

# **Получение и свойства магнитоактивных эластомеров**

**Степанов Г.В.**

*Государственный научно-исследовательский институт химии и  
технологии элементоорганических соединений, Москва, Россия*

**Работа в рамках совместного сотрудничества  
(ГНИИХТЭОС, ИМСС Пермь, ТУ Дрезден, МГУ)**

**"умных веществ"** или точнее **"умных материалов"** (УМ, **smart materials**,). Это материалы, которые могут реагировать на изменение внешних условий, например: давления, температуры, влажности среды и т.д. **сплавы с "памятью формы"**, с которых и начиналось это направление, пока еще не получили такого широкого применения, как то ожидалось ранее.

**Следует разделять умные материалы и конструкции.**

**Умный материал** – это материал который обратимо изменяет свои свойства под внешним воздействием

Десятки и сотни материалов которые рассматривают и используют как «умные»

**Термочувствительные. Изменяют цвет от температуры.** Такие термохромные материалы сейчас используются в самых различных областях. Термоиндикаторы.

**фотохромные** солнечные очки-хамелеоны, которые становятся темнее, когда солнечный свет усиливается

**индикация различных химических соединений.** Например, использование УМ для индикации сохранности **ПРОДУКТОВ.** При появлении первых признаков разложения рыбных продуктов индикатор изменяет цвет и сигнализирует об опасности. Предлагаемые индикаторы позволяют определять появление продуктов разложения рыбы (аммиак и амины) в воздухе при их содержании около 7-10 мг/м<sup>3</sup>.

комплексное химическое соединение родия (I) [Rh(CO)<sub>2</sub>(бенз-2,1,3-тиадиазол)Cl] которая предупреждает вас о **превышении содержания угарного газа.** в присутствии СО мгновенно меняет цвет с желто-оранжевого на фиолетово-синий. **Созданы самозалечивающиеся материалы.** Самый обширный раздел - это отклик на температурные воздействия. Здесь прочно обосновались вещества и **сплавы с "памятью формы"**, использующих физическое явление, при котором пластически деформированный металл восстанавливает свою первоначальную форму, обычно при нагреве - Shape Memory Alloys (SMA).

Это широкий круг различных материалов, осуществляющих обратный **пьезоэффект.** то есть **"мускулы"**.

нового **органического полимера**, который обладает **способностью сокращаться под воздействием очень слабого электрического сигнала.** Этот полимер сможет выполнять роль искусственной мышцы.

**Воздействие магнитного поля также может вызывать механические перемещения. Этот эффект носит названия "магнитострикционного.**

Как правило, механические изменения при этом достаточно невелики. Однако, например специальная резина, созданная на физическом факультете МГУ и ГНИИХТЭОС, может в этом случае сильно изменять размеры. Выполненная из него пробка, оказавшись в магнитном поле, существенно уменьшается в диаметре и легко входит в горлышко бутылки, а при устранении этого поля снова расширяется и крепко ее закупоривает. Извлечь такую пробку из горлышка можно лишь при повторном использовании магнита. Деформация нового материала в магнитном поле в несколько раз больше, чем у любых других пьезо-, электро- и прочих магнитных материалов (см. "Наука и жизнь" № 1, 1991 г.). Использовать магнитозластички можно очень широко - и не только в технике, но и в медицине. Предполагается, например, осуществлять с их помощью блокировку мельчайших кровеносных сосудов, подводящих кровь к какой-либо опухоли, и прекращать тем самым ее дальнейшее развитие (НиЖ, БНТИ № 02, 2000 г.).

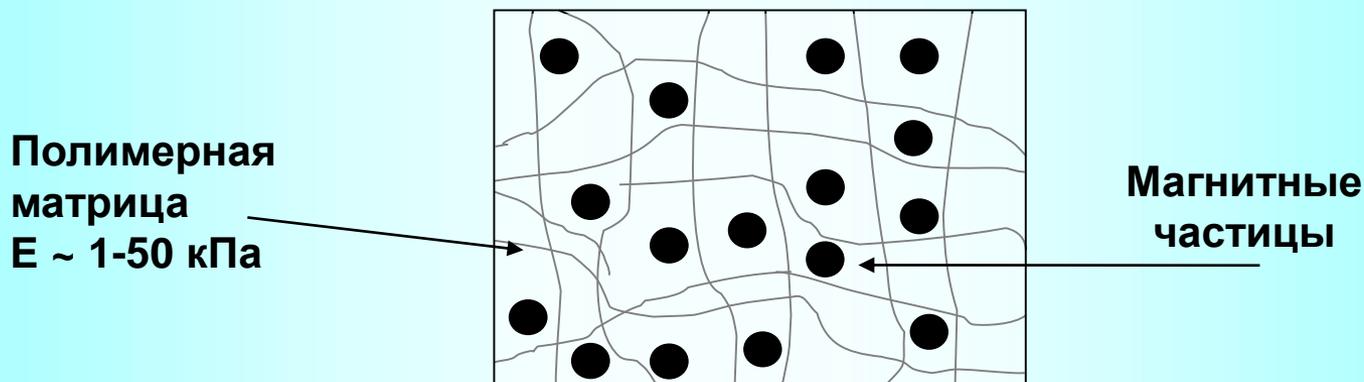
некоторые **полимеры изменяют форму также и под действием света.** изменение порядка **20%**

Наиболее широко распространенным случаем изменения химических (точнее физико-химических) свойств под действием электрического тока является изменение вязкости **электрореологических жидкостей.**

В зеркалах на основе **электрохромных жидкостей** пространство между двумя стеклянными пластинами заполнено особой жидкостью, прозрачной в обычном состоянии и темнеющей под действием электрического тока. В других конструкциях используется не жидкий электрохромный материал, а тонкая пленка оксида вольфрама. **Электрохромные зеркала**

# Новый класс магнитных эластомеров

- новый тип композита, представляющего собой **высокоэластичную полимерную матрицу** с диспергированными в ней **магнитными частицами** нано- или микронного размера (патент RU 2157013, 2000 год.)



Жесткие ( $E > 1000$  кПа)  
магнитоэласты

**МАГНИТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ  
ПОЛИМЕР !**

Магнитные  
жидкости

Сочетание магнитных и упругих свойств приводит к появлению уникальной способности материала к обратимому **изменению размера и вязкоупругих свойств** во внешнем магнитном поле.

# Состав магнитоактивных эластомеров.

---

**Номенклатура:** Магнитореологический эластомер, (Магнитоэласты)  
Магнитоэластик, **Магнитный гель**, магнитный полимер,  
Магнитоуправляемый эластомер, **Магнитоактивный эластомер**,  
(Магнитный композит)

В качестве магнитных наполнителей МАЭ используют как магнитомягкие порошки: Железо, никель кобальт, магнетит, пермаллои, амморфные сплавы.

Так и порошки магнито жестких наполнителей:

NiCo, NiCoCu, CuNiCo, CoFe, CoFeV, FeMo, FeMoCo, CuNiFe, CoPt, FePt, SmCo, CeCo, NdFeB, ферриты бария и стронция.

Размеры частиц 1- 100 мкм.

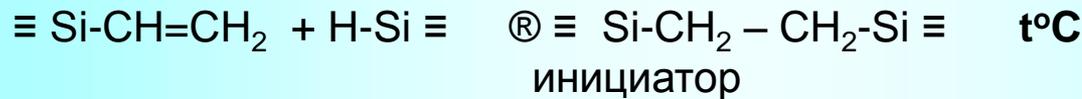
В качестве полимерной матрицы используют натуральный каучук, бутадиеновые, уретановые и **силиконовые каучуки**.

Основные эффекты проявляются при низких модулях упругости.

Модуль Юнга менее 1 МПа,  
Предпочтительнее 10- 100 кПа.

# Химические процессы получения МАЭ. Полимерная матрица «СИЭЛ»

Базовыми механизмами полимеризации, используемыми при разработке рецептур силиконовых компаундов и герметиков «СИЭЛ», являются **реакция полиприсоединения (1)** и радикальная полимеризация под воздействием ультрафиолетового облучения (2) согласно схемам, указанным ниже:



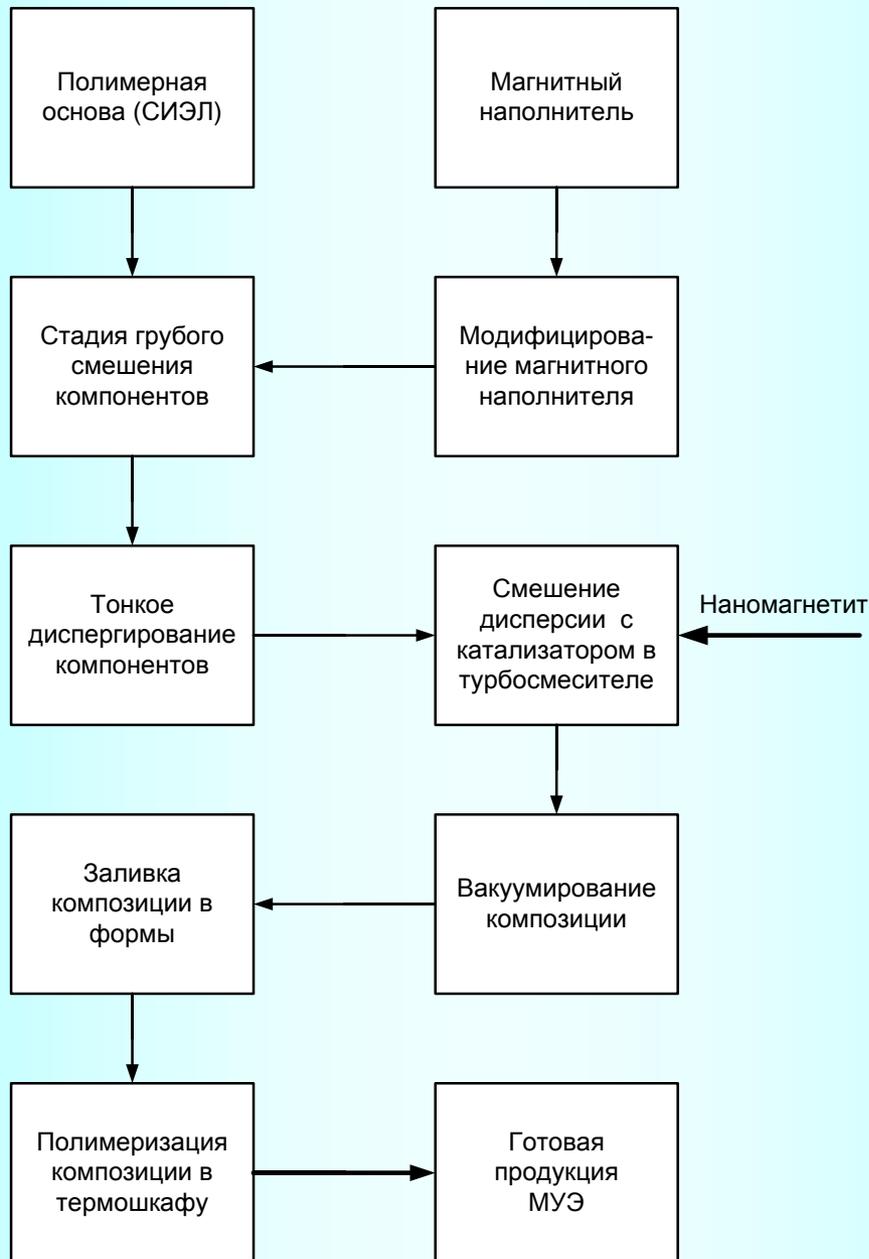
Часть А  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}\{[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_a - [\text{CH}_3(\text{H})\text{SiO}]_b\}_x - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$  and  $(\text{CH}_3=\text{CH})_3\text{SiO}$   
 $[\text{CH}_3\text{SiO}]_y - \text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_3$

Часть Б:  $(\text{CH}_3=\text{CH})_3\text{SiO} [\text{CH}_3\text{SiO}]_y - \text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_3 + \text{Pt-catalyst}$

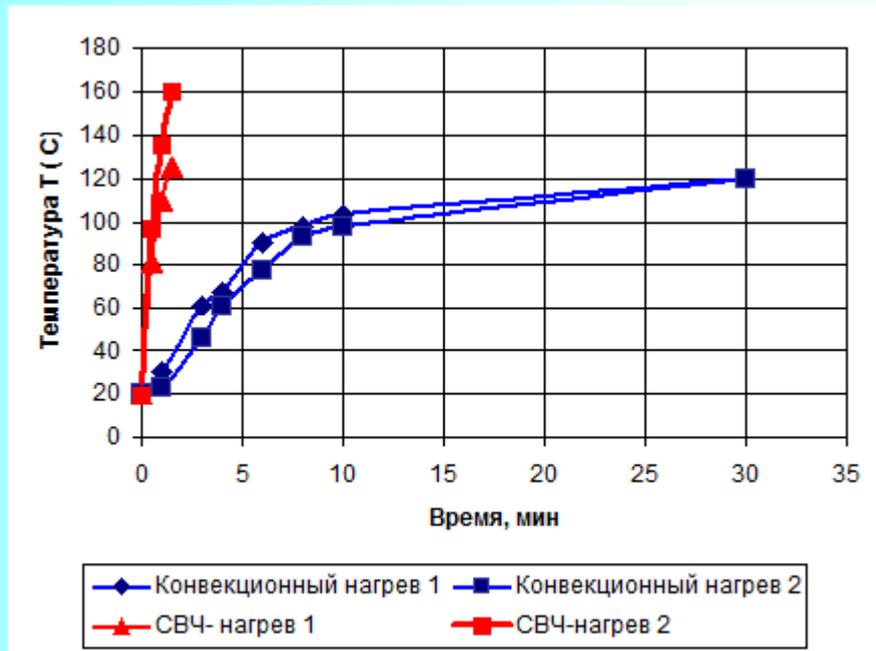
Механизм реакции:  $\equiv \text{SiO}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HSi} \equiv -\text{OSiCH}_2\text{CH}_2\text{Si} \equiv$

**Полимеризация проходит без выделения побочных продуктов**, что позволяет использовать такие композиции не только как пленочные или покровные, но и как заливочные для закрытых объемов любой конфигурации.

# Принципиальная блок-схема получения МУЭ



# Синтез магнитных эластомеров



Скорость подъёма температуры внутри цилиндрического образца размером 30x30 мм при конвекционном и СВЧ нагреве.

Как видно из графика, достижения заданной температуры внутри образца при СВЧ-нагреве в 20 раз больше, чем при конвекционном нагреве.



Полимеризация композиции при 100-150°C + SHF of 2.4 GHz



## Основные свойства магнитоактивных эластомеров

- 1. Магнитореологический эффект** – уникальная способность быстро и обратимо изменять вязко-упругие свойства под действием магнитных полей.
- 2. Магнитоэлектрореологический эффект** – изменение вязкоупругих свойств при одновременном воздействии магнитных и электрических полей.
- 3. Магнитодеформационный эффект** – значительная деформация во внешних неоднородных магнитных полях.
- 4. Магнострикционный эффект** – значительная деформация (до 10%) в однородном магнитном поле.
- 5. Эффект памяти формы** или пластичность индуцированная магнитным полем – способность изменять форму в магнитном поле под внешней нагрузкой и сохранять её до выключения магнитного поля. После выключения магнитного поля исходная форма образца восстанавливается.
- 6. Магниторезистивный эффект (эффект туннелирования)** – изменение электропроводности под действием магнитного поля;
- 7. Пьезорезистивный эффект** – изменение электропроводности материала под действием внешней механической деформации;
- 8. Магнитопьезорезистивный эффект** – сверхаддитивное изменение электропроводимости при одновременном воздействии механического давления и магнитного поля;
- 9. Магнитооптический эффект** – изменение прозрачности индуцированное внешним магнитным полем;
- 10. Магнитодиэлектрический эффект** – индуцированное магнитным полем изменение диэлектрической проницаемости и магнитной восприимчивости;
- 11. Магнитоакустический эффект** – изменение скорости прохождения звуковой волны под действием магнитного поля.
- 12. Пьезоэлектрический эффект** – способность материала генерировать электрические импульсы в результате механического удара.
- 13. Магнитный эластомер на эмульсиях каучуков** – композит с высоким тангенсом потерь
- 14. Анизотропия упругих свойств** – синтез в магнитном поле. Регулируемая гидрофобность (эффект лотоса).
- 15. Магнитооптический эффект** – изменение прозрачности под действием магнитного поля

# Магнитный эластомер. Упругость и деформации

Variable stiffness bushing using magnetorheological elastomers

**FORD** EP0784163 (A1) —

1997-07-16 Priority number:

**US 1996**

**Miklos Zrinyi**

**FERROGELS** Magnetic field sensitive polymer gels and uses thereof

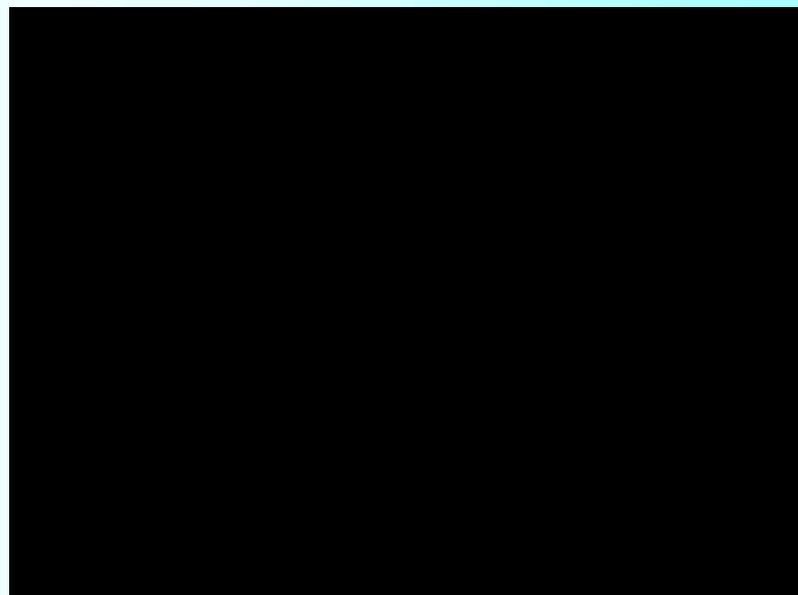
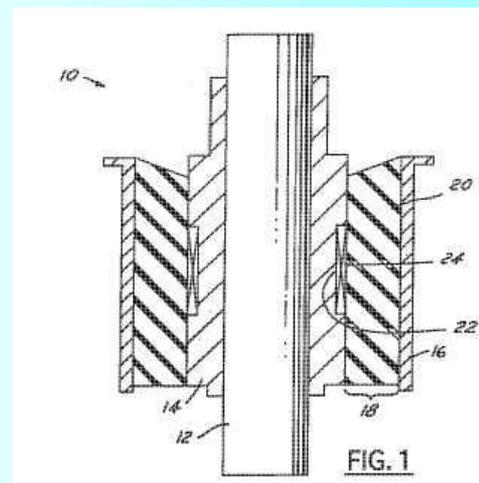
WO 1997002580 A1 1997

**Stepanov GV Nikitin LV**

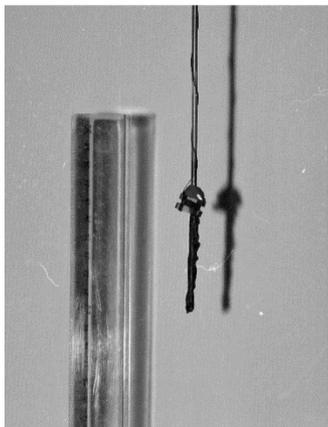
Pat. RF 2157013. Magnetically elastic composite material

98123222/02;. 27.09.2000.

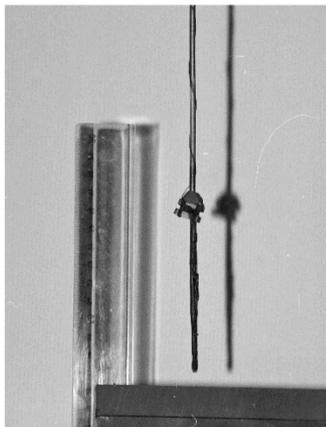
Priority number RF 1998



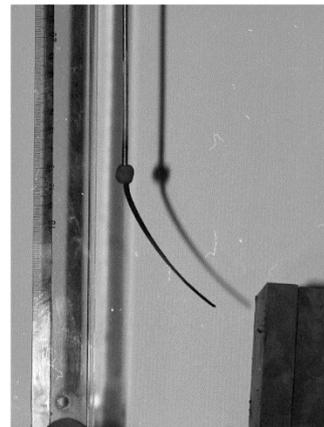
# Магнитный эластомер. Упругость и деформации



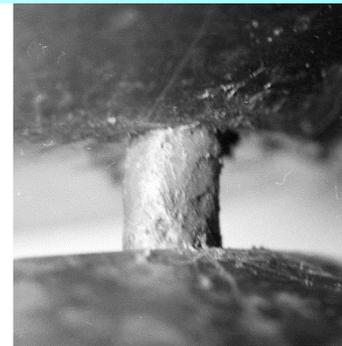
a



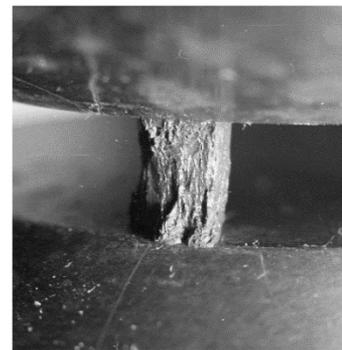
b



b

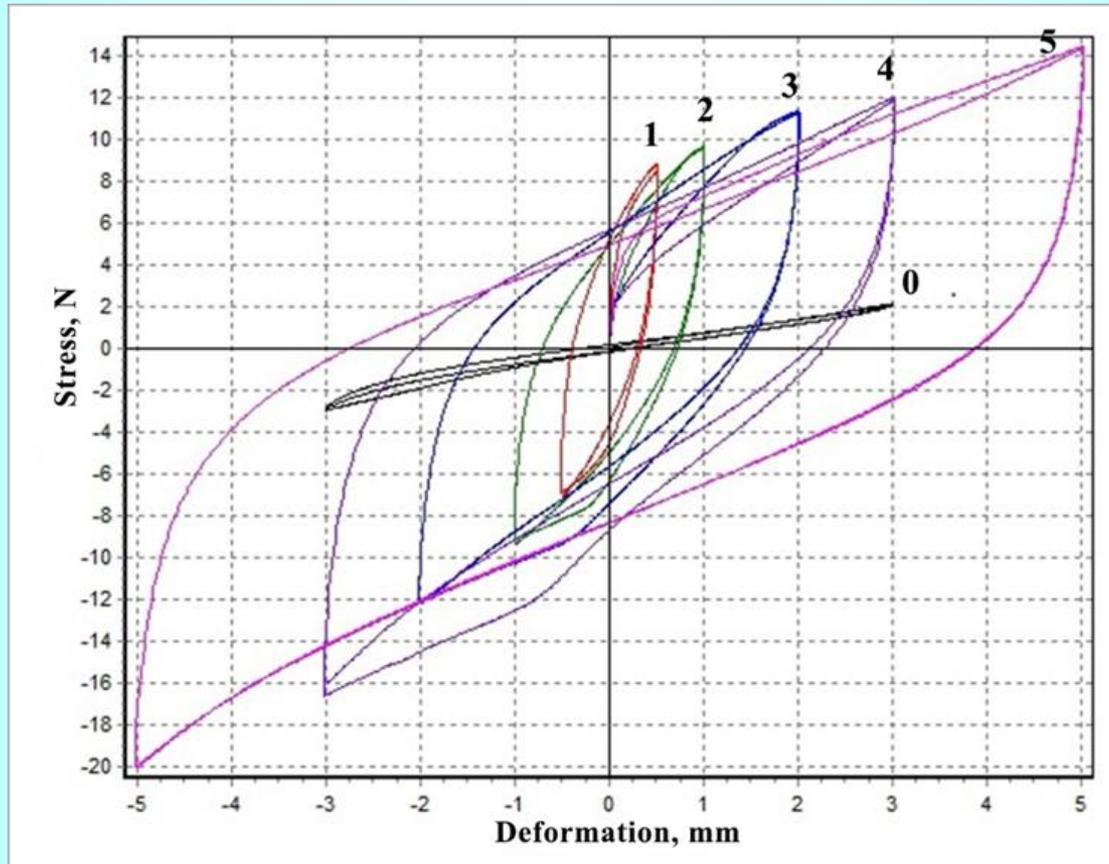


a



b

# Деформация в магнитном поле Магнитореологический эффект

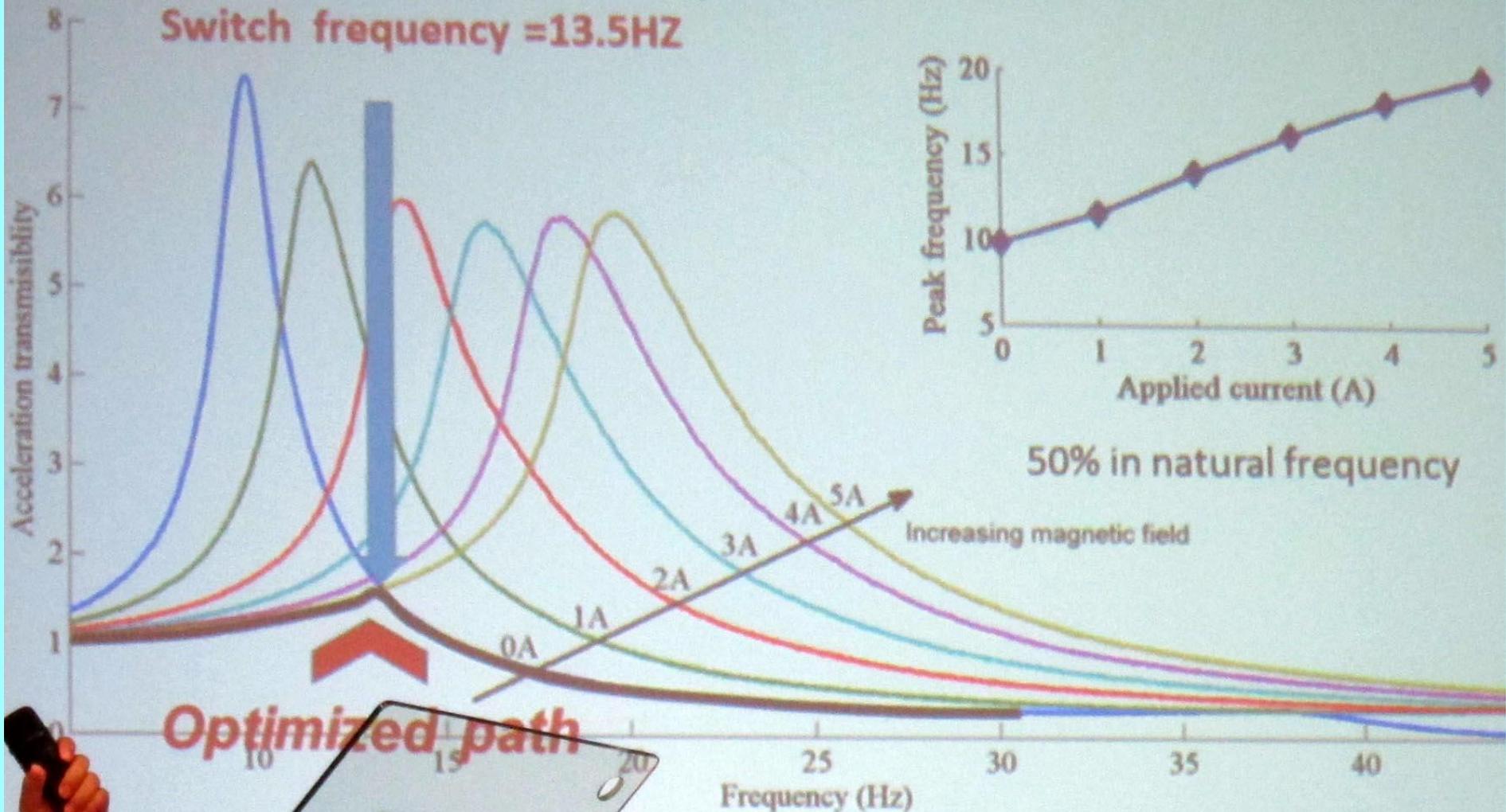


Испытания МАЭ в статических условиях на растяжение-сжатие без поля и в магнитном поле 250 мТл при разных деформациях. (0 – без поля, 1-5 – в магнитном поле при разных деформациях)

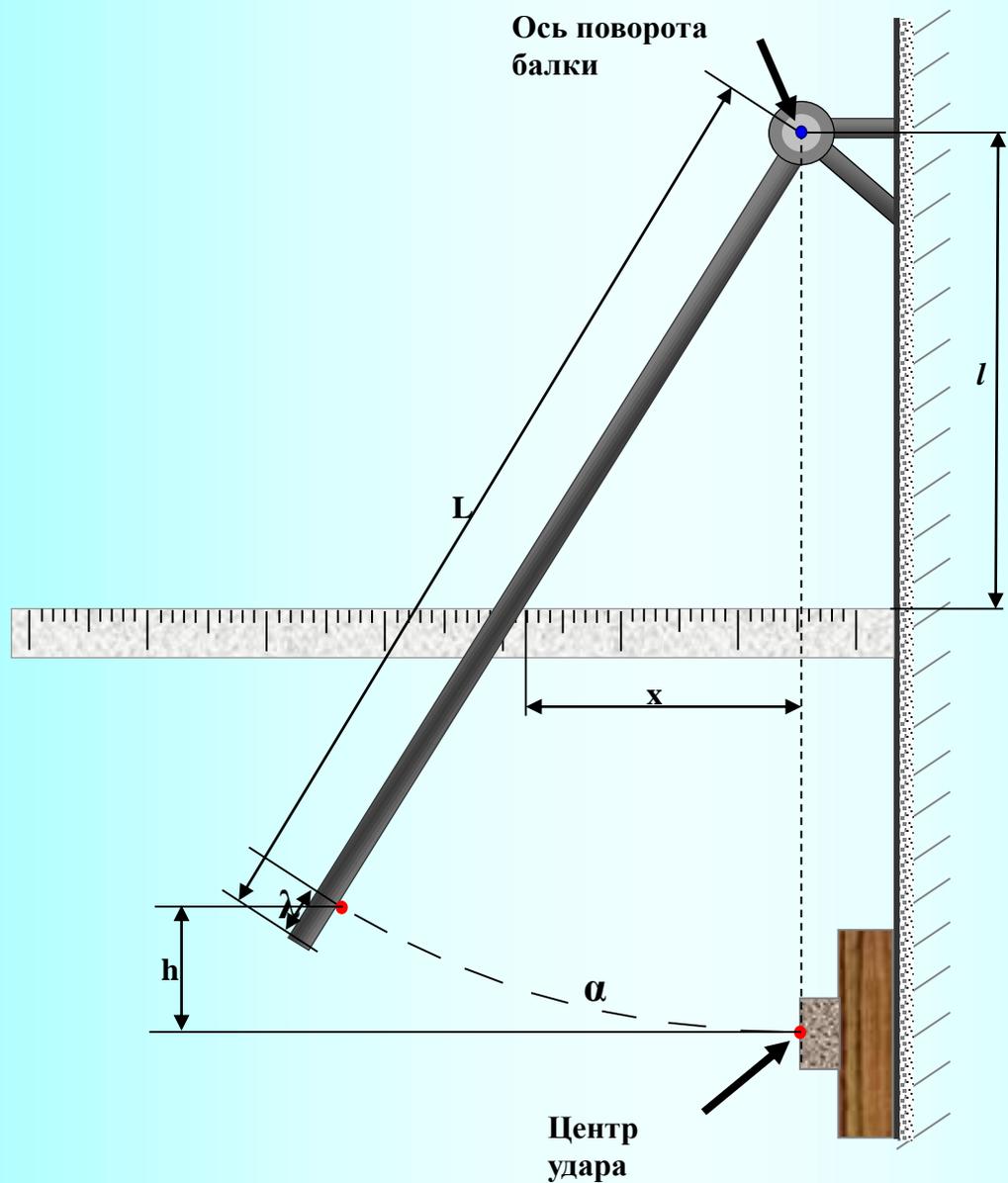
Видно, что прямой и обратный ход кривых практически повторяют друг друга, наблюдается линейная зависимость, выполняется закон Гука. При включении магнитного поля (кривые 1-5) характер кривых резко изменяется, упругость образца сильно увеличивается, а прямой и обратный ход кривых сильно различается, наблюдается значительный гистерезис. Площадь под кривой показывает величину потерь на гистерезис при демпфировании. Видно, что использование такого материала позволит значительно повысить эффективность демпфирующих устройств.

# Активное демпфирование МАЭ

## 3. Experimental testing and results



# Отработка методики и измерение вязкоупругих свойств МАЭ на модельной установке в режиме горизонтального удара.



# Демпфирующие свойства МАЭ



## Демпфирующие свойства МАЭ. Жёсткий без поля

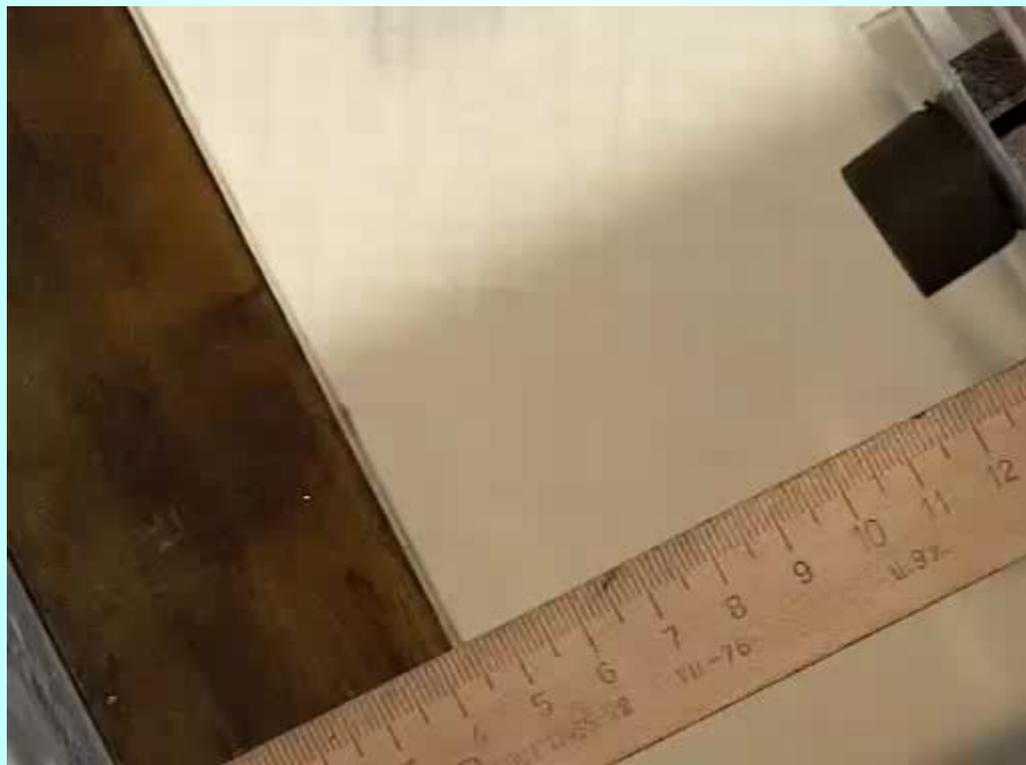


# Демпфирующие свойства МАЭ. Жёсткий в магнитном поле

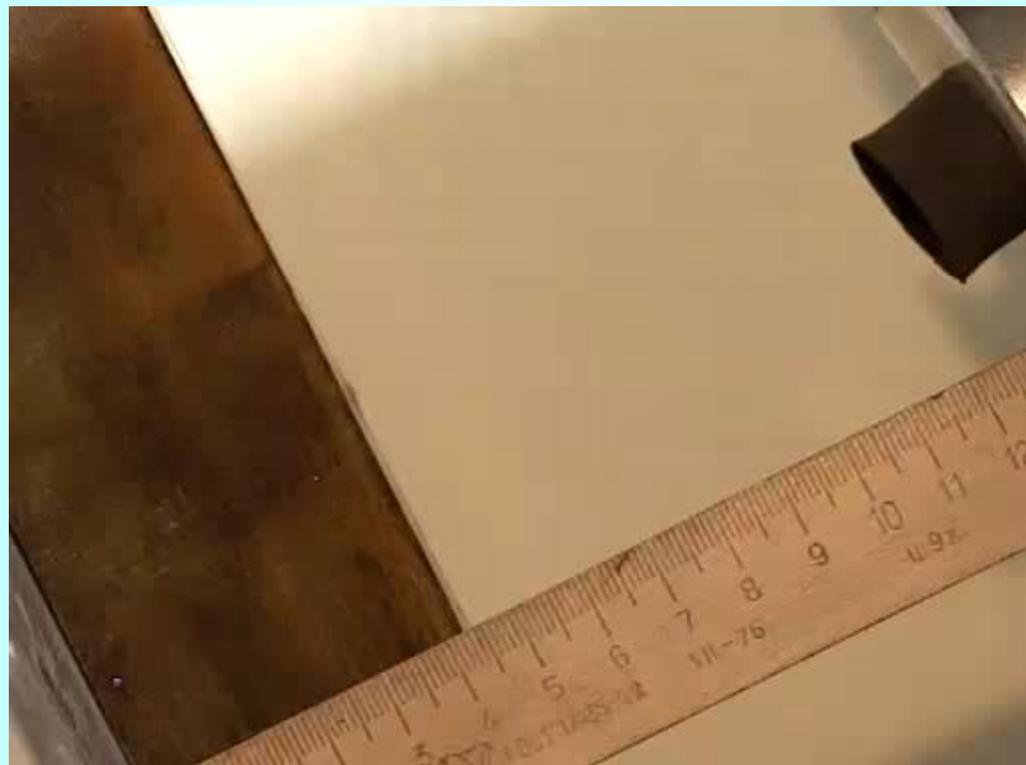
---



## Демпфирующие свойства МАЭ. Мягкий без магнитного поля

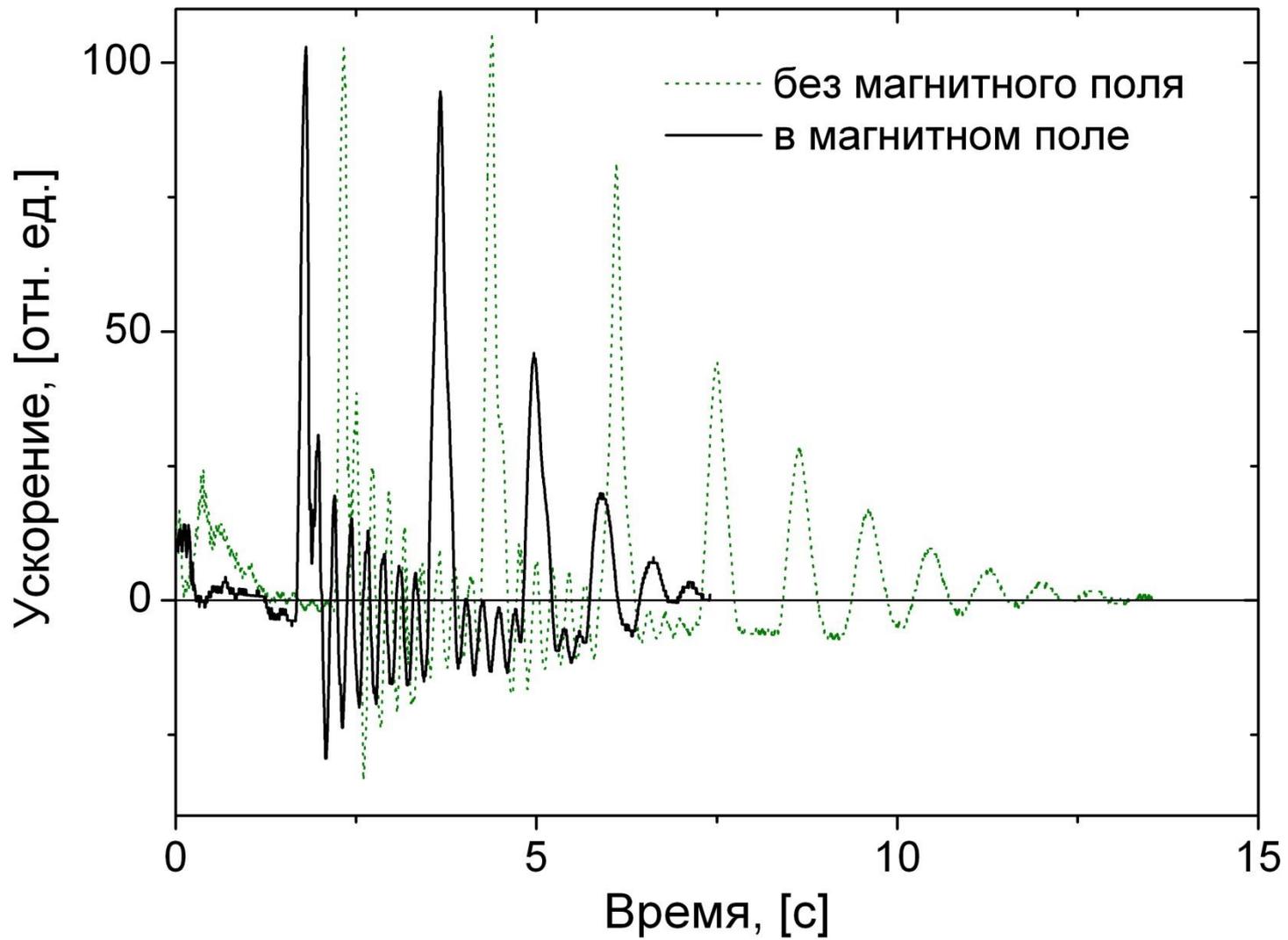


## Демпфирующие свойства МАЭ. Мягкий в магнитном поле



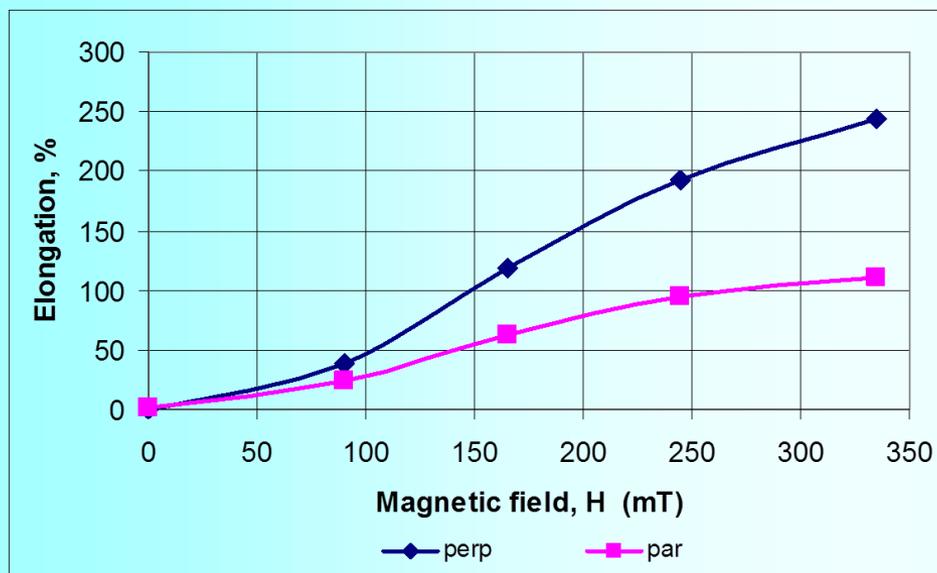
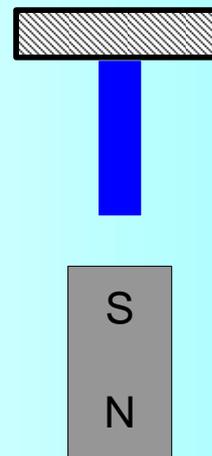
## Демпфирующие свойства МАЭ. Мягкий в магнитном поле





# Магнитодеформационный эффект

Гигантский магнитодеформационный эффект до 300%

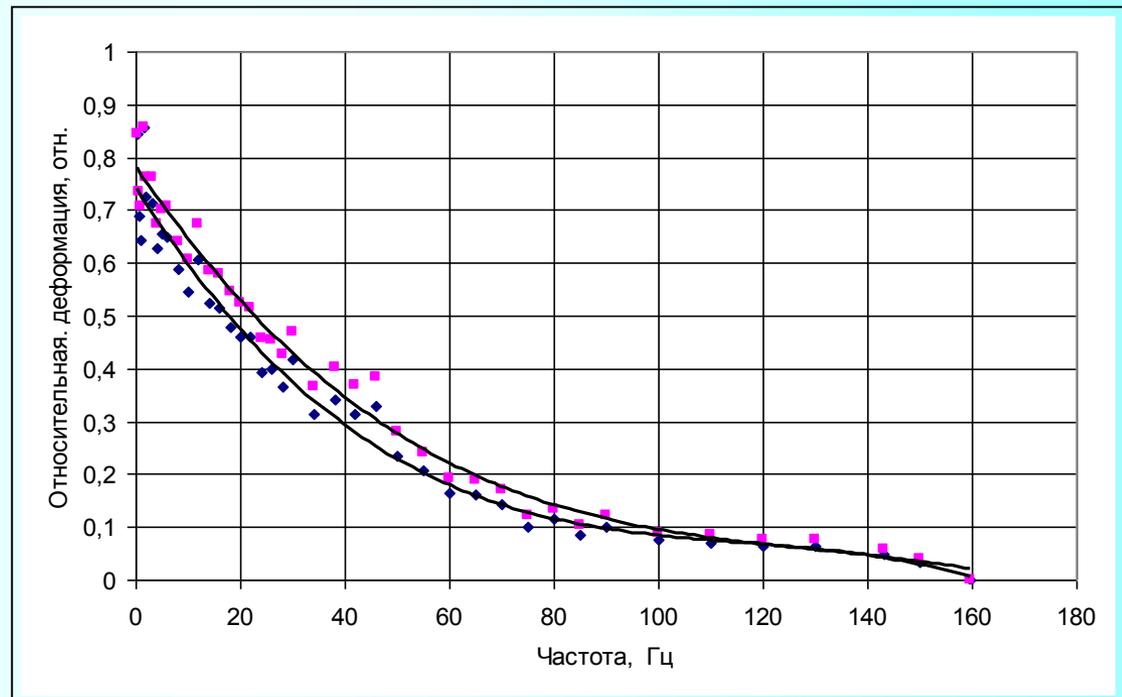


# Магнитные эластомеры в переменных магнитных полях



Зависимость амплитуды колебаний поверхности образца от частоты магнитного поля

Рабочая область до 30 Гц!



# Применение магнитодеформационного эффекта



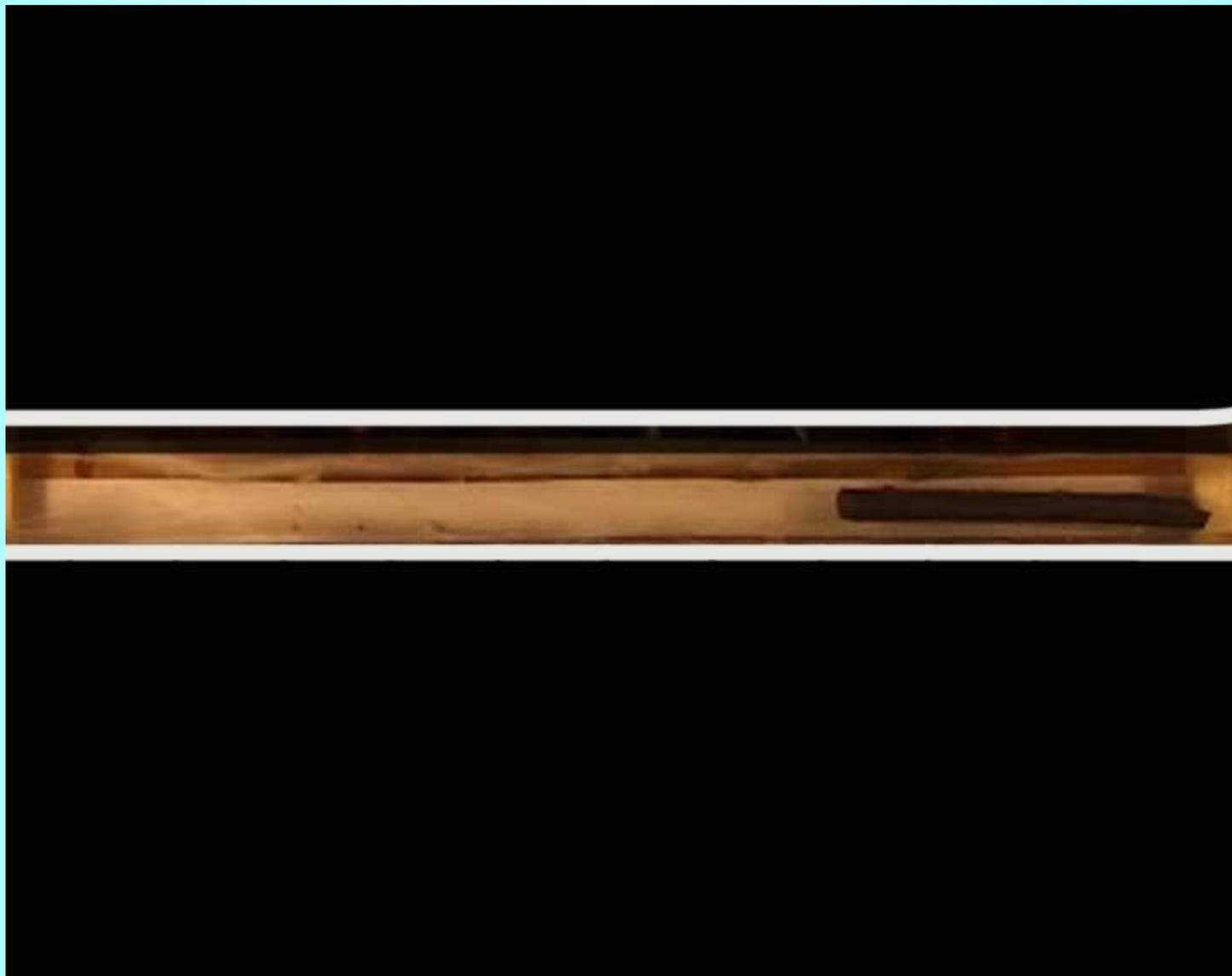
## Перемещение магнитного эластомера в магнитном поле

K. Zimmermann<sup>a</sup>, I. Zeidis<sup>a</sup>, V.A. Naletova<sup>b,d</sup>,  
G.V. Stepanov<sup>c</sup>, V.A. Turkov<sup>d</sup>, M.V. Lukashevich<sup>d</sup>

# Перемещение магнитного эластомера в магнитном поле

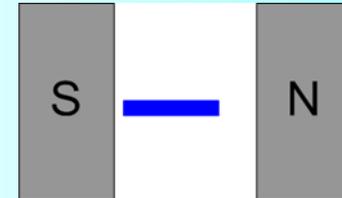


# Перемещение магнитного эластомера в магнитном поле

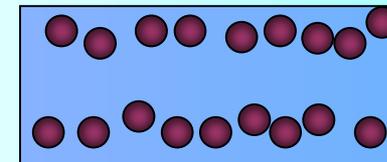
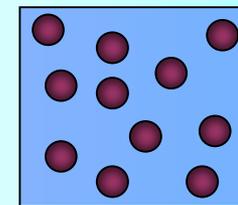
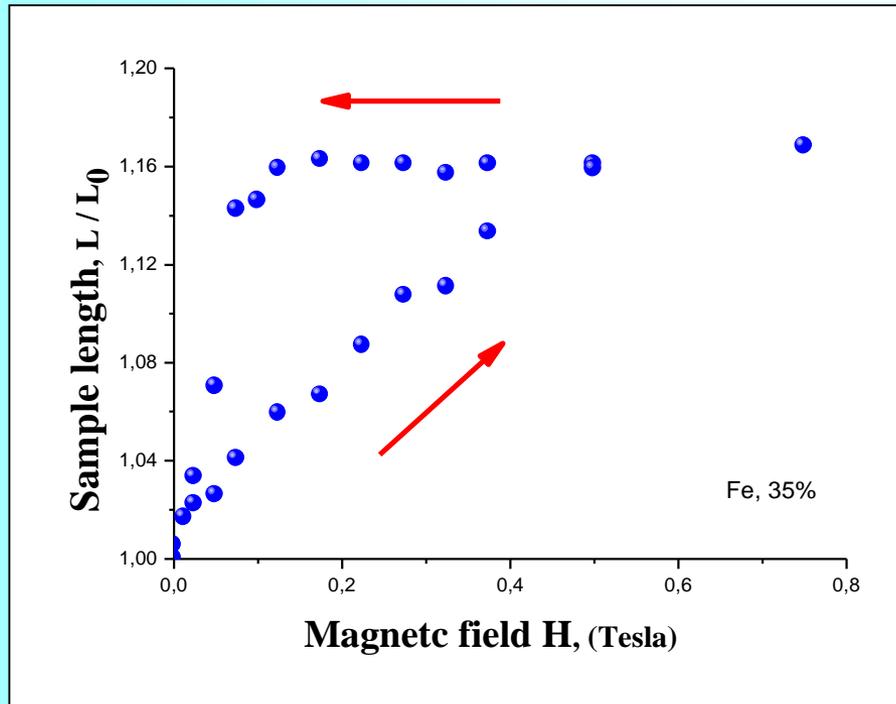


# Гигантская магнитоупругость

Зависимость относительной длины образца от величины магнитного поля



Структурирование частиц под действием магнитного поля



Значительный гистерезис

# Эффект памяти формы

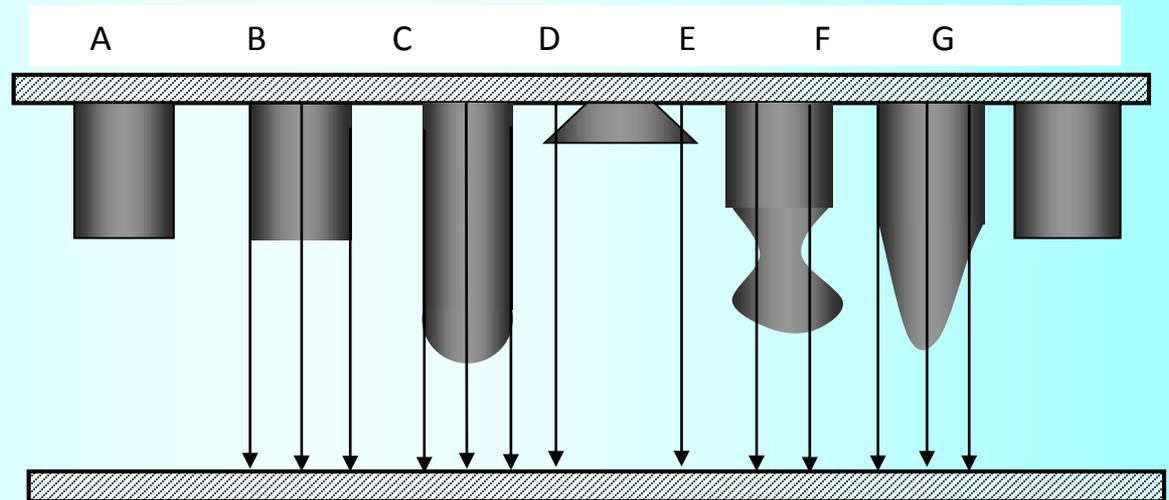
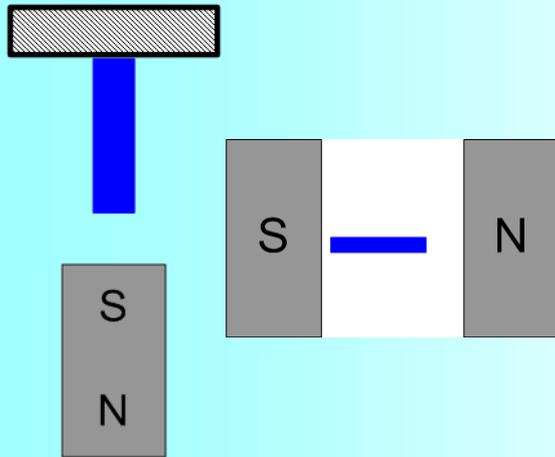
ТОМСК 2002,



РОМА 2003,

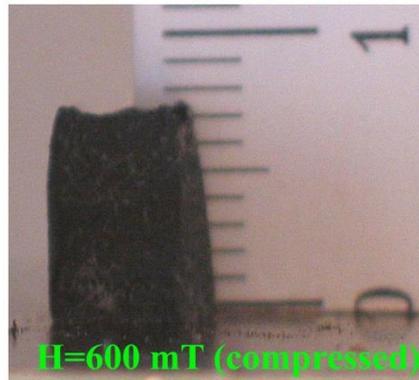
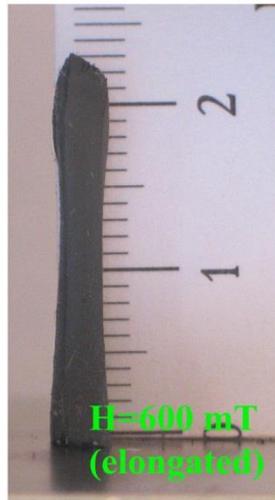
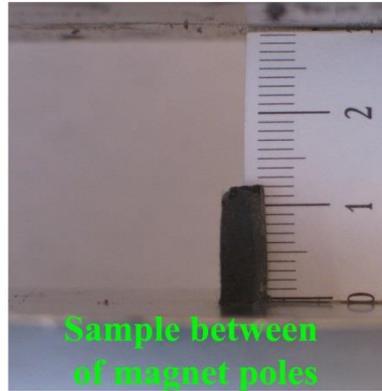


Miklos Zrinyi



# Эффект памяти формы.

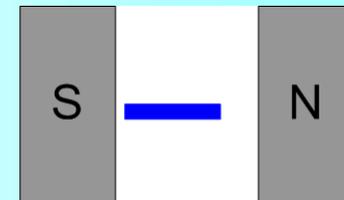
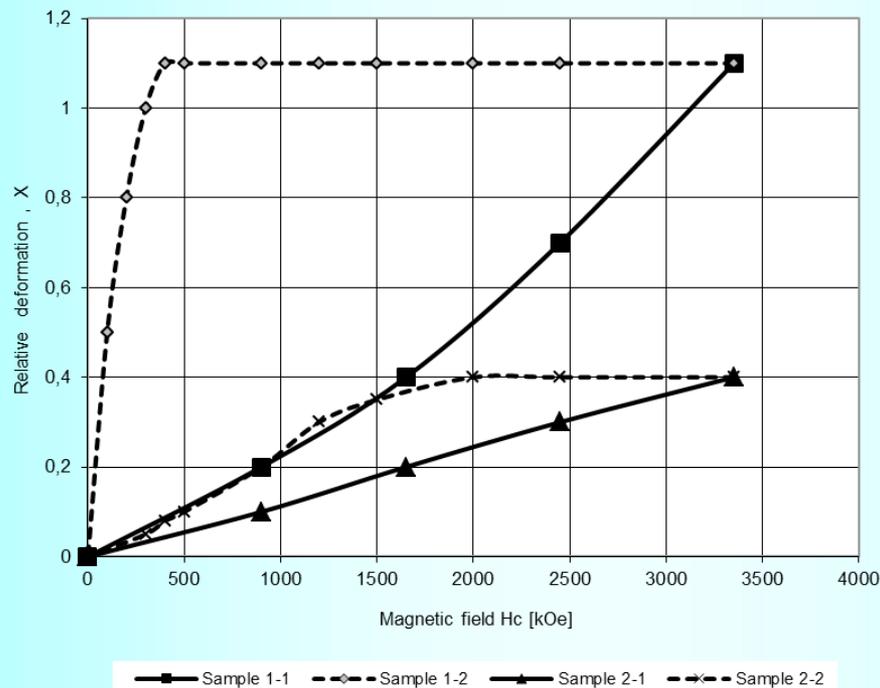
## Остаточная деформация в магнитном поле



Residual deformation of a composite in a homogeneous magnetic field after mechanical deformation

# Эффект памяти формы.

## Остаточная деформация в магнитном поле

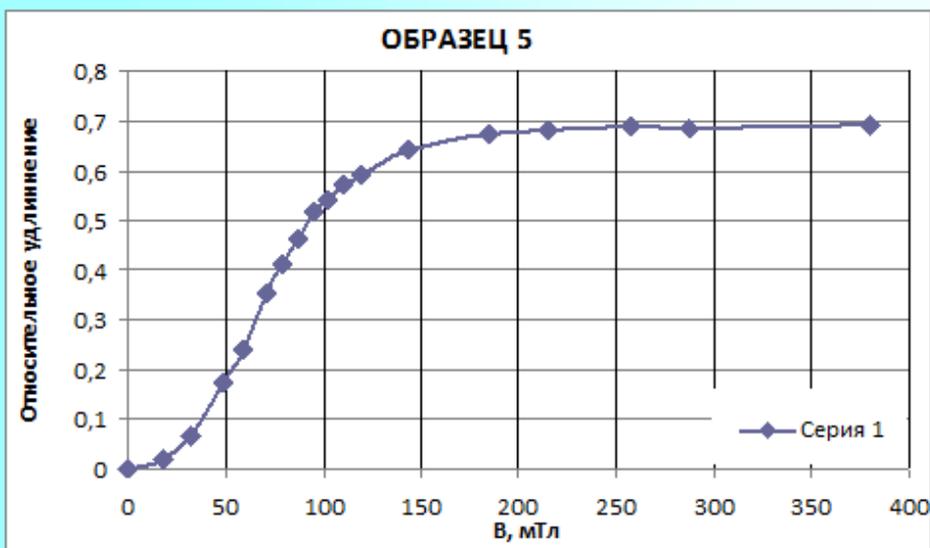


. Nikitin L.V., Stepanov G.V., Mironova L.S., Gorbunov A.I.

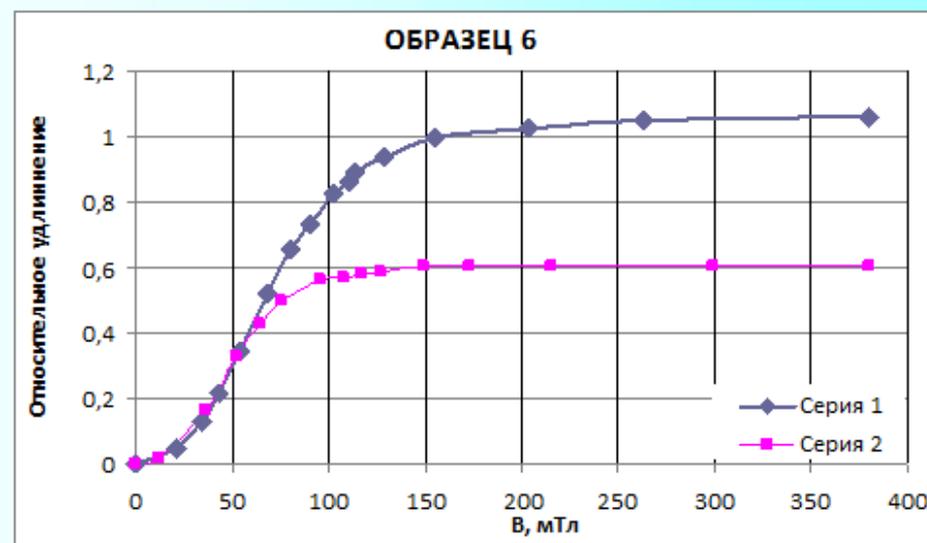
Magnetodeformational effect and **effect of shape memory in magnetoelastics.** // Journal of magnetism and magnetic materials. – 2004.

# Эффект памяти формы.

## Остаточная деформация в магнитном поле



$E=9\text{кПа}$



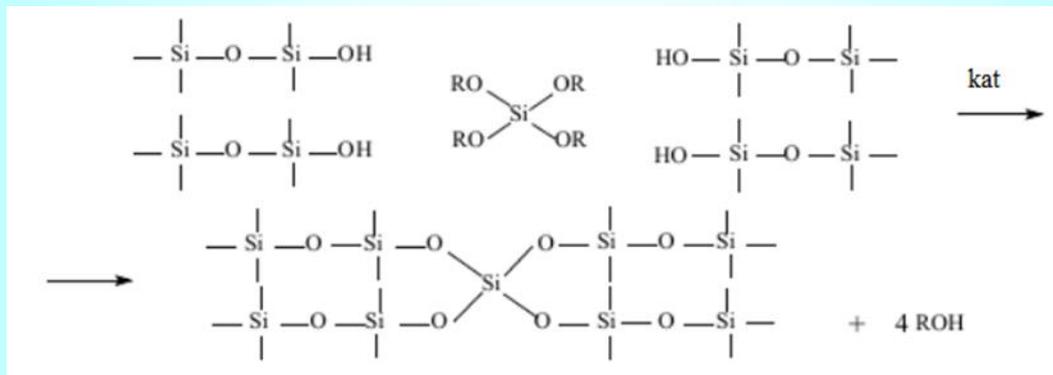
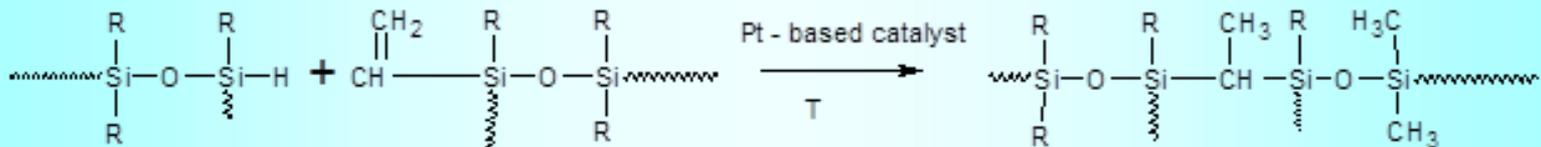
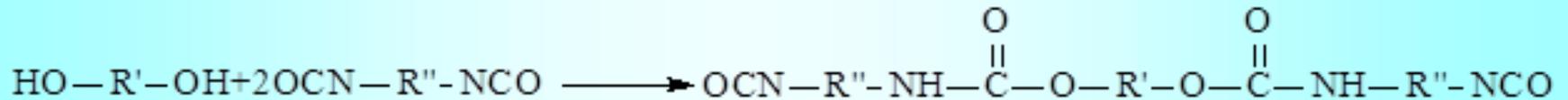
$E=3\text{кПа}$

# Магнитоактивный эластомер по эмульсионной технологии

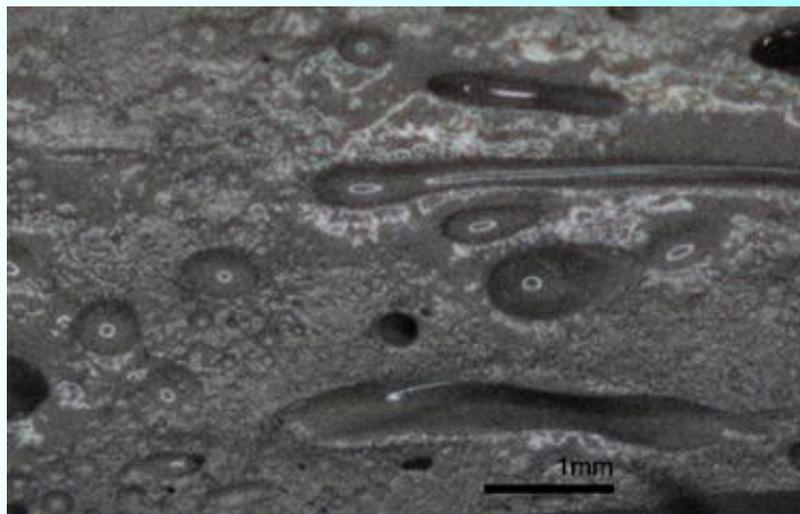
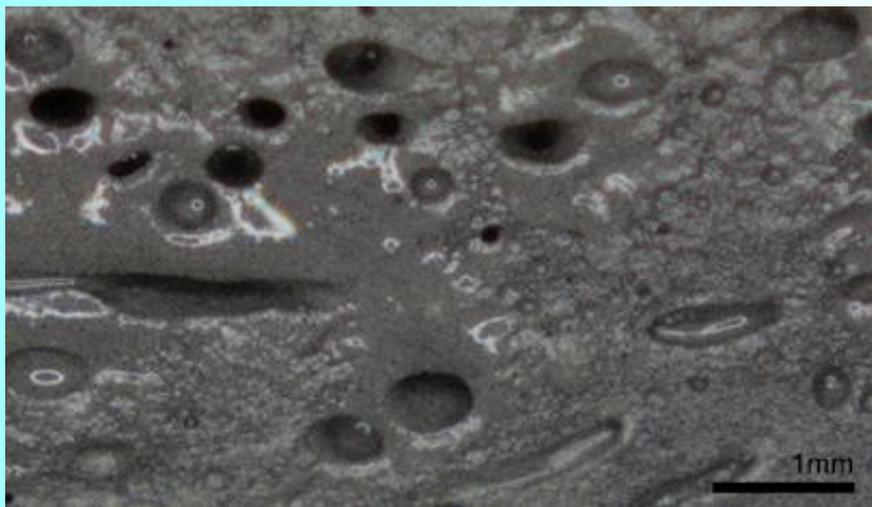
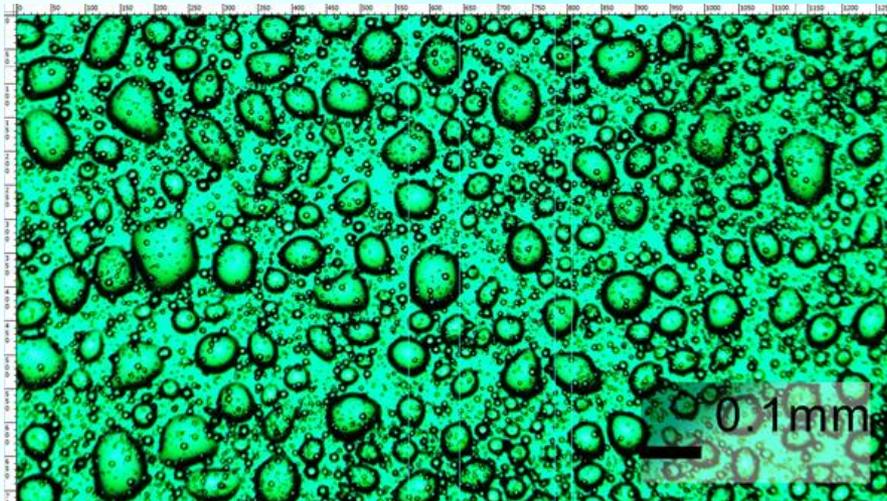
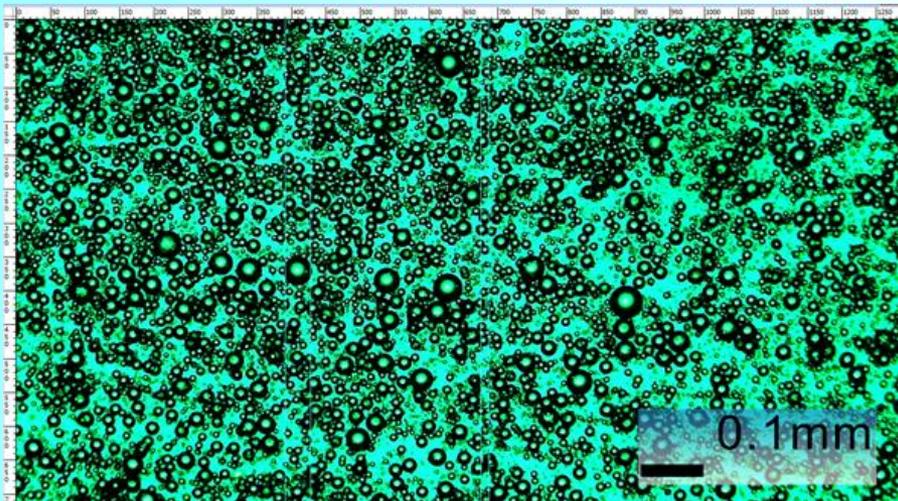
Цель: получение эластичного демпфирующего материала

**с ВЫСОКИМ ТАНГЕНСОМ ПОТЕРЬ**

1. Силиконовый компаунд (СИЭЛ метильный) + Уретановый каучук
2. Силиконовый каучук СКТН-Г + Уретановый каучук
3. Силиконовый компаунд (СИЭЛ метильный) + СИЭЛ фенильный

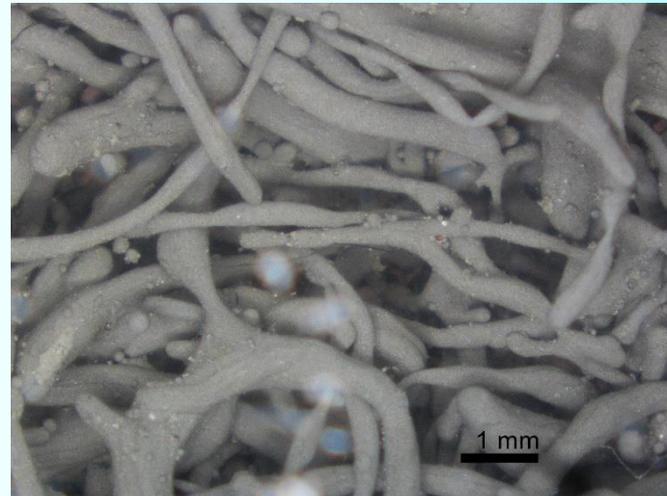
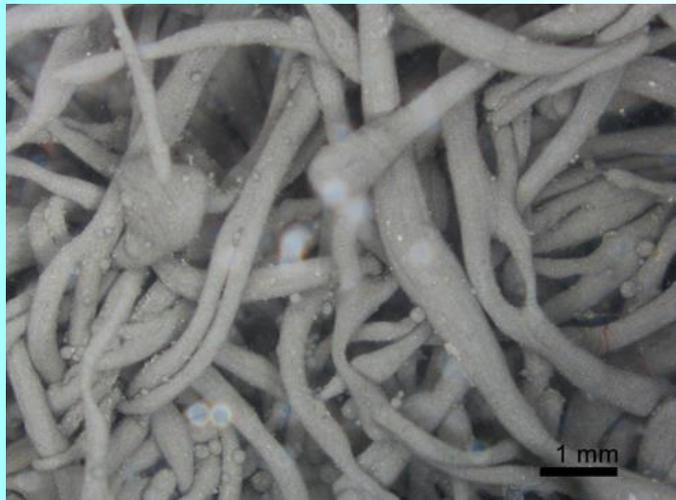
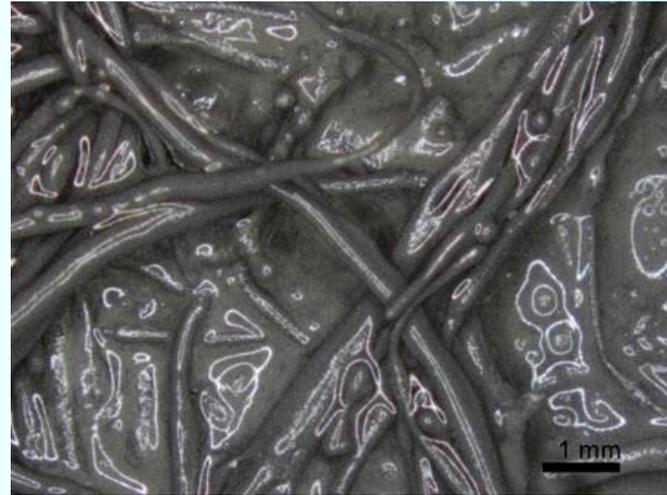


# Магнитный эластомер на эмульсиях каучуков



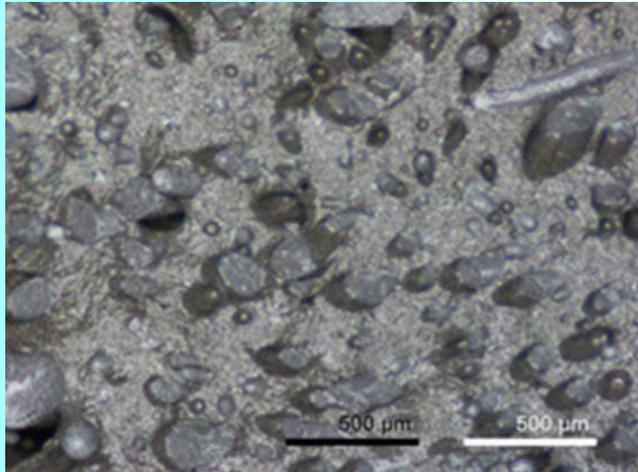
Силиконовый эластомер 20% в уретановом

# Магнитный эластомер на эмульсиях каучуков

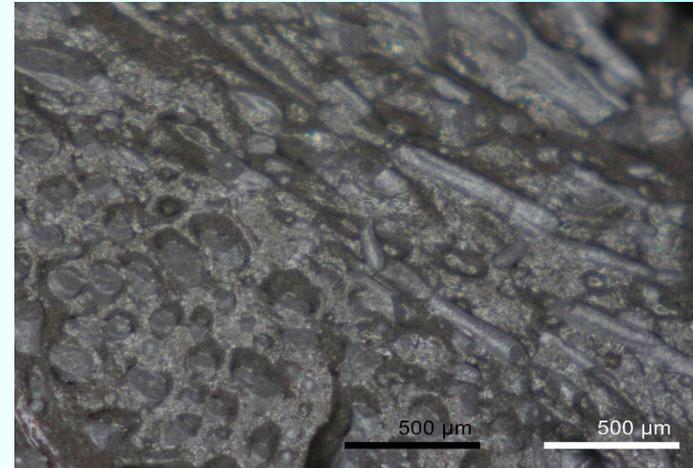


Волокнистая структура эмульсии несмешиваемых эластомеров

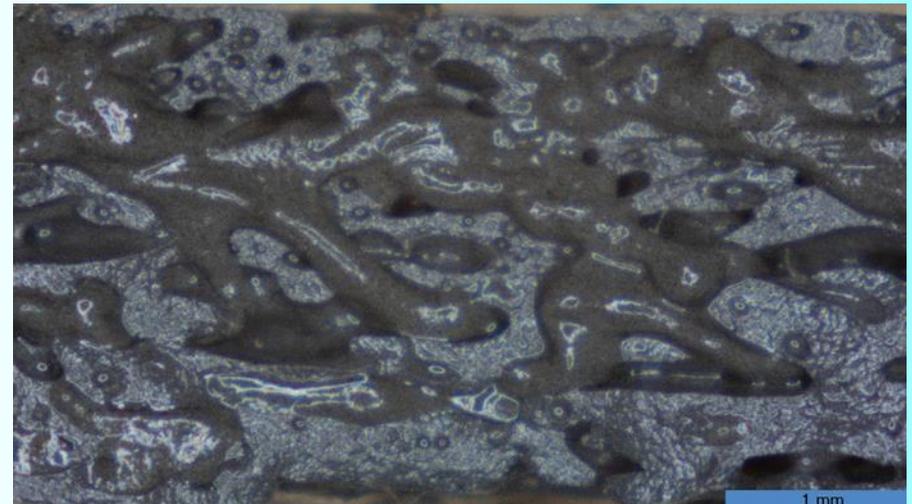
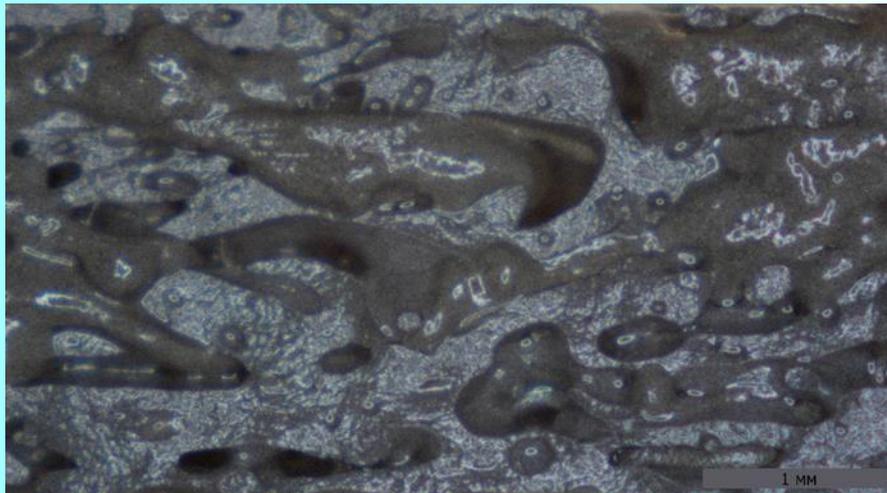
# Магнитный эластомер на эмульсиях каучуков



Ph 28%



Ph 41%

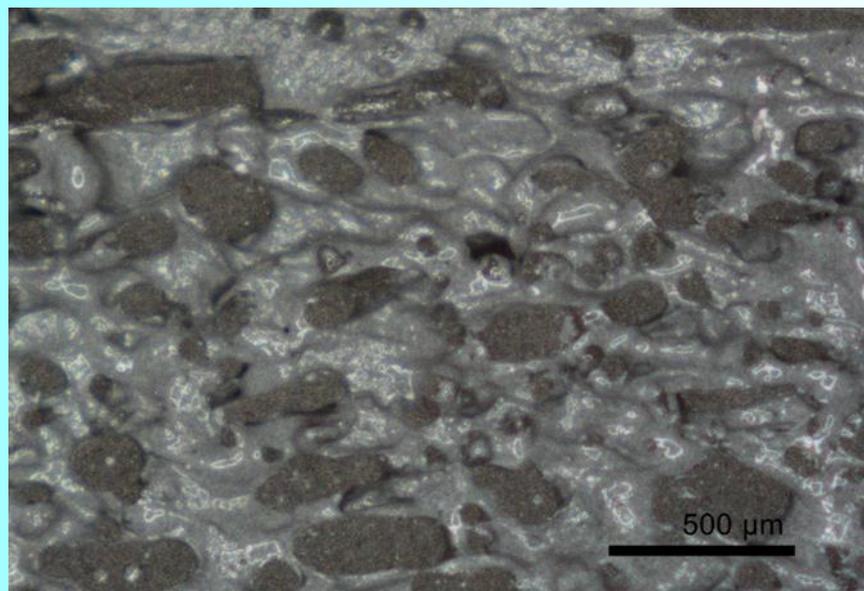


Фотография разреза полимерной композиции 25% метил/75% фенил.

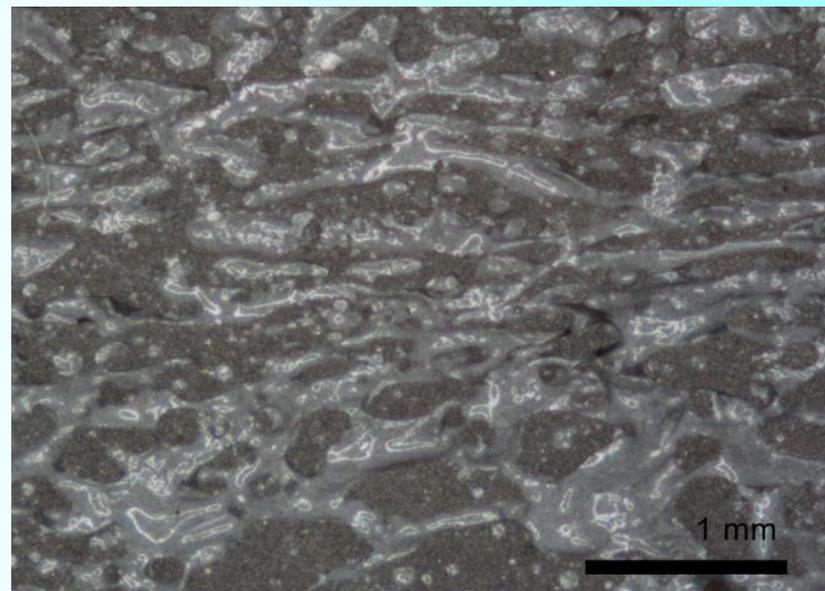
(фенильный полимер более светлый)

Как видно из фотографии эмульсия полимеров имеет вытянутую структуру для больших капель и отдельно наблюдаются маленькие капли полимера в полимере.

## Магнитный эластомер на эмульсиях каучуков



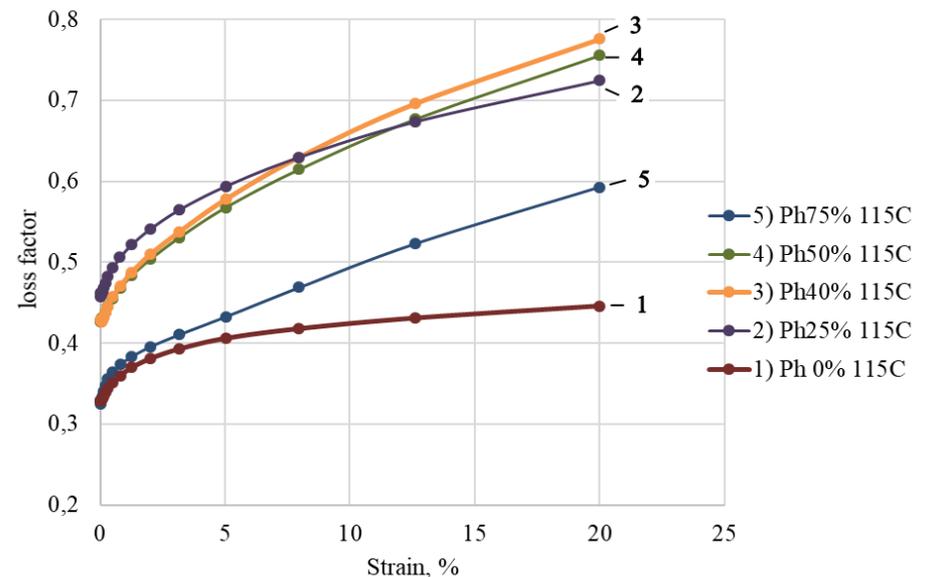
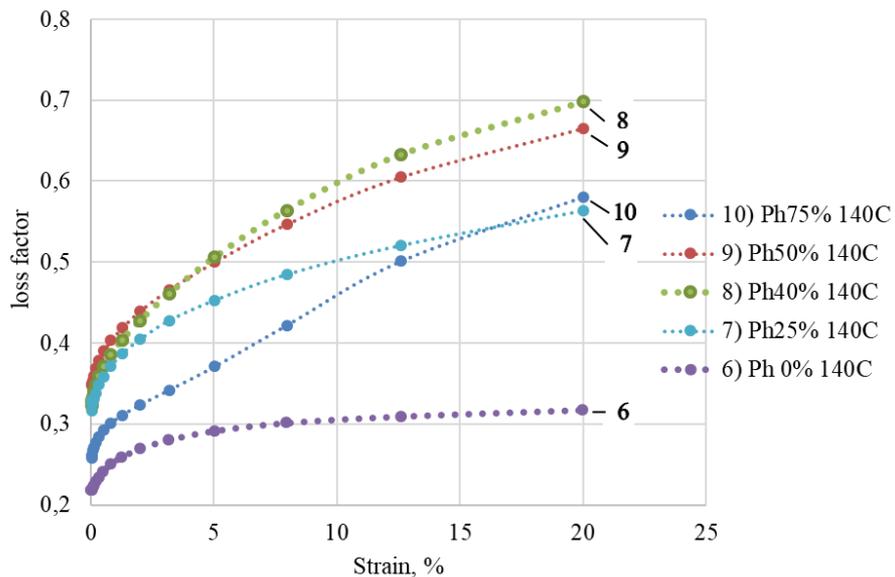
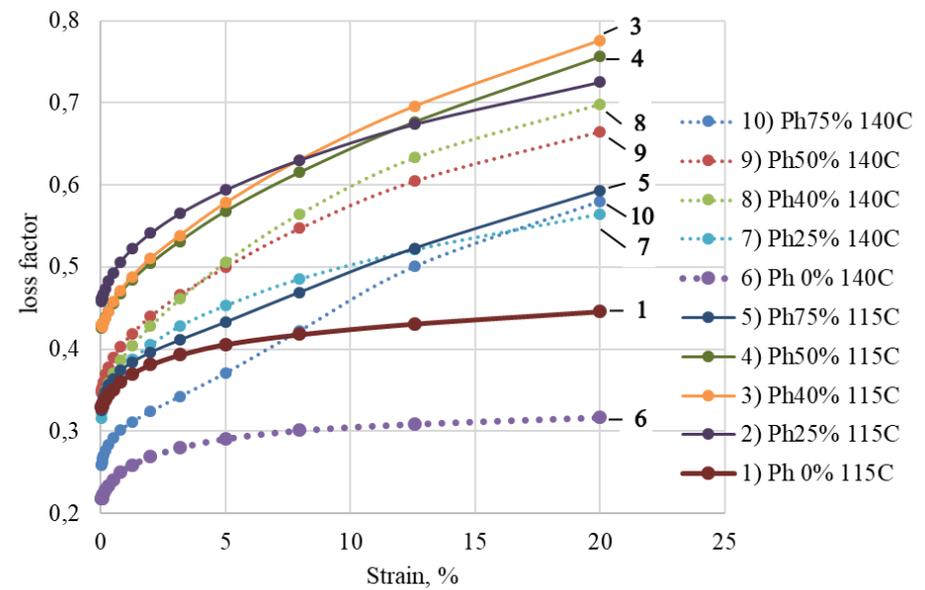
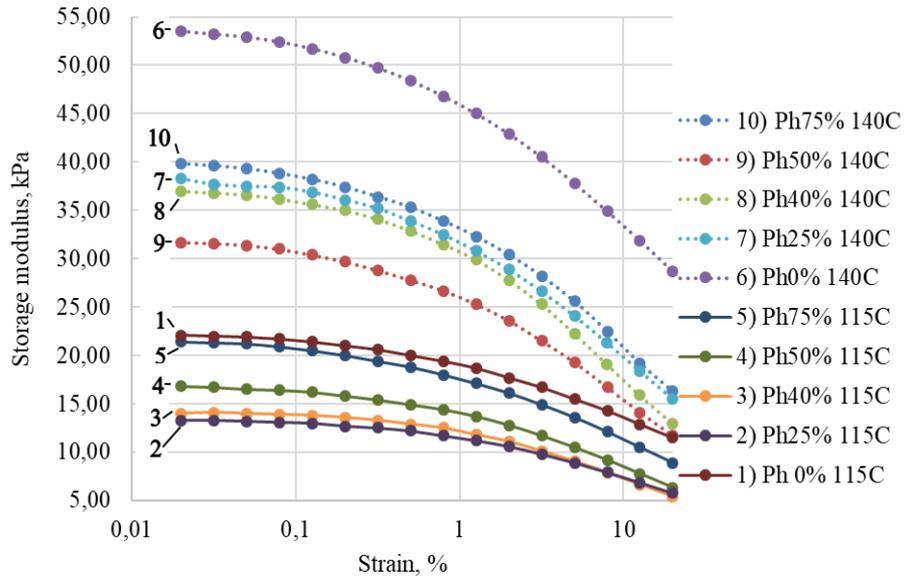
Смесь СКТН:уретановый – 50:50%



Смесь СКТН:уретановый – 60:40%

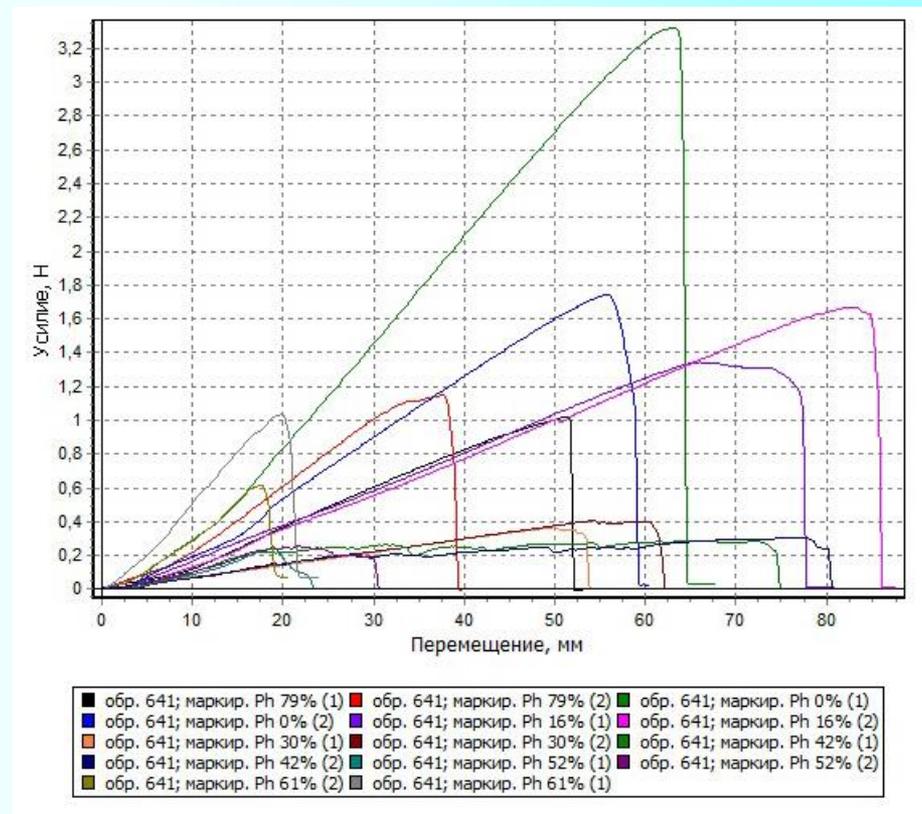
# Магнитный эластомер на эмульсиях каучуков

## Модуль сдвига, тангенс потерь



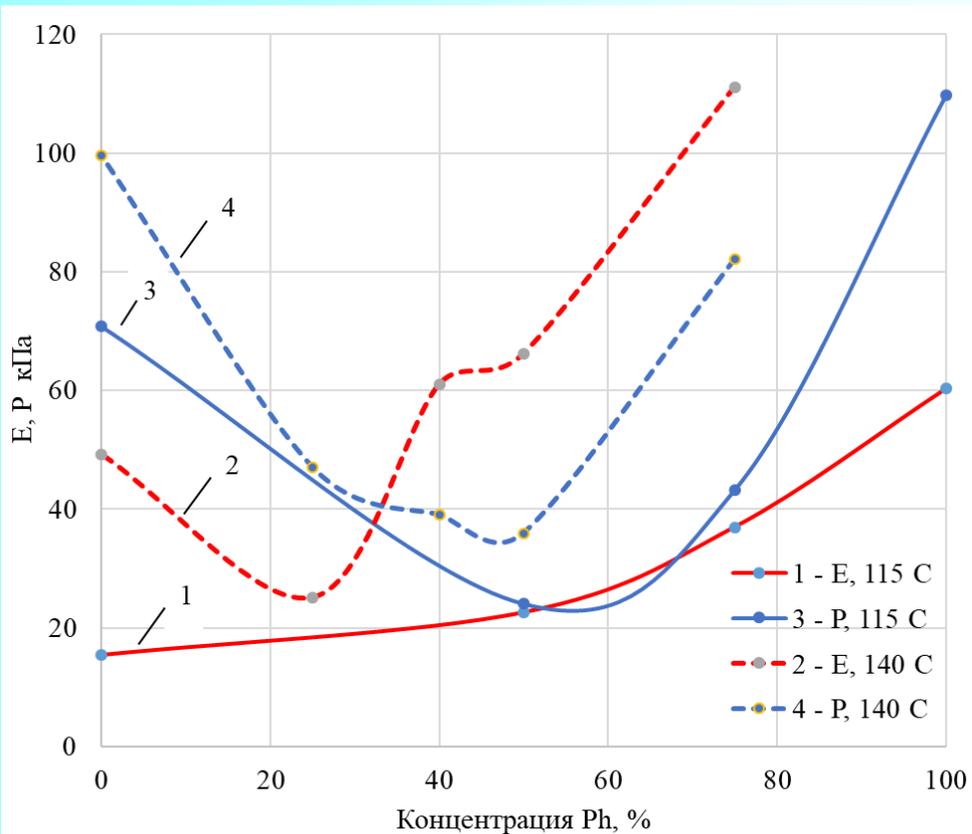
# Магнитный эластомер на эмульсиях каучуков

Модуль Юнга, прочность, удлинение при разрыве

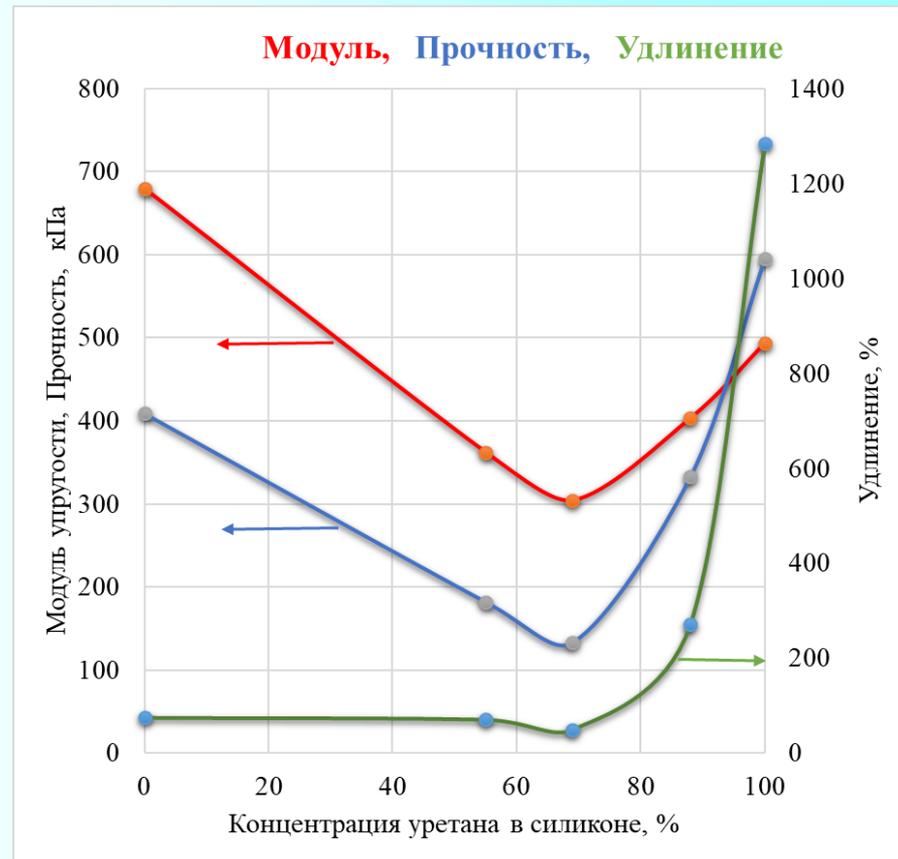


# Магнитный эластомер на эмульсиях каучуков

## Модуль Юнга, прочность, удлинение при разрыве

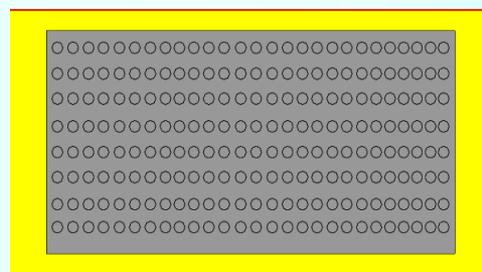
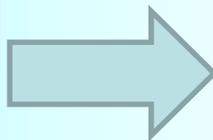
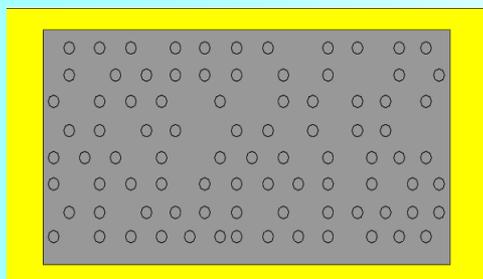
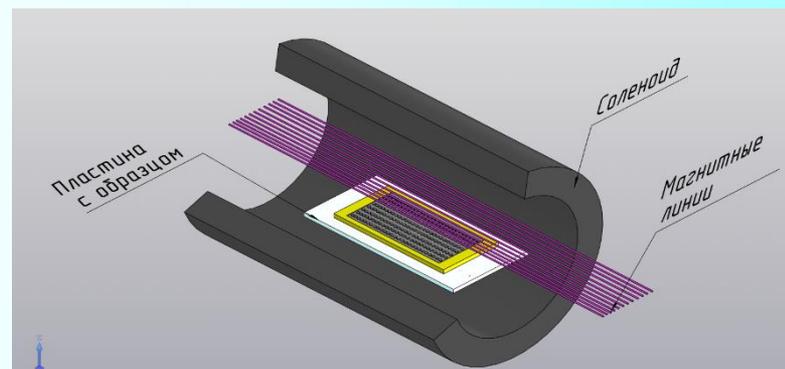
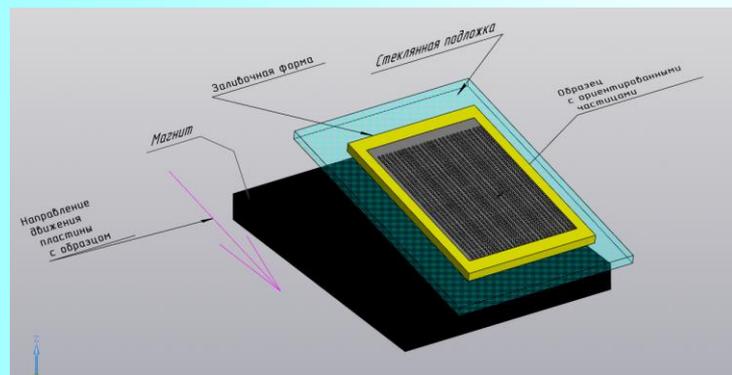


Силикон метильный + фенильный



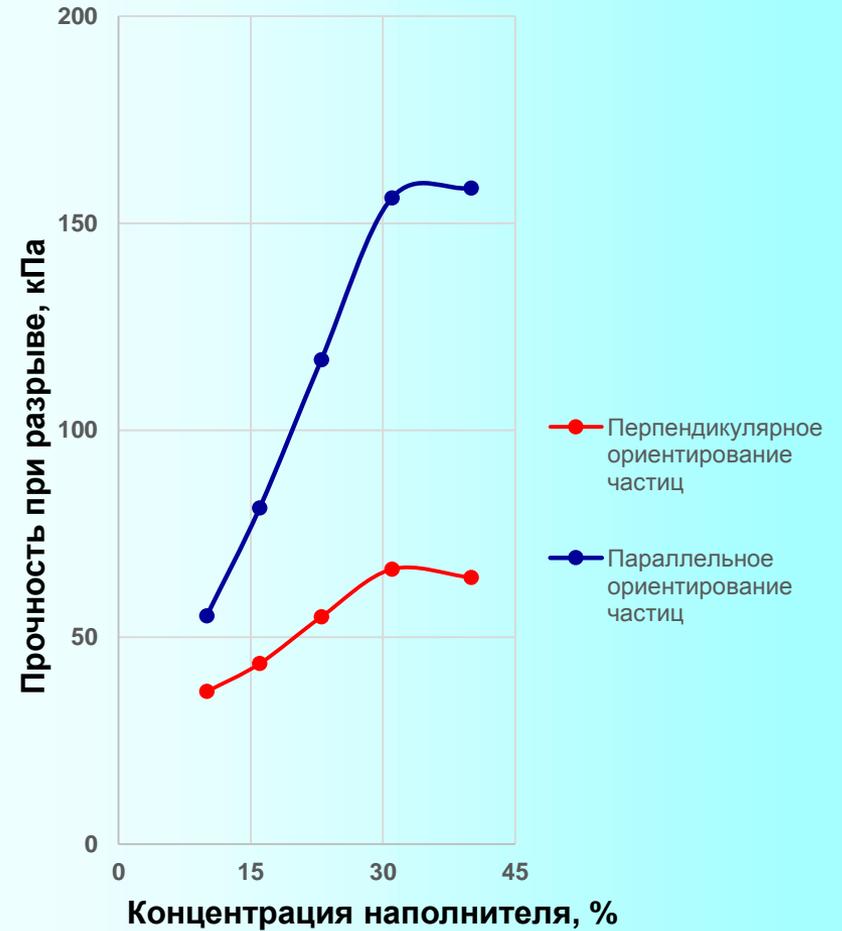
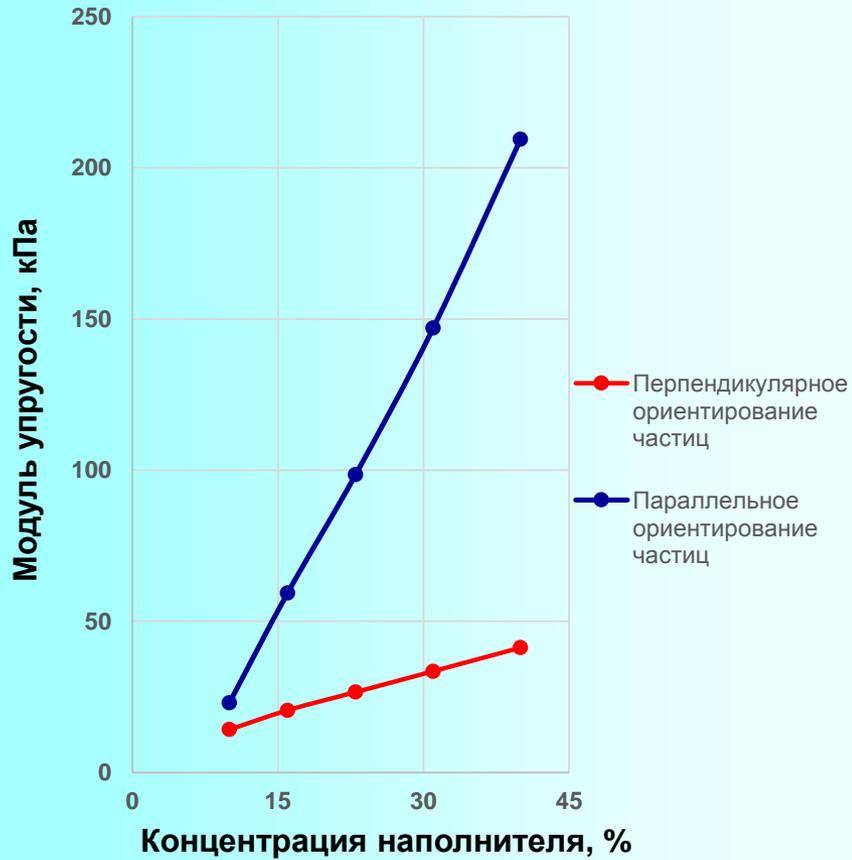
Силикон метильный + уретан

# Получение анизотропных магнитных КОМПОЗИТОВ



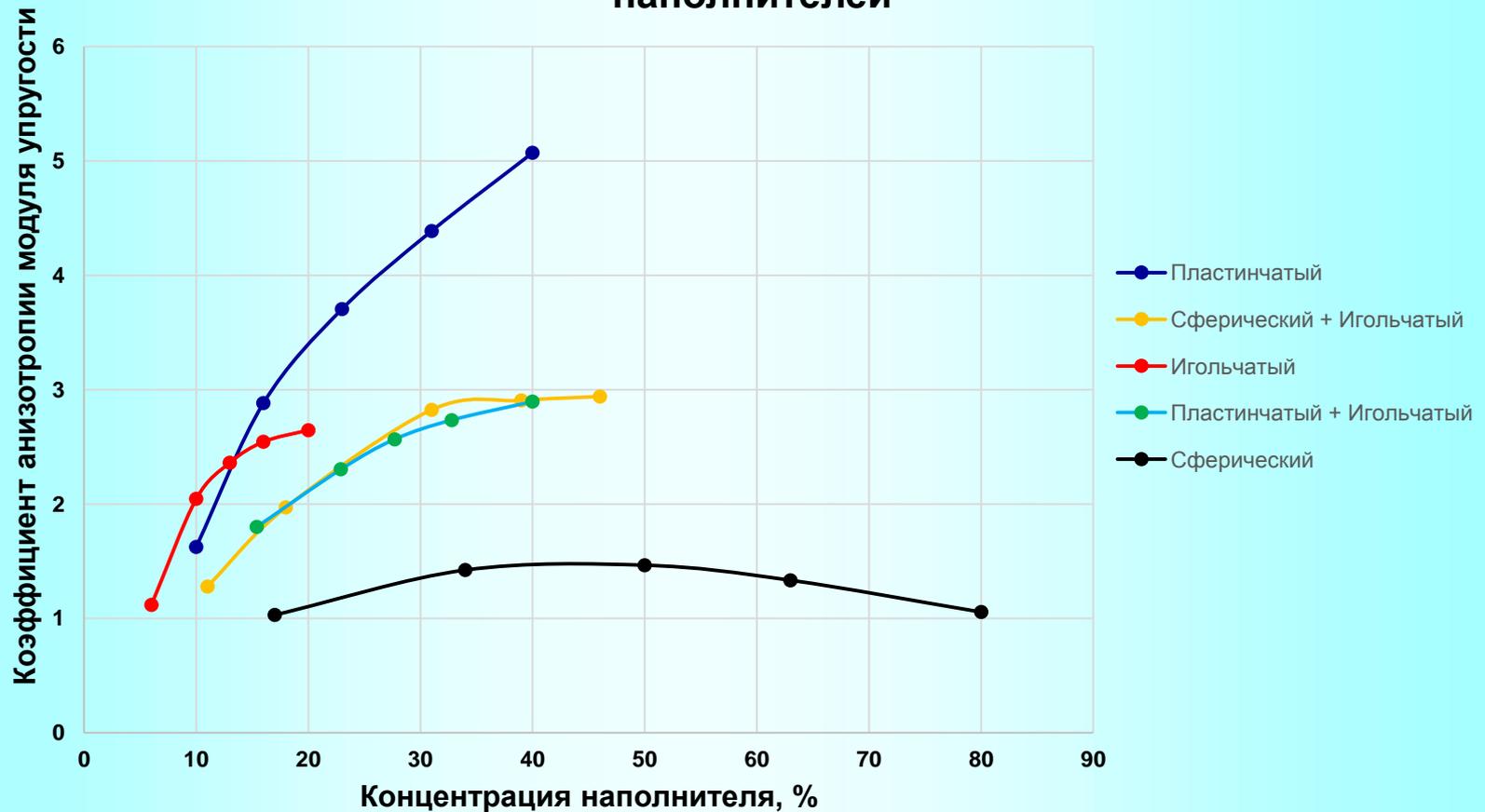
Ориентирование частиц наполнителя в полимерной матрице можно производить движением пластины с образцом над магнитом или поместив в центр соленоида, где находится постоянное магнитное поле.

# Упругие свойства анизотропных магнитных композитов

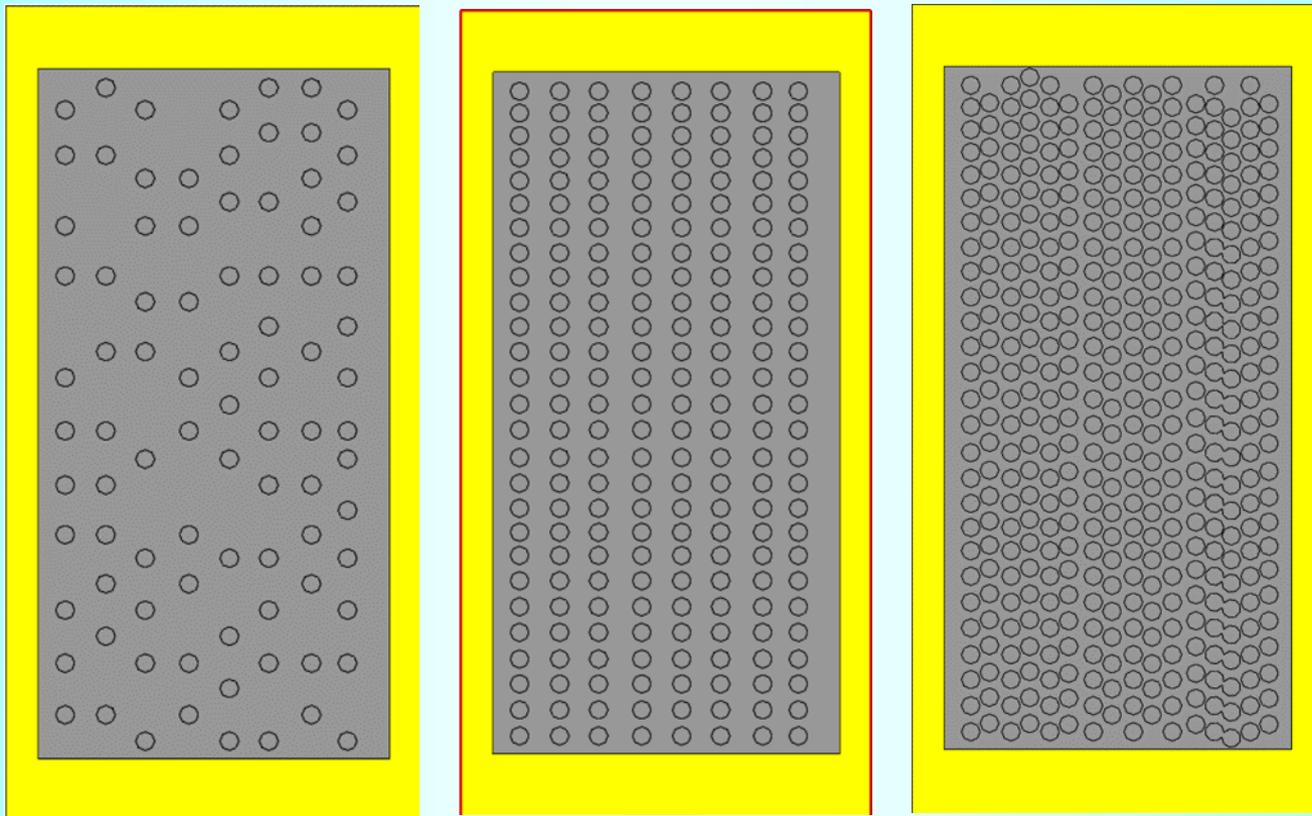


# Коэффициенты анизотропии для наполнителей с различной формой частиц

Графики зависимостей коэффициентов анизотропии для модуля упругости различных типов магнитных наполнителей

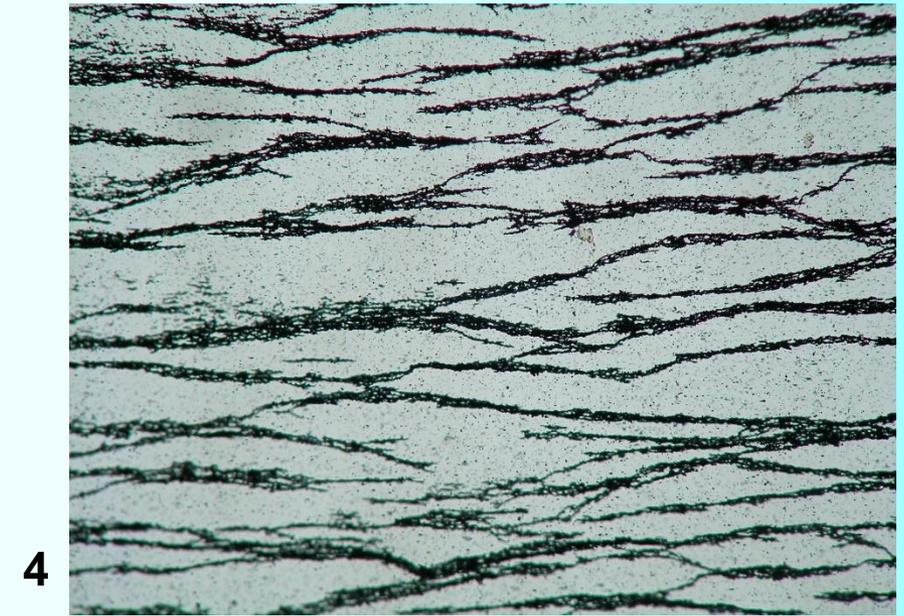
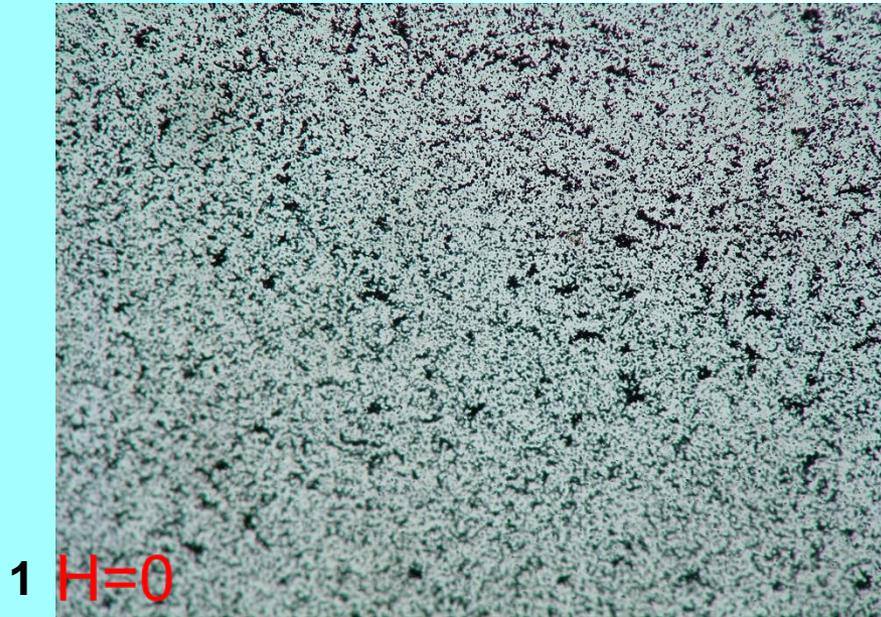


## Оптимальная концентрация наполнителя

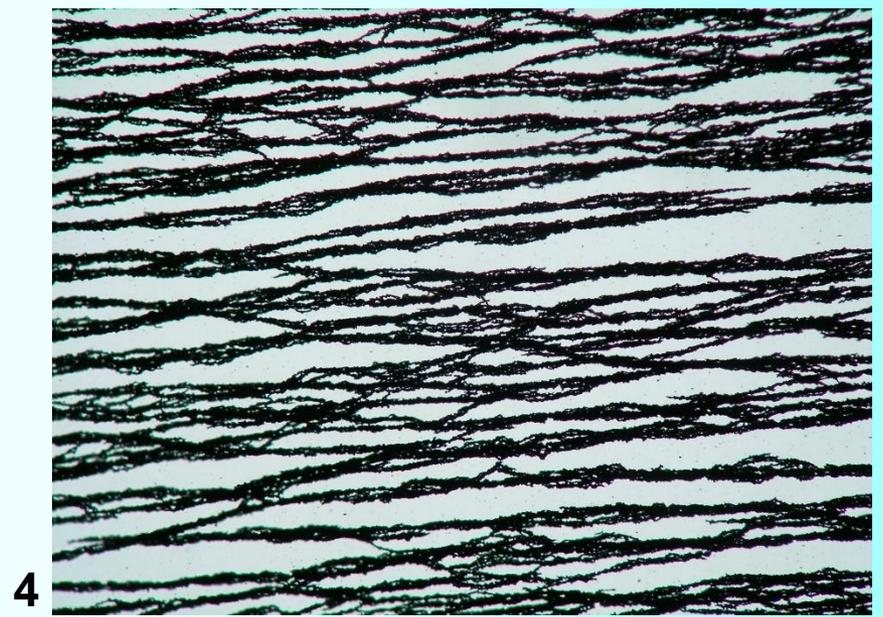
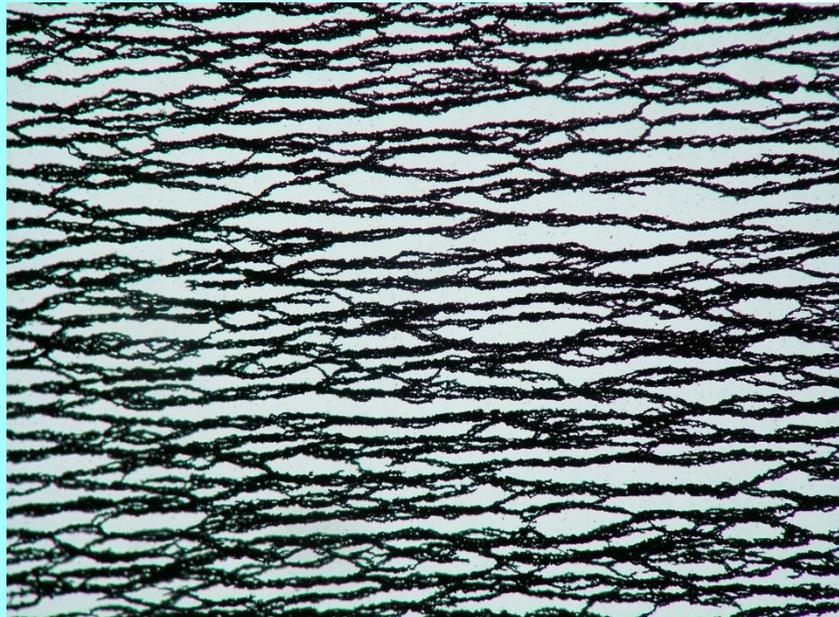
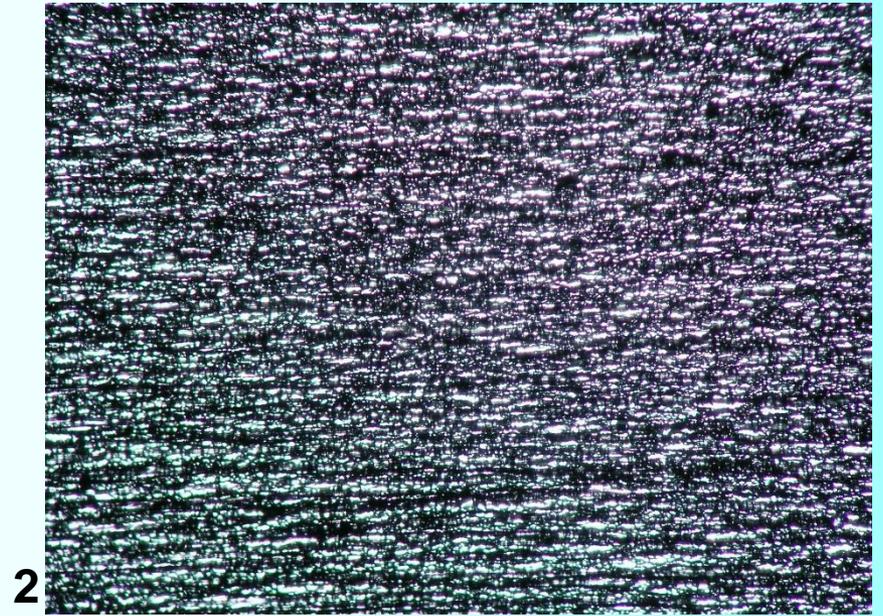
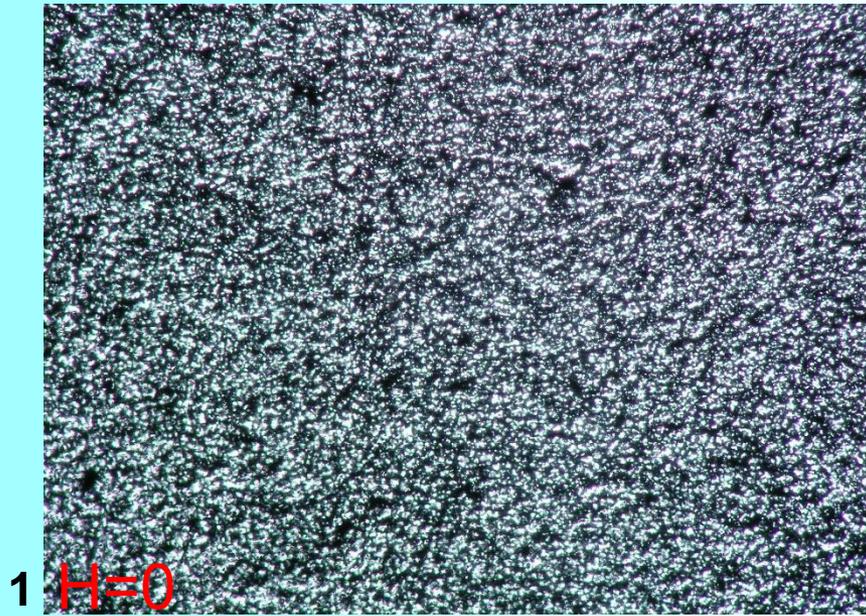


Распределение частиц в обычном образце, анизотропном образце и явление стесненных условий из-за переизбытка наполнителя.

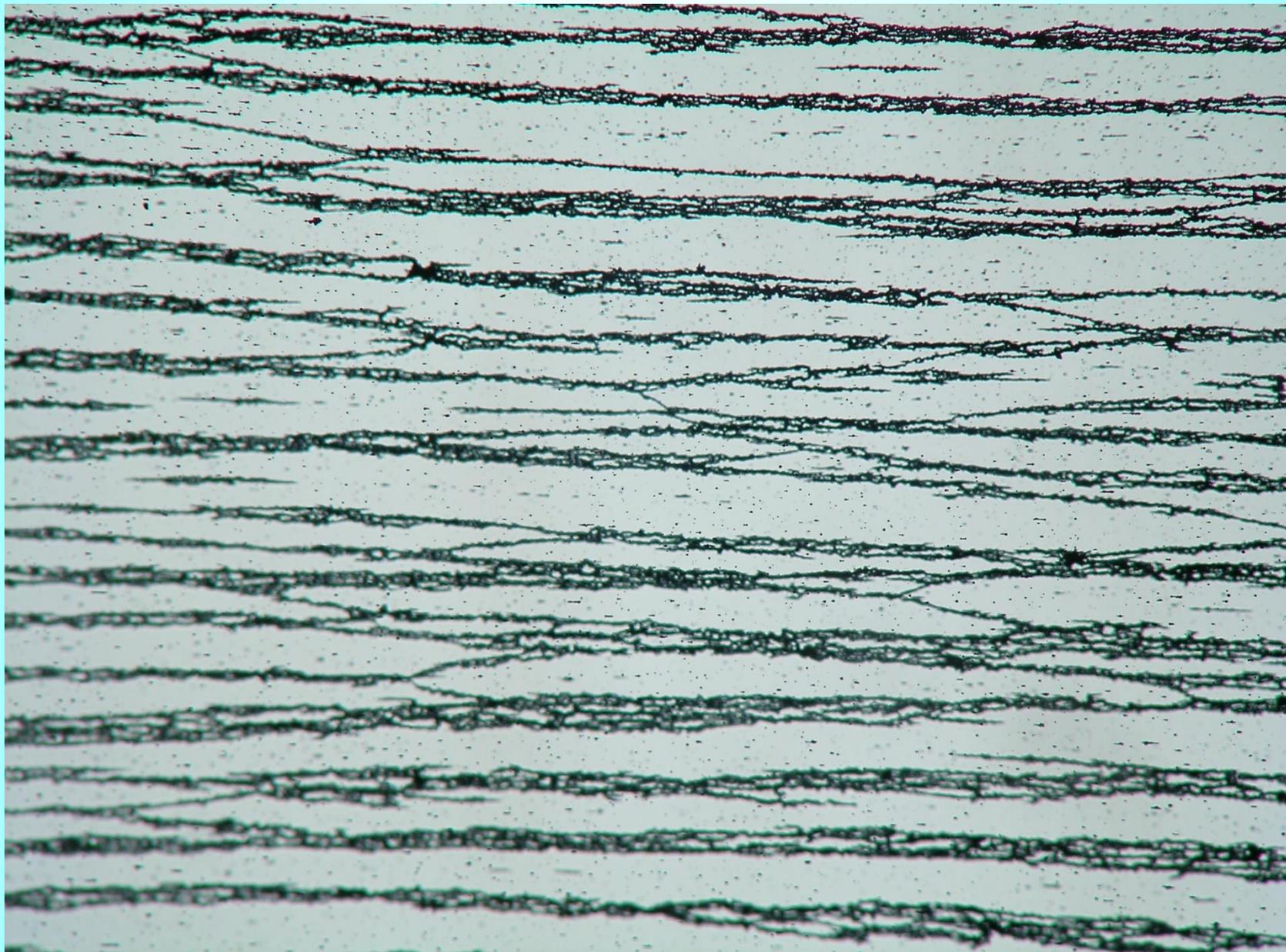
# Эффект структурирования в магнитном поле



# Эффект структурирования в магнитном поле



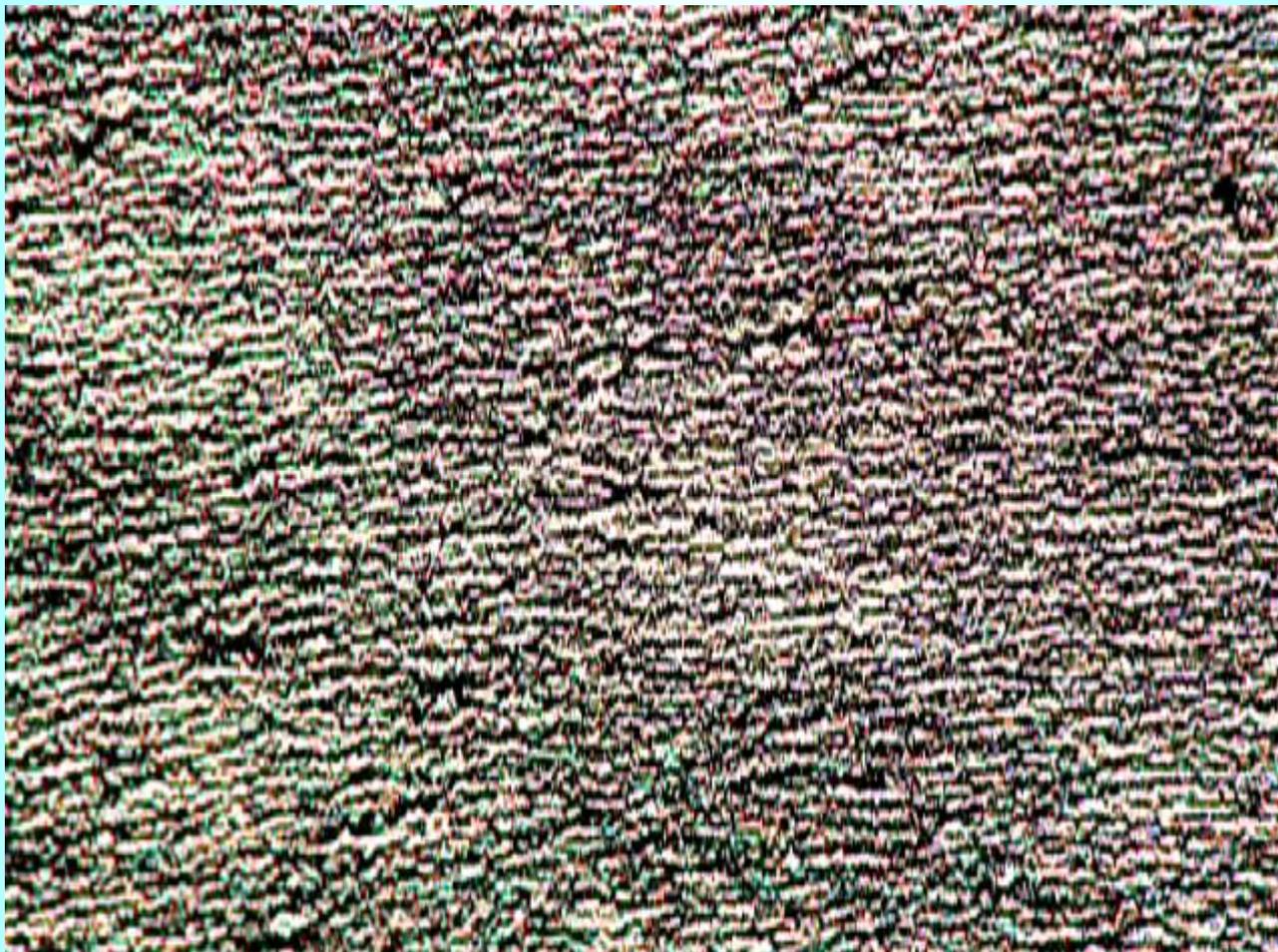
# Эффект структурирования в магнитном поле



# Эффект структурирования в магнитном поле



# Эффект структурирования в магнитном поле



<http://www.magnetolab.ru/>

# Эффект структурирования в магнитном поле

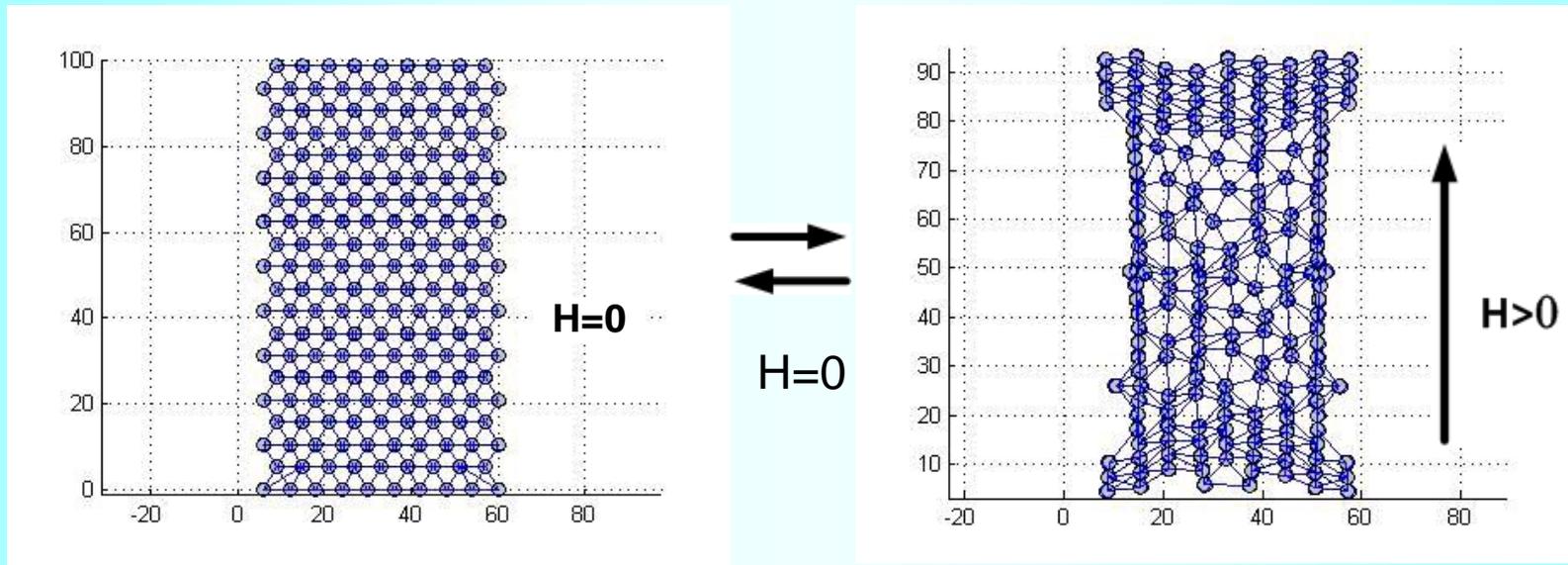
Магнитный эластомер в магнитном поле, обратимая структура поверхности



$H=0$



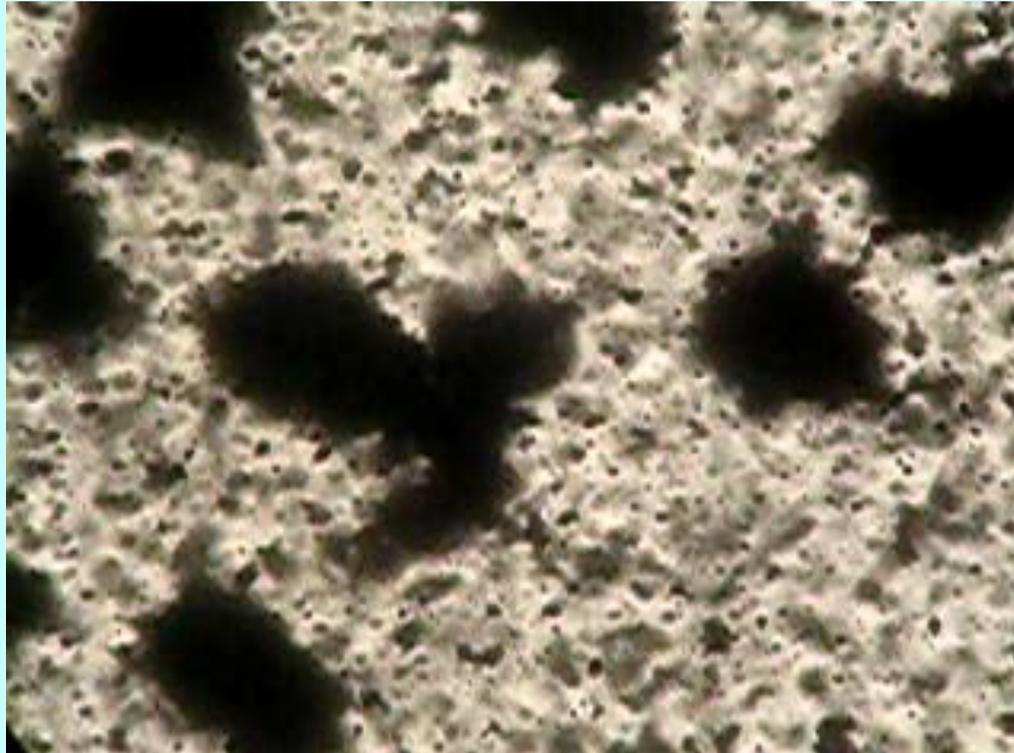
$H > 0$



Stepanov G V, Borin D.Yu., Raikher Yu L, Melenev P.V., Perov N. S. Motion of ferroparticles inside the polymeric matrix in magnetoactive elastomers // J. Phys.: Condens. Matter – 2008. – V.20. - 204121.(6pp)

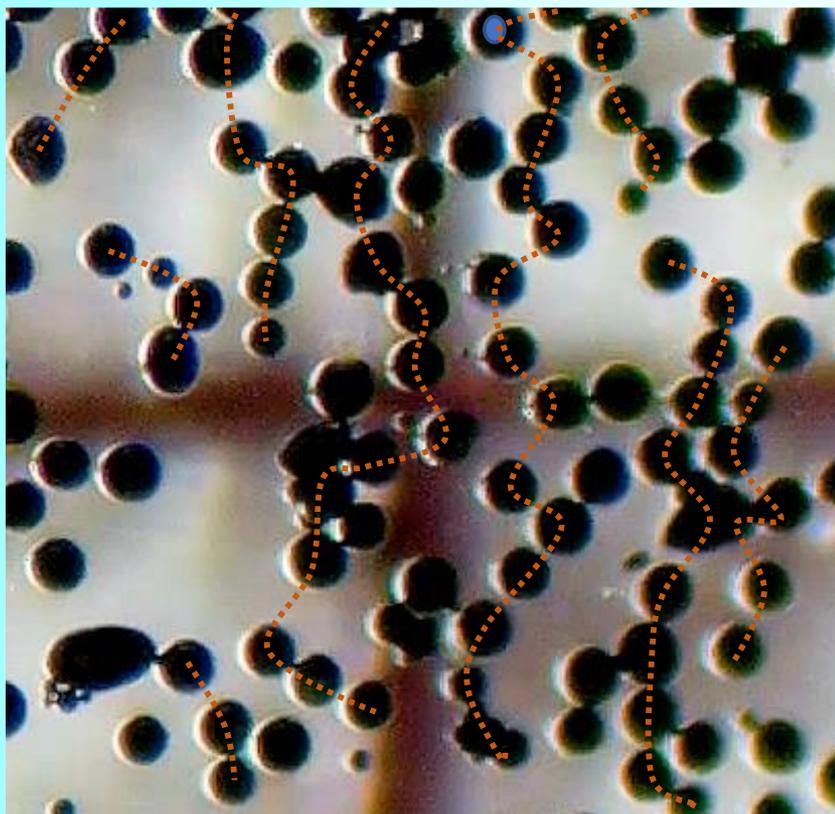
Stepanov G.V., Borin D.Yu., Odenbach S., Gorbunov A.I. Magnetic properties of frozen magneto-active elastomers. // Journal Solid State Phenomena.- 2008. - V. 152 - 153. – C. 190-193.

## Магнитореологический эффект, магниторезистивный, магнитодиэлектрический эффекты и др.

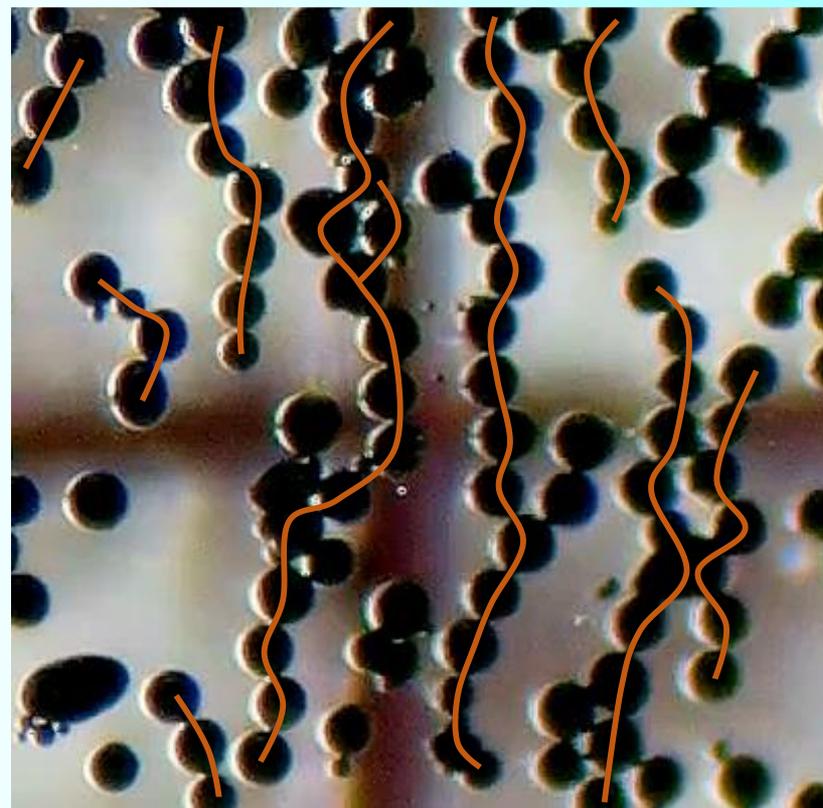


Взаимодействие между частицами вследствие диполь-дипольного взаимодействия и перемещение магнитных частиц внутри полимерной матрицы лежит в основе наблюдаемых эффектов.

# Эффект структурирования в магнитном поле

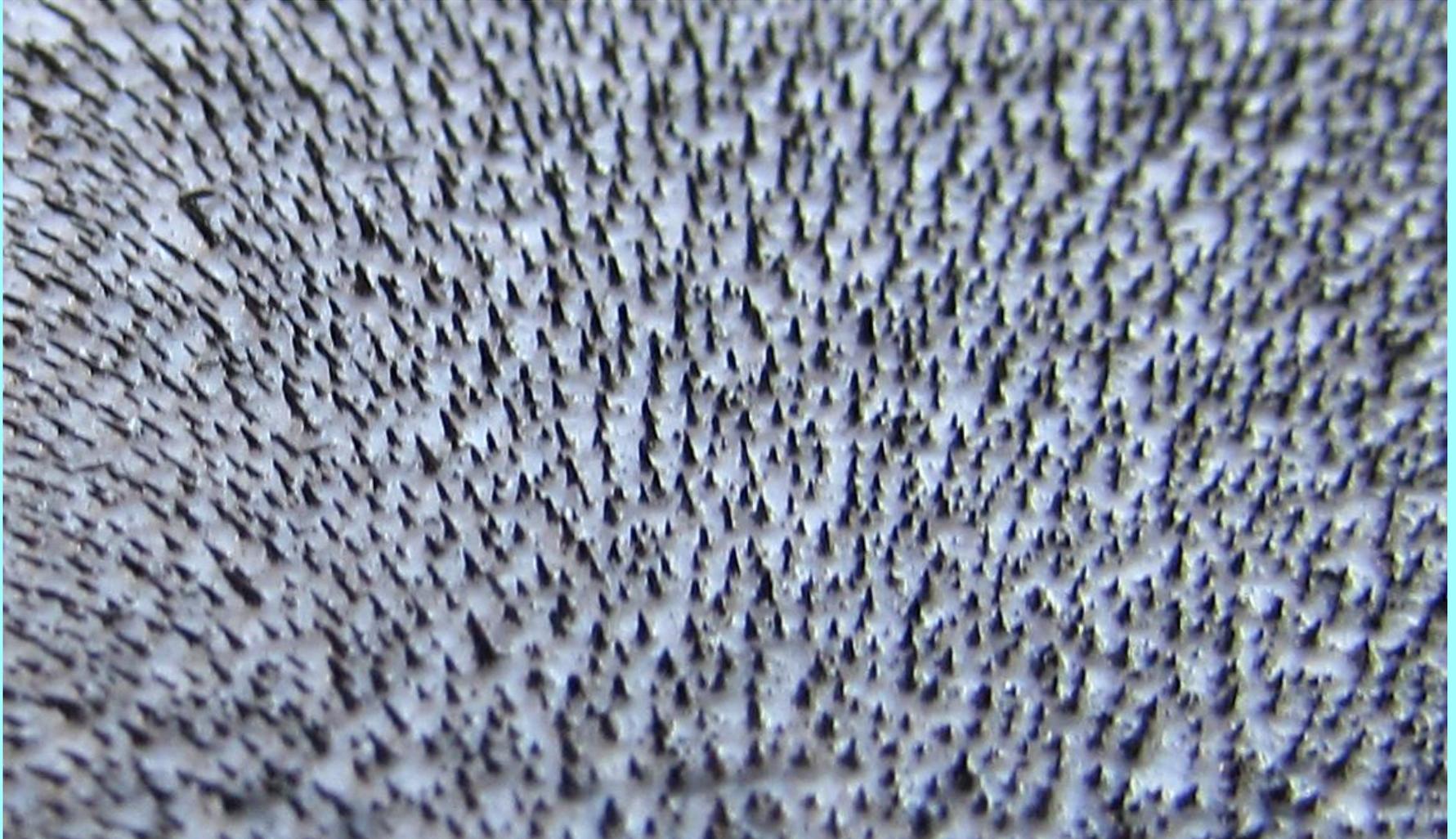


Исходный



0A после +40A

## Структурирование поверхности МАЭ

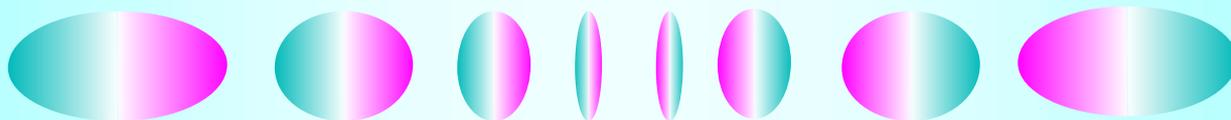
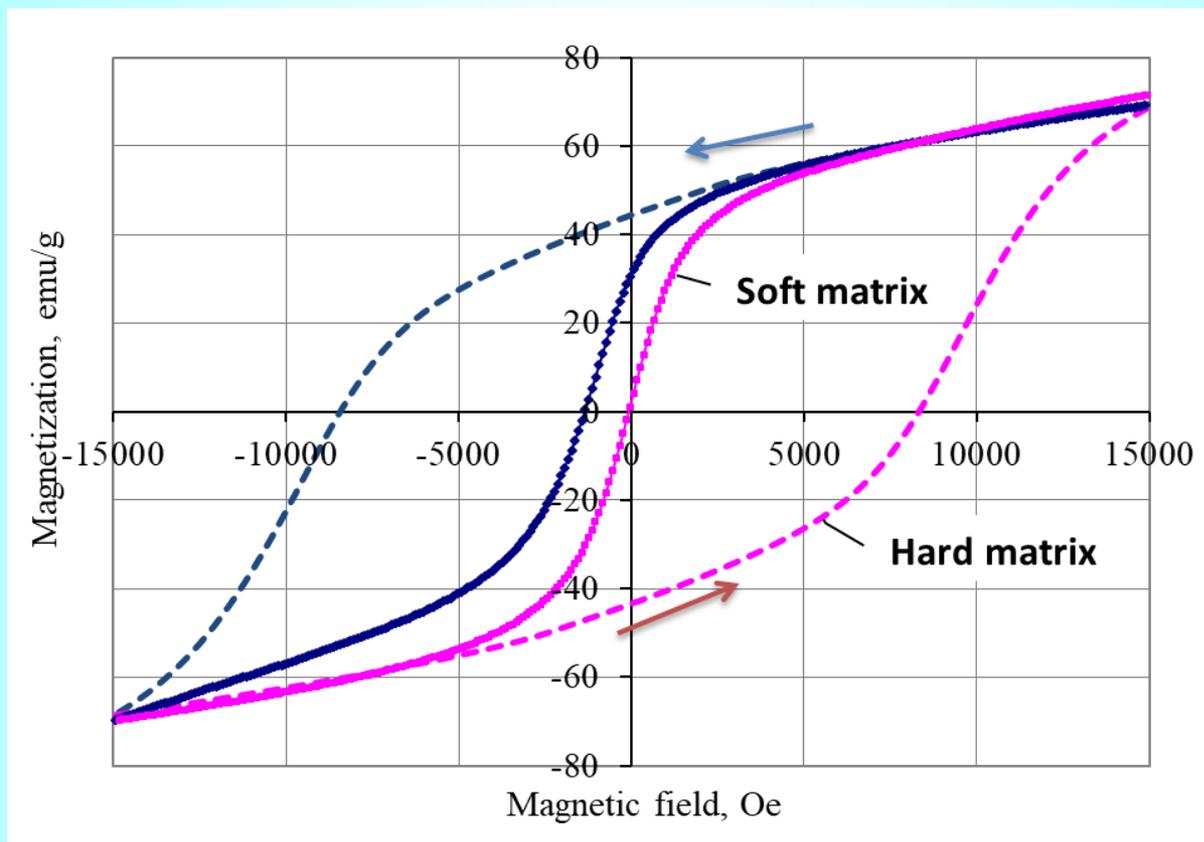


# Эластомеры на основе магнитомягкого наполнителя

Параметры петель гистерезиса для образцов магнитоэластиков FeNdB с различной концентрацией.

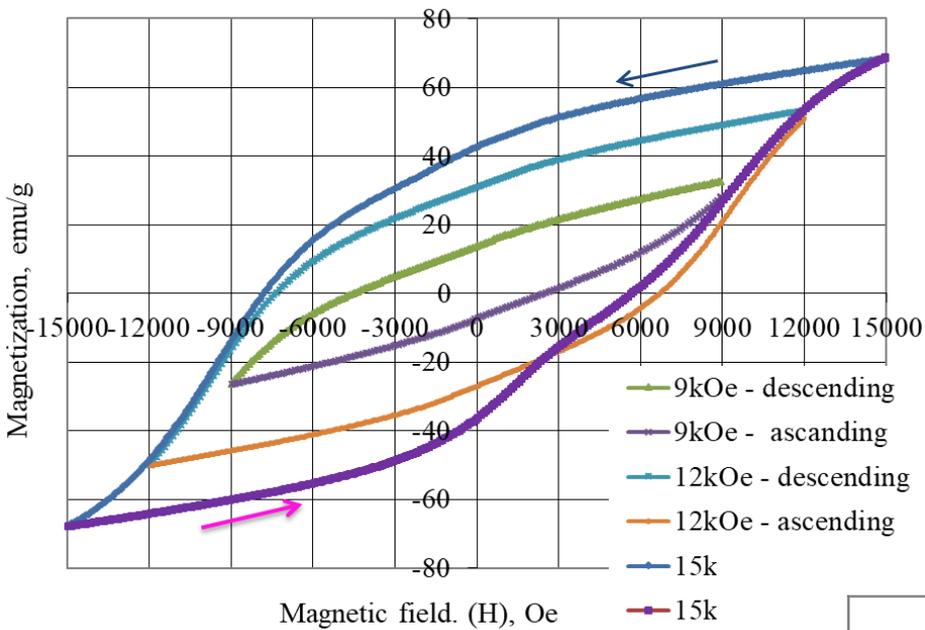
Концентрация FeNdB	MS, Гс·см <sup>3</sup> /Г	НС, Э	MR, Гс·см <sup>3</sup> /Г	HS, Э	KS=MR/MS
100%	-	1855	-	-	-
80%	104	1740	62	$>16 \cdot 10^3$	0,60
75%	109	1271	62	$>16 \cdot 10^3$	0,57
35%+Fe=83%	148	654	35	$>16 \cdot 10^3$	0,24

# Петля гистерезиса от упругости полимерной матрицы

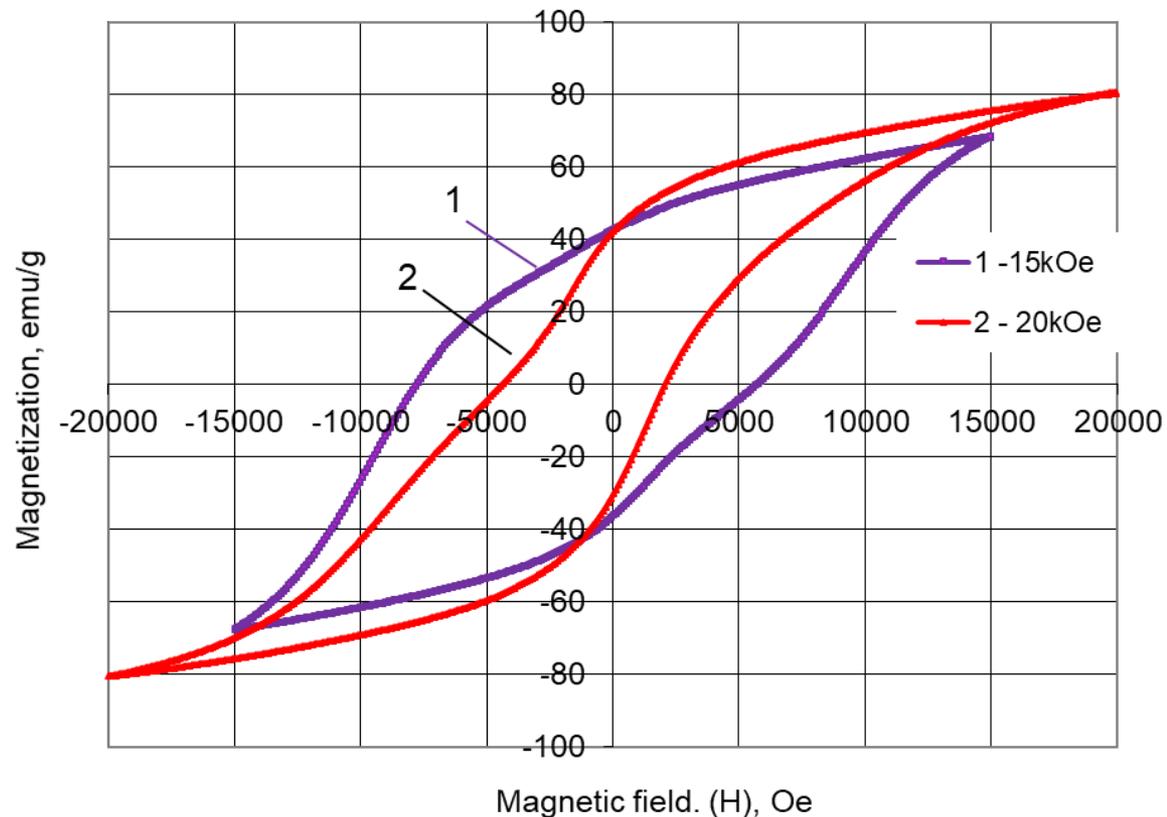


Средняя упругость матрицы

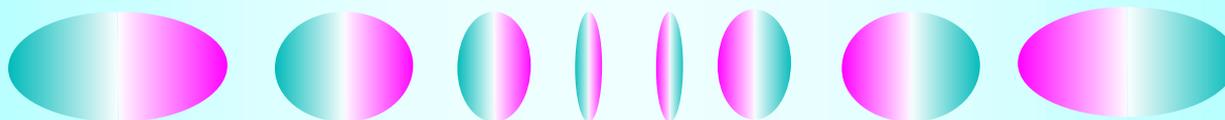
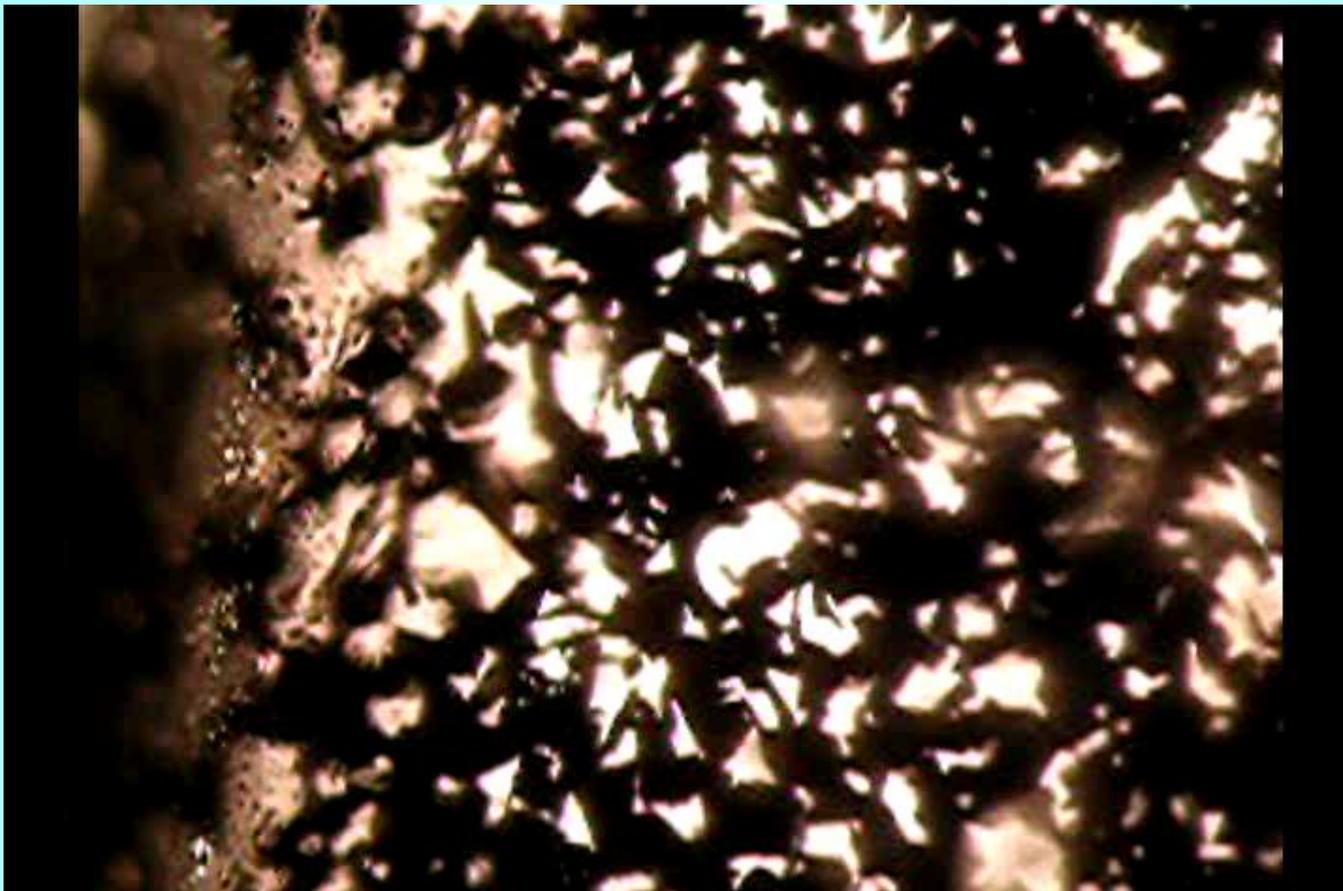
Изменение петли гистерезиса и «коэрцитивной» силы от поля намагничивания



С увеличением поля намагничивания коэрцитивная сила уменьшается



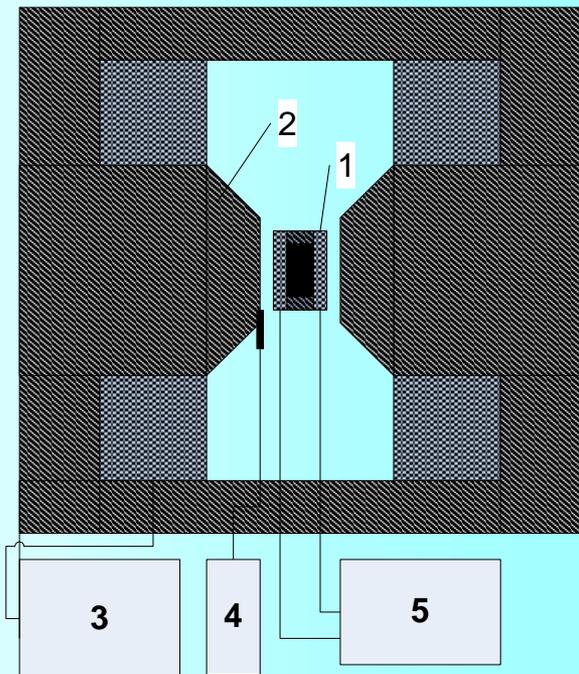
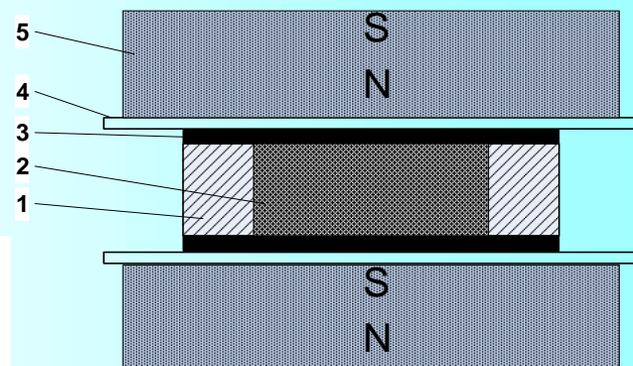
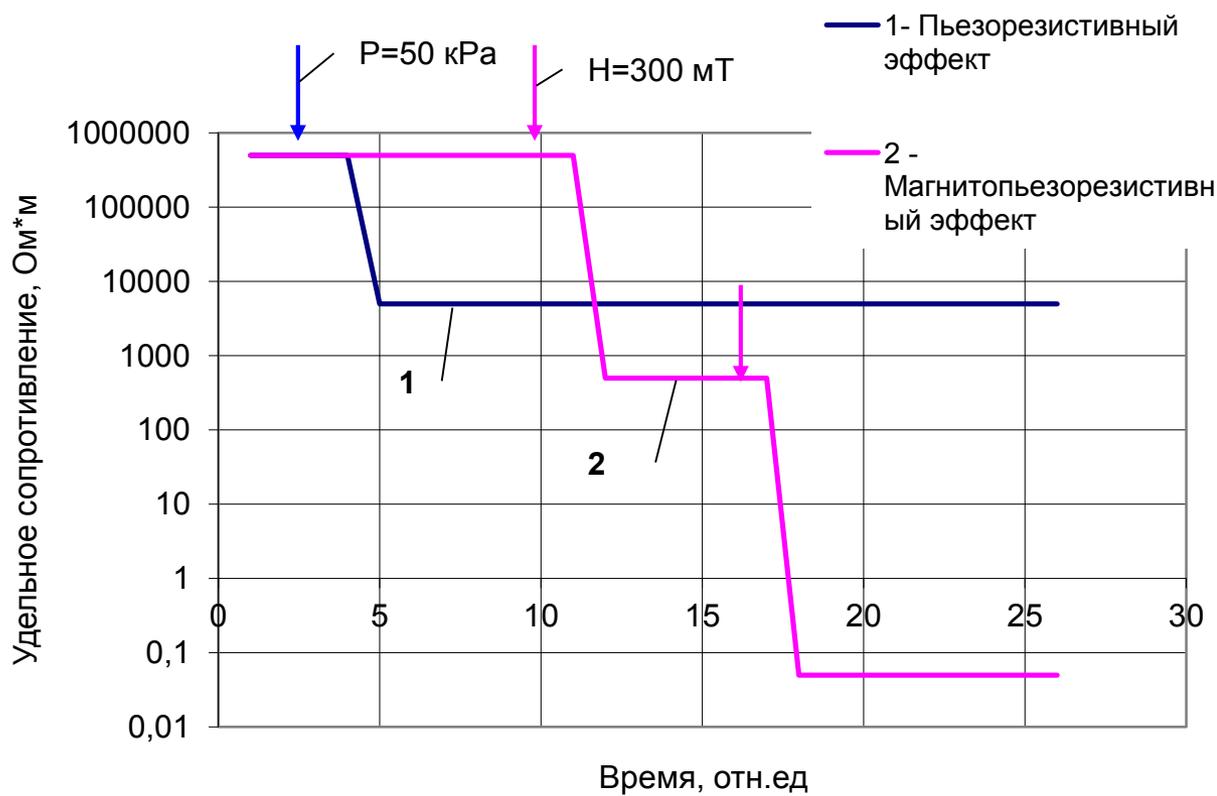
## Магнитный эластомер с магнитожёстким наполнителем



Вращение частиц внутри полимерной матрицы

<http://www.magnetolab.ru/>

# Магнитопьезорезистивный эффект



# Явление гигантского магнетосопротивления

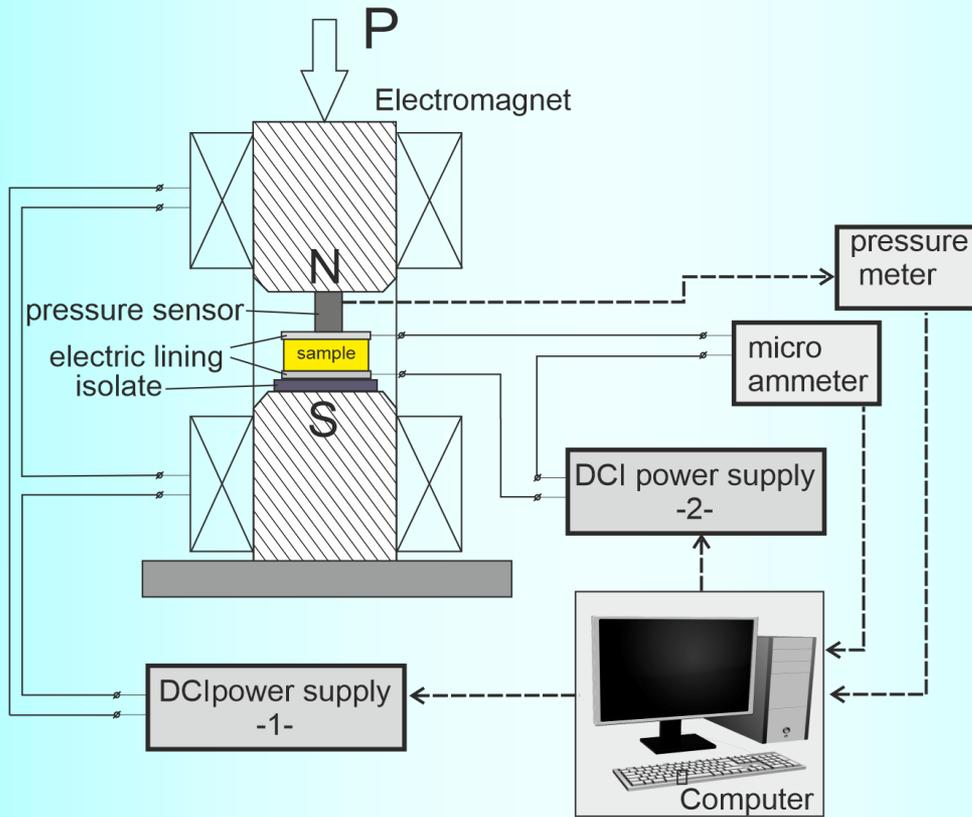
Явление гигантского магнетосопротивления удается наблюдать только в очень тонких пленках. При движении в толстых проводниках электрон успевает сменить направление спина под влиянием разных причин. Предпосылкой к открытию эффекта GMR стали технологии для изготовления тончайших (нанометровых) слоев металла, появившиеся в семидесятые годы XX века. Так что GMR-технология можно рассматривать как одно из первых применений популярных сегодня нанотехнологий.

Изменение сопротивления до **100%**

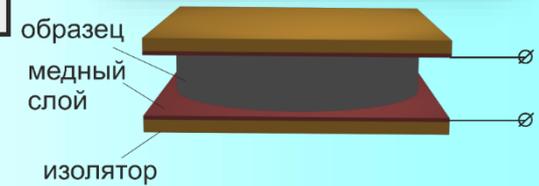
Подробнее см.: <https://www.nkj.ru/archive/articles/12042/> (Наука и жизнь, НОБЕЛЕВСКИЕ ПРЕМИИ 2007 ГОДА. ГИГАНТСКОЕ МАГНЕТОСОПРОТИВЛЕНИЕ - ТРИУМФ ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ НАУКИ)

# МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫЙ ЭФФЕКТ ТУННЕЛИРОВАНИЯ В МАГНИТОАКТИВНЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ

## Проведение эксперимента



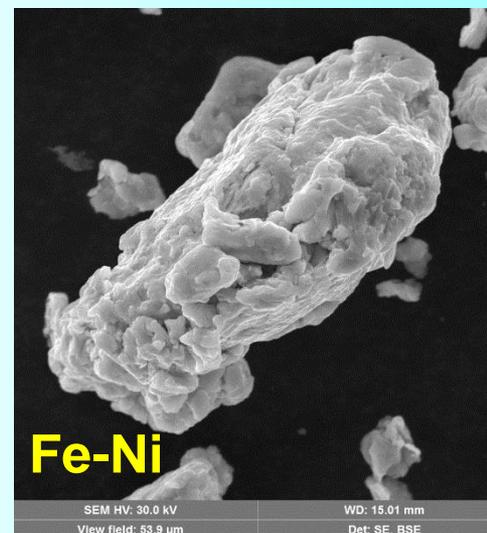
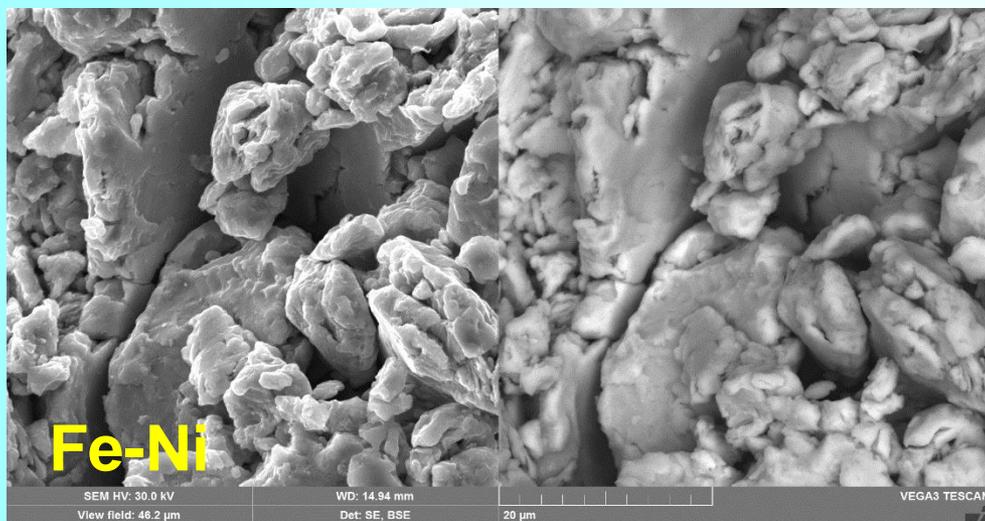
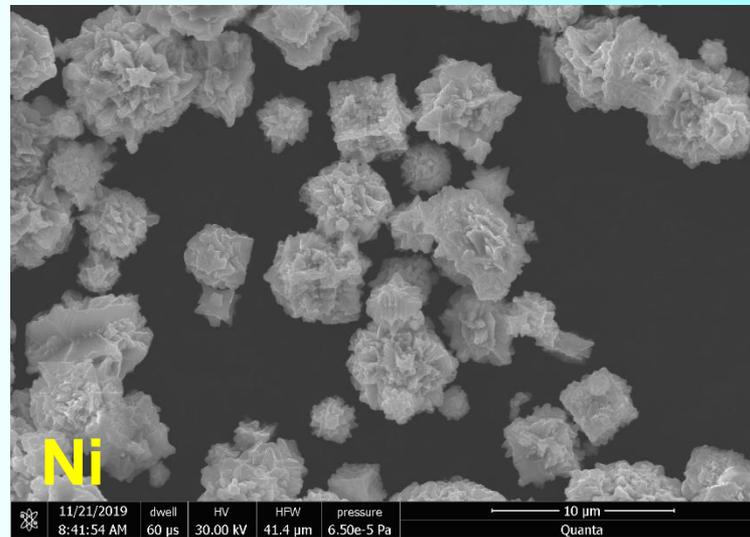
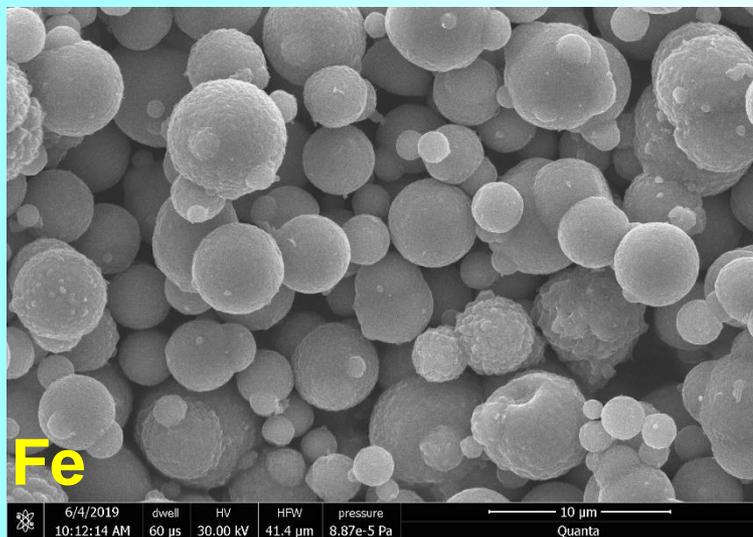
Экспериментальная установка



Измерительная ячейка

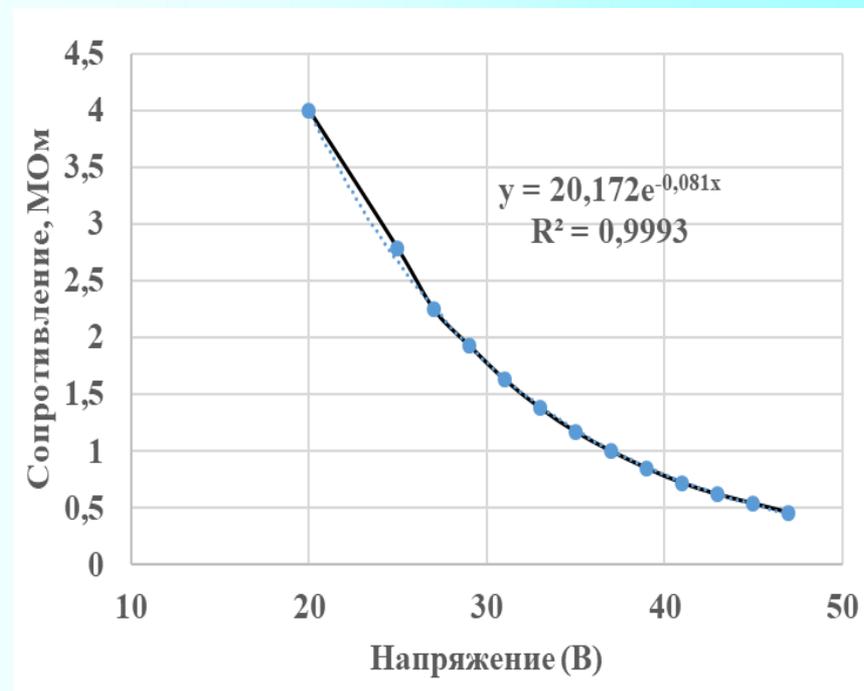
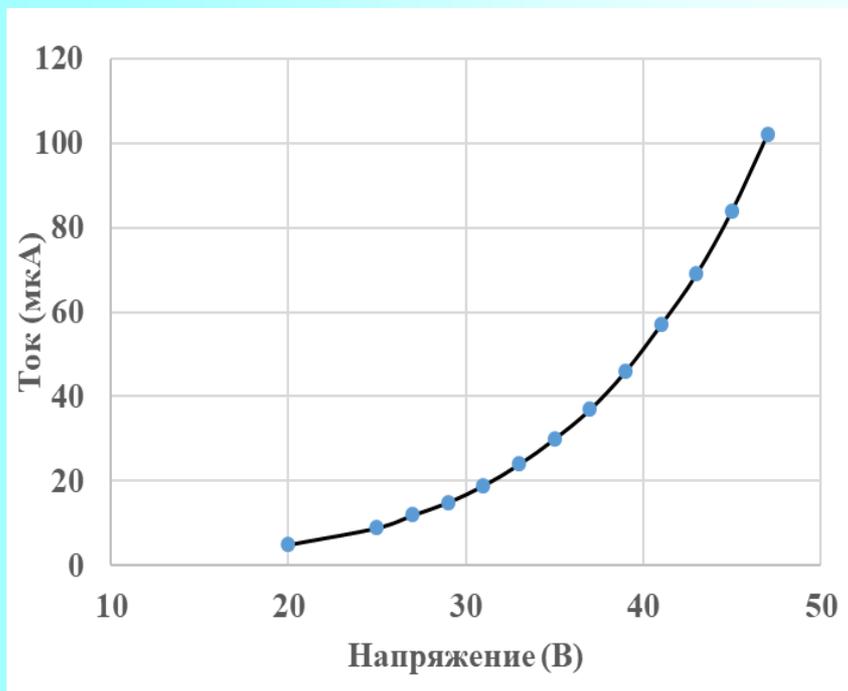


# Электропроводность при постоянном токе. Эффект туннелирования.



# МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫЙ ЭФФЕКТ ТУННЕЛИРОВАНИЯ В МАГНИТОАКТИВНЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ

## Поведение МАЭ в цепях постоянного тока



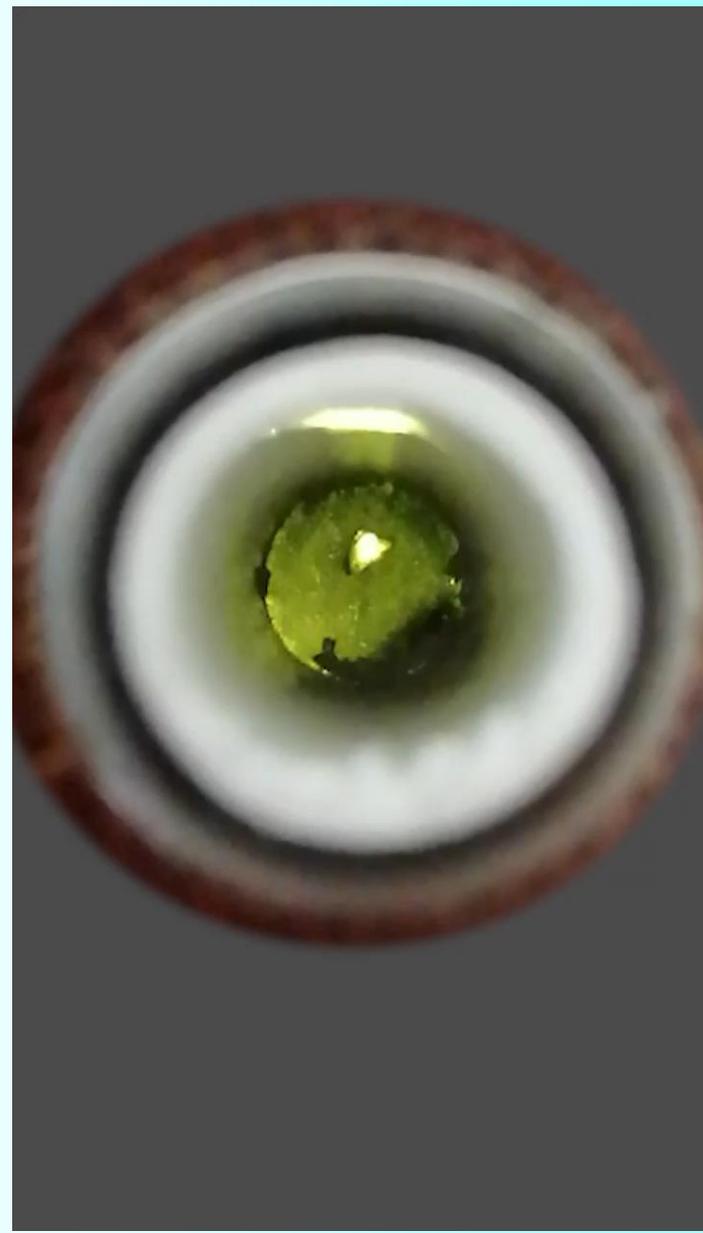
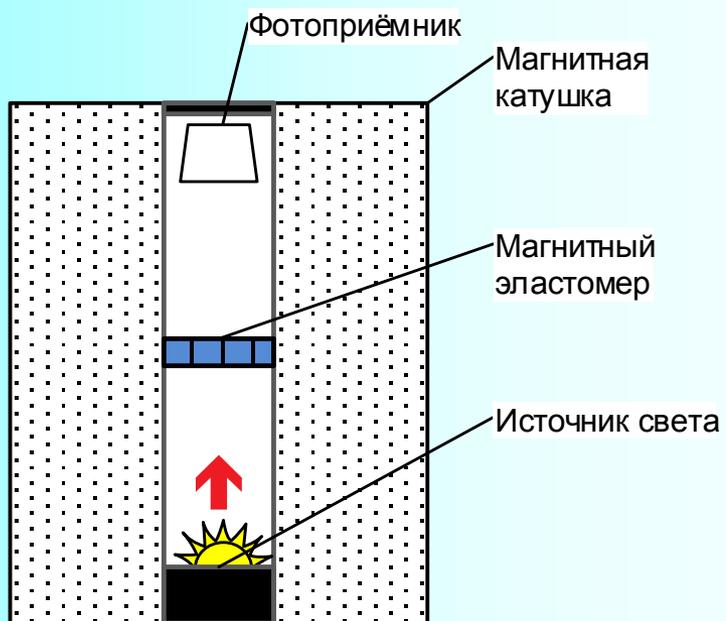
Наполнитель Fe-Ni (25%)

# Выводы

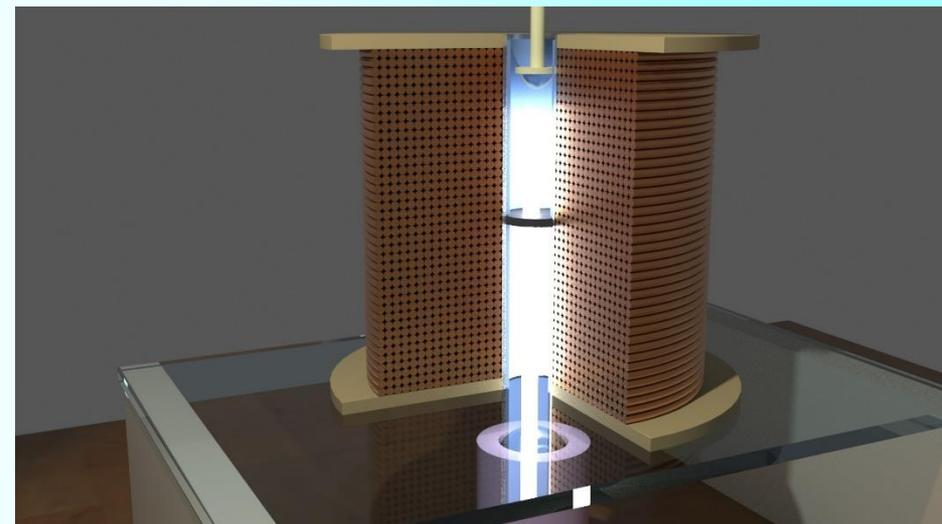
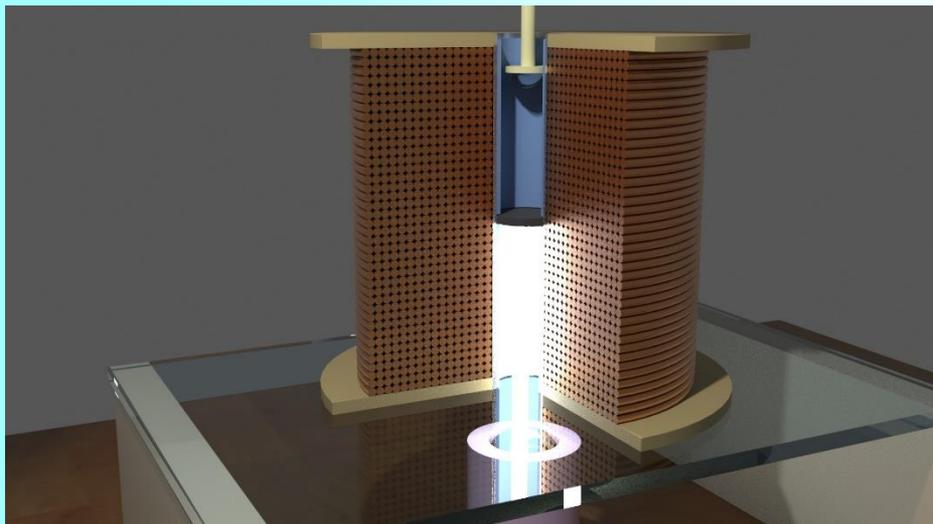
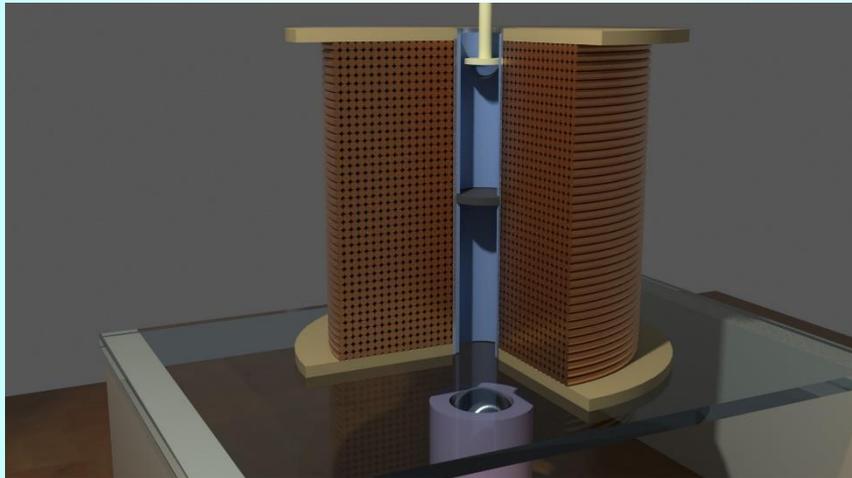
- Выявлено существование характерных зон проводимости магнитоактивных эластомеров (МЭА) в цепях постоянного тока;
- Показана высокая степень аппроксимации вольт-амперной характеристики МАЭ в начальной зоне электрической проводимости экспоненциальной функцией;
- Наличие экспоненциального характера проводимости в области малых токов косвенно подтверждает «туннельный эффект» переноса заряда между электропроводящими частицами наполнителя МАЭ;
- Выявлена возможность управления проводимостью МАЭ в цепях постоянного тока посредством воздействия внешнего магнитного поля.

# МАГНИТООПТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В МАГНИТОАКТИВНЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ

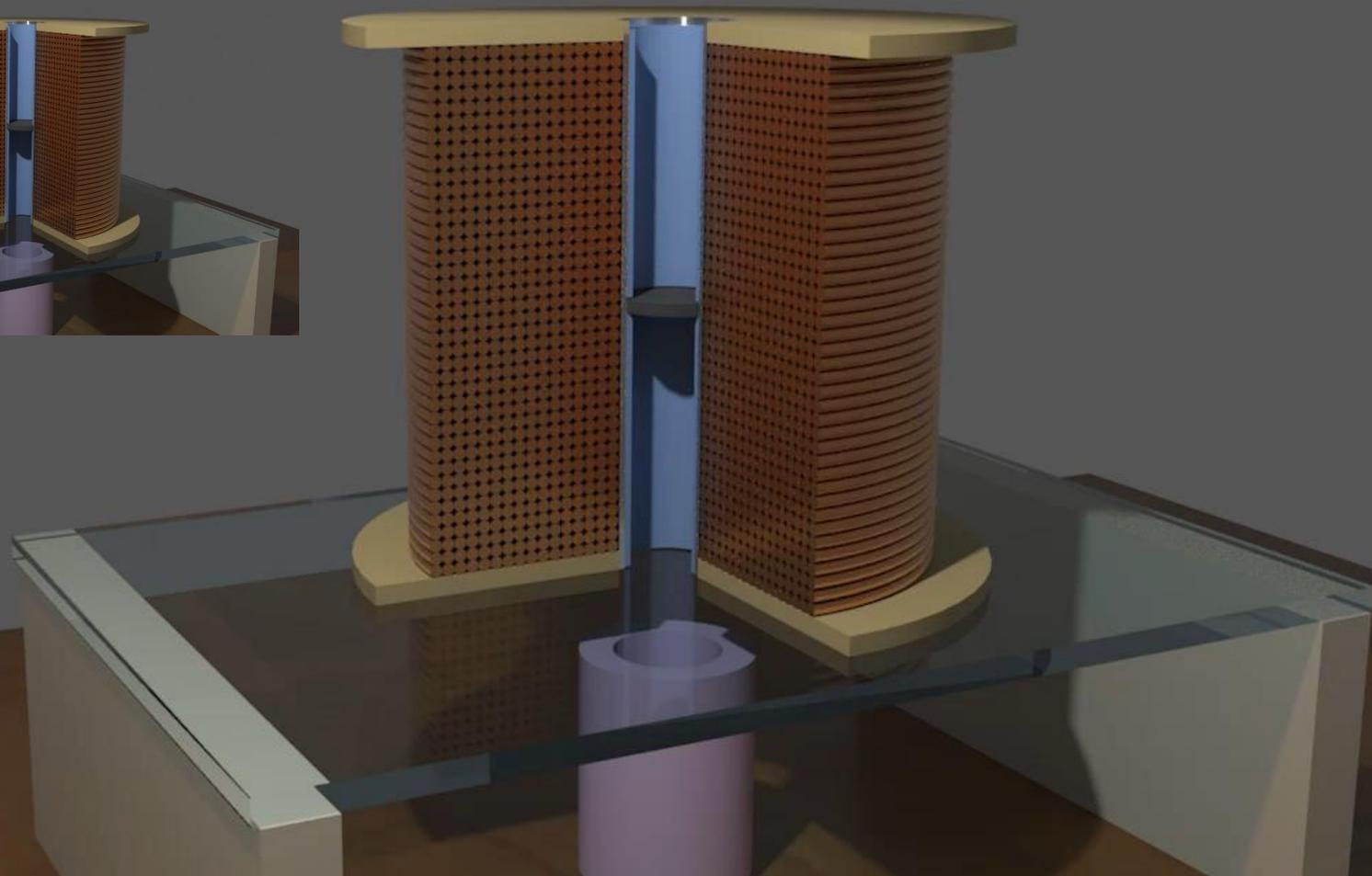
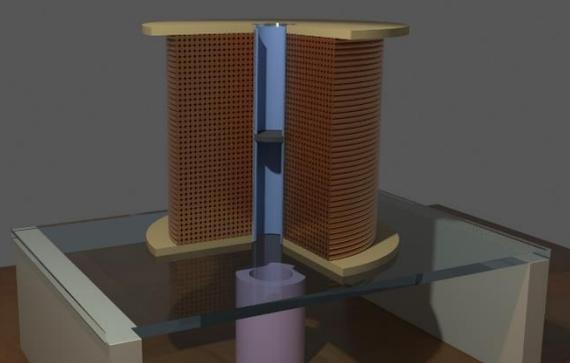
Схема эксперимента



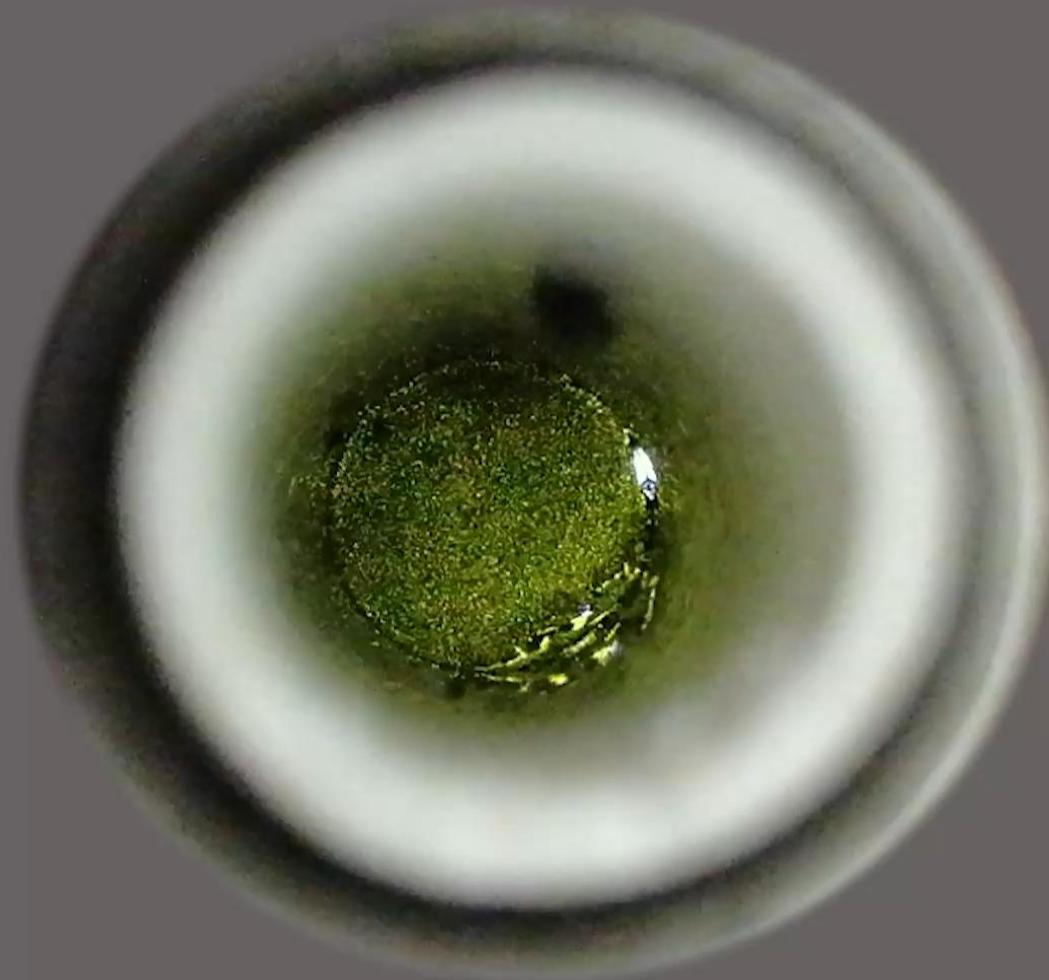
# МАГНИТООПТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В МАГНИТОАКТИВНЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ



# МАГНИТООПТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В МАГНИТОАКТИВНЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ

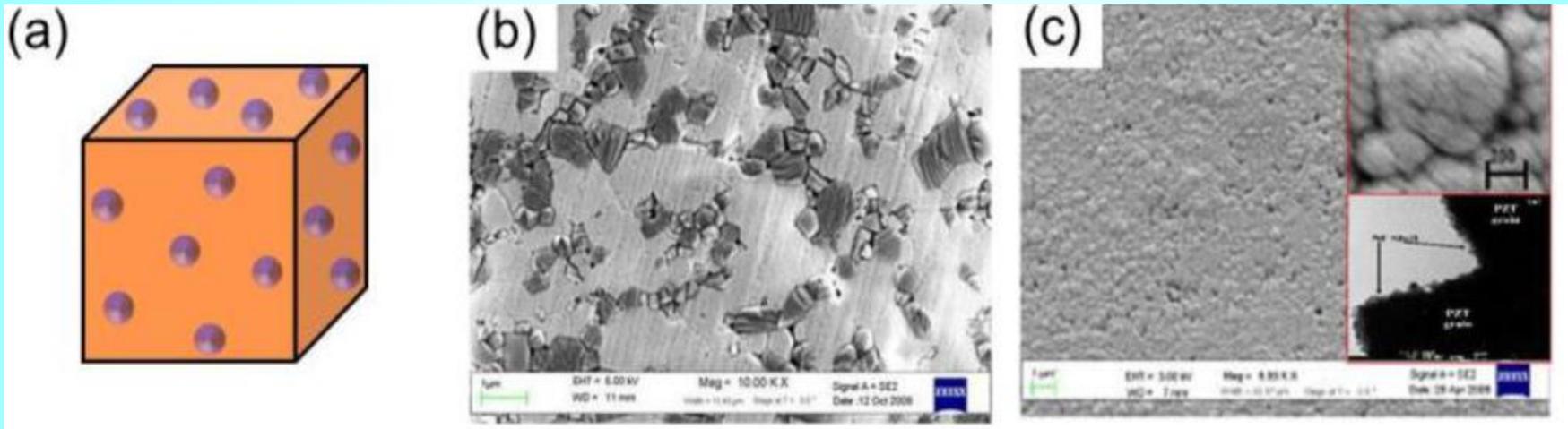


# МАГНИТООПТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В МАГНИТОАКТИВНЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ

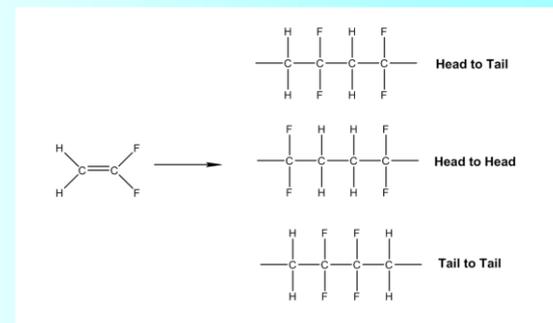
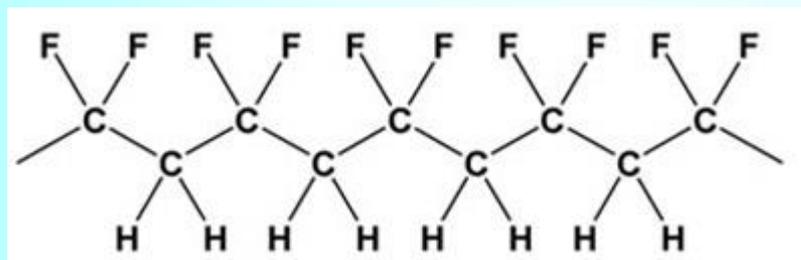


# Экспериментальная работа

Fabrication of composites by solvent casting method  
(*doctor blade technique*) (*метод ракельного ножа*)



## Electroactive poly(vinylidene fluoride) Поливинилиденфторид (ПВДФ) Фторопласт-2.



Поливинилиденфторид (ПВДФ) и его сополимеры - это полимеры с самыми высокими диэлектрическими постоянными и электроактивными характеристиками, включая пьезоэлектрические, пироэлектрические и сегнетоэлектрические эффекты. Термопласт  $T_p - 177\text{ C}$ .

Преимущества материала, такие как нерастворимость и хорошие электрические свойства, объясняются разной полярностью чередующихся групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CF}_2$ , расположенных вдоль полимерной цепи.

Обе поверхности пленки металлизуются, после чего подвергаются воздействию высокого напряжения, за счет чего они остаются в постоянно поляризованном состоянии.

**Реклама:** Разработанные электроактивные структуры показали возможность использования в широком спектре приложений, включая создание датчиков и исполнительных механизмов, в биомедицине, для производства энергии и её хранения, и в качестве фильтрующих мембран.

# Пьезоэлектрические, пироэлектрические, сегнетоэлектрические эффекты

Пьезоэлектрические – возникновение заряда при давлении

Пироэлектрические – возникновение заряда при нагревании

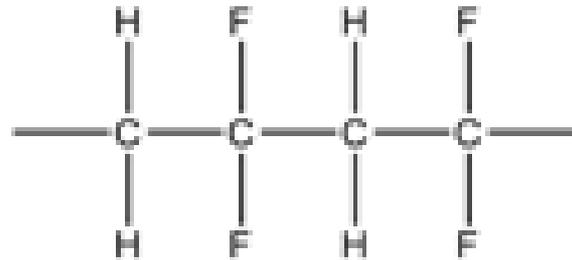
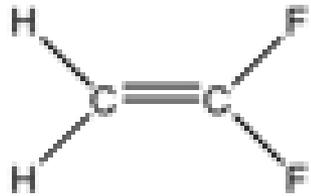
Все пироэлектрики являются пьезоэлектриками, но не все пьезоэлектрики обладают пироэлектрическим эффектом.

Сегнетоэлектрические – под действием внешнего электрического поля вектор поляризации может изменить знак

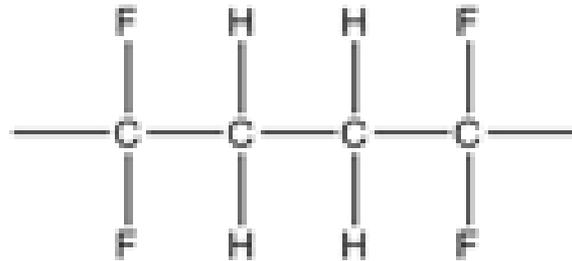
Ещё одна идея, вызывающая интерес в последнее время, — сегнетоэлектрический туннельный переход (FTJ), в котором контакт образован сегнетоэлектрической пленкой нанометровой толщины, помещенной между металлическими электродами.[14] Толщина сегнетоэлектрического слоя достаточно мала для туннелирования электронов. Пьезоэлектрический эффект и эффект поля, а также поле деполяризации могут привести к эффекту переключения гигантского электросопротивления (GER).

14. M. Ye. Zhuravlev (2005). “Giant Electroresistance in Ferroelectric Tunnel Junctions”. *Physical Review Letters*. **94** (24): 246802—4. [arXiv:cond-mat/0502109](https://arxiv.org/abs/cond-mat/0502109). [Bibcode:2005PhRvL..94x6802Z](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.246802). [DOI:10.1103/PhysRevLett.94.246802](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.246802).

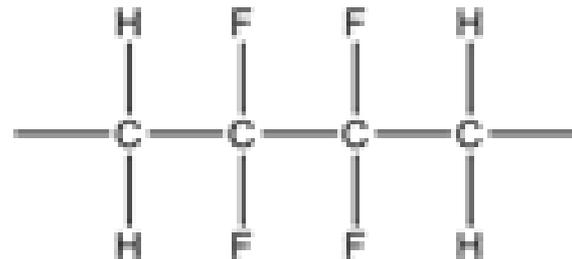
# Electroactive poly(vinylidene fluoride) Поливинилиденфторид (ПВДФ) Фторопласт-2.



**Head to Tail**



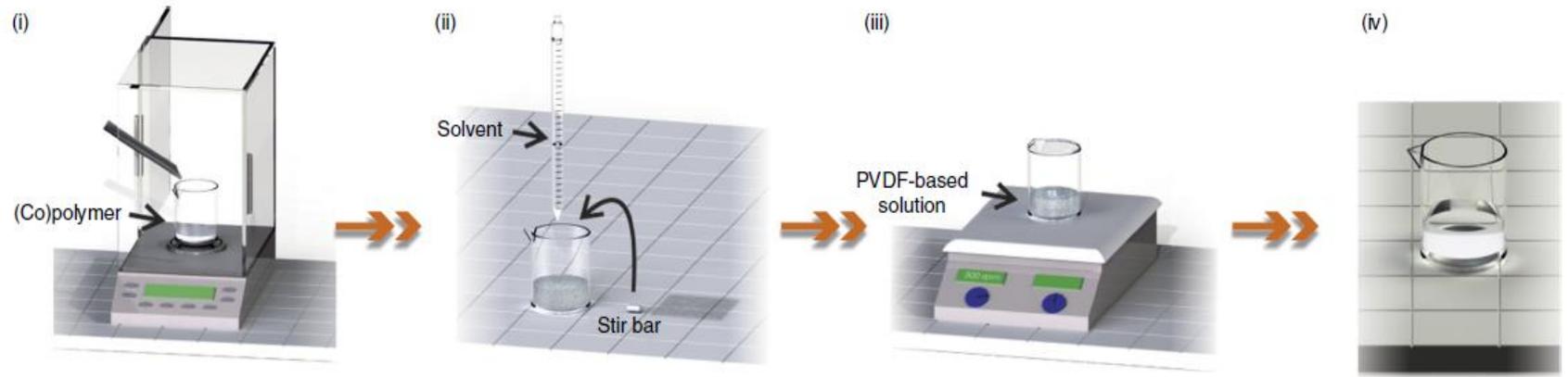
**Head to Head**



**Tail to Tail**

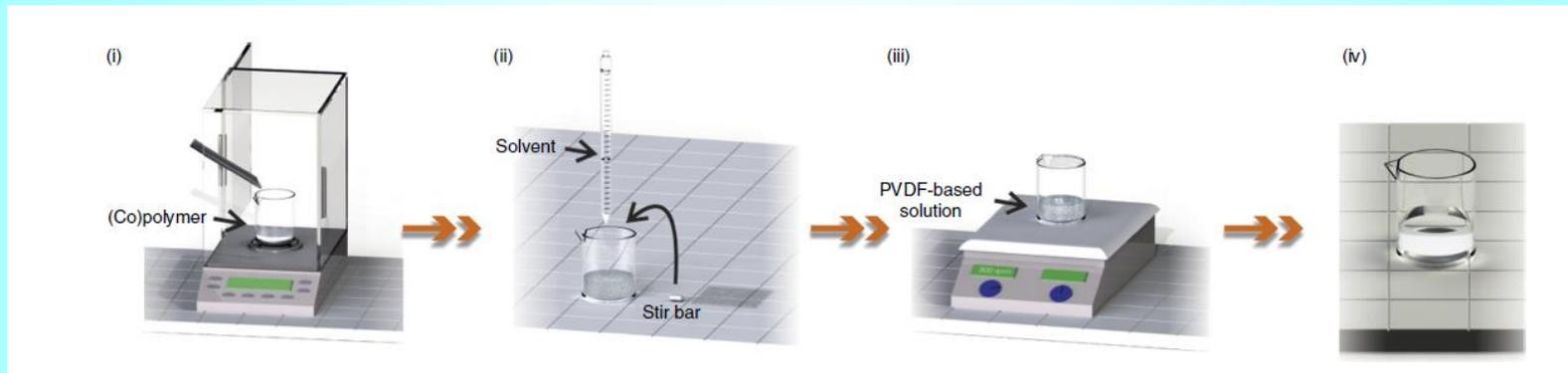


# Step 1. Fabrication of base solution



For preparation of polymer-based solution, **PVDF** (Alfa Aesar, Kandel, Germany) or PVDF-TrFE 55/45 (Piezotech, King of Prussia, PA, USA) granules were separately dissolved in **dimethylformamide (DMF)** (Sigma-Aldrich, Darmstadt, Germany) at  $50-55^{\circ}\text{C}$  followed by mixing until completely dissolution of polymer granules and obtaining a homogeneous solution. Both polymer solutions has differ concentration and time of full solutions. Thus, concentration were about 1:4 in weight ratio for PVDF/DMF and 1:6 for PVDF-TrFE/DMF solution. The dissolution time were 45 min for PVDF and 90 min for PVDF-TrFE. It should be note, that the total concentration of PVDF/DMF and PVDF-TrFE/DMF were 1:8 and 1:12, respectively, total amount of solvent were deal in two half parts- first one was added in step of solution preparation, second one – with fillers on next step.

## Step 2. Adding of fillers

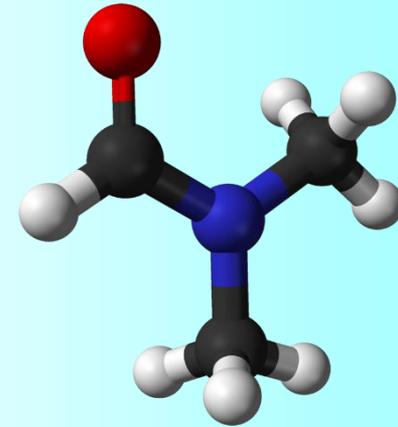


On this step, the fillers (NPs for example) are ground, mixed with second part of DMF solvent and dispersed in prepared in first step polymer solutions in an ultrasonic bath for 2 h. **The pre-mixing of fillers in DMF solutions** were applied to decrease of particle agglomerations and more homogeneous distribution in polymer solutions on next step. Particle concentration:

$$\frac{m}{m+M} = 0,15,$$

m - the mass of magnetic particles, M - the mass of the polymer

## Диметилформамид



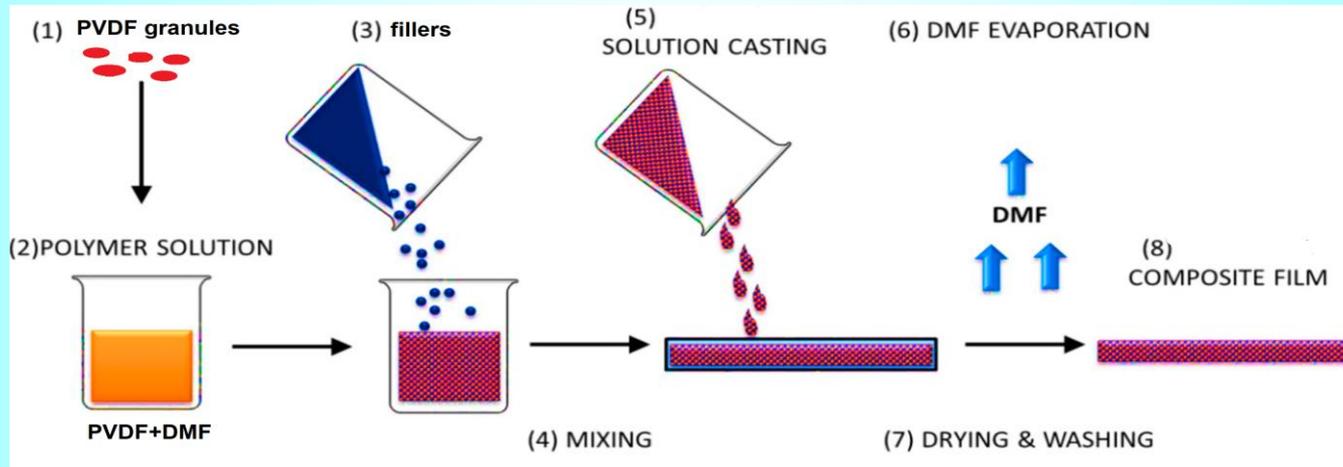
Обладает довольно сильным раздражающим действием на слизистые оболочки и кожные покровы. Проникая в организм, проявляет резорбтивное действие: повреждает печень и почки. Центральную нервную систему угнетает слабо. Отравления возможны в результате приёма вещества внутрь и его всасывания с поверхности кожи. Примерная смертельная доза 10 г. ДМФА раздражает кожу и слизистые оболочки, проникает через неповреждённую кожу, проявляет общетоксическое и эмбриотоксическое воздействие на организм.

При острой и хронической интоксикации повреждаются ЦНС, сердечно-сосудистая система, печень, почки, происходят изменения крови<sup>[2]</sup>

Предполагается, что ДМФА является [канцерогеном](#), также ему приписывают появление [врождённых патологий](#). Для проведения многих реакций он может быть заменён [диметилсульфоксидом](#).

Раздражает [слизистые оболочки](#) глаз. [ПДК](#) в воздухе рабочей зоны N,N-диметилформамида — 10 мг/м<sup>3</sup>.

# Fabrication of composites by solvent casting method (*doctor blade technique*) (*метод ракельного ножа*)



**Doctor blade**, also known as **knife coating** or **blade coating**, is one of the simple techniques for producing PVDF films (composites) based on **solvent casting method**.

The thickness of the film is controlled by the gap size between the blade and the substrate, it is determined by the empirical equation:

where  $w$  is the gap width,  $c$  the concentration of the solids in the solution in  $\text{g cm}^{-3}$  and  $\rho$  the density of the material in the final film in  $\text{g cm}^{-3}$ , and is approximately half of the gap, depending on the flow behavior and coating speed.

$$d = \frac{1}{2} w \frac{c}{\rho}$$

## Step 3. Coating

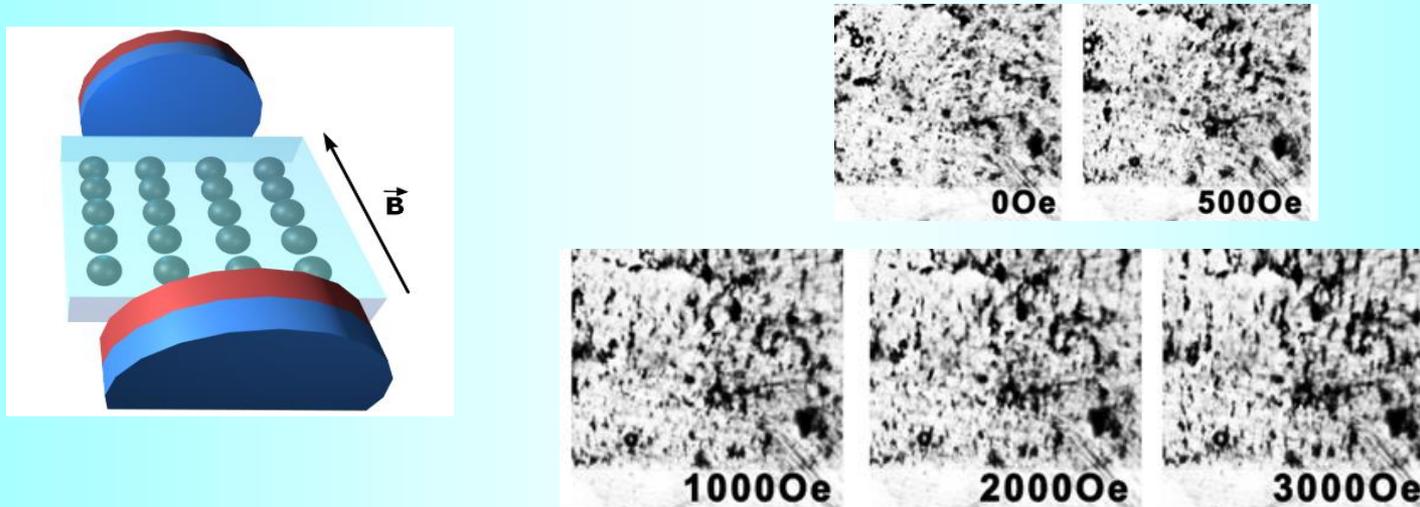


Final solutions were spread on a clean glass substrate using a coating blade with fixed distance between substrate. We use special template with fixed thickness for coating which were bonded on glass substrate. The solvent were evaporated by heating the composites in an oven at 75 °C for 15 min.

*adopted from C. Ribeiro et. al. Nature protocols 13 (2018)*

*681–704.*

## Step 4. Alignment in magnetic field (optional)



The magnetic field was applied in-plane of the dish with the precursor solution (Figure 1a). Figure 1b shows the process of alignment of CFO NPs in a gradually increasing magnetic field. The rate of alignments also were depended from type of polymer. The CFO/PVDF-TrFE based solution showed better solutions, thus it had higher viscosity in comparison with PVDF based. It is related with that CFO/ PVDF solution has higher speed of evaporation than CFO/PVDF-TrFE.

# Диспергирование

Диспергирование жидкостей в газах (воздухе) обычно называется распылением, а в жидкостях – эмульгированием. Диспергирование твердых материалов производят с помощью мельниц различной конструкции (шаровых, вибрационных, коллоидных, струйных и др.), звуковых и ультразвуковых вибраторов.

Основной способ измельчения твердых материалов – механическое диспергирование. Над системой в этом случае совершается внешняя механическая работа, и в процессе дробления происходит преодоление межмолекулярных сил и накопление поверхностной энергии. Механическое диспергирование осуществляют различными способами: истиранием, раздавливанием, раскалыванием, распылением, барботажем (пропусканием струи воздуха, пара или газа через жидкость), встряхиванием, взрывом и т. п.

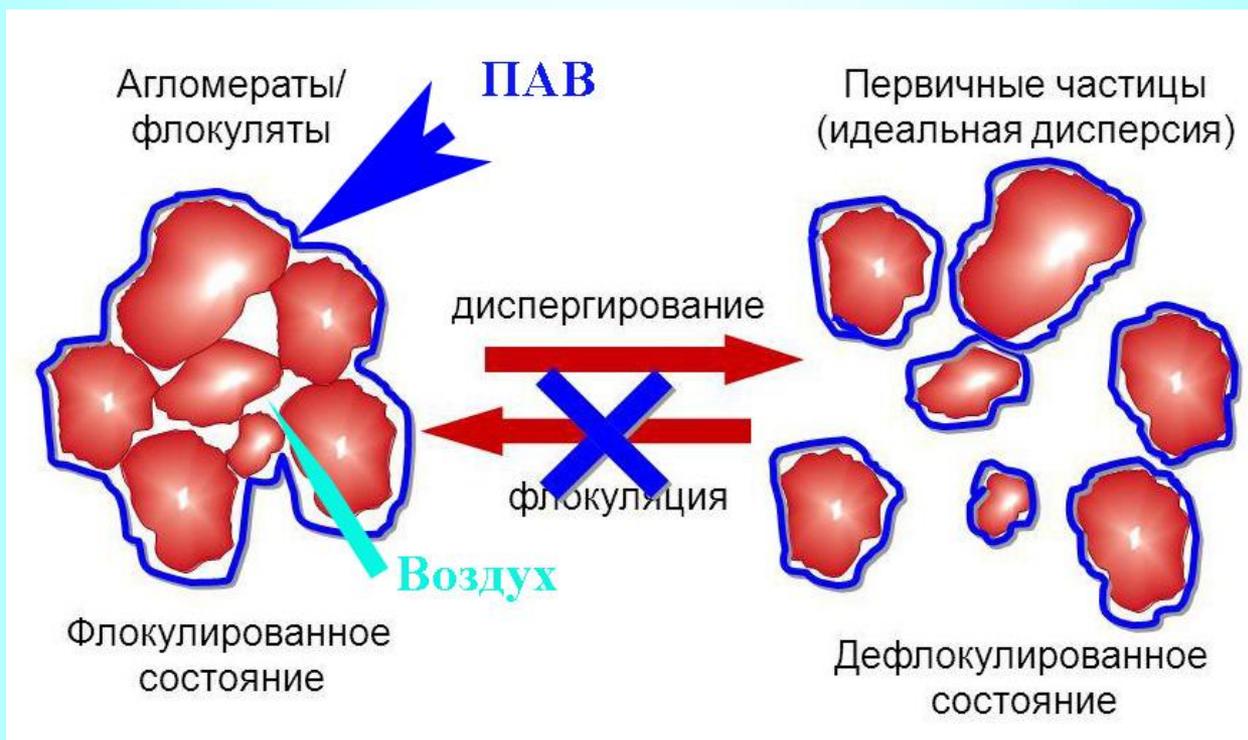
Для диспергирования не очень прочных материалов в настоящее время достаточно широко применяют ультразвуковой метод.

При диспергировании жидкостей применяют турбулентное (вихревое) перемешивание, различного рода гомогенизаторы – аппараты для получения однородных эмульсий. В лабораториях и аптеках для диспергирования широко используют ступы.

Диспергирование имеет место в процессе производства лакокрасочных материалов всегда, когда необходимо ввести пигменты и/или наполнители. Диспергирование в данном случае означает разрушение агломератов пигмента, агломератов кристаллитов или первичных частиц или агрегатов и их распределение в жидкой фазе, обычно в растворе пленкообразователя или при производстве порошковых материалов в расплаве полимера.

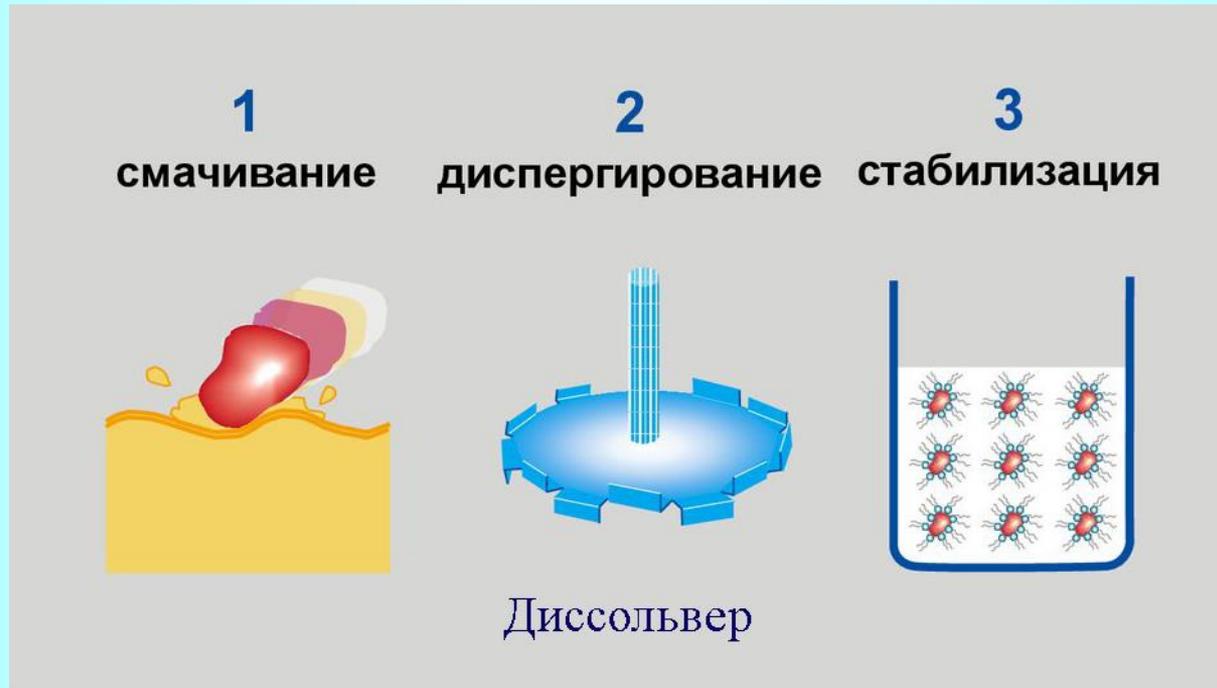
# Диспергирование наполнителя

Диспергирование – важная часть получения композита с равномерно распределенными частицами наполнителя. В процессе происходит преодоление когезионных сил при увеличении площади раздела фаз

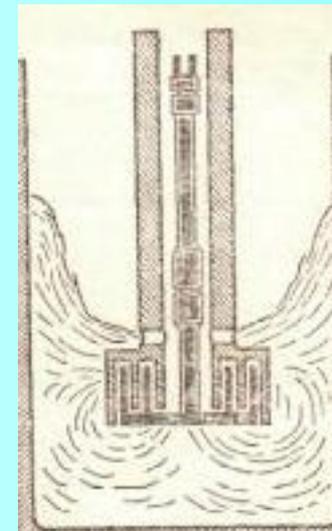
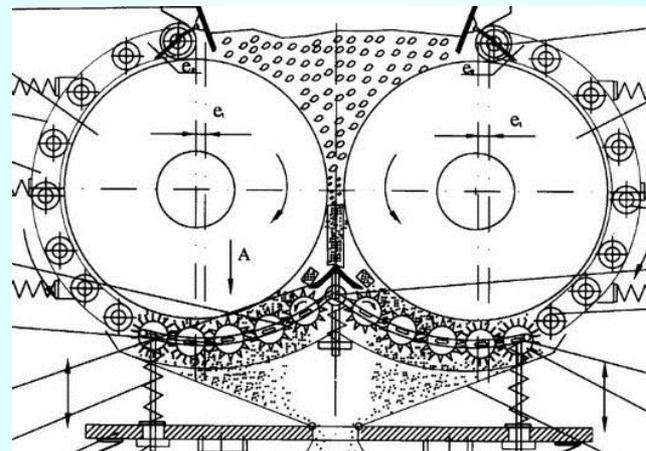
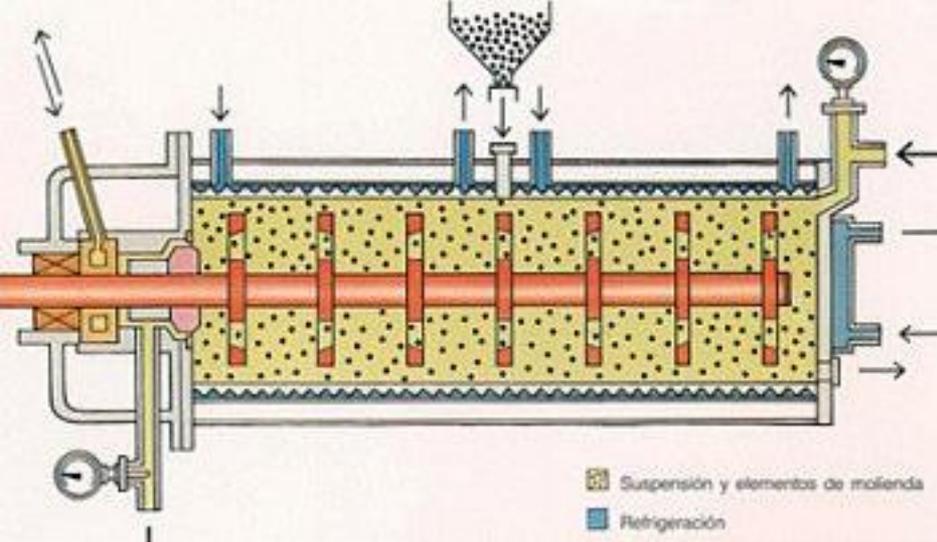


# Этапы диспергирования:

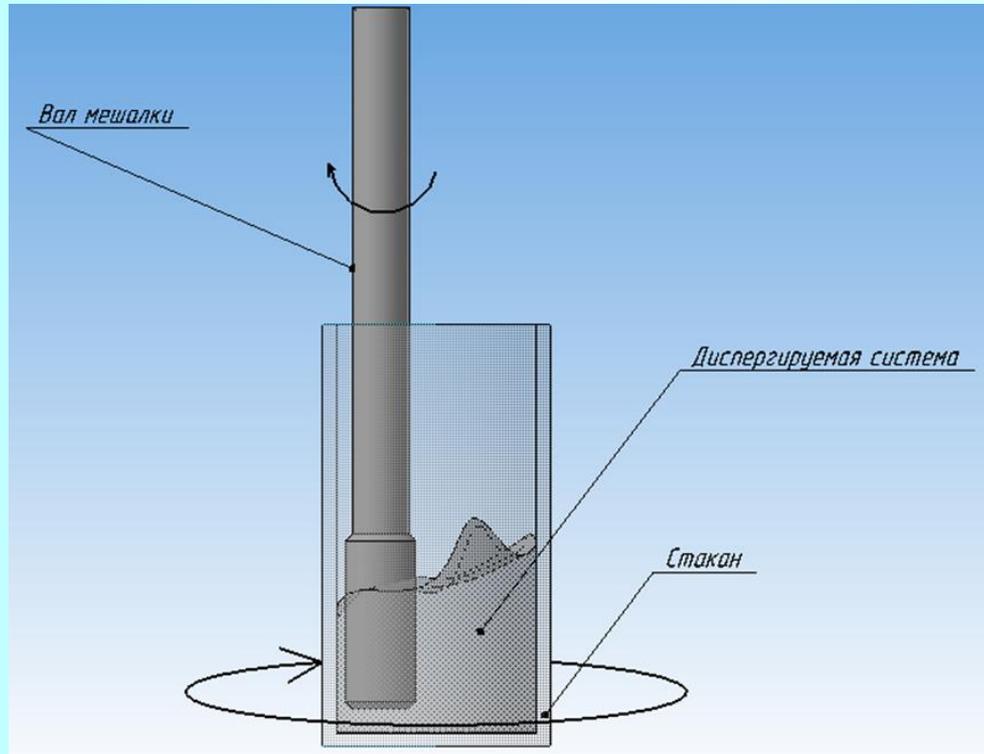
Смачивание, диспергирование, стабилизация



Смачивание,  
гидрофобность,  
гидрофильность



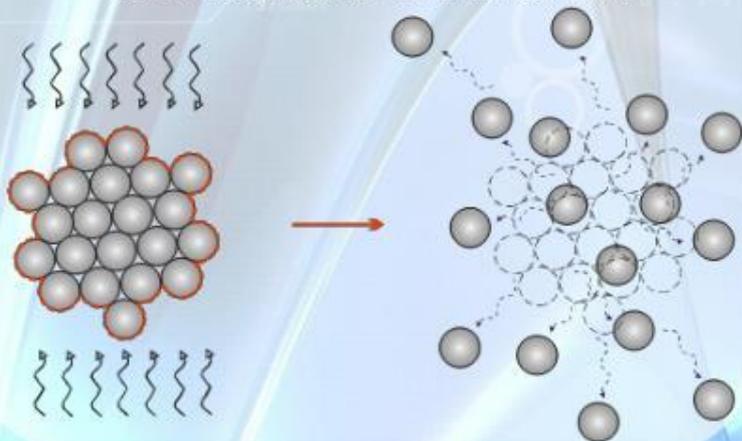
# Диспергирование наполнителя



Получение силиконового композита. Стакан с диспергируемой системой вращают по направлению вращения вала мешалки, растирая образец о стенки стакана. Из-за разности скоростей вращения, масса затягивается в пространство между валом и стенкой, в результате чего лучше растирается и смешивается.

# Диспергирование ультразвуком

Разрушение агрегата под воздействием внешних сил



$$d(t) = d + (D - d)(1 - e^{-kt})$$

$$t \rightarrow t_{\max} \quad d(t) \rightarrow d$$

$$F_p = 4\pi \left( \frac{d_o}{2} \right)^2 E \left( \frac{k_\lambda}{2} d_o \right)^4 \frac{1 + (1 - \delta)^2}{(2 + \delta)^2}$$

$k_\lambda$  – волновое число;  $E$  – средняя по времени плотность энергии акустического поля;  
 $\rho$  – плотность среды;  $\rho_f$  – плотность вещества модификатора;  $\delta = \rho/\rho_f$

## Сила Бьеркнеса

$$F_B = 4\pi\rho \left( \frac{d_o}{2} \right)^4 \frac{\vartheta^2}{h^2} \cos\varphi$$

$\vartheta$  – колебательная скорость;  $\varphi$  – сдвиг фаз пульсации частиц;  $h$  – расстояние между частицами

## Сила Бернулли

$$F_{Be} = \frac{3}{2} \pi\rho \left( \frac{d_o}{2} \right)^6 \frac{v^2}{h^2}$$

$v$  – скорость движения частицы

ЧИСТИТ ЗОЛОТО

# Разновидности ПАВ

- Анионные ПАВ — обычно линейные алкилбензолсульфонаты или сульфаты спиртов, а также натриевые и калиевые соли жирных кислот.
- Катионные ПАВ — обычно четвертичные аммонийные соединения (например диалкил (C12-C18) диметиламмоний сульфат).
- Неионогенные ПАВ — обычно этоксилированные спирты. Природные сапонины также относятся к этому классу веществ. Обладают более низким пенообразованием, чем анионные ПАВ. Они проявляют отличную способность к удалению масляных загрязнений (особенно с синтетических тканей).
- Амфолитные ПАВ — соединения, которые в водных растворах в зависимости от значения pH среды по-разному ионизируются и действуют — в кислом растворе проявляют свойства катионных ПАВ, а в щелочном растворе — анионных ПАВ.

# Диспергирование, модифицирование и сушка порошка



# Модифицированный магнитный наполнитель



# Эффект структурирования в магнитном поле

© [www.magnetolab.ru](http://www.magnetolab.ru) 2020

# Эффект структурирования в магнитном поле

© [www.magnetolab.ru](http://www.magnetolab.ru) 2020

# Эффект структурирования в магнитном поле

© [www.magnetolab.ru](http://www.magnetolab.ru) 2020

# Эффект структурирования в магнитном поле

© [www.magnetolab.ru](http://www.magnetolab.ru) 2020

# Эффект структурирования в магнитном поле

© [www.magnetolab.ru](http://www.magnetolab.ru) 2020

# Эффект структурирования в магнитном поле

© [www.magnetolab.ru](http://www.magnetolab.ru) 2020

# Эффект структурирования в магнитном поле

© [www.magnetolab.ru](http://www.magnetolab.ru) 2020