перов Н.С. и др. // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. № 4. 106 (2013).
- [26] Kramarenko E.Y., Chertovich A.V., Stepanov G.V. et al. // *Smart Mater. Struct.* **24**, N 3. 035002. (2015).
- [27] Михайлов В.П., Борин Д.Ю., Степанов Г.В. и др. Управляемая опора. Патент RU 2404380 С1. (2009).
- [28] Михайлов В.П., Борин Д.Ю., Степанов Г.В. и др. Активная опора. Патент RU 2404381 С1. (2009).
- [29] Крамаренко Е.Ю., Хохлов А.Р., Степанов Г.В. и др. Управляемое устройство гашения колебаний. Патент RU 2411404 С1. (2009).
- [30] Stoll A., Mayer M., Monkman G.J., Shamonin M. // *J. of Applied Polymer Science*. **131**, N 2. (2014).
- [31] Sorokin V.V., Stepanov G.V., Shamonin M. et al. // *Polymer*. **76**. 191 (2015).
- [32] Степанов Г.В., Кириченко С.И., Махаева Е.Е., Крамаренко Е.Ю. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. **65**, № 2. 104 (2023).
- [33] Kostrov S.A., Razakov V.S., Stepanov G.V. et al. // *Polymer Science, Series A*. **65**, N 6. 822. Springer, (2024).
- [34] Stepanov G.V., Kramarenko E.Y., Semerenko D.A. // *J. Phys.: Conf. Ser.* **412**, N 1. 012031 (2013).
- [35] Saveliev D.V., Belyaeva I.A., Chashin D.V. et al. // *Materials*. **13**, N 15. 3297 (2020).
- [36] Romeis D., Kostrov S.A., Kramarenko E.Y. et al. // *Soft matter*. **16**, N 39. 9047 (2020).
- [37] Han Y., Mohla A., Huang X. et al. // *Int. J. Appl. Mechanics*. **07**, N 01. 1550001. (2015).
- [38] Zubarev A.Yu., Borin D.Yu. // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*. **377**. 373 (2015).
- [39] Степанов Г.В., Крамаренко Е.Ю., Стороженко П.А. // Вакуумная наука и техника. 106 (2021).
- [40] Payne A.R. // *J. of Applied Polymer Science*. **6**, N 19. 57 (1962).
- [41] Sorokin V.V., Ecker E., Stepanov G.V. et al. // *Soft Matter*. **10**, N 43. 8765 (2014).
- [42] Sorokin V.V., Belyaeva I.A., Shamonin M., Kramarenko E.Yu. // *Phys. Rev. E*. **95**, N 6. 062501. (2017).
- [43] Semisalova A.S., Perov N.S., Stepanov G.V. et al. // *Soft Matter*. **9**, N 47. 11318 (2013).
- [44] Belyaeva I.A., Kramarenko E.Yu., Shamonin M. // *Polymer*. **127**. 119 (2017).
- [45] Kostrov S.A., Shamonin M., Stepanov G.V., Kramarenko E.Y. // *International Journal of Molecular Sciences*. **20**, N 9. 2230. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2019.
- [46] Shevchenko V.G., Stepanov G.V., Kramarenko E.Y. // *Polymers*. **13**, N 12. 2002 (2021).
- [47] Кузнецова И.Е., Зайцев Б.Д., Семенов (Шихабудинов) А.П. и др. // Журнал Радиоэлектроники. № 10. 13 (2013).
- [48] Kuznetsova I.E., Zaitsev B.D., Shikhabudinov A.M. et al. // 2013 IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS). 492 (2013).
- [49] Кузнецова И.Е., Колесов В.В., Зайцев Б.Д. и др. // Изв. РАН. Сер. Физ. **81**, № 8. 1048 (2017).
- [50] Kuznetsova I.E., Kolesov V.V., Fionov A.S. et al. // *Materials Today Communications*. **21**. 100610 (2019).
- [51] Lee S., Yim C., Kim W., Jeon S. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **7**, N 35. 19853. (2015).
- [52] Glavan G., Salamon P., Belyaeva I.A. et al. // *J. of Applied Polymer Science*. **135**, N 18. 46221 (2018).
- [53] Sorokin V.V., Sokolov B.O., Stepanov G.V., Kramarenko E.Yu. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **459**. 268 (2018).
- [54] Kovalev A., Belyaeva I.A., von Hofen C. et al. // *Advanced Engineering Materials*. **24**, N 10. 2200372

- (2022).
- [55] Sánchez P.A., Minina E.S., Kantorovich S.S., Kramarenko E.Yu. // *Soft Matter*. **15**, N 2. 175 (2019).
- [56] Stepanov G.V., Borin D.Y., Raikher Y.L. et al. // *J. Phys.: Condens. Matter*. **20**, N 20. 204121 (2008).
- [57] Bica I. // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **18**, N 1. 483 (2012).
- [58] Vasiliev V.G., Sheremetjeva N.A., Buzin M.I. et al. // *Smart Mater. Struct.* **25**, N 5. 055016 (2016).
- [59] Костров С.А., Тихонов П.А., Музафаров А.М., Крамаренко Е.Ю. // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. **63**, № 3. 198 (2021).
- [60] Kostrov S.A., Dashtimoghadam E., Keith A.N. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **13**, N 32. 38783 (2021).
- [61] Костров С.А., Городов В.В., Соколов Б.О. и др. // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. **62**, № 4. 285 (2020).
- [62] Vatankhah-Varnosfaderani M., Daniel W.F.M., Everhart M.H. et al. // *Nature*. **549**, N 7673. 497 (2017).
- [63] Keith A.N., Vatankhah-Varnosfaderani M., Clair C. et al. // *ACS Cent. Sci.* **6**, N 3. 413 (2020).
- [64] Vatankhah-Varnosfaderani M., Keith A.N., Cong Y. et al. // *Science*. **359**, N 6383. 1509 (2018).
- [65] Daniel W.F.M., Burdycska J., Vatankhah-Varnosfaderani M. et al. // *Nature Materials*. **15**, N 2. 183. (2016).
- [66] Kostrov S.A., Maw M.R., Sheiko S.S., Kramarenko E.Yu. // *ACS Appl. Polym. Mater.* **5**, N 9. 7458 (2023).
- [67] Kostrov S.A., Marshall J.H., Maw M. et al. // *Polymers*. **15**, N 23. 4607. (2023).
- [68] Dashtimoghadam E., Maw M., Keith A.N. et al. // *Materials Horizons*. **9**, N 12. 3022. (2022).
- [69] Костров С.А., Городов В.В., Музафаров А.М., Крамаренко Е.Ю. // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. **64**, № 6. 471 (2022). L
- [70] Nadzharyan T.A., Kramarenko E.Y. // *Polymers*. **16**, N 1. 118 (2023).
- [71] Cantera M.A., Behrooz M., Gibson R.F., Gordaninejad F. // *Smart Mater. Struct.* **26**, N 2. 023001 (2017).
- [72] Saber A., Sedaghati R. // *Advanced Engineering Materials*. **25**, N 16. 2300182 (2023).
- [73] Nadzharyan T.A., Shamonin M., Kramarenko E.Yu. // *Polymers*. **14**, N 19. 4096 (2022).
- [74] Nadzharyan T.A., Sorokin V.V., Stepanov G.V. et al. // *Polymer*. **92**. 179 (2016).
- [75] Nadzharyan T.A., Kostrov S.A., Stepanov G.V., Kramarenko E.Yu. // *Polymer*. **142**. 316 (2018).
- [76] Алексеева Е.И., Нанушьян С.Р. Рускол И.Ю., Соколов Е.В. // *Клеи. Герметики. Технологии*. № 5. 10 (2010).
- [77] Makarova L.A., Nadzharyan T.A., Alekhina Y.A. et al. // *Smart Mater. Struct.* **26**, N 9. 095054 (2017).
- [78] Nadzharyan T.A., Makarova L.A., Kazimirova E.G. et al. // *J. Phys.: Conf. Ser.* **994**, N 1. 012002 (2018).
- [79] Nadzharyan T.A., Stolbov O.V., Raikher Y.L., Kramarenko E.Yu. // *Soft Matter*. **15**, N 46. 9507 (2019).

Magnetoactive polymer composites: achievements and development prospects

T.A. Nadzharian^{1,2,a}, S.A. Kostrov^{1,2,b}, E.Yu. Kramarenko^{1,2,c}

¹Department of polymer and crystal physics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia

²Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials. Moscow 117393, Russia

E-mail: ^anadz@polly.phys.msu.ru, ^bkostrov@polly.phys.msu.ru, ^ckram@polly.phys.msu.ru

Magnetoactive polymer composites are polymer matrices containing magnetic micro- and/or nanoparticles. They belong to the class of «smart» materials and are currently of great fundamental and practical interest. This article focuses on magnetoactive elastomers (MAE), the research of which has been carried out at the faculty of physics of Moscow State University since the late 90s of the 20th century. A definition of MAE and the properties of its main components — the polymer matrix and magnetic particles — are given. A review of the physical phenomena exhibited by these materials when external magnetic fields are applied is provided. The influence of the material composition on its magnetic response is discussed in detail, with emphasis on the magneto-mechanical properties that are most important for practical applications. The results of recent studies related to the synthesis of new matrices for MAE, the influence of the shape and distribution of magnetic particles in the polymer matrix, as well as modern theoretical approaches to describing the behavior of MAEs in an external magnetic field are analyzed. In conclusion, the prospects for further development of the field related to the development of magnetically active polymer materials and the prospects for their practical application are discussed.

PACS: 75.80.+q; 83.80.Ab.

Keywords: magnetoactive elastomers, magnetorheological fluids, magnetorheological effect.

Received 16 July 2024.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2024. **79**, No. 6. Pp. .

Сведения об авторах

- Наджарьян Тимур Артемович — канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник; тел.: (495) 939-46-78, e-mail: nadz@polly.phys.msu.ru.
- Костров Сергей Александрович — аспирант, инженер; тел.: (495) 939-46-78, e-mail: kostrov@polly.phys.msu.ru.
- Крамаренко Елена Юльевна — доктор физ.-мат. наук, доцент, профессор РАН, профессор; тел.: (495) 939-40-13, e-mail: kram@polly.phys.msu.ru.