

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Макарова Людмила Александровна

Исследование магнитных и электрических свойств
композитных реологических материалов
на основе ферромагнитных и сегнетоэлектрических
наполнителей

Специальность 01.04.11 «Физика магнитных явлений»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва, 2018

Работа выполнена на кафедре магнетизма
физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель

Перов Николай Сергеевич
доктор физико-математических наук,
профессор

Официальные оппоненты

Панина Лариса Владимировна
доктор физико-математических наук,
ст.н.с, профессор кафедры технологии
материалов электроники Института
новых материалов и нанотехнологий
НИТУ «МИСиС»

Пастушенков Юрий Григорьевич
доктор физико-математических наук
профессор, зав. кафедрой физики
конденсированного состояния Тверского
Государственного Университета

Кудасов Юрий Бориславович
доктор физико-математических наук
доцент, главный научный сотрудник
научно-производственного центра
физики РФЯУ-ВНИИЭФ

Защита диссертации состоится «05» апреля 2018 года в 16:00 на заседании диссертационного совета МГУ.01.18 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 8, криогенный корпус, конференц-зал.

Email: perov@magn.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/99326426/>

Автореферат разослан «__» марта 2018 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

кандидат физико-математических наук

А.И. Ефимова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность.

Магнитореологическими материалами называют композитные материалы, состоящие из ферро- или ферромагнитных частиц, обладающих собственным магнитным моментом, помещенных в пара- или диамагнитную среду с реологическими свойствами (жидкости, гели, пены, эластомеры и т.п.). Отличительной особенностью магнитореологических материалов является их быстрый и обратимый отклик на внешнее магнитное поле. Реологические свойства таких материалов изменяются за счет взаимодействия магнитных наполняющих частиц с внешним магнитным полем. Первые исследования магнитореологических материалов были проведены еще в прошлом веке [1]. Следует отметить, что в прикладных областях биомедицины и инженерии магнитные жидкости стали одними из самых востребованных материалов [2-4].

Направление, связанное с магнитными эластомерами, в настоящее время также активно разрабатывается [5-7]. В отличие от магнитных жидкостей, для которых теоретические модели с учетом роли межчастичных взаимодействий при большой концентрации частиц в жидкости созданы уже давно [8], модели для описания магнитных эластомеров пока имеют приближительный характер [9]. Свойства многофазной системы, в которой поведение частиц в упругой среде при приложении внешнего магнитного поля приводит к изменениям физических параметров, сильно зависят от типа частиц, их размера и концентрации, взаимодействия между поверхностью частиц и полимером, а также от типа полимера.

Во внешнем магнитном поле магнитные моменты наполняющих эластомер частиц упорядочиваются. Одним из механизмов, выстраивающим частицы в цепочки (линейные структуры), является магнитное диполь-дипольное взаимодействие [10]. С этим процессом связаны эффекты, характерные для эластомеров: магнитореологический эффект [11], эффект Пейна [12], магнитодеформационный эффект [13], эффект памяти формы [10].

Большинство исследований магнитных эластомеров посвящено изучению их механических свойств [14] и их прикладному применению [15]. Магнитные свойства эластомеров чаще всего

исследуются лишь для подтверждения реакции эластомера на магнитное поле. Известные модели формирования электрических и магнитных свойств эластомеров с различными типами наполнителей основаны на предположениях об изменении структуры материалов при приложении внешних воздействий. Но все эти исследования не полностью раскрывают механизмы формирования физических свойств эластомеров, а представленные модели подтверждены экспериментально лишь косвенно.

Механическими, электрическими и магнитными свойствами магнитореологических эластомеров можно управлять с помощью магнитного поля, что позволяет отнести их к многофункциональным материалам. К функциональным материалам принадлежат также композитные мультиферроики [16], имеющие широкие перспективы практических применений. Поиск и разработка таких материалов на основе магнитных эластомеров также является актуальным.

Цель работы. Изучение особенностей формирования физических свойств композитных реологических материалов на основе ферромагнитных и/или сегнетоэлектрических мелкодисперсных наполнителей.

Для достижения поставленной цели были решены **следующие задачи:**

1. Исследование магнитостатических характеристик магнитных эластомеров в зависимости от типа наполнителя и полимера при различных температурах от 100 К до 300 К. Определение механизмов формирования магнитных статических свойств двухкомпонентных магнитных эластомеров и особенностей поведения ферромагнитных частиц в упругой среде при внешних воздействиях.
2. Разработка методики определения компонент тензора магнитной восприимчивости магнитных эластомеров с учетом размагничивающих факторов в различных частотных и полевых диапазонах. Исследование частотных и полевых зависимостей компонент магнитной восприимчивости и проницаемости эластомеров с различными наполнителями.

3. Разработка метода измерения диэлектрической проницаемости эластомеров во внешнем магнитном поле при приложении внешних механических напряжений в температурном диапазоне от 100 К до 300 К. Исследование характера влияния внешних воздействий (температуры и механического напряжения в совокупности с внешним магнитным полем) на электрические и магнитные свойства двухкомпонентных эластомеров. Исследование фазовых переходов компонент композитного материала при изменении температуры.
4. Разработка технологии изготовления композитных материалов на основе полимера и смеси ферромагнитных и сегнетоэлектрических наполнителей.
5. Разработка метода измерения намагниченности образца при одновременном приложении к нему электрического поля. Исследование влияния внешнего электрического поля на магнитные свойства трехкомпонентных эластомеров.
6. Разработка метода измерения зависимости электрической поляризации образца от напряженности электрического поля при одновременном приложении к образцу однородного магнитного поля. Исследование влияния внешнего магнитного поля на электрические свойства трехкомпонентных эластомеров.
7. Определение величины магнитоэлектрического преобразования в трехкомпонентных эластомерах, получение зависимости коэффициента магнитоэлектрического эффекта от концентраций наполнителей. Разработка качественной модели возникновения магнитоэлектрической связи в трехкомпонентных эластомерах. Проведение численного моделирования на основании предложенной модели.

Положения, выносимые на защиту:

1. Поворот, относительное смещение и перемещение наполняющих магнитные эластомеры частиц при внешних воздействиях оказывает значительное влияние на их магнитные, механические и электрические свойства.
2. Чувствительность магнитореологических эластомеров к внешнему магнитному полю определяется компонентами

тензора восприимчивости; при этом в скрещенных постоянном и переменном магнитных полях возможен резонанс частотных зависимостей компонент недиагональной комплексной магнитной проницаемости, связанный с механических движением частиц наполнителя.

3. Изменение диэлектрической проницаемости магнитных эластомеров во внешнем магнитном поле зависит от агрегатного состояния полимерной матрицы и может при внешних механических напряжениях 17 кПа превышать 40%/кЭ.
4. Новый трехкомпонентный материал, созданный на основе полимера и смеси ферромагнитных (частицы NdFeB) и сегнетоэлектрических (частицы ЦТС) наполнителей, является мультиферроиком с коэффициентом статического магнитоэлектрического преобразования, достигающим 730 мВ/см*Э.

Научная новизна работы.

В работе показано, что значения коэрцитивной силы и остаточной намагниченности эластомеров зависят от возможности поворота частиц, находящихся в упругой среде, при приложении внешнего магнитного поля. В жестких полимерах, где перемещения частиц значительно меньше, эти величины оказались значительно больше, чем в мягких.

Разработана экспериментальная методика определения компонент тензора магнитной восприимчивости магнитных эластомеров. Определены механизмы изменения намагниченности эластомеров в скрещенных постоянном и переменном магнитных полях. Подробное исследование недиагональной компоненты тензора магнитной проницаемости показало наличие резонанса для эластомера с непроводящими частицами феррита бария, связанного с их механическим движением. Предложена модель описания резонансных колебаний эластомера в скрещенных постоянном и переменном магнитных полях, результаты расчетов в рамках которой совпадают с экспериментальными результатами.

Впервые проведены исследования влияния внешних механических напряжений на диэлектрическую проницаемость

магнитных эластомеров. Обнаружено увеличение диэлектрической проницаемости при приложении внешнего давления, в том числе в нулевом магнитном поле. Впервые исследовано влияние деформации сжатия, прикладываемой к магнитному эластомеру, на величину намагниченности, измеренную методом вибрационной магнитометрии.

Исследования электрических и магнитных свойств эластомеров были проведены впервые при температурах от 100 К до 300 К. Обнаружены изменения указанных свойств при переходе через температуру 237 К, связанные с фазовым переходом стеклования полимера. Параметры фазового перехода были определены с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии.

Впервые получен материал на основе полимерной матрицы и смеси ферромагнитных и сегнетоэлектрических частиц. Разработана технология изготовления материала, а также модернизированы существующие методики исследования магнитных и электрических свойств для определения магнитоэлектрического эффекта. В новом материале обнаружено влияние внешнего постоянного однородного электрического поля на магнитные свойства, в частности, на значения намагниченности и параметры релаксационных характеристик. Также обнаружено влияние внешнего постоянного однородного магнитного поля на электрические свойства, а именно, на параметры сегнетоэлектрической петли диэлектрического гистерезиса. Предложено качественное описание механизма возникновения магнитоэлектрического эффекта в новых композитных материалах, проведено численное моделирование на основе предложенной модели, результаты которого качественно совпадают с экспериментальными. Максимальная величина статического магнитоэлектрического эффекта составила 730 мВ/см*Э, что в несколько раз превышает существующие аналогичные результаты для других композитных материалов.

Достоверность результатов.

Достоверность полученных экспериментальных и численных результатов подтверждается не только их совпадением, но и апробированностью использованных методик, а именно, методики вибрационной магнитометрии, импедансного метода измерения

параметров колебательного контура, методики дифференциальной сканирующей калориметрии, методики по измерению сегнетоэлектрических петель диэлектрического гистерезиса методом Сойера-Тауэра. Численное моделирование проведено с помощью лицензионной программы Comsol Multiphysics 3.5a. Результаты исследований опубликованы в индексируемых журналах и апробированы на специализированных международных конференциях.

Практическая значимость работы.

Предложен метод определения механизмов движения ферромагнитных частиц в упругой среде при внешних воздействиях.

Разработаны методики определения компонент тензора магнитной восприимчивости магнитореологических материалов, с помощью которых обнаружен механический резонанс в эластомере с непроводящими магнитными частицами в скрещенных магнитных полях. Предложена модель для объяснения эффекта, основанная на анализе колебаний упругого стержня в такой конфигурации полей, возникающих при механических колебаниях частиц в магнитном поле.

Разработаны методы исследования зависимости электрических свойств композитных реологических материалов от внешнего магнитного поля при дополнительном приложении внешних воздействий (механического напряжения или температуры).

Предложен новый тип мультиферроиков, разработанных на основе полимера и смеси ферромагнитных и сегнетоэлектрических наполнителей, с магнитоэлектрическими свойствами. Апробированы методы исследования магнитных и электрических свойств новых материалов при приложении внешних электрических и магнитных полей, соответственно.

Результаты проведенных исследований могут представлять интерес для разработчиков различных исполнительных элементов, датчиков, элементов памяти, а также биомедицинских приложений.

Разработка нового типа мультиферроика на основе полимера и смеси ферромагнитных и сегнетоэлектрических наполнителей является новым направлением в фундаментальных и прикладных исследованиях. С помощью использования комбинаций различных типов наполнителей и полимерных матриц можно найти материалы со значительным магнитоэлектрическим преобразованием и получить

сравнимые с существующими на данный момент (в слоистых мультиферроиках на основе магнитострикционных и пьезоэлектрических материалов) значения статического магнитоэлектрического эффекта. Возможности практического применения полученных мультиферроиков заключаются в разработке на их основе гибких устройств памяти, автономных источников и преобразователей энергии.

Апробация работы.

Результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на международных и российских конференциях: V Euro-Asian Symposium “Trends in MAGnetism”: Nanomagnetism (EASTMAG-2013), Vladivostok, Russia; XXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам “Ломоносов-2014», секция «Физика», Москва, Россия; Moscow Intgernational Symposium on Magnetism (MISM 2014), Moscow, Russia; 2nd International Summer School and Workshop “Complex and Magnetic soft matter systems: physico-mechanical properties and structure”, 2014, Dubna, Russia; XXIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2016», секция «Физика», Москва, Россия; 7th Baikal International Conference BICMM 2016 “Magnetic Materials. New technologies”, Irkutsk, Russia; VI Euro-Asian Symposium “Trends in MAGnetism” (EASTMAG-2016), Krasnoyarsk, Russia; 14th International Conference on Magnetic Fluids, 2016, Ekaterinburg, Russia; Colloquium on Functional Magnetic Materials and Future Magnetism, 2016, Toyohashi, Japan; XX Зимняя школа по механике сплошных сред, 2017, Пермь, Россия; IEEE International magnetic conference INTERMAG, 2017, Dublin, Russia; VII Всероссийская Каргинская конференция “Полимеры-2017», Москва, Россия; Moscow International Symposium on Magnetism (MISM 2017), Moscow, Russia; International Baltic Conference on Magnetism (IBCM 2017), Svetlogorsk, Russia; The 18th International Symposium on Applied Electromagnetics and Mechanics ISEM 2017, Shamoni Mont-Blanc, France; The 11th Japanese-Russian Workshop on “Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices”, 2017, Awaji Island, Japan; 3rd International Summer School and Workshop “Complex and Magnetic soft matter

systems: physico-mechanical properties and structure", 2017, Dubna, Russia; Научный совет РАН по физике конденсированных сред, секция "Магнетизм", 2017, Москва, Россия.

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 8 работ в рецензируемых по базе данных Scopus международных журналах, 7 из которых индексируются также в Web of Science. Также опубликовано 19 тезисов докладов в сборниках международных и российских конференций.

Личный вклад автора.

Постановка цели исследования и формулировка задач были проведены автором совместно с научным руководителем. Основные экспериментальные исследования магнитных и электрических свойств и анализ результатов были проведены лично автором работы, либо студентами под руководством автора, либо при непосредственном участии автора работы в проведении эксперимента. Автором разработана методика определения компонент тензора магнитной восприимчивости. Разработка технологии изготовления трехкомпонентных материалов, а также изготовление новых эластомеров на основе смеси ферромагнитных и сегнетоэлектрических наполнителей проведено автором работы совместно с соавторами публикаций. Численное моделирование и обсуждение результатов проведено совместно с соавторами публикаций. 6 статей написано в основном автором работы, в остальных написаны части текста, связанные с результатами автора.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав с основными результатами и выводами, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы из 112 наименований. Общий объем работы составляет 182 страницы, содержит 151 рисунок и 11 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описаны актуальность работы, сформулированы цели, задачи исследования и положения диссертации, а также кратко описана научная новизна и практическая значимость работы. В дополнение, приведены сведения о публикациях по теме диссертации и об апробации работы, личном вкладе авторы и о структуре диссертации.

В первой главе представлен обзор публикаций, посвященных магнитореологическим материалам, их механическим, электрическим и магнитным свойствам, включая существующие подходы в моделировании, а также другим типам композитных материалов: электрореологическим эластомерам и композитным мультиферроикам. На основе проведенного анализа литературы были сформулированы цели и задачи работы.

Вторая глава посвящена описанию материалов и экспериментальных методик. На основе различных типов мелкодисперсных наполнителей и полимеров для исследований были использованы следующие композитные материалы: анизотропные эластомеры с наночастицами магнетита, эластомеры на основе микрочастиц железа, феррита бария, сплава неодим-железо-бор и полимера СИЭЛTM, эластомеры на основе наночастиц феррита бария и полимера СИЭЛ, полимеры на основе биосовместимого полимера КМЦ (карбоксиметилцеллюлоза) и наночастиц маггемита. Методика изготовления материалов на основе полимера СИЭЛ и частиц железа и сплава неодим-железо-бор описана в работе [A1], изготовление эластомеров на основе полимера СИЭЛ и других типов частиц было проведено аналогичным образом. Методика изготовления эластомеров на основе полимера ПДМС (полидиметилсилоксан) и наночастиц магнетита описана в работе [17]. Технология синтеза композитных материалов на основе КМЦ и наночастиц маггемита описана в статье [A7]. Также в главе описана технология изготовления трехкомпонентных композитных эластомеров на основе смеси ферромагнитных (неодим-железо-бор или феррита бария) и сегнетоэлектрических (цирконата-титаната свинца) микрочастиц и

различных полимеров (ЭластосилTM и СИЭЛ) [A5]. Всего по описанной методике изготовлено 20 образцов с различными концентрациями наполнителей.

Исследование магнитных свойств образцов проводилось магнитостатическим методом при различных температурах с помощью вибрационного магнитометра фирмы LakeShore (7400 System). Максимальный диапазон магнитного поля составляет ± 16 кЭ, температура изменялась от 100 К до 300 К. Установка была модернизирована для определения изменения магнитостатических свойств образцов во внешнем электрическом поле.

Исследование динамических магнитных и электрических свойств проводилось с помощью измерения импедансных характеристик колебательного контура, при этом исследуемый образец находился либо в катушке индуктивности (для определения компонент тензора магнитной восприимчивости), либо между обкладками плоского конденсатора (для определения диэлектрической проницаемости), помещаемых во внешнее магнитное поле. В зависимости от геометрии расположения катушки индуктивности между полюсами электромагнита были исследованы различные компоненты тензора магнитной восприимчивости. Получены выражения для определения действительной и мнимой частей недиагональной компоненты тензора магнитной проницаемости. Установка была модернизирована для проведения исследований изменения диэлектрической проницаемости образцов во внешнем магнитном поле при приложении внешних механических напряжений или при изменении температуры до 100 К. Для этого были разработаны специальные измерительные ячейки для измерения емкости плоского конденсатора: 1) с возможностью прикладывать контролируемое внешнее давление; 2) при различных температурах (измерение температуры проводилось с помощью термпары).

Методом Сойера-Тауера получены сегнетоэлектрические петли диэлектрического гистерезиса образцов. Петли гистерезиса показывают зависимость электрической поляризации материала от напряженности внешнего электрического поля. Установка была модернизирована для определения изменений электрических свойств образцов во внешнем магнитном поле. А именно, для определения

влияния внешнего магнитного поля на электрические характеристики образцов, конденсатор с образцом помещался в область калиброванного магнитного поля, создаваемого постоянным магнитом. Ориентация электрического поля соответствовала ориентации постоянного магнитного поля.

Также в главе описана методика измерения силы взаимодействия между системой постоянных магнитов и магнитными эластомерами и методы определения характеристик материалов, например, данных о размерном распределении нано- или микрочастиц, модулей упругости материалов, температур фазовых переходов частиц и полимера. В главе дано описание погрешностей измерений и стандартных пакетов для обработки результатов и численного моделирования.

Третья глава посвящена описанию экспериментальных результатов исследования магнитных и электрических свойств различных типов двухкомпонентных эластомеров на основе различных наполняющих ферромагнитных частиц, а также магнитоэлектрических свойств трехкомпонентных эластомеров на основе смеси двух типов частиц.

Результаты исследования магнитных свойств эластомеров с частицами магнетита, маггемита и железа показали соответствие с результатами аналогичных исследований. В главе показано, что полимеризация образцов с наночастицами магнетита во внешнем магнитном поле приводит не только к появлению анизотропии в эластомерах, проявляющейся в изменении хода петли гистерезиса при изменении ориентации магнитного поля относительно «легкой оси» образца, но и к образованию неоднородных скоплений частиц в полимере даже при малых концентрациях наполнителя 4.7 масс%. Также в главе представлен анализ особенностей поведения микрочастиц железа игольчатой формы в упругой матрице. Смещение частиц в упругой матрице с образованием линейных структур во внешнем магнитном поле приводит к расширению петли гистерезиса в области ненасыщающих полей (Рис. 1(а)). Коэрцитивная сила не зависит ни от концентрации наполняющих частиц железа, ни от агрегатного состояния полимерной матрицы. Однако обнаружено

изменение хода петли гистерезиса при понижении температуры до 100 К (Рис. 1(а), вставка), а также резкое увеличение намагниченности образца в магнитном поле 5 кЭ при росте температуры от 100 К до 300 К при температуре 237 К. Такие результаты указывают на то, что частицы не только смещаются в направлении внешнего магнитного поля, но также поворачиваются в упругой матрице.

Зависимость коэрцитивной силы от концентрации наполнителя и от агрегатного состояния полимерной матрицы представлена в первом разделе главы для магнитных эластомеров с магнитнотвердыми частицами феррита бария и неодим-железо-бор (Рис. 1(б)). При изменении модуля Юнга полимерной матрицы на 2 порядка наблюдается изменение коэрцитивной силы в 7 раз для эластомера с частицами NdFeB и в 3 раза для эластомера с частицами феррита бария. При этом на микрочастицы, которые поворачиваются под действием магнитного поля, действует сила упругости со стороны полимерной матрицы. Это приводит к ненасыщению петель гистерезиса эластомеров с такими частицами в поле 16 кЭ, несмотря на то, что поле насыщения исходного порошка (например, феррита бария) составляет 7 кЭ.

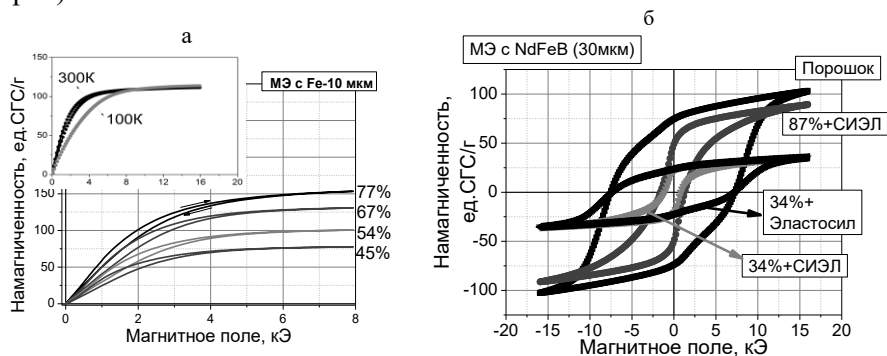


Рис. 1. Петли гистерезиса магнитных эластомеров: а) с микрочастицами железа на основе полимера СИЭЛ; б) с микрочастицами сплава неодим-железо-бор (NdFeB) на основе различных типов полимеров.

Также в главе показано, что магнитные свойства эластомеров с магнитнотвердыми частицами зависят от размера этих микрочастиц. Например, изменяется и намагниченность в максимальном поле, и

коэрцитивная сила эластомеров при изменении размера наполняющих частиц неодим-железо-бор от 2 мкм до 50 мкм. Однако, если коэрцитивная сила порошка феррита бария увеличивается с увеличением размеров частиц феррита бария в нанометровом диапазоне (от 100 нм до 170 нм), то коэрцитивная сила эластомеров с такими частицами одинаковых концентраций оказывается практически неизменной.

Во втором разделе главы представлены результаты исследования компонент тензора магнитной восприимчивости магнитных эластомеров с учетом размагничивающих факторов в различных частотных и полевых диапазонах. Петли гистерезиса магнитных эластомеров позволяют получить полевую зависимость их

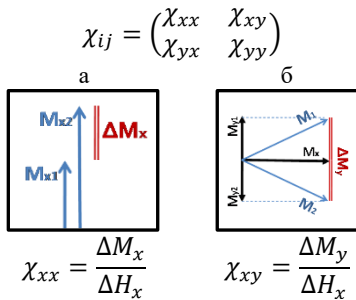


Рис. 2. Механизмы изменения магнитного момента.

магнитной восприимчивости. Изменение восприимчивости в эластомерах в данном случае связано с изменением магнитного момента, которое происходит в том же направлении, что и изменение внешнего магнитного поля, поэтому такая компонента соответствует диагональной компоненте тензора (Рис. 2(а)).

В скрещенных постоянном и переменном магнитных полях изменение намагниченности образца происходит путем поворота вектора (Рис. 2(б)), что соответствует недиагональной компоненте тензора восприимчивости. Эта компонента не превышает диагональную компоненту в полях, меньших значений коэрцитивной силы образцов.

Также в главе показано, что действительная и мнимая части проницаемости эластомеров с непроводящими частицами феррита бария показывают резонансные частотные зависимости (Рис. 3(а)). Этот резонанс может быть связан с механическим колебанием частиц в упругой матрице, что приводит к резонансному изменению длины образца в скрещенных магнитных полях. Модель колебаний упругого стержня (Рис. 3(б)) показала, что собственная частота колебаний изменяется от 50 Гц до 512 Гц при изменении модуля Юнга

полимерной матрицы на 2 порядка (от 10^4 до 10^6 Па). В эксперименте наблюдается одна из кратных мод колебаний.

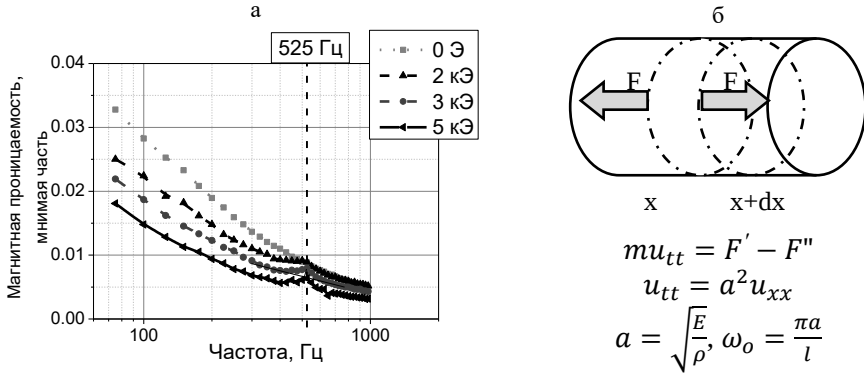


Рис. 3. а) частотная зависимость мнимой частицы недиагональной компоненты тензора магнитной проницаемости эластомера с частицами феррита бария; б) модель колебаний упругого стержня.

Во втором разделе главы также приведены результаты исследования диэлектрической проницаемости магнитных эластомеров. Основным механизмом магнитодиэлектрического эффекта (МДЭ) является уменьшение расстояния между частицами во внешнем магнитном поле и увеличение эффективной емкости [18]. В главе показано, что в случае замороженной полимерной матрицы МДЭ не наблюдается (Рис. 4(а)), что подтверждает предложенную модель. Исследования полимера с помощью дифференциального сканирующего калориметра показали, что при температуре 237 К наблюдается фазовый переход, температура соответствует температуре стеклования полимера. Именно с этим фазовым переходом связаны изменения магнитных и электрических свойств при изменении температуры.

Также показано, что при приложении давления 17 кПа магнитодиэлектрический эффект увеличивается примерно в 3 раза (Рис. 4(б)). Более того, было получено, что даже в нулевом магнитном поле диэлектрическая проницаемость эластомера изменяется на 17% при изменении прикладываемого давления.

Далее в главе представлены результаты изучения влияния механических напряжений на магнитные свойства эластомеров. Изменения коэрцитивной силы эластомера с частицами феррита бария

при приложении к нему деформации сжатия составило 16%. Такой эффект можно отнести к обратному магнитодеформационному эффекту.

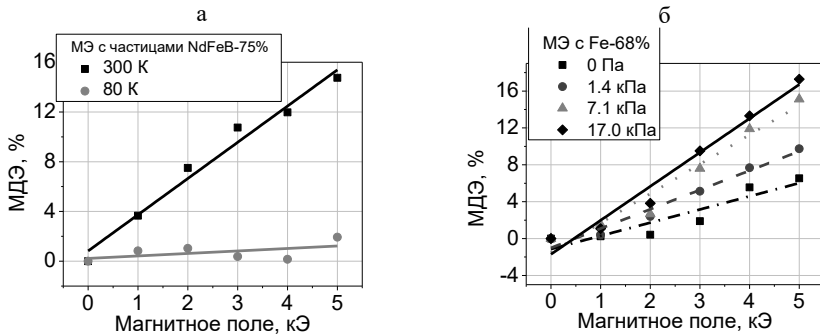


Рис. 4. Магнитодиелектрический эффект в эластомерах: а) с частицами NdFeB при различных температурах; б) с частицами железа при различных внешних давлениях.

Третий раздел третьей главы посвящен результатам исследований электрических и магнитных свойств трехкомпонентных эластомеров. С помощью модернизированных методов измерения намагниченности образца при приложении к нему электрического поля, а также измерения сегнетоэлектрических петель гистерезиса при приложении к образцу однородного магнитного поля были исследованы влияния внешних электрического и магнитного полей на магнитные и электрические свойства новых материалов, соответственно. Установлено, что магнитные свойства зависят от концентрации как ферромагнитных, так и сегнетоэлектрических частиц. В качестве ферромагнитных частиц использовались магнитотвердые частицы, концентрация которых влияет на коэрцитивную силу эластомеров. В качестве сегнетоэлектрических частиц были использованы частицы цирконата-титаната свинца, увеличение доли которых в полимере приводило к уменьшению модуля упругости конечных образцов.

Влияние внешнего электрического поля на магнитные свойства образцов обнаружено с помощью изменения параметров петли гистерезиса, а также путем изменения релаксационных характеристик образцов. В главе показано, что для всех трехкомпонентных образцов при включении магнитного поля до 500 Э, а также при выключении

магнитного поля до 0 Э время релаксации изменяется при приложении к образцу внешнего электрического поля. Влияние электрического поля на магнитные свойства образцов невелико, поскольку момент сил, действующий на сегнетоэлектрическую частицу со стороны электрического поля, на 4 порядка меньше момента сил, действующих со стороны магнитного поля на ферромагнитную частицу.

Также в главе представлены результаты исследования диэлектрической проницаемости трехкомпонентных образцов во внешнем магнитном поле. Показано, что зависимость МДЭ от магнитного поля является немонотонной только для тех образцов, в которых в полимере содержится смесь двух типов частиц.

Влияние внешнего магнитного поля на параметры сегнетоэлектрической петли гистерезиса было обнаружено для всех трехкомпонентных образцов. Обнаружено изменение формы петли (ширины петли, тангенса угла наклона, максимального значения поляризации при том же значении напряженности электрического поля) образца при включении внешнего магнитного поля (Рис. 5).

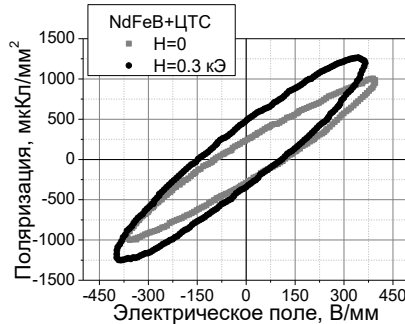


Рис. 5. Петли электрического гистерезиса образца с максимальной концентрацией частиц NdFeB и ЦТС 40об%, объемное соотношение между частицами составляет 1:1.

Значения коэффициента статического магнитоэлектрического эффекта были определены с помощью следующей формулы по изменению величины коэрцитивного поля:

$$\alpha_E = \frac{U}{b * H} = \frac{E}{H}$$

где U – индуцированное напряжение, b – толщина образца, H – внешнее магнитное поле, E – изменение коэрцитивного поля. В главе показано, что коэффициент зависит как от общей концентрации

частиц в образце, так и относительной концентрации ферромагнитных и сегнетоэлектрических частиц.

В главе описана качественная модель магнитоэлектрического преобразования, возникающего в новых трехкомпонентных эластомерах. Модель заключается в следующем: под действием внешнего поля частицы первого типа поворачиваются и смещаются, что создает механические напряжения в полимерной матрице, которые оказывают влияние на частицы второго типа. Такая качественная модель было названа моделью упругой связи, и было проведено численное моделирование такой связи. В таблице представлены результаты моделирования системы, состоящей из 12 смешанных ферромагнитных и сегнетоэлектрических частиц, равномерно распределенных в упругой среде. Были выбраны две сегнетоэлектрические частицы и рассчитана сила взаимодействия между ними с учетом их смещений под действием напряжений в упругой матрице. В численной модели показано, что именно смещение ферромагнитных частиц при включении магнитного поля оказывает очень сильное влияние на смещение сегнетоэлектрических частиц: меняется не только величина их смещения, но даже направление.

Таблица. Результаты моделирования системы упруго связанных СЭ и ФМ частиц.

	Только электрическое поле	Электрическое и магнитное поля
Максимальная величина смещения точки среды, мкм	0.73	23.33
Смещение первой СЭ частицы, мкм	0.72	0.63
Смещение второй СЭ частицы, мкм	12.7	14.4
Энергия взаимодействия между первой и второй СЭ частицами, кДж	2.1	1.7
Общая энергия механических напряжений в образце, мкДж	$3.5 \cdot 10^{-3}$	4.3

В четвертом разделе третьей главы представлены результаты исследования силы взаимодействия между системой постоянных цилиндрических магнитов и магнитными эластомерами. Исследование показало, что давление на поверхность магнитного эластомера уменьшается с увеличением расстояния между поверхностями эластомера и системы магнитов. В разделе представлены результаты моделирования с учетом различных факторов, включающих

размагничивающее поле и зависимость магнитной проницаемости эластомера от магнитного поля в образце; результаты совпадают с экспериментальными данными.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведены исследования магнитных свойств двухкомпонентных магнитных эластомеров в зависимости от типа наполнителя и полимера при различных температурах от 100 К до 300 К. Определены механизмы формирования магнитных статических свойств двухкомпонентных магнитных эластомеров и особенности поведения ферромагнитных частиц в упругой среде при приложении внешнего магнитного поля. Микрочастицы, имеющие магнитную анизотропию, находящиеся в упругой матрице, могут поворачиваться в направлении внешнего магнитного поля. Эта особенность поведения частиц в упругой среде приводит к изменению коэрцитивной силы композитных материалов на основе магнитнотвердых наполнителей при изменении модуля упругости полимерной матрицы, коэрцитивная сила эластомеров с магнитнотвердыми частицами неодим-железобор уменьшается примерно в 7 раз при уменьшении модуля Юнга полимера на 2 порядка. Также коэрцитивная сила увеличивается с ростом концентрации магнитнотвердых частиц в эластомере, что объясняется увеличением диполь-дипольного взаимодействия между частицами. Изменения коэрцитивной силы не наблюдается у эластомеров с магнитномягкими частицами ни при изменении жесткости полимера, ни при изменении концентрации частиц. В таких материалах наблюдается изменение формы петли гистерезиса. Момент сил упругости, действующий при повороте частиц феррита бария, превышает момент сил со стороны магнитного поля. Петля гистерезиса эластомеров с такими наполнителями не насыщается в поле 16 кЭ, несмотря на то, что поле насыщения исходного порошка составляет 7 кЭ.
2. Разработаны методики определения компонент тензора магнитной восприимчивости магнитных эластомеров с учетом

размагничивающих факторов в различных частотных и полевых диапазонах. Исследованы частотные и полевые зависимости компонент магнитных восприимчивости и проницаемости эластомеров с различными наполнителями в полях до 5 кЭ при комнатной температуре в диапазоне частот от 50 Гц до 200 кГц. Предложена модель механизма формирования зависимости компонент тензора магнитной восприимчивости от магнитного поля. Обнаружена резонансная зависимость компонент тензора магнитной проницаемости эластомеров с непроводящим наполнителем (частицы феррита бария) в скрещенных постоянном и переменном магнитных полях. Предложена и апробирована феноменологическая модель резонансного колебания упругого стержня на основе зависимости модуля Юнга магнитных эластомеров от величины внешнего постоянного магнитного поля.

3. Разработаны методы измерения диэлектрической проницаемости эластомеров при одновременном приложении внешнего магнитного поля и механических напряжений, а также при приложении внешнего магнитного поля при температурах от 100 К до 300 К. Исследовано влияние внешних воздействий в виде температуры и механического напряжения в совокупности с внешним магнитным полем на электрические и магнитные свойства двухкомпонентных эластомеров. Диэлектрическая проницаемость не изменяется при увеличении внешнего магнитного поля при температурах ниже 237 К, при этом диэлектрическая проницаемость и магнитный момент эластомера резко возрастают при переходе через температуру 237 К при повышении температуры. Изменение связано с фазовым переходом полимера, наблюдающимся при температуре 237 К (соответствует температуре стеклования полимера) при росте температуры. Величина магнитодиэлектрического эффекта возрастает примерно в 3 раза при приложении внешнего давления 17 кПа в перпендикулярной конфигурации электрического и магнитного полей. Изменение диэлектрической проницаемости

эластомеров происходит в нулевом магнитном поле при приложении давления 17 кПа и составляет около 17%. Намагниченность эластомера изменяется при его сжатии в области магнитных полей, меньших величины коэрцитивного поля.

4. Разработана технология изготовления композитных материалов на основе полимера и смеси ферромагнитных и сегнетоэлектрических наполнителей. Изготовлены реологические композитные материалы на основе силиконовой резины и смеси двух типов наполнителей. В таких мультиферроидных эластомерах на основе магнитотвердых частиц (неодим-железо-бор или феррита бария) и частиц цирконата-титаната свинца наблюдаются прямой и обратный магнитоэлектрические эффекты. Разработана модель, описывающая возникновение магнитоэлектрической связи в трехкомпонентных эластомерах, основанная на упругом взаимодействии ферромагнитных и сегнетоэлектрических частиц. Изменение электрического коэрцитивного поля может достигать 125% при приложении внешнего магнитного поля 1.16 кЭ в параллельной конфигурации электрического и магнитного полей. Максимальная величина прямого магнитоэлектрического эффекта составляет 730 мВ/см*Э, что в несколько раз превышает существующие значения для композитных мультиферроиков.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, WoS, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

- A1. Magnetic and viscoelastic response of elastomers with hard magnetic filler / Kramarenko E.Yu., Chertovich A.V., Stepanov G.V., Semisalova A.S., **Makarova L.A.**, Perov N.S., Khokhlov A.R. // Smart Materials and Structures. - 2015. - Vol. 24, № 3. - P. 035002.

- A2. Tunable properties of magnetoactive elastomers for biomedical applications / **Makarova L.A.**, Alekhina Yu.A., Rusakova T.S., Perov N.S. // *Physics Procedia*. - 2016. - Vol. 82. - P. 38-45.
- A3. **Makarova L.A.**, Alekhina Y.A., Perov N.S. Peculiarities of magnetic properties of magnetoactive elastomers with hard magnetic filler in crossed magnetic fields // *JMMM*. - 2017. - Vol. 440. - P.30-32.
- A4. Properties of magnetorheological elastomers in crossed AC and DC magnetic fields / Alekhina Y.A., **Makarova L.A.**, Rusakova T.S., Semisalova A.S., Perov N.S. // *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Математика и физика*. - 2017. - Т. 10, № 1. - С. 45-50. (*Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics*. - 2017. - Vol. 10, №1. -P. 1–6).
- A5. New multiferroic composite materials consisting of ferromagnetic, ferroelectric and polymer components / **Makarova L.A.**, Rodionova V.V., Alekhina Yu.A., Rusakova T.S., Omelyanchik A.S., Perov N.S. // *IEEE Transactions on Magnetics*. - 2017. - Vol. 53. № 11. - P. 2502407.
- A6. Magnetoactive elastomer as an element of a magnetic retina fixator / **Makarova L.A.**, Nadzharyan T.A., Alekhina Y.A., Stepanov G.V., Kazimirova E.G., Perov N.S., Kramarenko E.Yu. // *Smart Materials and Structures*. - 2017. - Vol. 26. - P. 095054.
- A7. The one-step synthesis of polymer-based magnetic γ -Fe₂O₃/carboxymethyl cellulose nanocomposites / Spiridonov V.V., Panova I.G., **Makarova L.A.**, Afanasov M.I., Zezin S.B., Sybachin A.V., Yaroslavov A.A. // *Carbohydrate Polymers*. - 2017. - Vol. 177. - P. 269-274.
- A8. Elastically coupled ferromagnetic and ferroelectric microparticles: new multiferroic materials based on polymer, NdFeB and PZT particles / **Makarova L.A.**, Alekhina Yu.A., Omelyanchik A.S., Rodionova V.V., Malyshkina O.V. and Perov N.S. // *JMMM*. - 2017. doi:10.1016/j.jmmm.2017.11.121.

Иные публикации:

1. Composite multiferroic materials consisting of NdFeB and PZT particles embedded in elastic matrix: the appearance of electrical polarization in a constant magnetic field / **Makrova L.**, Alekhina Yu. et.al. // EPJ Web of conference. - 2017. Принято к публикации.
2. Magnetic and electric properties of magnetic elastomers / Perov N.S., Khairullin M.F., Semisalova A.S., Dementsova I.V., **Loginova L.A.** (в наст. время Макарова) et.al. // Abstracts of V Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism": Nanomagnetism (EASTMAG-2013). – 2013. – P. 224.
3. Dynamic magnetic and electrical properties of magnetic elastomers / **Loginova L.A.** (в наст. время Макарова), Khajrullin M.F., Kramarenko E.Yu. et.al. // Book of Abstracts of Moscow International Symposium on Magnetism. – 2014. – P. 826.
4. Simulation of magnetodielectric effect in magnetorheological elastomers / Isaev D.A., Semisalova A.S., Khajrullin M.F., **Loginova L.A.** (в наст. время Макарова) et.al. // Book of Abstracts of Moscow International Symposium on Magnetism. – 2014. – P. 814.
5. Induced anisotropy of magnetic elastomers with low magnetic component concentration / **Loginova L.A.** (в наст. время Макарова), Balasoiiu M., Bica I., Perov N.S. // 2nd International Summer School and Workshop "Complex and Magnetic soft matter systems: physico-mechanical properties and structure". – 2014. – P.15-16.
6. Modeling of capacitor with magnetoreological media / Isaev D.A., Semisalova A.S., Khairullin M.F., **Loginova L.A.** (в наст. время Макарова), Kramarenko E.Yu, Perov N.S. // 2nd International Summer School and Workshop "Complex and Magnetic soft matter systems: physico-mechanical properties and structure. – 2014. – P.69-70.
7. **Логинава Л.А.** (в наст. время Макарова). Индуцированная анизотропия магнитоэластиков с малой концентрацией

магнитной компоненты // Сборник тезисов докладов XX международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов-2014". – 2014. – С.266-267.

8. Properties of magnetorheological elastomers in crossed AC and DC magnetic fields / Alekhina Yu.A., **Makarova L.A.**, Rusakova T.S., Semisalova A.S., Perov N.S. // Book of abstracts 6th Euro-Asian Symposium EAsTMAG 2016 "Trends in MAGnetism". – 2016. – P. 398.
9. **Makarova L.A.**, Alekhina Yu.A., Perov N.S. Peculiarities of magnetic properties of magnetorheological elastomers with hard magnetic filler in crossed magnetic fields // Book of abstracts 6th Euro-Asian Symposium EAsTMAG 2016 "Trends in MAGnetism". – 2016. – P. 406.
10. The interaction of magnetorheological elastomers with the permanent magnets / Alekhina Yu.A., **Makarova L.A.**, Kramarenko E.Yu., Nadzharyan T.A., Perov N.S. // Books of abstract 7th Baikal International Conference BICMM 2016 "Magnetic Materials. New technologies". – 2016. – P. 205-206.
11. Electrical properties of magnetorheological elastomers dependences on temperature and stress / **Makarova L.A.**, Rusakova T.S., Alekhina Yu.A., Perov N.S. // Books of abstract 7th Baikal International Conference BICMM 2016 "Magnetic Materials. New technologies". – 2016. – P. 207-208.
12. New multiferroic composite materials consisted of ferromagnetic, ferroelectric and polymer components / **Makarova L.A.**, Alekhina Y.A., Rusakova T.S., Rodionova V.V., Omelyanchik A.S., Perov N.S. // Book of abstracts IEEE International Magnetism conference INTERMAG Europe 2017. – 2017. – GG–12.
13. Interaction parameters computation for a system of permanent magnets and magnetoactive elastomer sample / Nadzharyan T.A., Alekhina Yu.A., **Makarova L.A.** et.al. // Book of Abstracts of Moscow International Symposium on Magnetism (MISM 2017). – 2017. – P. 509.
14. New composite multiferroic materials consisted of ferromagnetic and ferroelectric particles embedded in elastic matrix / **Makarova L.A.**, Alekhina Yu.A., Kramarenko E.Yu. et.al. // Book

- of Abstracts of Moscow International Symposium on Magnetism (MISM 2017). – 2017. – P. 998.
15. New multifunctional materials consisting of polymer, ferromagnetic and ferroelectric particles / **Makarova L.**, Alekhina Y., Omelyanchik A., Rodionova V., Perov N. // Book of abstracts: International Baltic conference on Magnetism. – 2017. – P.125
 16. Водорастворимые магнитные нанокомпозиты из солей альгиновой кислоты и оксида железа (3+) / Спиридонов В.В., Кузнецов В.В., Панова И.Г., **Макарова Л.А.** и др. // Сборник тезисов VII Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2017». – 2017. – С. 303.
 17. Компьютерное моделирование взаимодействия системы постоянных магнитов с образцом магнитоактивного эластомера / Наджарьян Т.А., Алехина Ю.А., **Макарова Л.А.** и др. // Сборник тезисов VII Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2017». – 2017. – С. 684.
 18. Multifunctional material based on magnetorheological elastomer with barium ferrite and PZT particles / **Makarova L.A.**, Alekhina Yu.A., Rusakova T.S., Omelyanchik A.S. // Book of abstracts 18th International Symposium on Applied Electromagnetics and Mechanics ISEM 2017, Conference Paper, Symposium Proceedings. – 2017. – № 270. – 2 pp.
 19. Магнитоактивный эластомер как элемент фиксатора сетчатки глаза / Наджарьян Т.А., **Макарова Л.А.** и др. // Сборник тезисов XX Зимней школы по механике сплошных сред. – 2017. – С. 237.
 20. Modeling of the interaction between a magnetoactive elastomer sample and a system of magnets / Nadzharyan T.A., Alekhina Yu.A., **Makarova L.A.** et.al. // Book of Abstracts 3rd International Summer School and Workshop "Complex and Magnetic soft matter systems: physico-mechanical properties and structure". – 2017. – P. 53.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rabinow J. The magnetic fluid clutch // *Proceedings of the AIEE Trans.* – 1948. – V. 67. – P. 1308-1315.
2. Carlson J.D., Jolly M.R. Magnetorheological fluid, foam and elastomer devices // *Mechatronics.* – 2000. – Vol. 10. – P. 555-569.
3. Magnetic fluid hyperthermia (MFH): cancer treatment with AC magnetic fluid induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles / Jordan A. et.al. // *JMMM.* – 1999. – Vol. 201. – P. 413-419.
4. Marie H., Plassat V., Lesier S. Magnetic-fluid-loaded liposomes for MR imaging and therapy of cancer // *J. of Drug Delivery Sci. and Tech.* – 2013. – Vol. 23, №1. – P.25-37.
5. Magnetic Field-Responsive Smart Polymer Composites / Filipcsei G. et.al. // *Adv. Polym. Sci.* – 2007. – Vol. 206. – P. 137–189.
6. Gong X.L., Chen L., Li J.F. Study of Utilizable Magnetorheological Elastomers // *Int.J.Mod. Phys. B.* – 2007.-Vol.21, № 28-29.-P. 4875–4882.
7. The magnetoviscoelastic response of elastomer composites consisting of ferrous particles embedded in a polymer matrix / Jolly M.R. et.al. // *J.Intell. Mater. Syst. Struct.* – 1996. – Vol. 7. – P. 613–622.
8. Behavior of bulky ferrofluids in the diluted low-coupling regime: Theory and simulation / Cerda J.J. et.al. // *Phys. Rev. E – Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics.* – 2010. –Vol. 81, № 1. – P. 011501-1-11.
9. Kallio M. The elastic and damping properties of magnetorheological elastomers. – VTT Publications. –2005. – 149 pp.
10. Motion of ferroparticles inside the polymeric matrix in magnetoactive elastomers / Stepanov G.V. et.al. // *J. Phys. Condens. Matter.*-2008.-Vol. 20, № 20.-P. 204121.
11. Chen L., Gong X.L., Li W.H. Microstructures and viscoelastic properties of anisotropic magnetorheological elastomers // *Smart Mater. Struct.*-2007.-Vol. 16, № 6. – P. 2645–2650.
12. Experimental study of the magnetic field enhanced Payne effect in magnetorheological elastomers / Sorokin V.V. et.al. // *Soft Matter.*-2014.-Vol. 10. –P. 8765- 8776.
13. New composite elastomer with giant magnetic response / Chertovich A.V. et.al. // *Macromol. Mat. Eng.* – 2010. – Vol. 295, Is. 4. – P. 336-341.
14. Novel Highly Elastic Magnetic Materials for Dampers and Seals: Part II . Material Behavior in a Magnetic Field / Abramchuk S. et.al. // *Polym. Adv. Technol.* – 2007. – Vol. 18. – P. 513–518.
15. Soft iron/silicon composite tubes for magnetic peristaltic pumping: Frequency-dependent pressure and volume flow / Fuhrer R. et.al. // *Adv. Funct. Mater.* – 2013. –Vol. 23, Is. 31. – P. 3845–3849.
16. Surface and interfacial effect of filler particle on electrical properties of polyvinylidene fluoride/nickel composites / Panda M. et.al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. –Vol. 92. – P. 132905.
17. Magnetic field and particle concentration competitive effects on ferrofluid based silicone elastomer microstructure / Balasoiu M. et.al. // *Crystallogr. Reports.* SP MAIK Nauka/Interperiodica. – 2011. – Vol. 56, № 7. – P. 1177–1180.
18. Strong magnetodielectric effects in magnetorheological elastomers / Semisalova A.S. et.al. // *Soft Matter.* – 2013. – Vol. 9, № 47. – P. 11318.