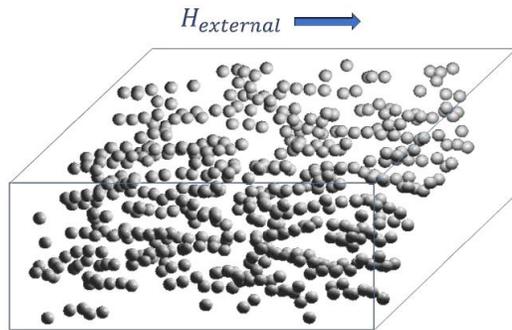
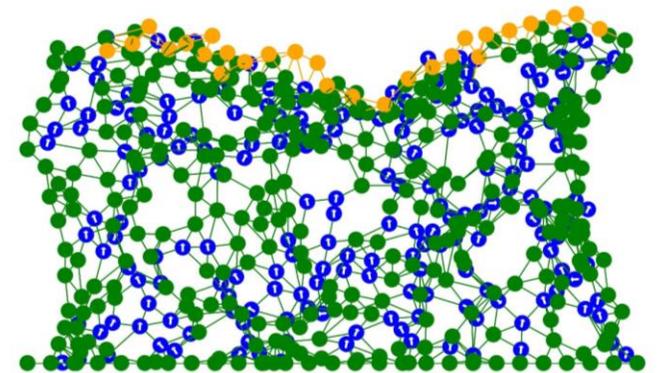


Композиты на основе полимеров – магнитные эластомеры



Макарова Людмила Александровна
МГУ им. М.В. Ломоносова
БФУ им. И. Канта



Содержание

- Определение магнитных эластомеров
 - Ферромагнитные частицы различных размеров
- Способы изготовления
 - Подготовка магнитных частиц
 - Полимеризация во внешнем поле
- Свойства магнитных эластомеров
 - Магнитодеформация в прикладных применениях
 - Магнитодиэлектрический эффект
 - Магнитные свойства и механизмы перемагничивания
- Мультиферроики на основе магнитных эластомеров
 - Трехкомпонентные с мягкой полимерной матрицей
 - Слоистые
- Взаимодействие с градиентным магнитным полем
- Заключение



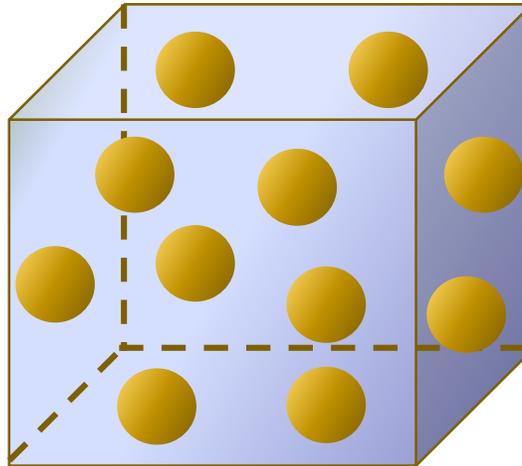
Магнитные эластомеры

Магнитные частицы:

Ферро- или ферромагнитные

Микро- или наноразмерные

Примеры: Fe, Co, Ni, NdFeB,
ферриты, Fe₂O₃, Fe₃O₄



Полимер:

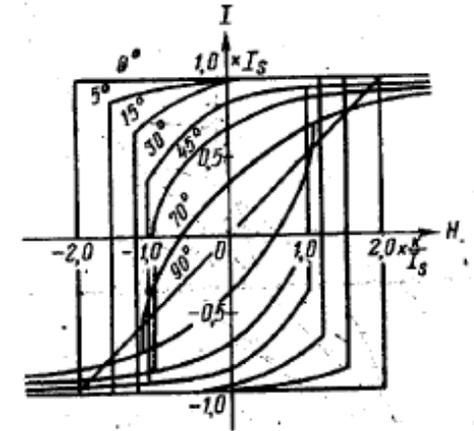
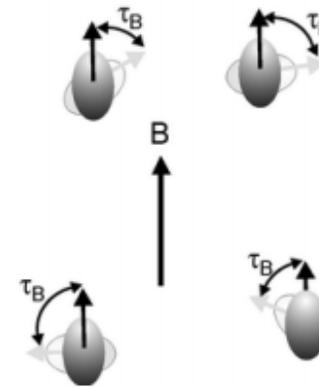
- Модуль упругости
- Биосовместимость

Примеры: силикон, эпоксид

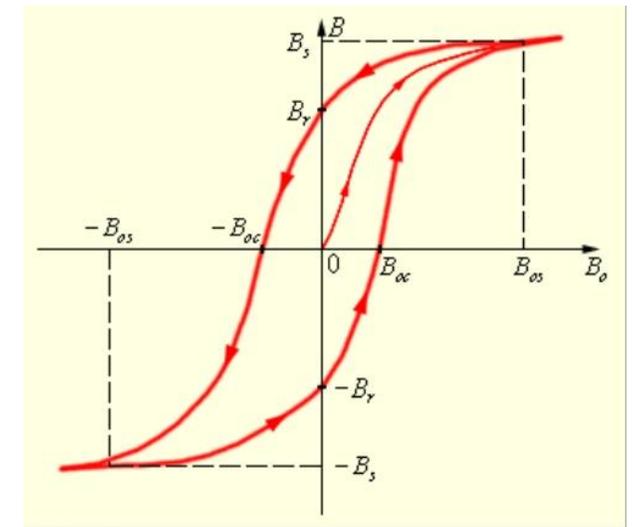


Ферро- (ферри-) магнитные частицы

- Наночастицы:
 - Однодоменные, суперпарамагнитные
- Микрочастицы:
 - Многодоменные, анизотропия формы
- Магнитокристаллическая анизотропия



Способ перемагничивания частиц в упругой среде!

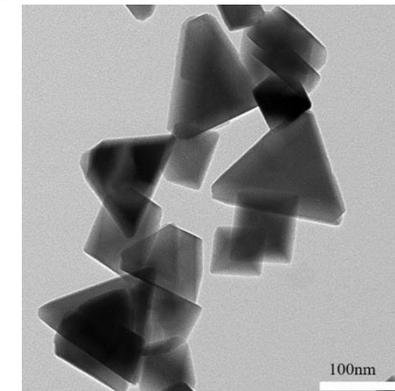
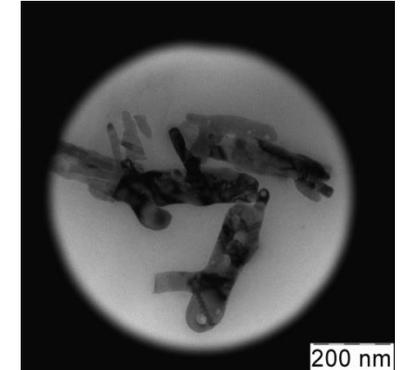
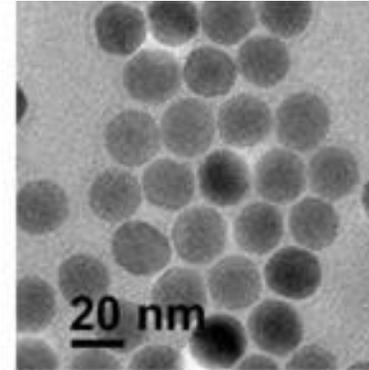


$$E = -\mu B(m \cdot b) - KV(m \cdot n)^2$$



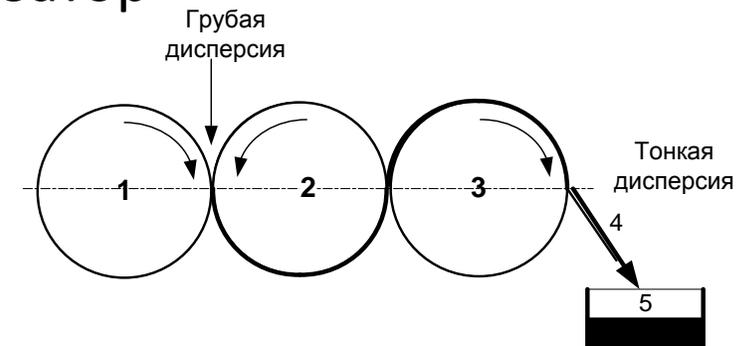
Подготовка магнитных частиц

- Размерное распределение
 - Зависит от способа изготовления (химический, механический)
 - Оценивается с помощью СЭМ
- Модификация поверхности
 - Удаление влаги
 - Дезагрегация
 - Покрытие гидрофобным материалом



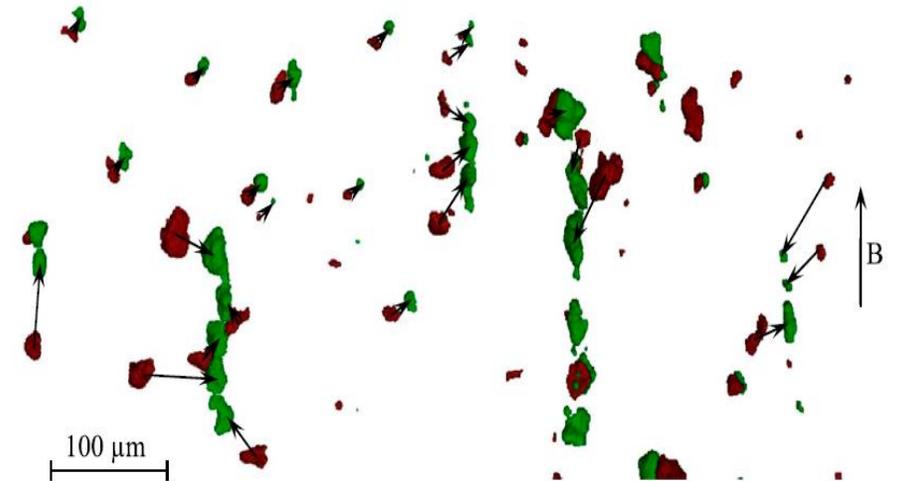
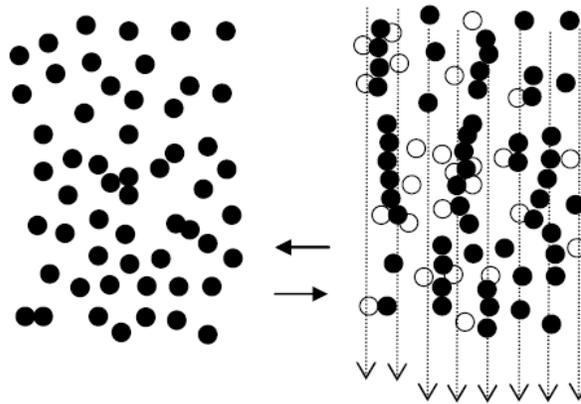
Изготовление магнитных эластомеров

- Подготовка компонент
 - Магнитный наполнитель, жидкий полимер, катализатор
- Однородное смешивание компонент
 - Однородное распределение магнитных частиц
 - Отсутствие агрегатов из частиц
- Избавление от возможного воздуха:
 - Вакуумирование и/или обработка УЗ
- Подготовка заливочной формы – обработка антиадгезионным покрытием
- Полимеризация
 - В магнитном поле



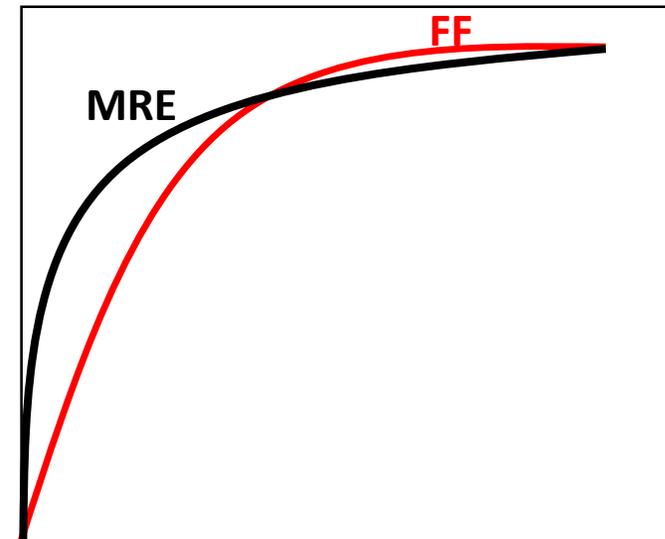
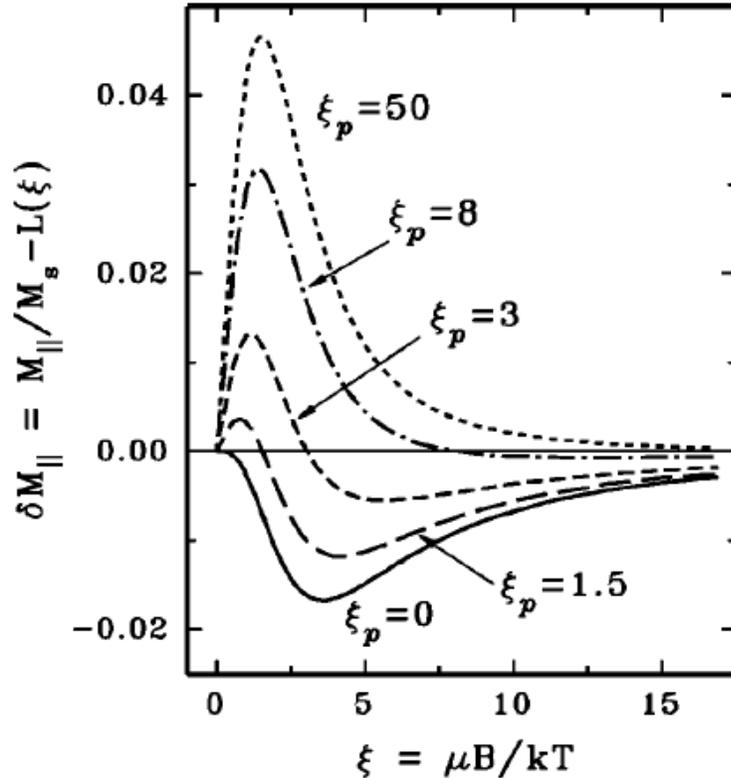
Полимеризация в магнитном поле

- Анизотропные магнитные эластомеры – частицы образуют цепочки, колонны, структуры вдоль одного направления



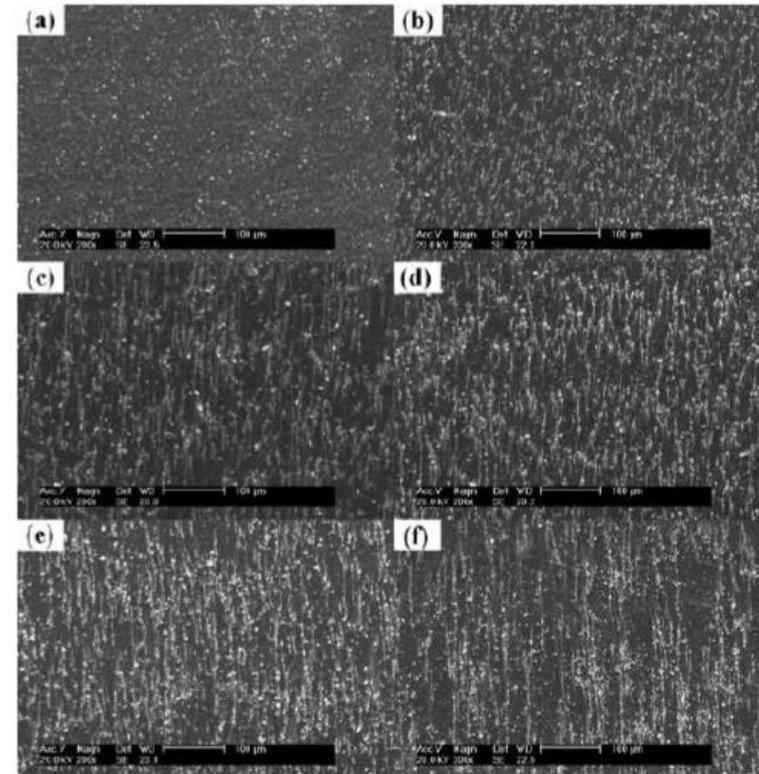
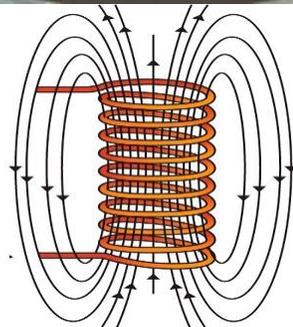
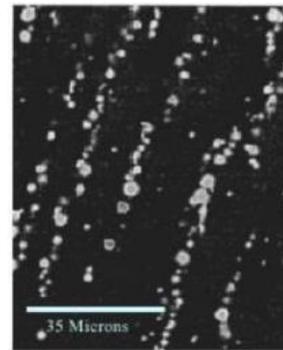
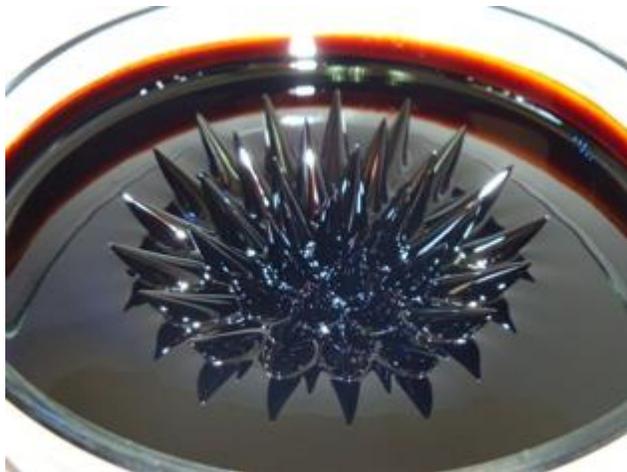
Влияние внешнего магнитного поля в процессе полимеризации

- Магнитные свойства при малой концентрации наполнителя

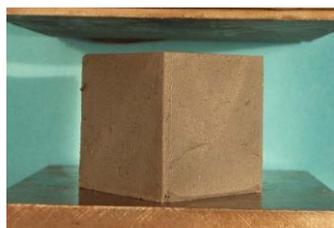
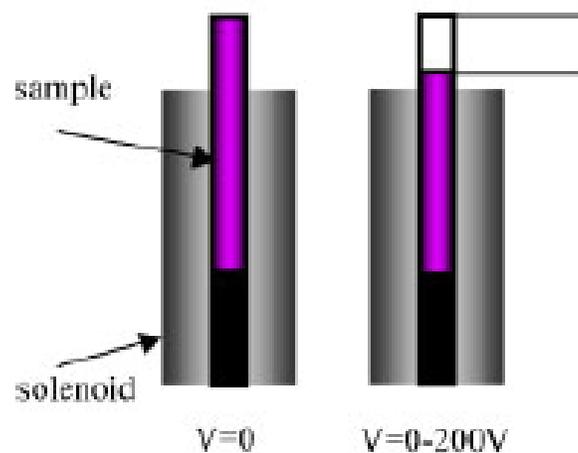


Свойства МАЭ

- Следствие движения частиц под действием магнитного поля внутри полимерной матрицы



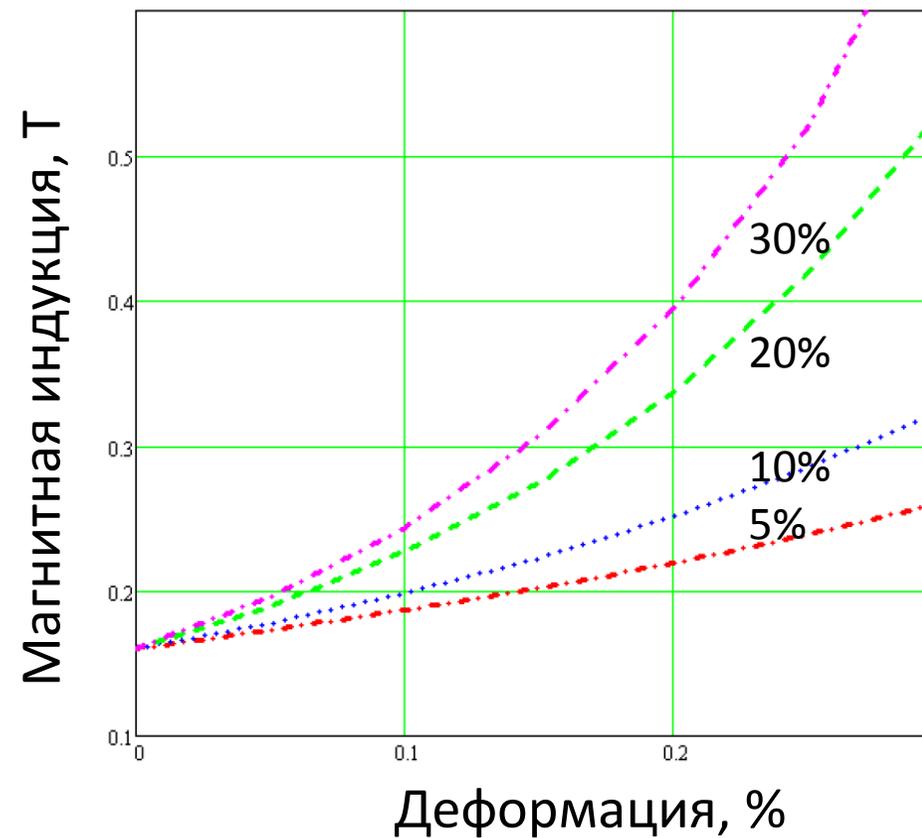
Магнитодеформационный эффект



$H = 0$

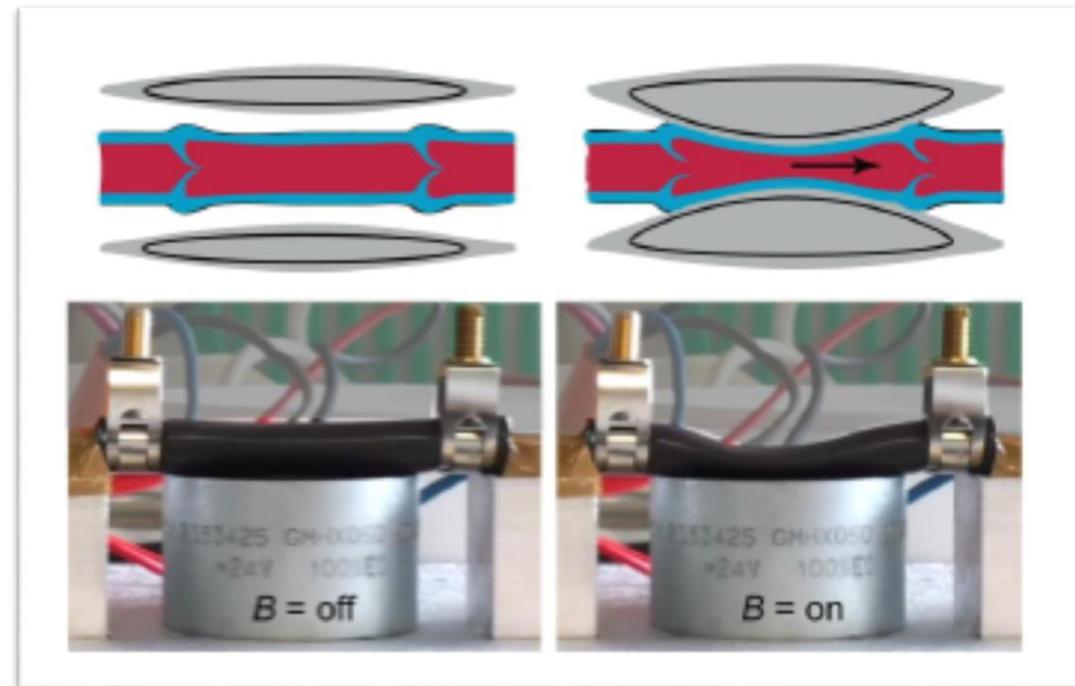
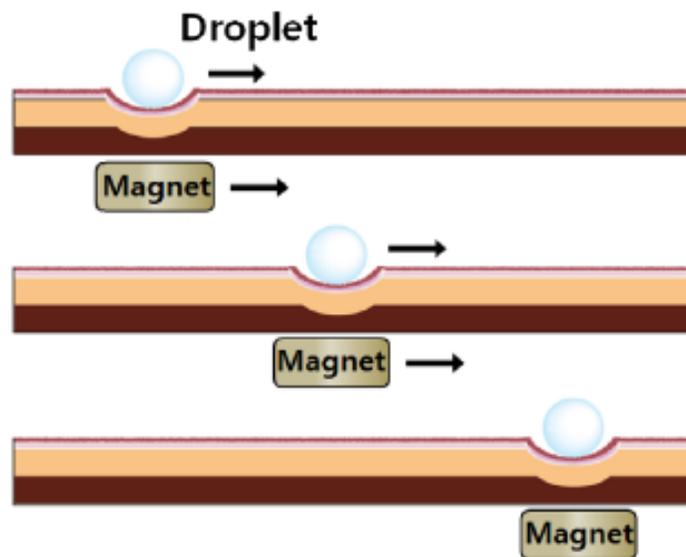


$H \neq 0$



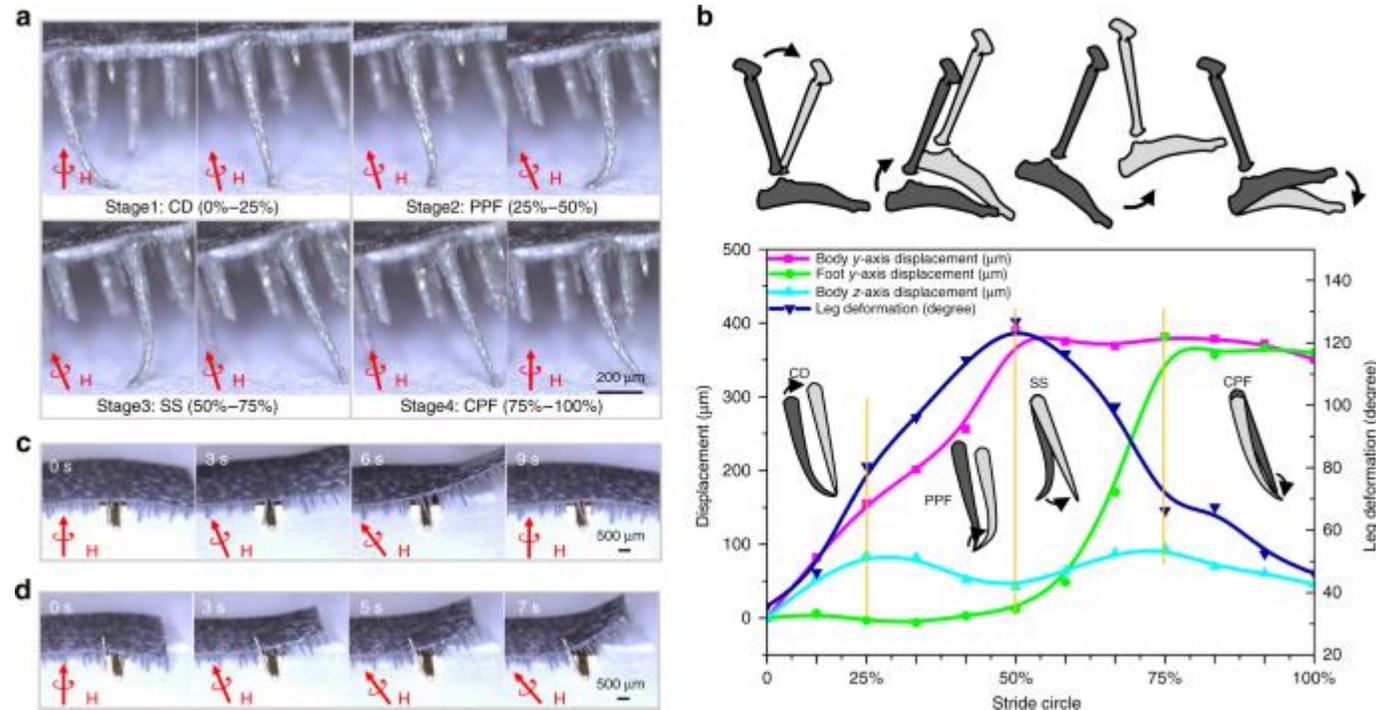
Магнитодеформация

- Использование деформации магнитных эластомеров для создания «лаборатории на чипе» и перистальтического насоса



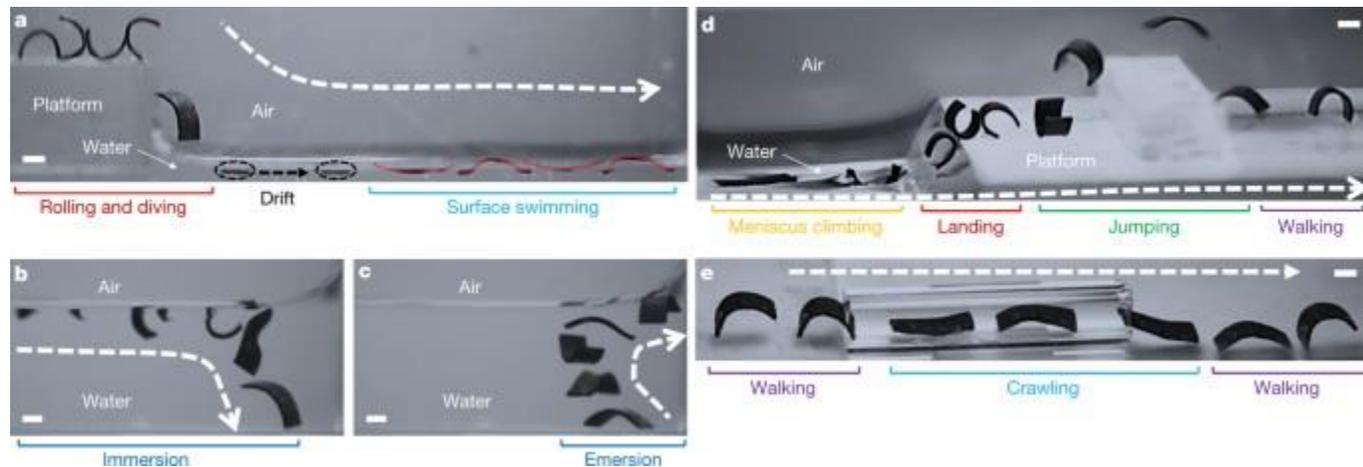
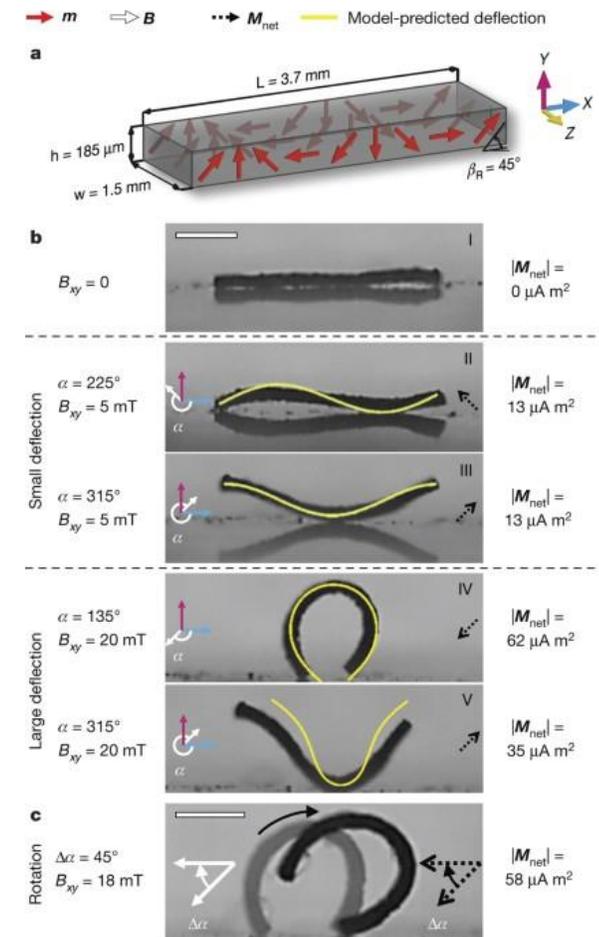
Магнитодеформация

- Использование деформации магнитного эластомера для разработки миллиробота: индивидуальная работа стопы за один цикл походки (Видео 1)



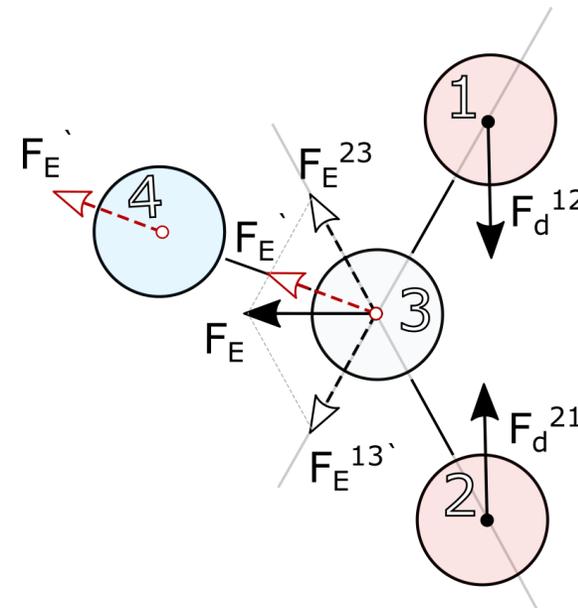
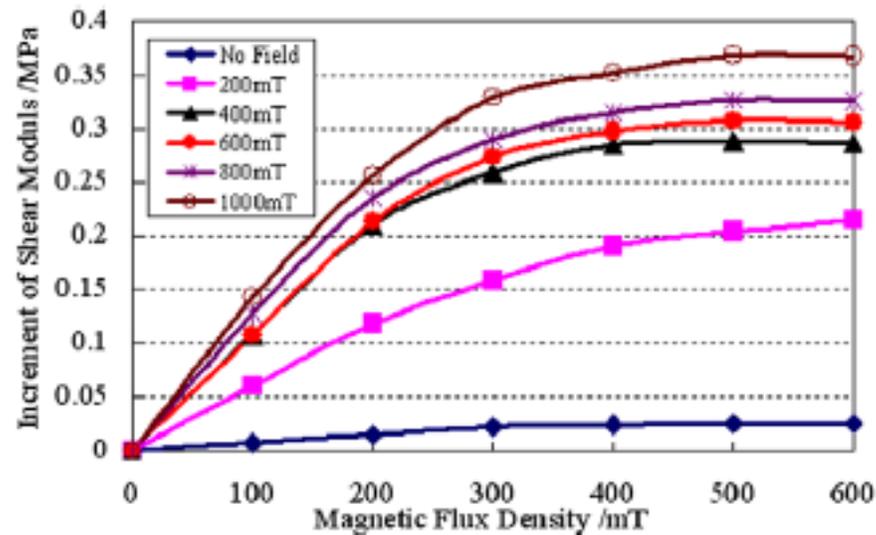
Магнитодеформация

- Малогабаритный робот с мягким телом и мультимодальным перемещением
- (Видео 2)



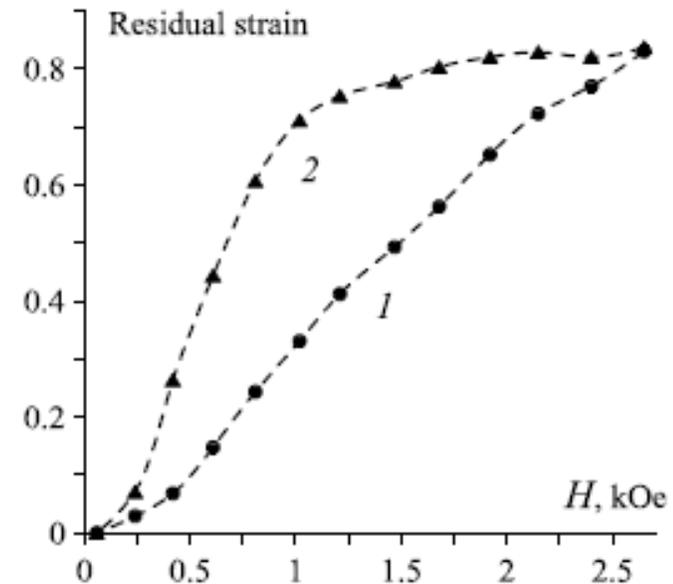
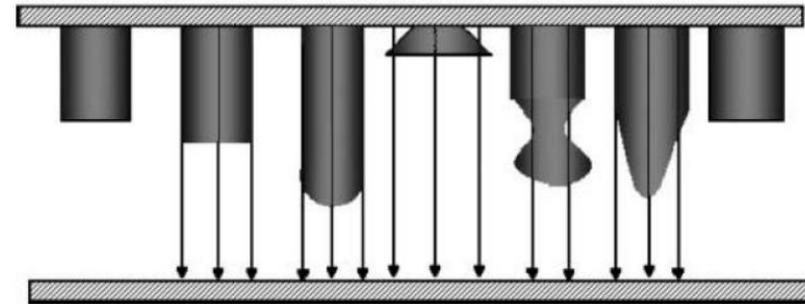
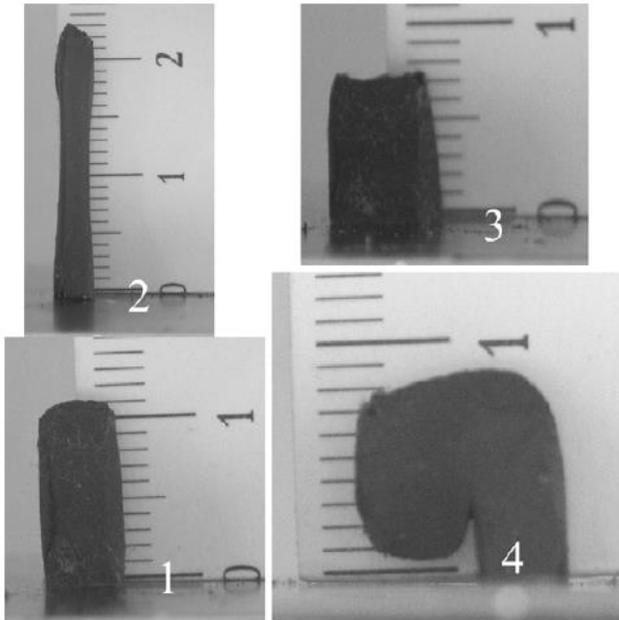
Магнитореологический эффект

- Относительное изменение модуля сдвига (упругость и потери) во внешнем магнитном поле – зависит от упругих свойств матрицы и взаимодействия между частицами – до 800%



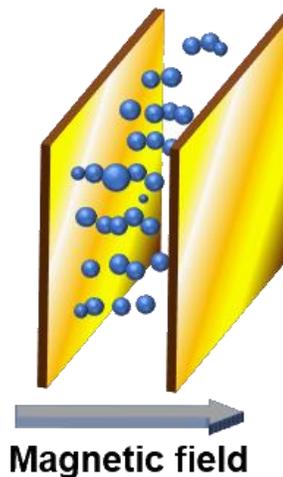
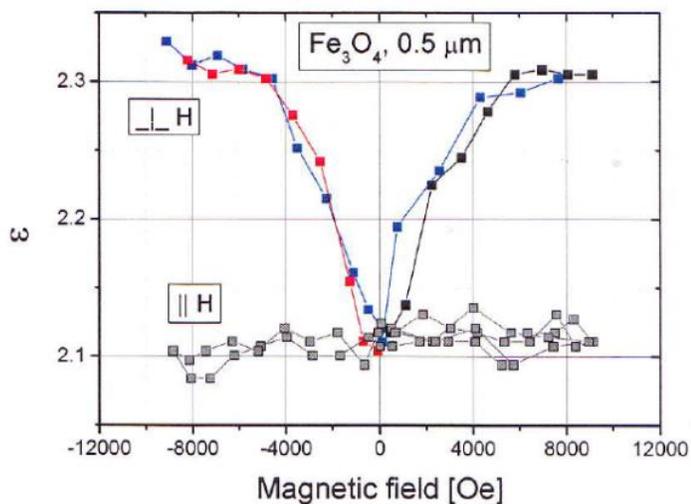
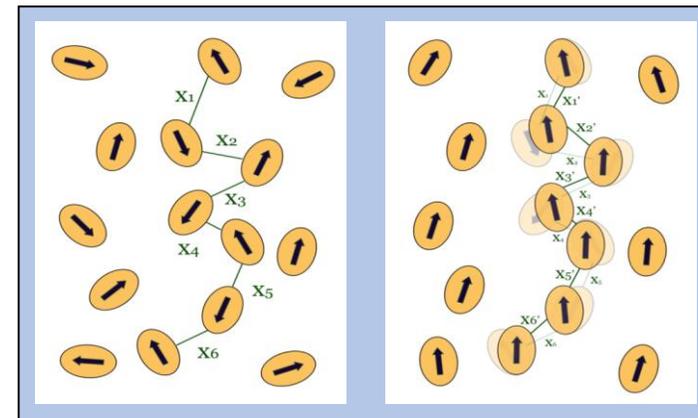
Эффект памяти формы

- Обратимое изменение формы образца во внешнем магнитном поле

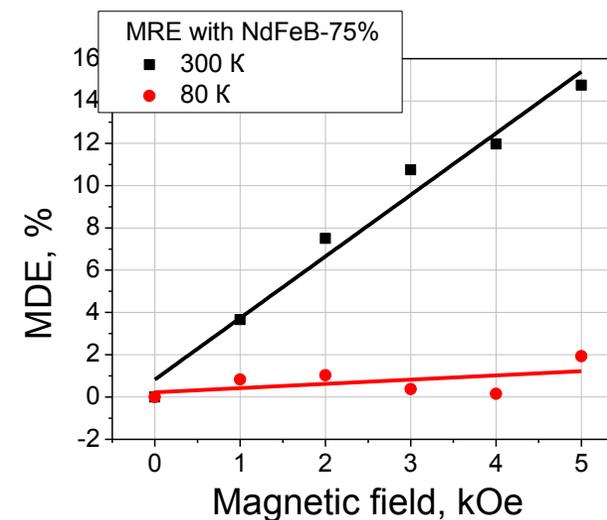


Магнитодиэлектрический эффект

- Изменение диэлектрической проницаемости эластомеров при изменении магнитного поля

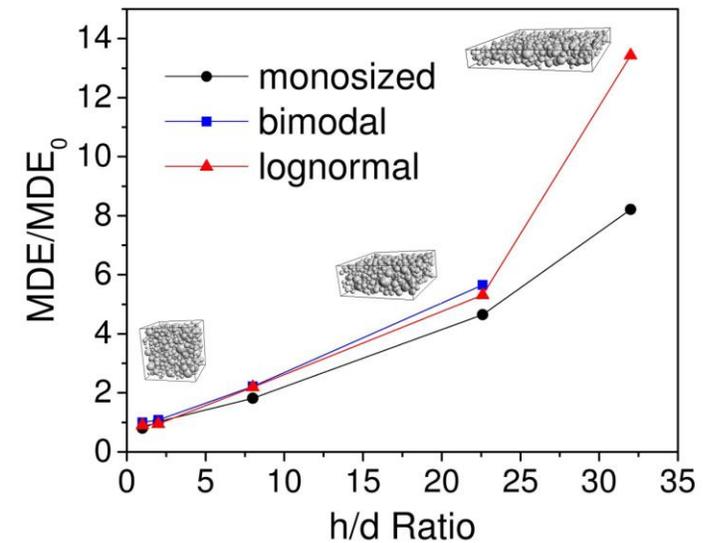
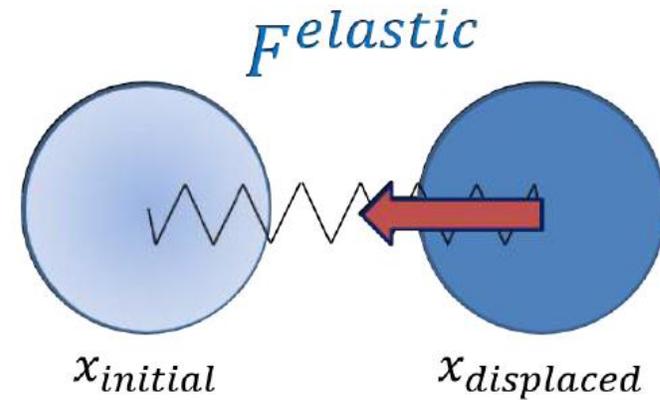
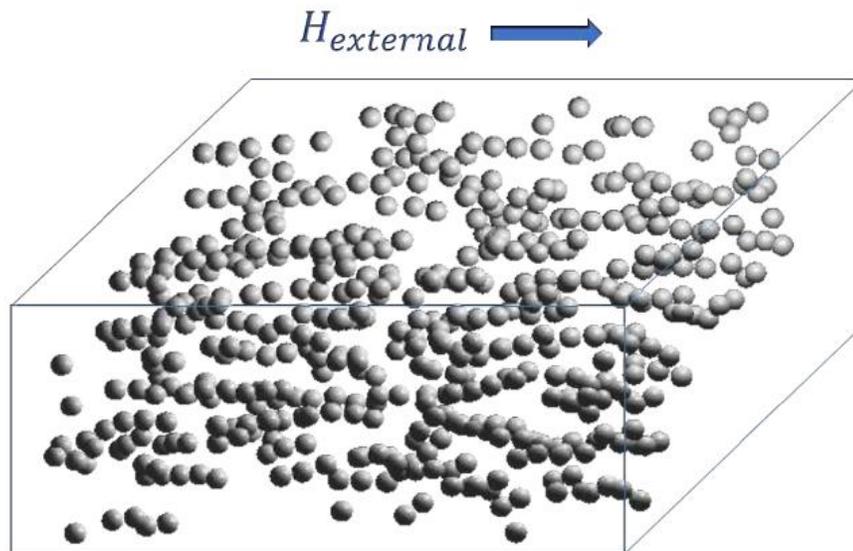


$$\sum_i^n x' < \sum_i^n x \quad C' \sim 1/d \sim 1/\sum_i^n x' \equiv \epsilon$$



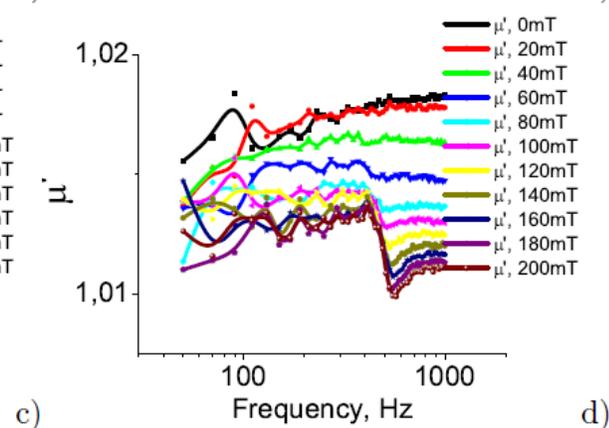
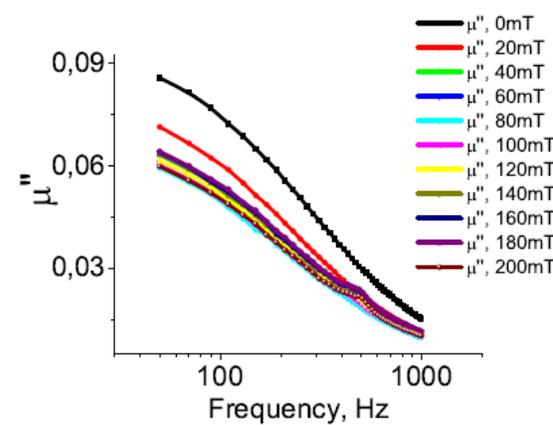
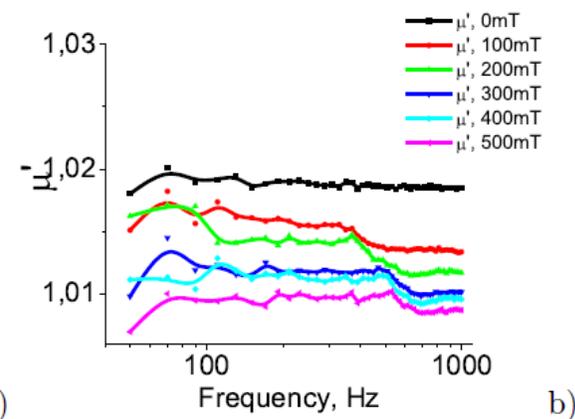
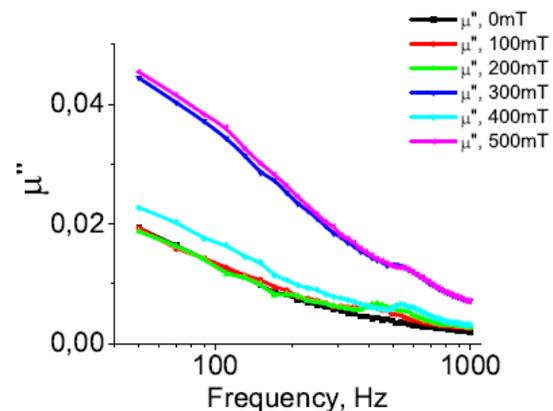
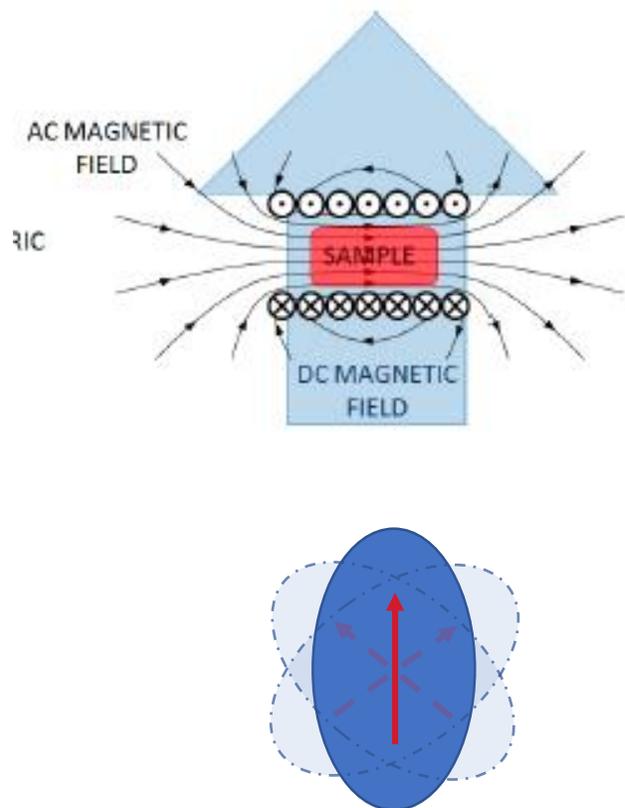
Магнитодиэлектрический эффект

- Численное моделирование



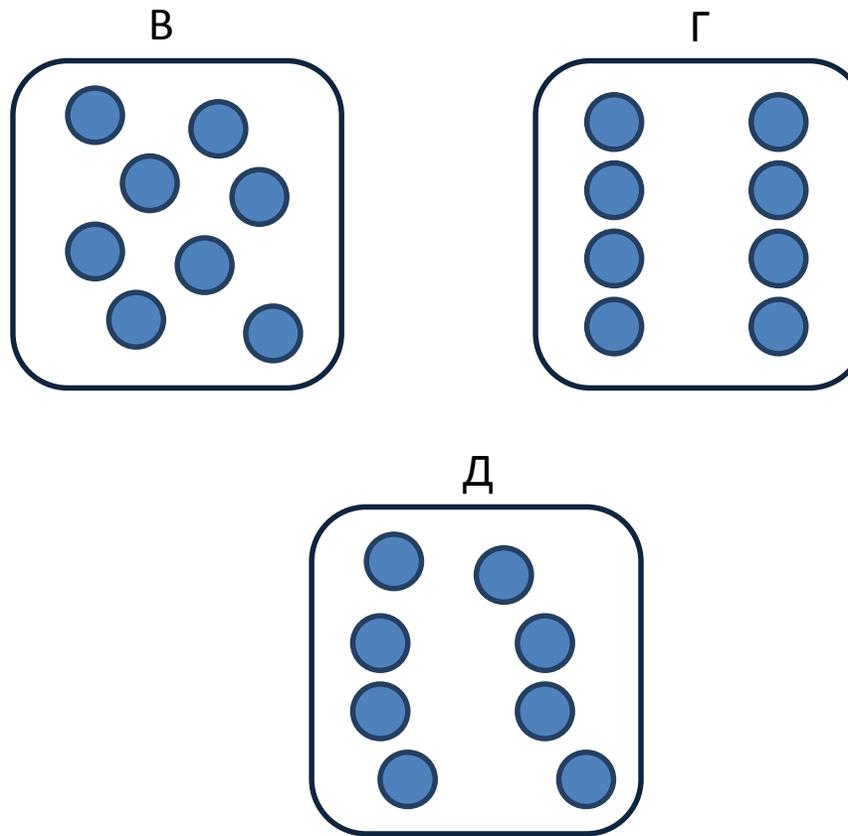
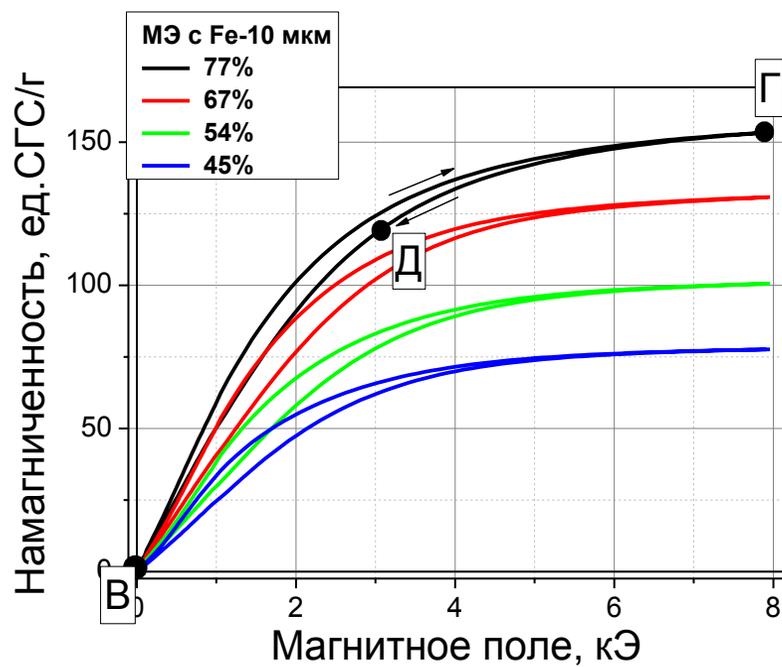
Постоянное и переменное магнитные поля, действующие на эластомер

- Резонанс частиц

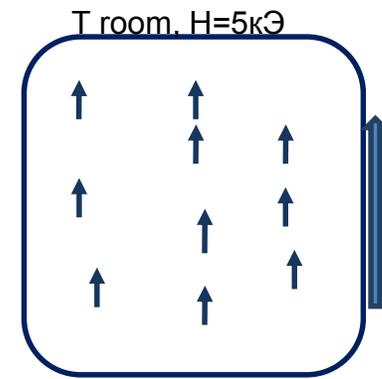
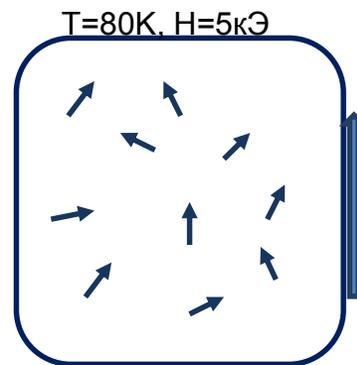
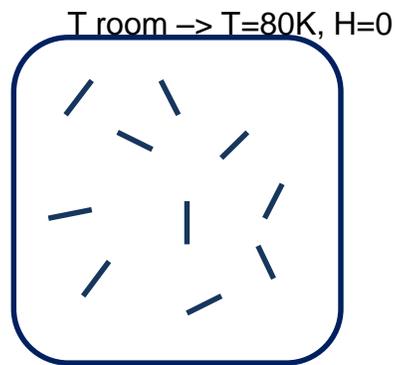
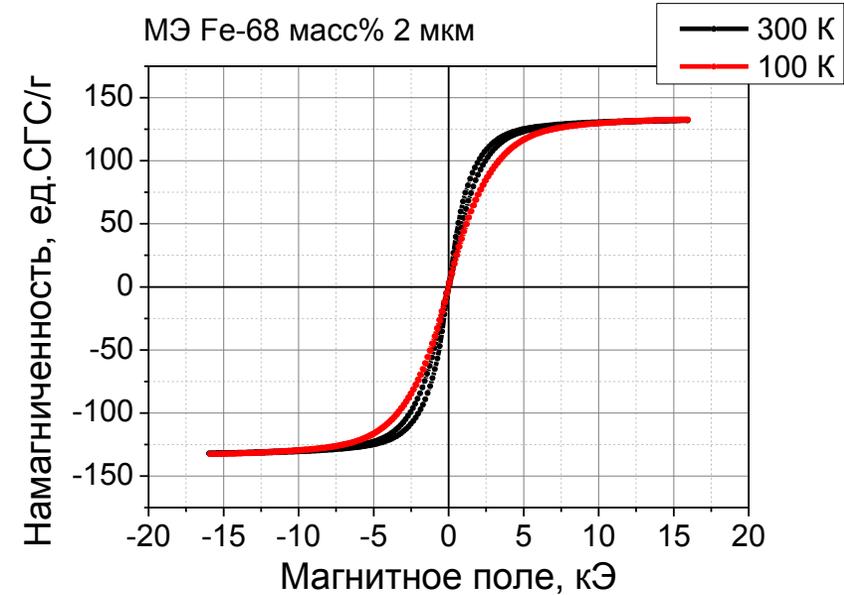
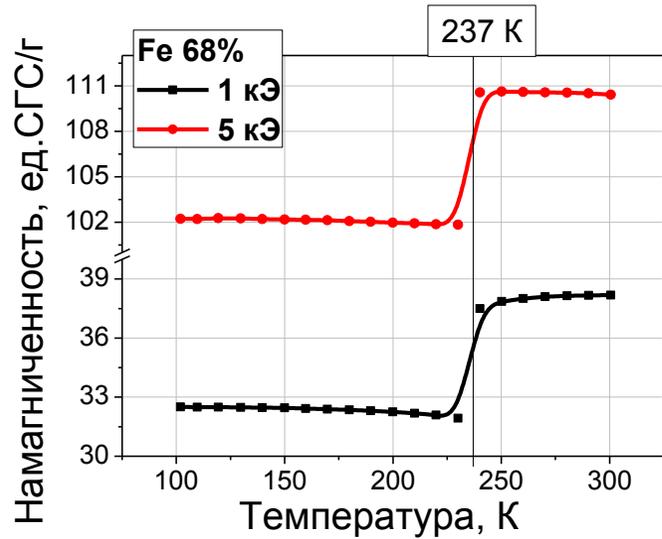


Магнитные свойства

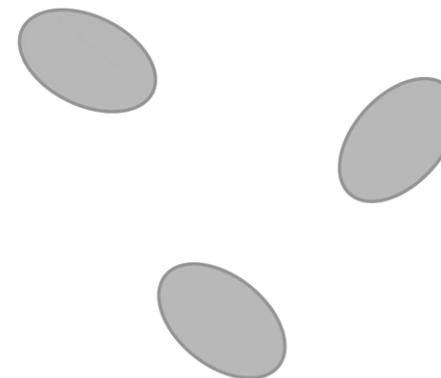
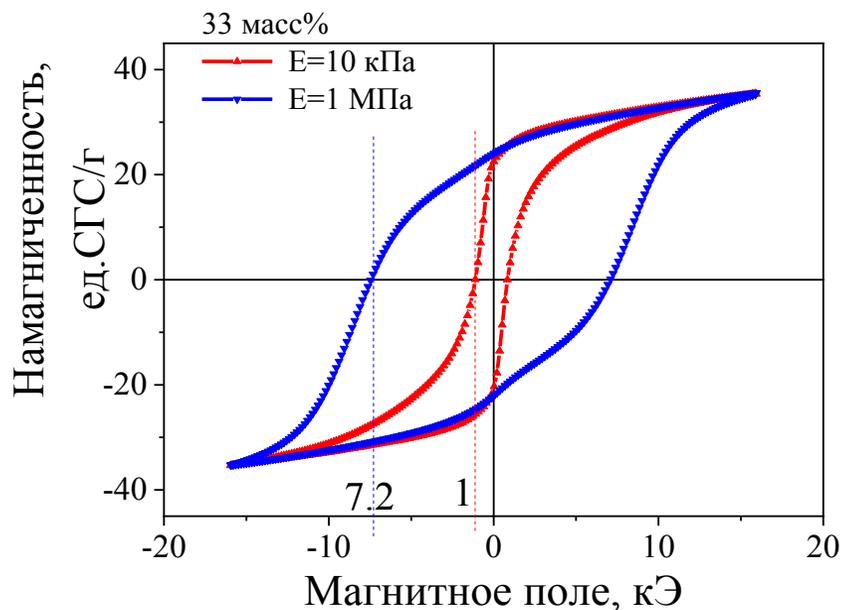
- Магнитномягкие частицы - железо



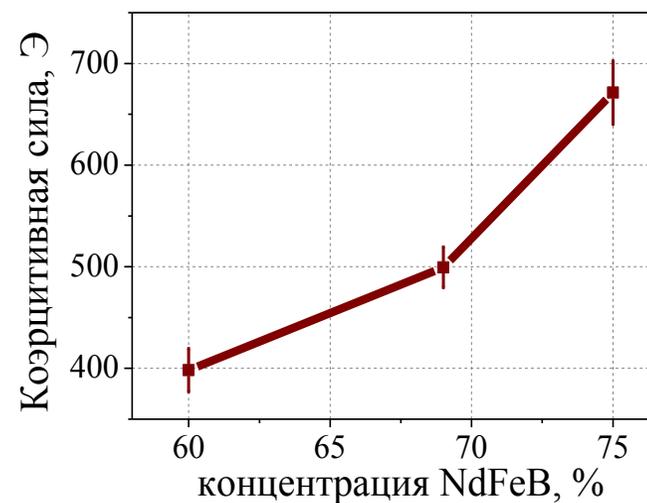
Изменение температуры – магнитномягкие частицы



Эластомеры с магнитотвердыми микрочастицами неодим-железо-бор

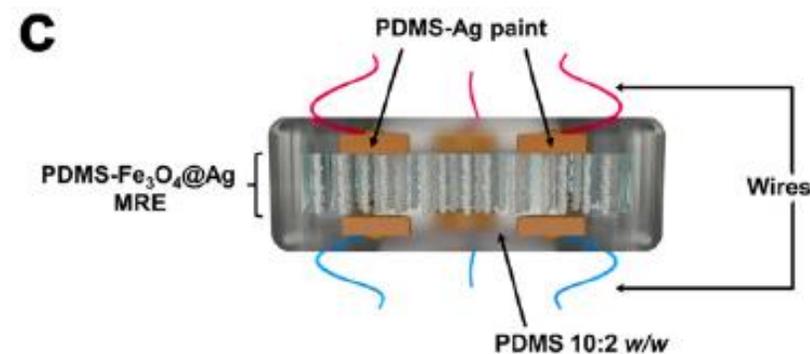
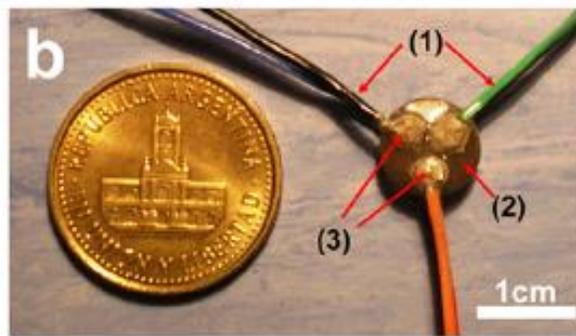
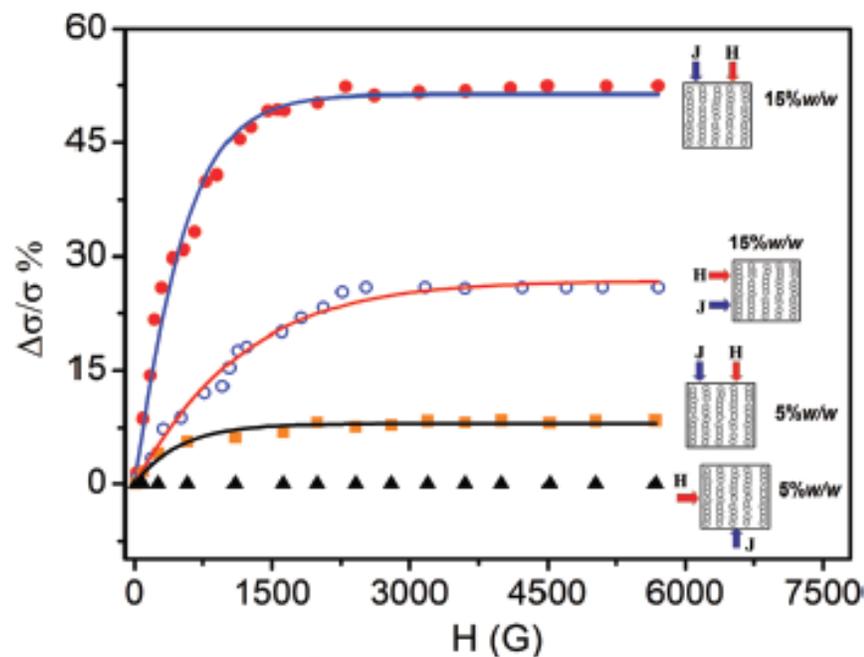
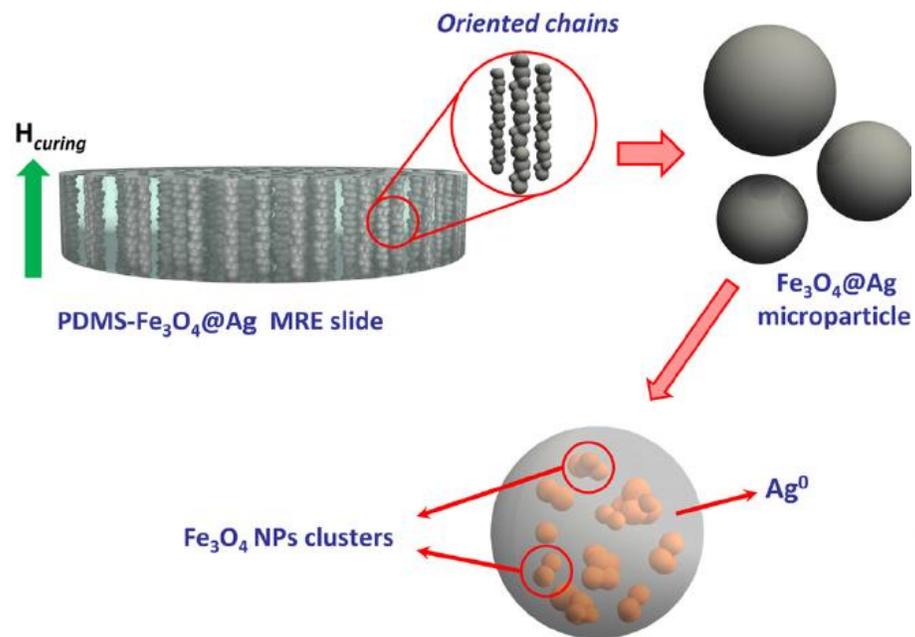


Коэрцитивная сила эластомеров с магнитотвердыми частицами зависит и от модуля упругости полимера, и от концентрации частиц



Смещение частиц в магнитном поле

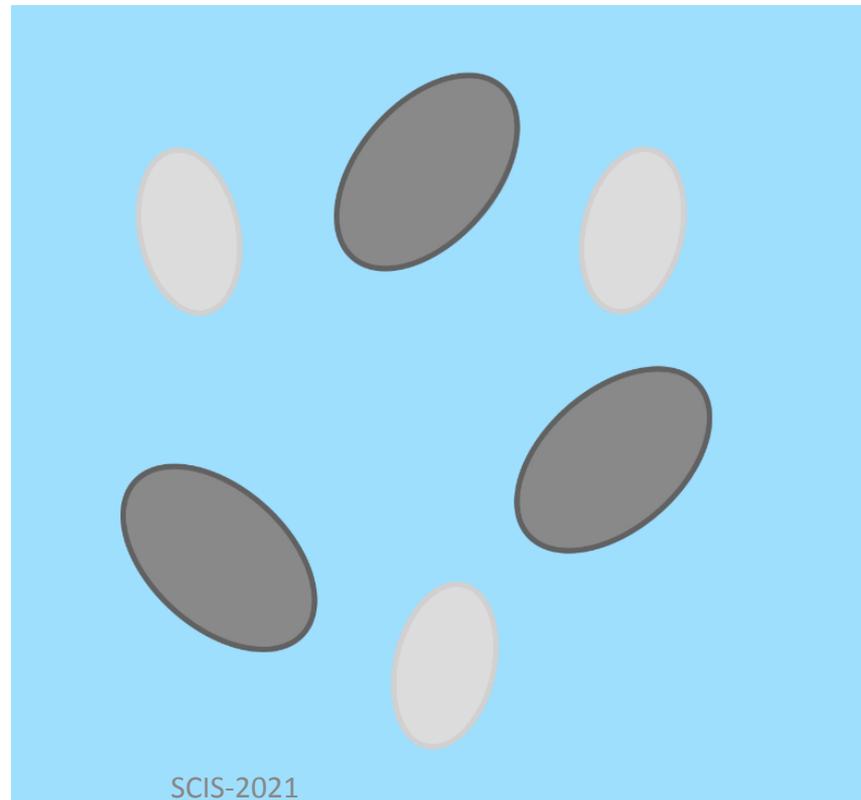
- Датчик



Мультиферроидные свойства

- Смещение частиц в полимере вызывает внутренние напряжения.
- Внутренние напряжения вызывают изменение состояния частиц.

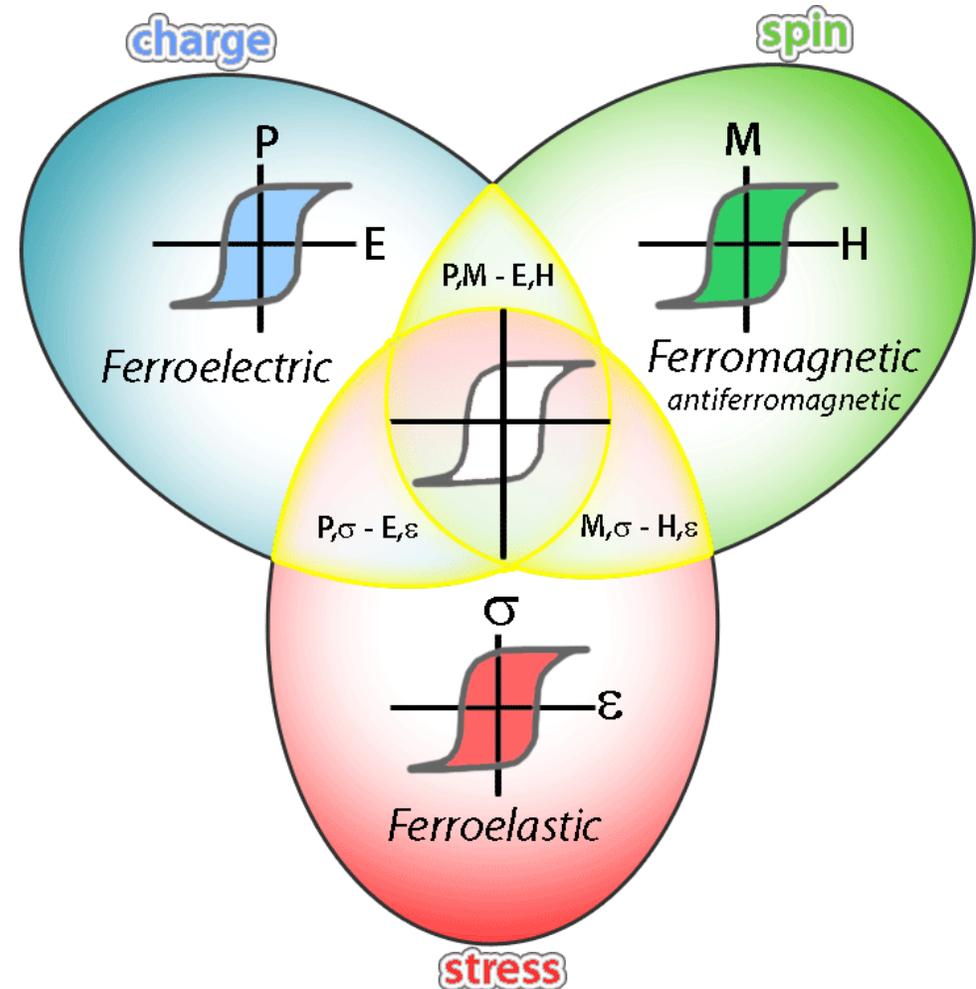
- Ферромагнитные частицы
- Сегнетоэлектрические частицы
- Упругая мягкая матрица



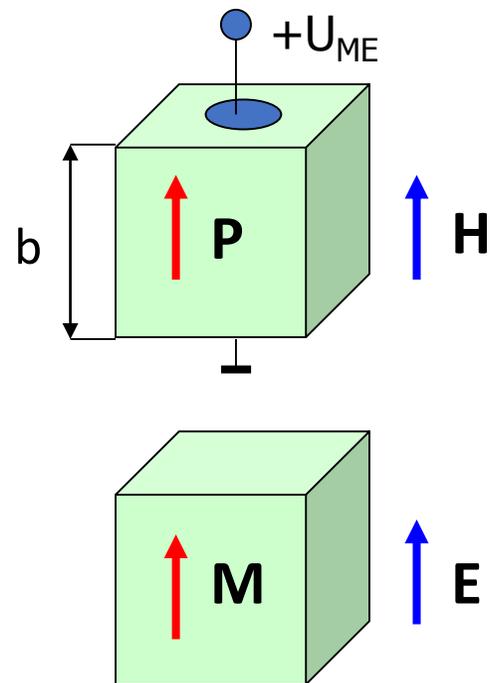
Мультиферроики

Материалы, обладающие одновременно двумя и более свойствами:

(анти) сегнетоэлектрические,
(анти) ферромагнитные, и
сегнетоупругие (эффект памяти формы)



Магнитоэлектрический эффект



- Прямой МЭ эффект – возникновение электрической поляризации вещества под действием внешнего магнитного поля.

$$\alpha_E = \frac{E}{H} = \frac{U}{bH}, \text{ мВ} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}$$

- Обратный МЭ эффект – изменение намагниченности образца под действием внешнего электрического поля.

$$\alpha_B = \frac{H}{E} = \frac{HB}{U}, \text{ Гс} \cdot \text{см} \cdot \text{В}^{-1}$$

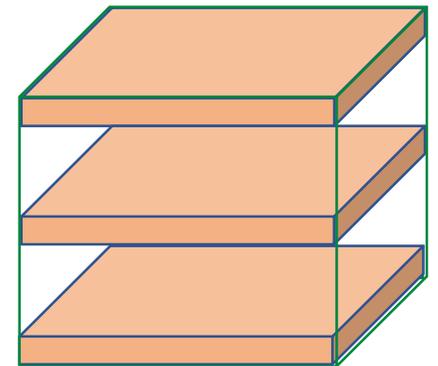
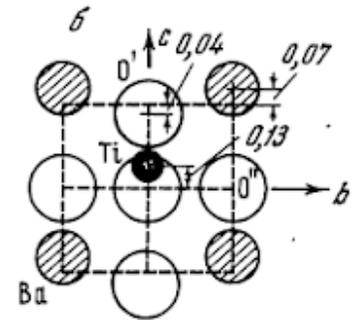


Существующие мультиферроики

Твердофазные мультиферроики (естественные BiFeO_3 , наноконпозиты $\text{BaTiO}_3 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$):

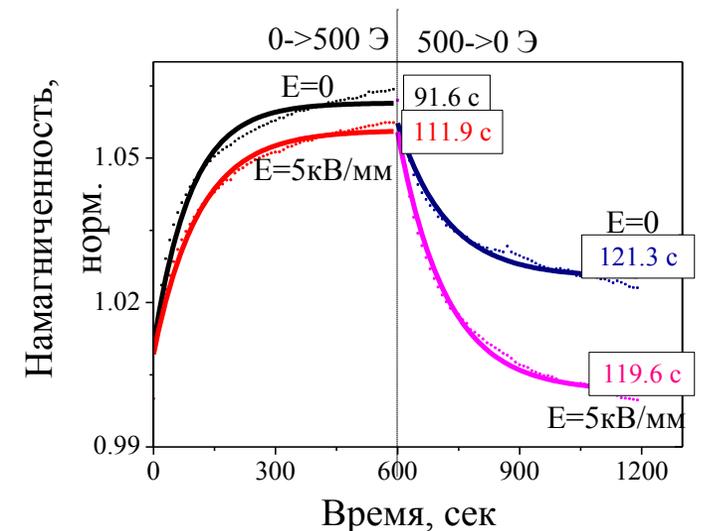
- Низкие рабочие температуры
 - Малая величина эффекта
 - Высокие магнитные поля
 - Токи утечки
- Композитные мультиферроики на основе магнитострикционных и пьезоэлектрических материалов:

- Большая величина эффекта
- Жесткость
- Токи утечки
- Не биосовместимость
- Изготовление требует высоких температур и/или высоких давлений



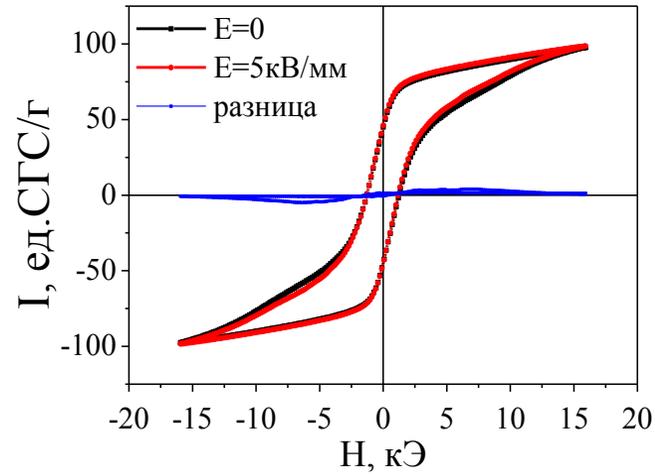
Мультиферроики на основе магнитных эластомеров содержат ФМ и СЭ частицы

- Эксперимент – измерение изменения магнитных свойств во внешнем постоянном магнитном поле



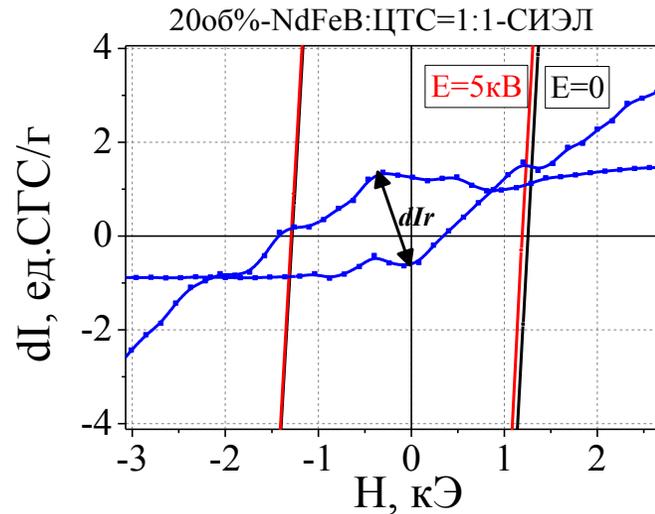
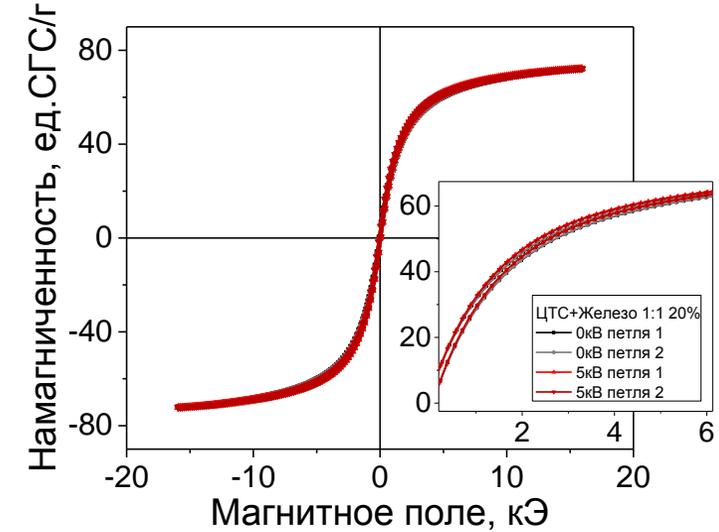
Обратный МЭ эффект

NdFeB + PZT

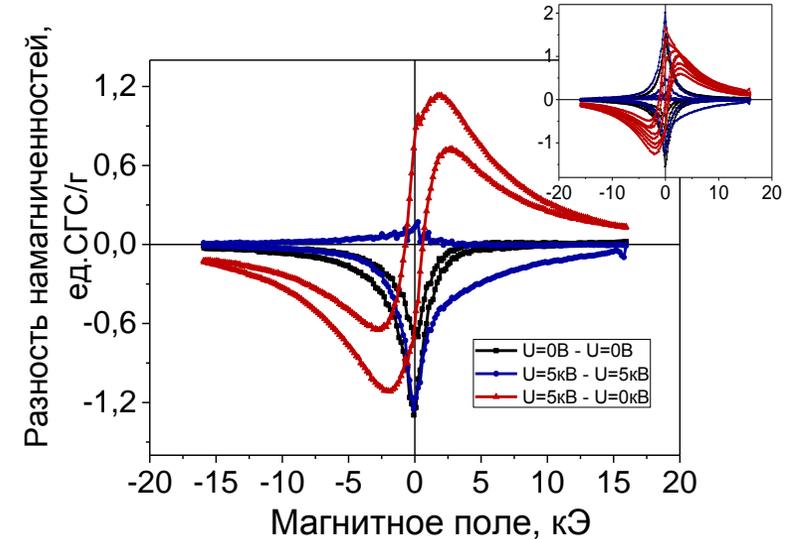


$$\alpha_r(NdFeB) = 1.4 \cdot 10^{-5} \frac{\text{ед.СГС} \cdot \text{см}}{\text{г} \cdot \text{В}}$$

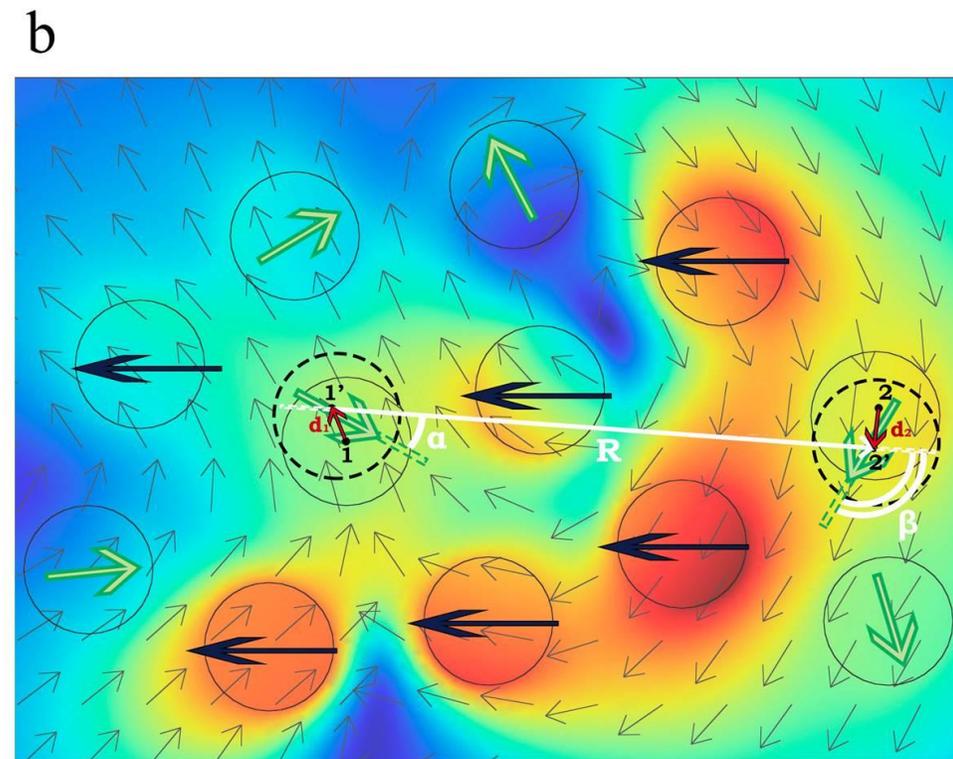
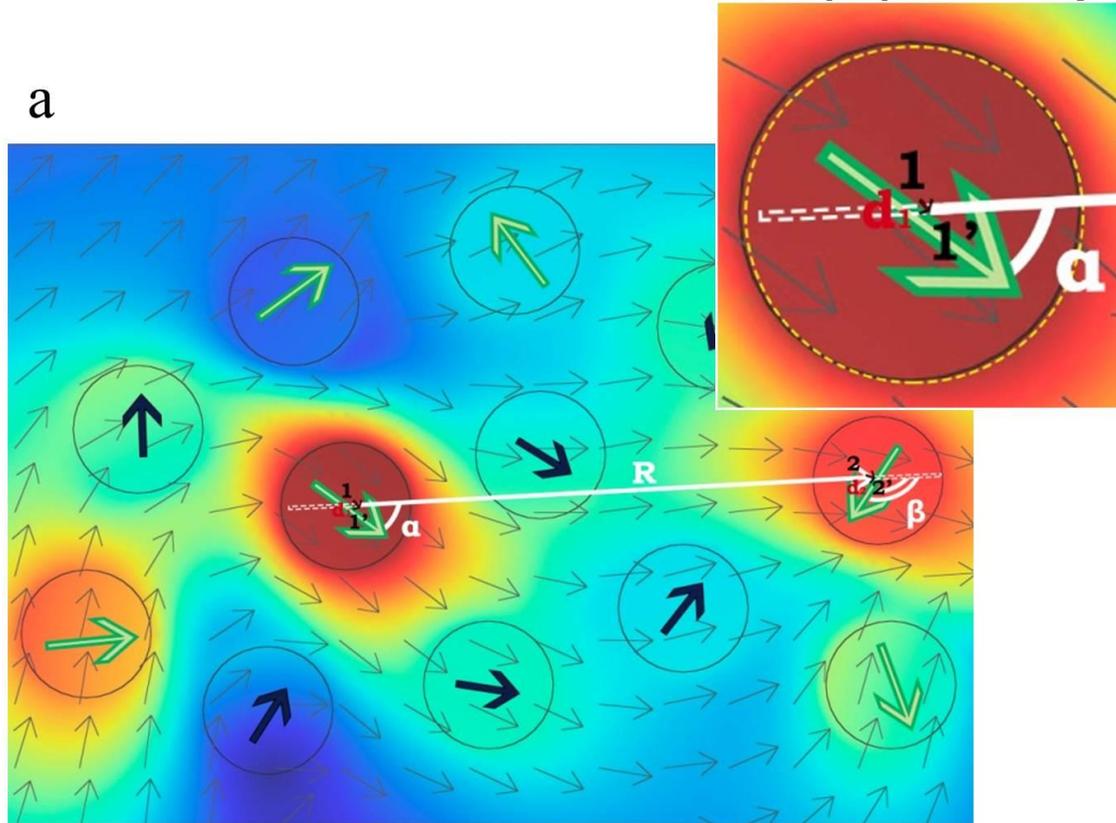
Fe + PZT



$$\alpha_r(\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}) = 0.15 \cdot 10^{-5} \frac{\text{ед.СГС} \cdot \text{см}}{\text{г} \cdot \text{В}}$$



Численное моделирование (1)



Цвет – абсолютная величина смещения, серые стрелки – направление смещения

Максимальное значение смещений

0.73 мкм

23.33 мкм

d_1, d_2 – величины смещения сегнетоэлектрических частиц 1 и 2

$d_1 = 0.72 \text{ мкм}$ $d_2 = 0.63 \text{ мкм}$

$d'_1 = 12.7 \text{ мкм}$ $d'_2 = 14.4 \text{ мкм}$

$W(p_1, p_2) \approx 2.1 \text{ кДж}$

$W(p'_1, p'_2) \approx 1.7 \text{ кДж}$

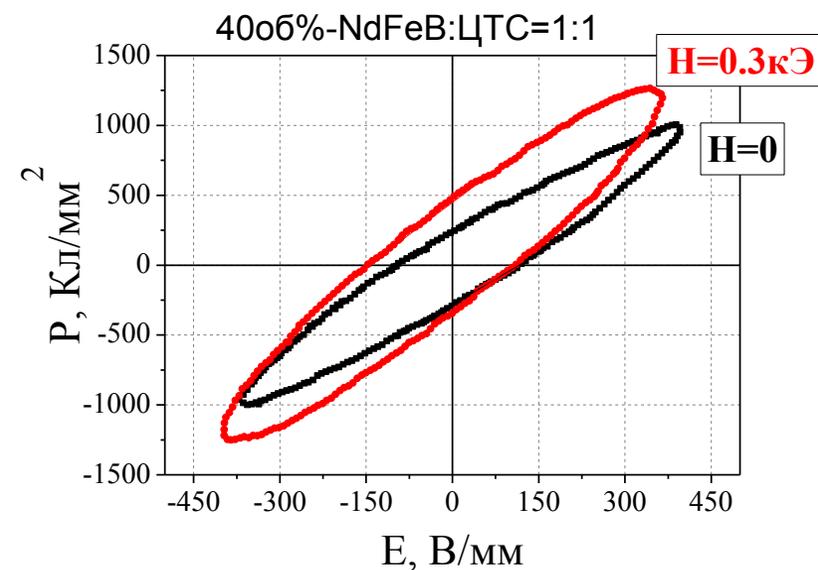
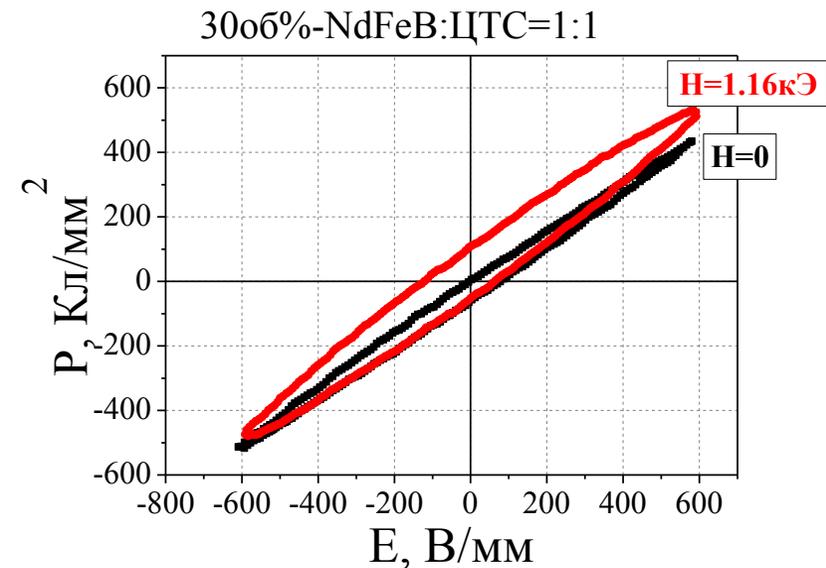
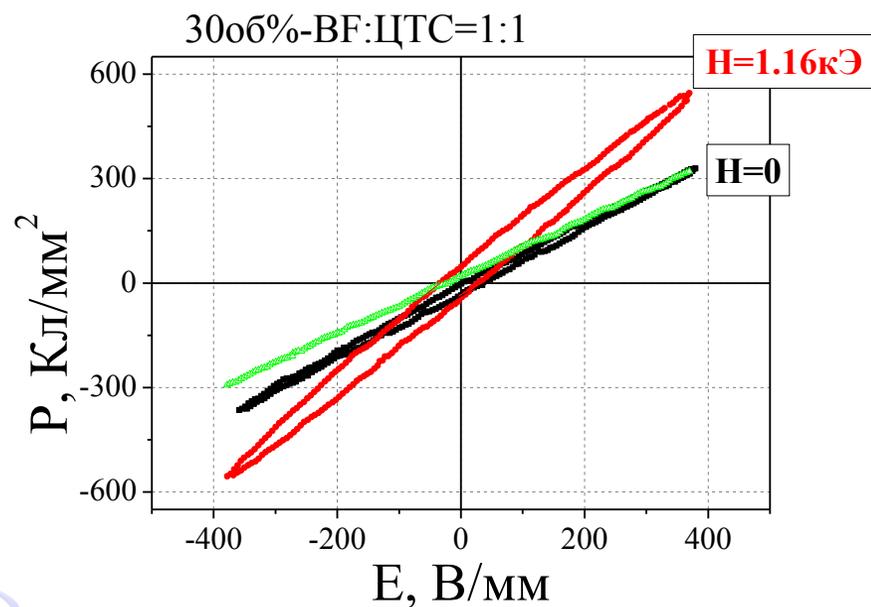
$E(\text{напр}) \approx 3.5 \text{ нДж}$

$E(\text{напр}) \approx 4.3 \text{ мкДж}$



Прямой МЭ эффект

- Петли диэлектрического гистерезиса не насыщены
- ΔE_c \square 55-125%
- α \square 900 мВ/см·Э



Возможные механизмы

- Особенности измерения мягких упругих материалов
- Смещение частиц и изменение потерь
- Действие электрического поля на проводящие частицы

- Взаимное влияние ФМ и СЭ частиц друг на друга через упругую матрицу – модель упругой связи:
 - Учитывает диполь-дипольные взаимодействия между частицами одного вида



Параметры численного моделирования (2)

- Трехмерная модель
- Логнормальное распределение частиц
- Диполь-дипольное взаимодействие
- Метод молекулярной динамики
- Метод «виртуальных пружин»
- Алгоритм Верле для решения уравнений движений частиц

$$\vec{F}_{FM} = \vec{F}_m + \vec{F}_{el} = \nabla \vec{H} \vec{m} + \pi E \frac{r^2}{l} \delta l;$$

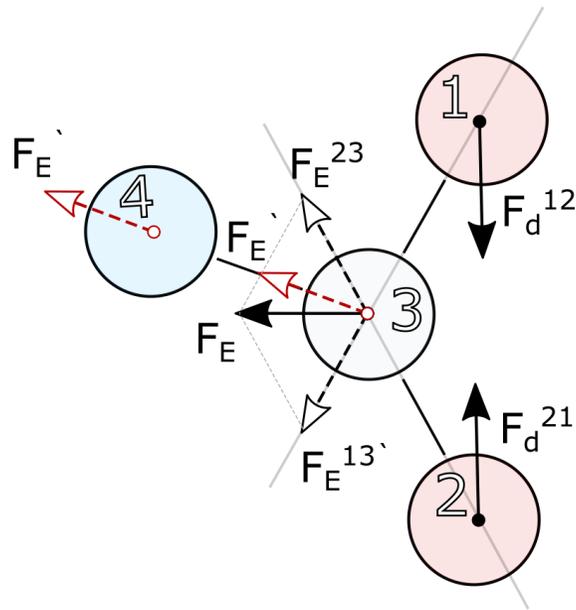
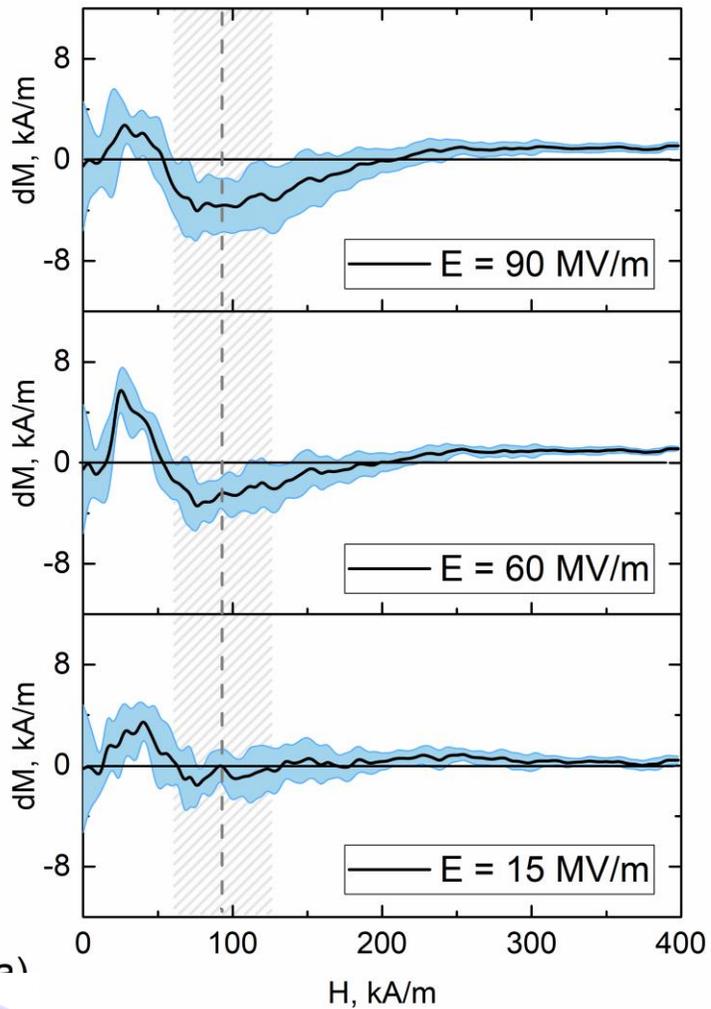
$$\vec{F}_{FE} = \vec{F}_e + \vec{F}_{el} = \nabla \vec{E} \vec{e} + \pi E \frac{r^2}{l} \delta l,$$

$$\vec{F}^{\text{magn}} = \nabla H_{\text{nn}} \vec{m} + \nabla H_{\text{external}} \vec{m}$$

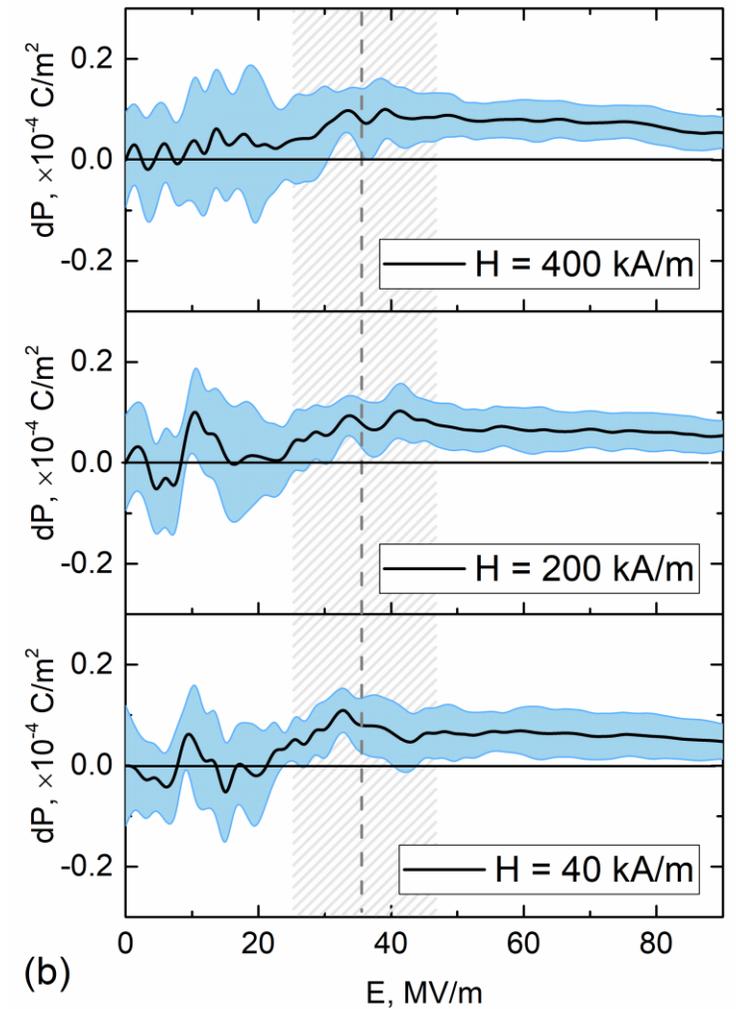
$$\vec{H}_{\text{np}} \sum_{k=1}^N \vec{H}_k = \sum_{k=1}^N \frac{3(\vec{m}^k \vec{R}_k) \vec{R}_k - R_k^2 \vec{m}^k}{R_k^5};$$

$$E = k \cdot \frac{l}{S} = k \cdot \frac{l}{\pi r^2},$$

Численное моделирование (2)



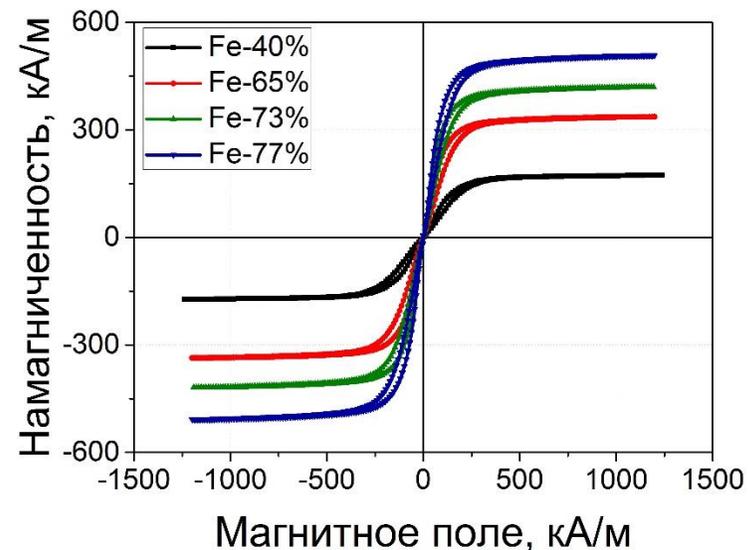
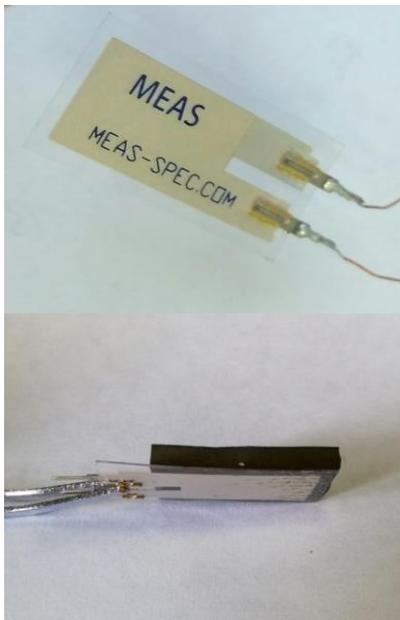
Крайне малое значение МЭЭ



Магнитный эластомер – компонент мультиферроика



- Полимерный пьезослой
- Слой магнитного эластомера с частицами железа
- Неразъемное соединение между слоями создается при изготовлении без использования клея

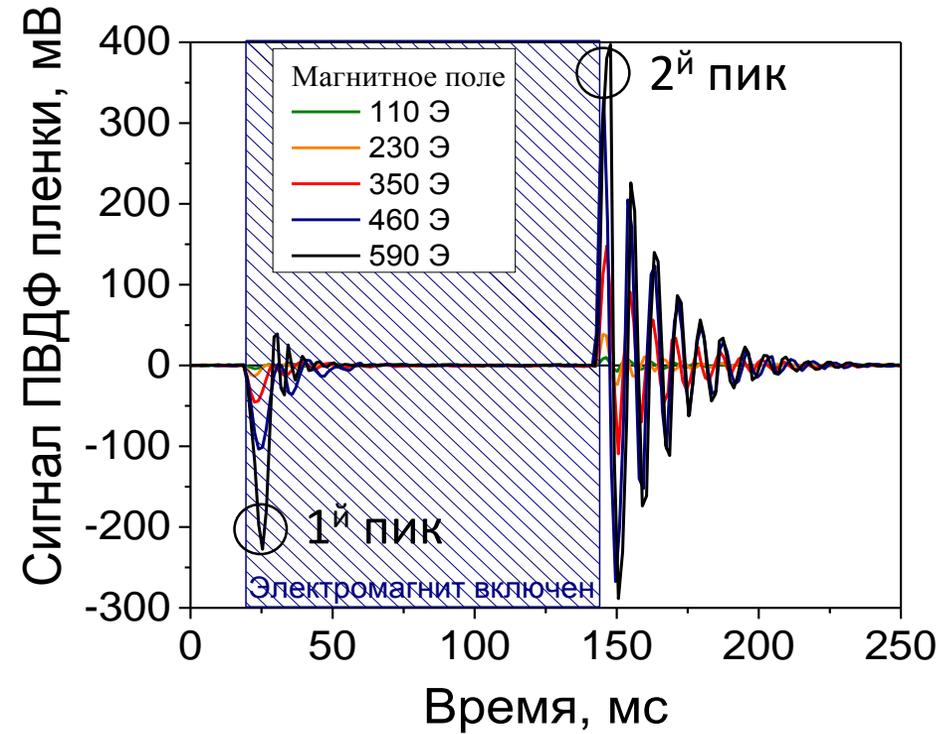
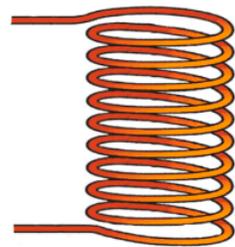
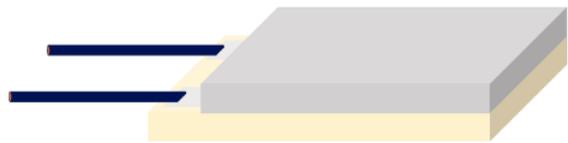


Варьируемые параметры:

- Концентрация железных частиц (40-80 масс.%)
- Модуль Юнга полимерной матрицы (1-40кПа)
- Толщина слоя магнитного эластомера (0.3мм и 3мм)

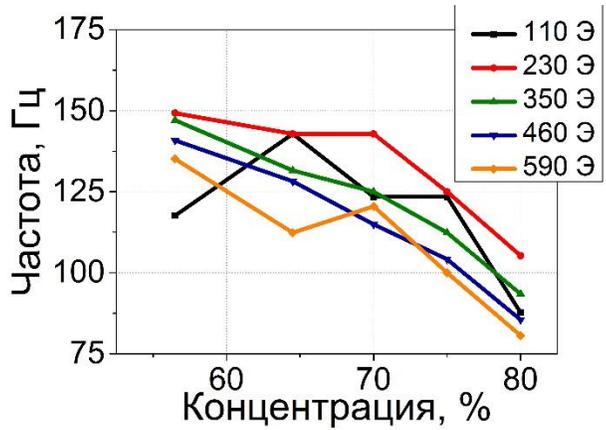


Магнитоэлектрическое преобразование

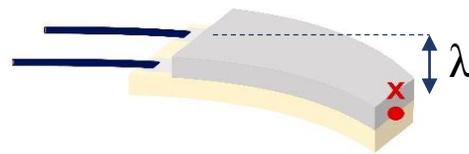
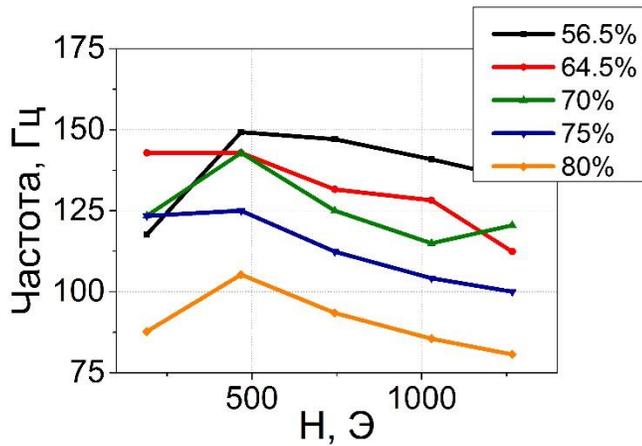
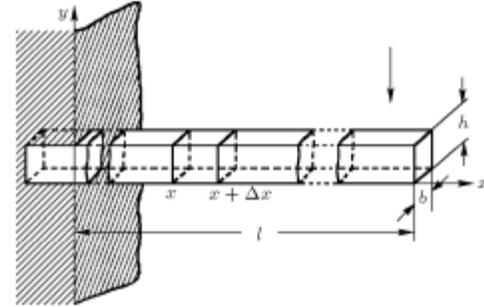
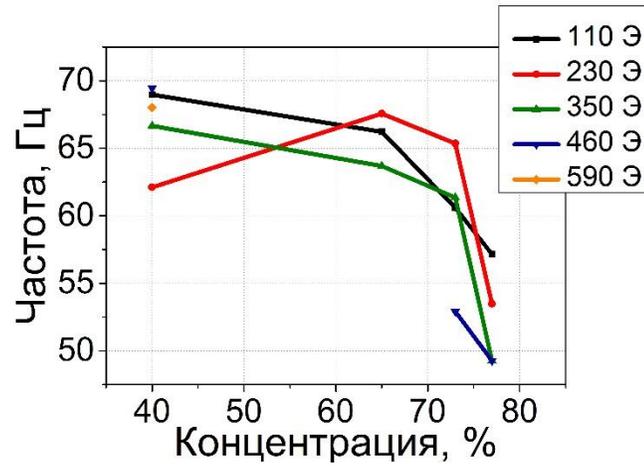


Частота колебаний

0,3 мм



3 мм



$$\lambda = \frac{4 l^3}{E \cdot a b^3} F$$

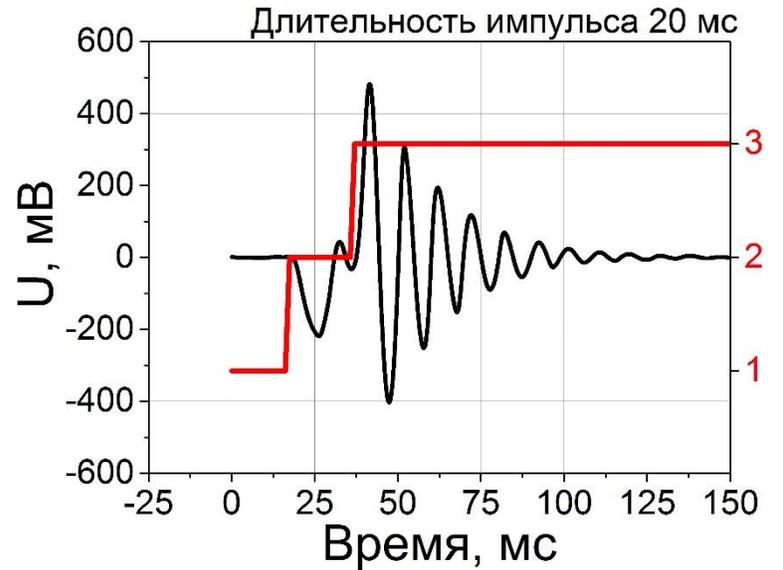
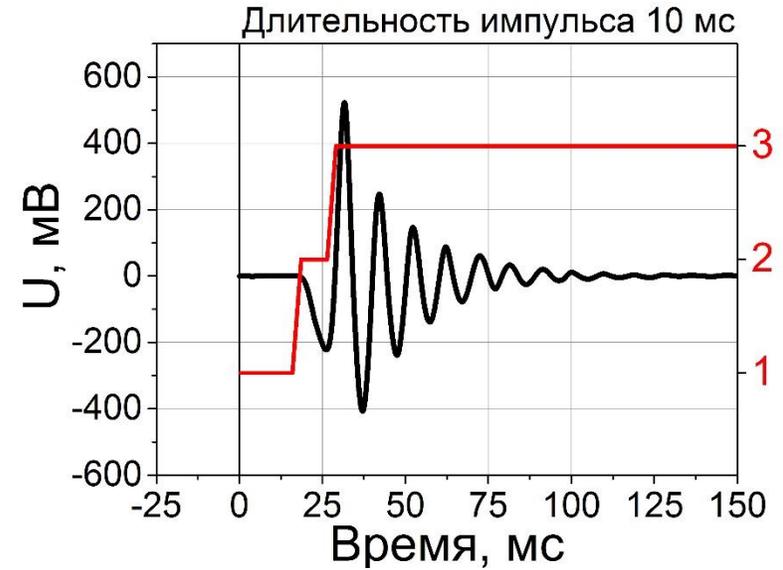
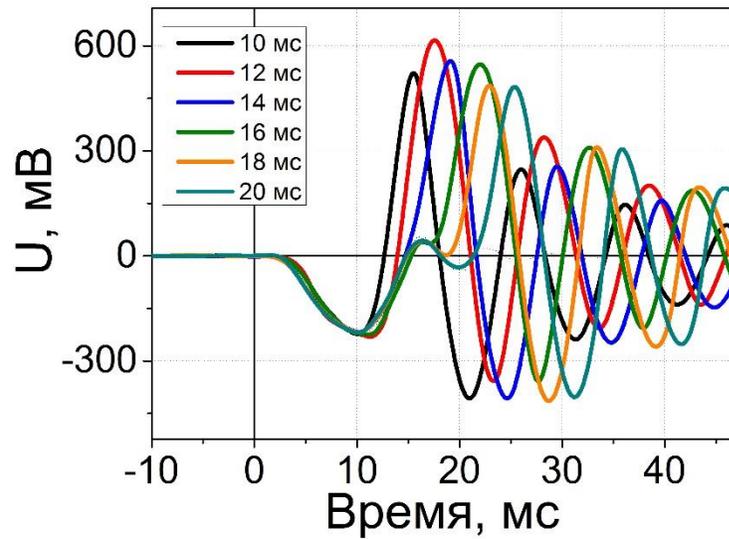
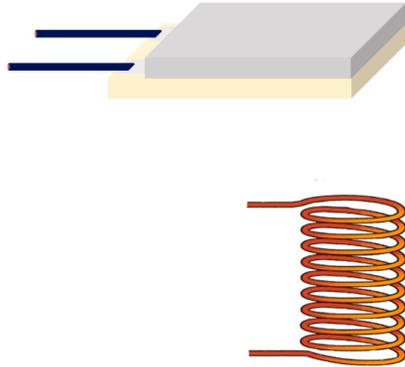
$$\frac{d^2 y}{dt^2} + a^2 \frac{d^4 y}{dx^4} = 0,$$

$$\text{где } a^2 = \frac{EJ}{\rho S}$$

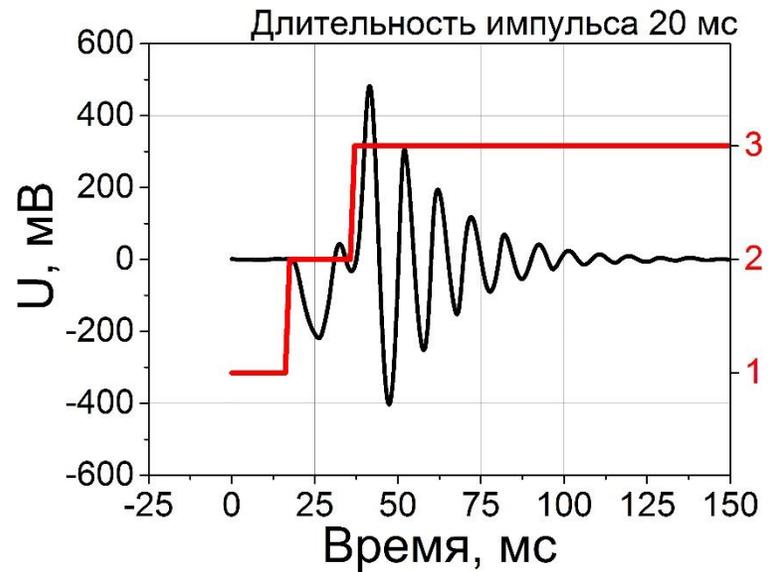
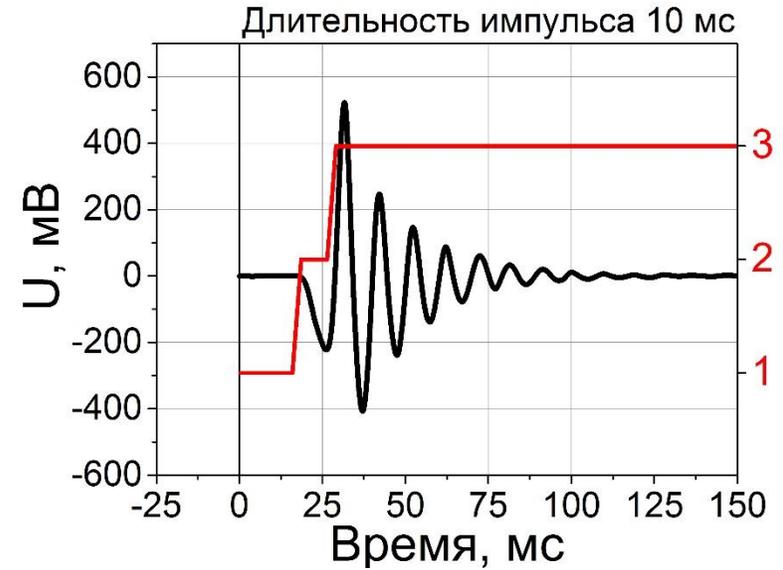
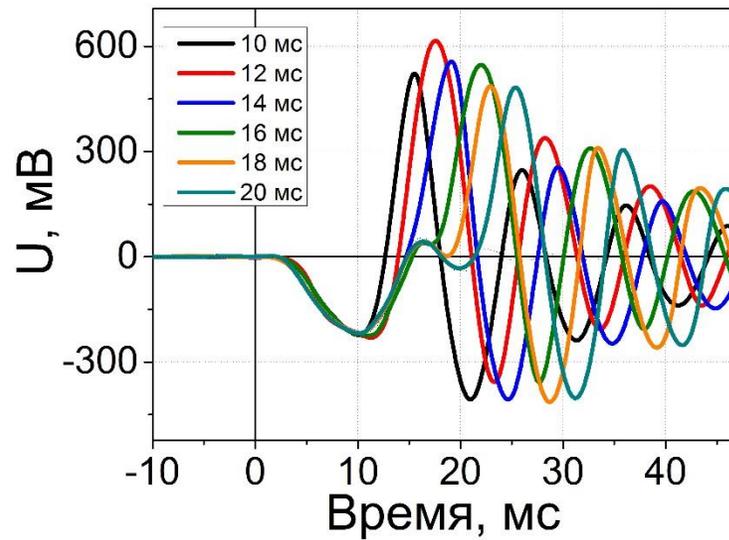
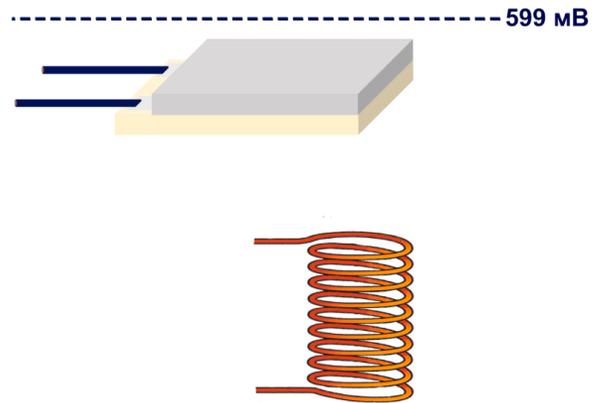
$$f \sim \sqrt{E/\rho}$$



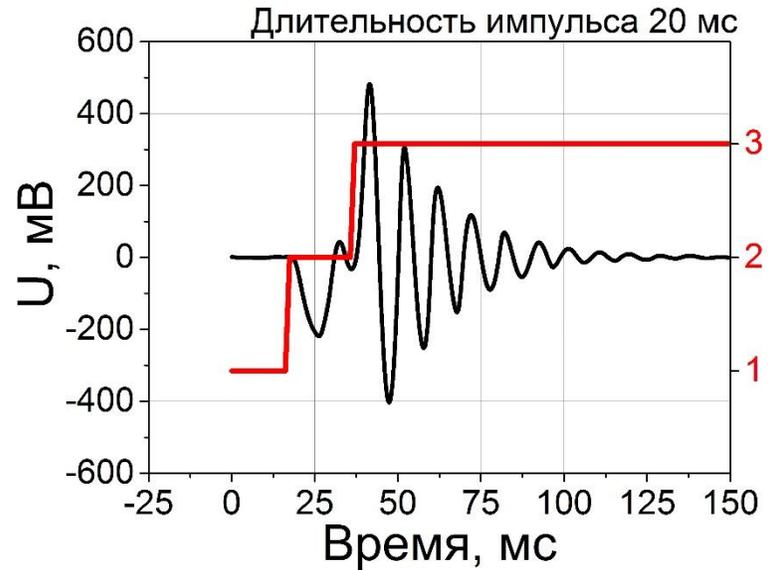
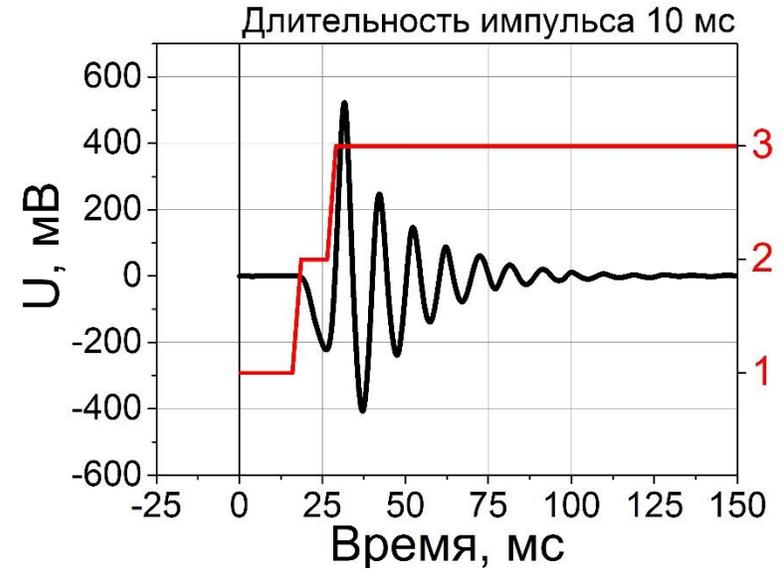
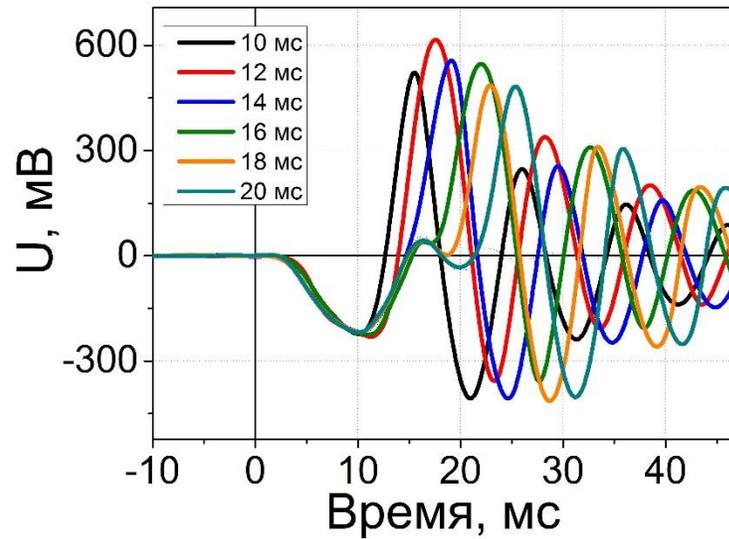
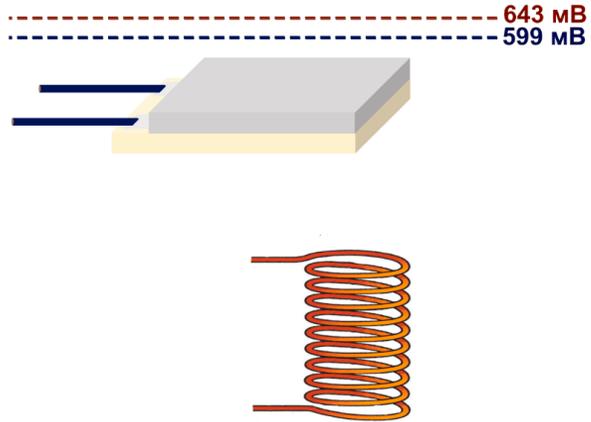
Импульсное магнитное поле



Импульсное магнитное поле

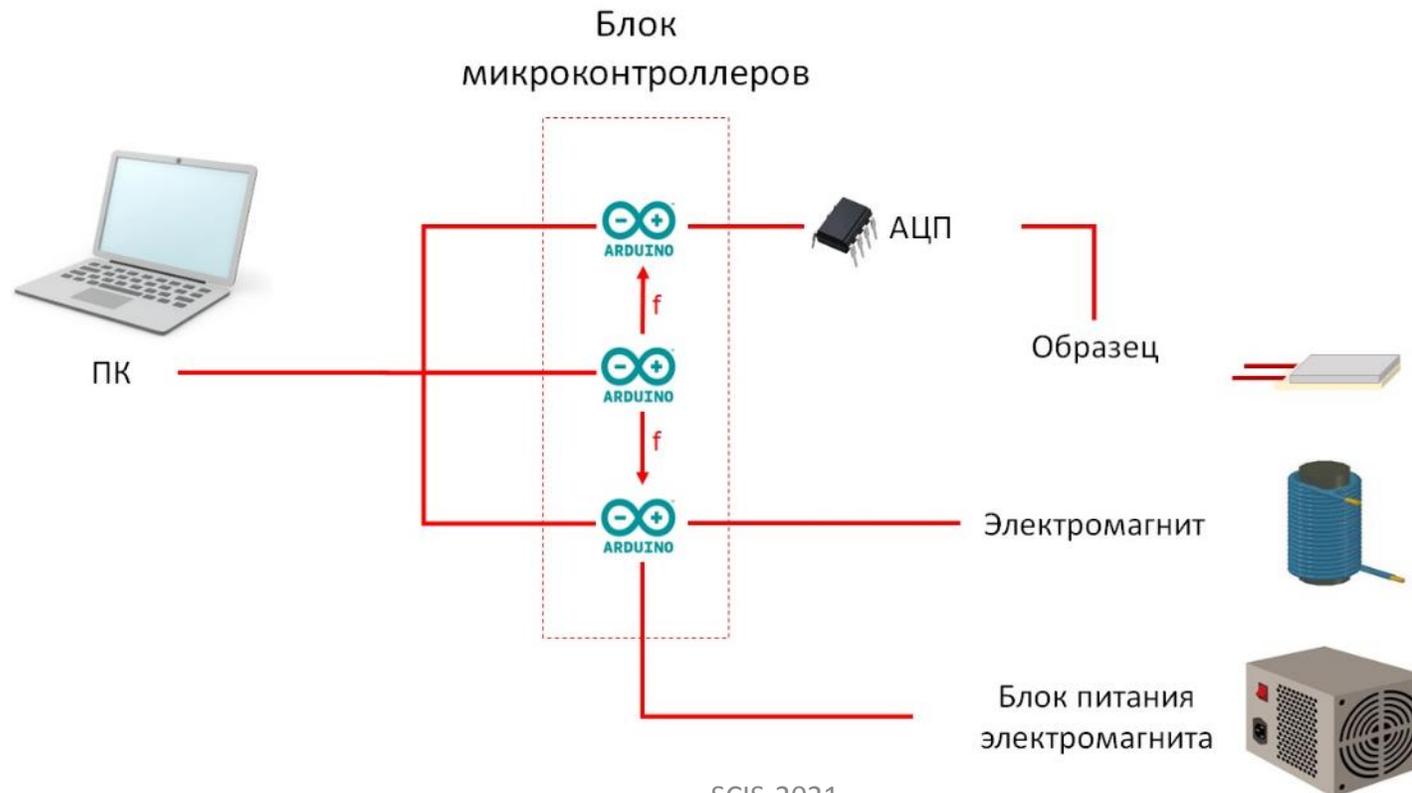


Импульсное магнитное поле

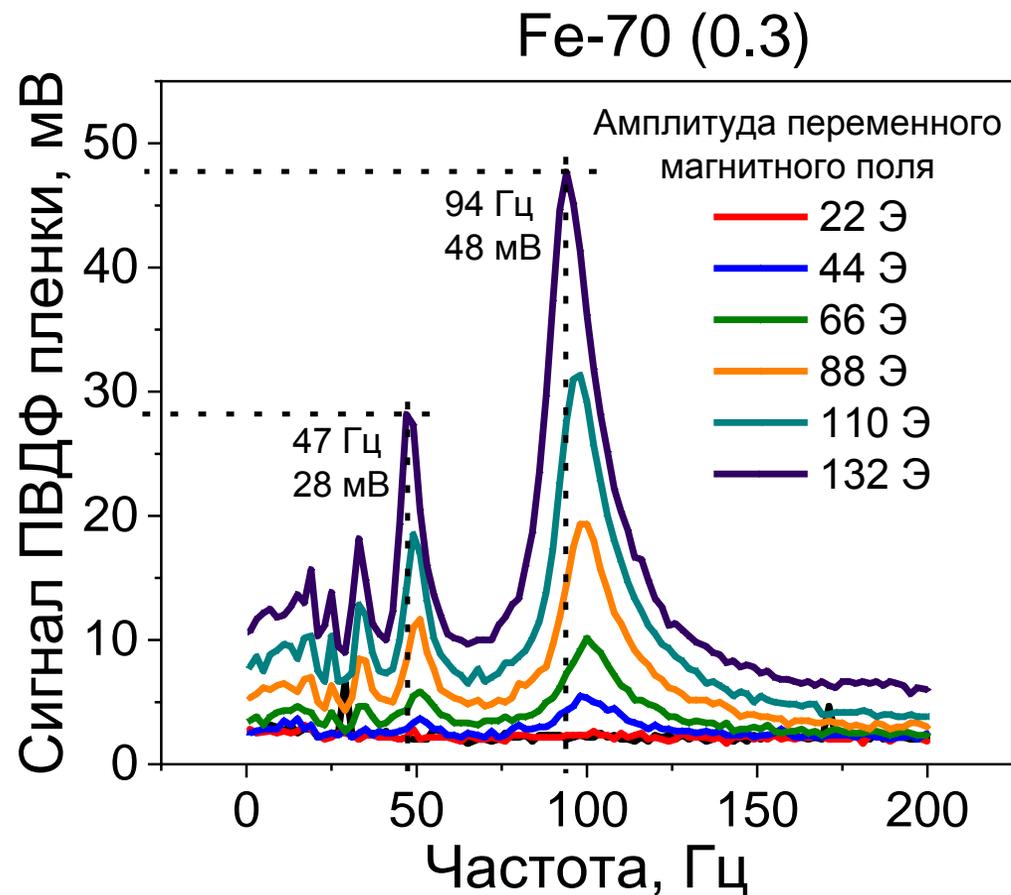


Переменное магнитное поле

- 3 микроконтроллера для синхронного управления величиной тока в электромагните и измерения напряжения



Резонансное усиление сигнала



Статика:

Первый пик \square 5 мВ
(увеличение в 9.6 раз)

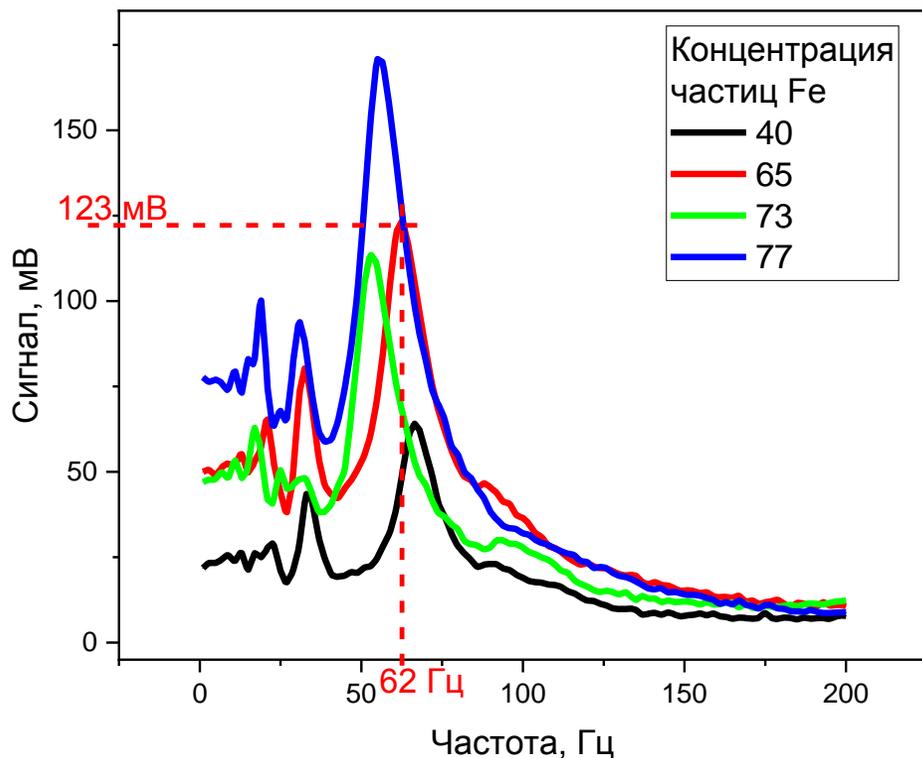
Второй пик \square 14 мВ
(увеличение в 3.4 раз)

Динамика:

$$\alpha = U/d * H = 3.6 \text{ мВ/см} * \text{Э}$$

Влияние концентрации наполняющих частиц и толщины магнитоэластомерного слоя

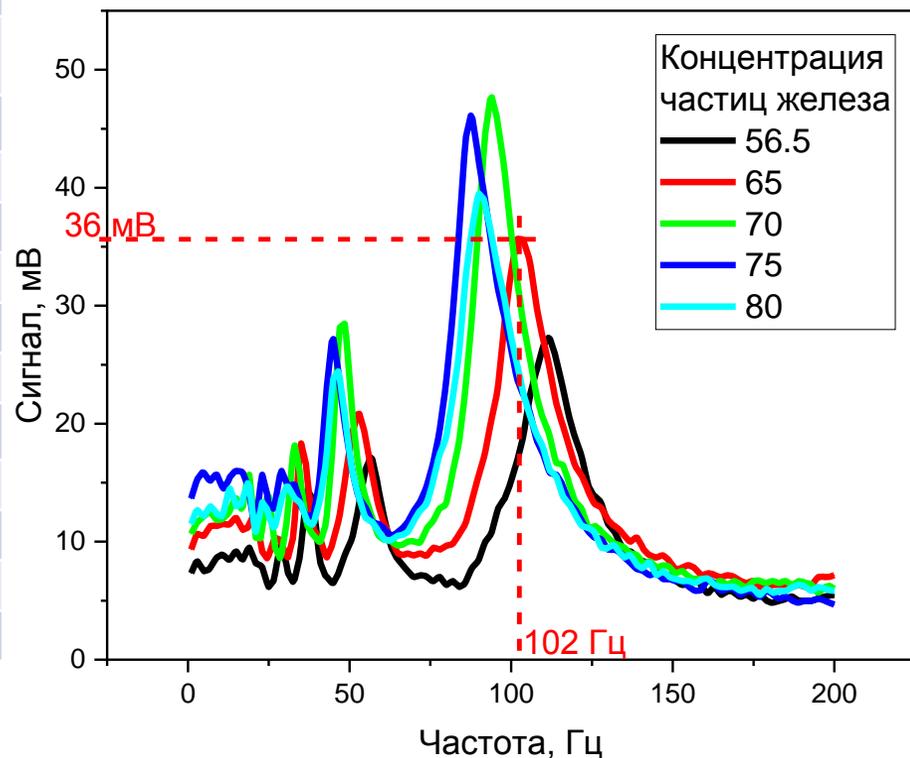
Толщина 3 мм



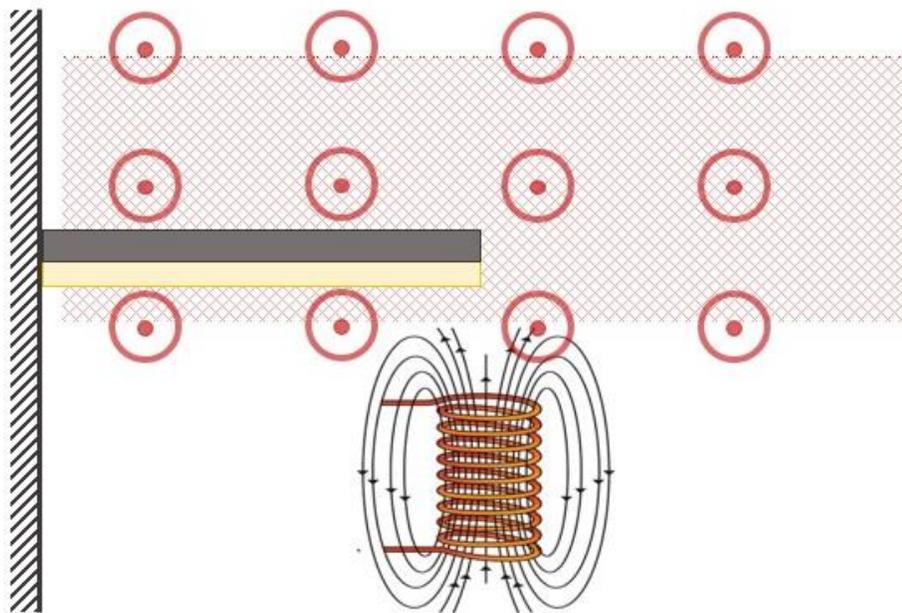
132 Э

Концентрация частиц в эластомерном слое	Величина эффекта, мВ/см*Э
Толщина эластомера 0.3 мм	
56	20.6
65	26.9
70	36.0
75	34.7
80	29.9
Толщина эластомера 3 мм	
40	47.1
65	92.8
73	86.0
77	129.4

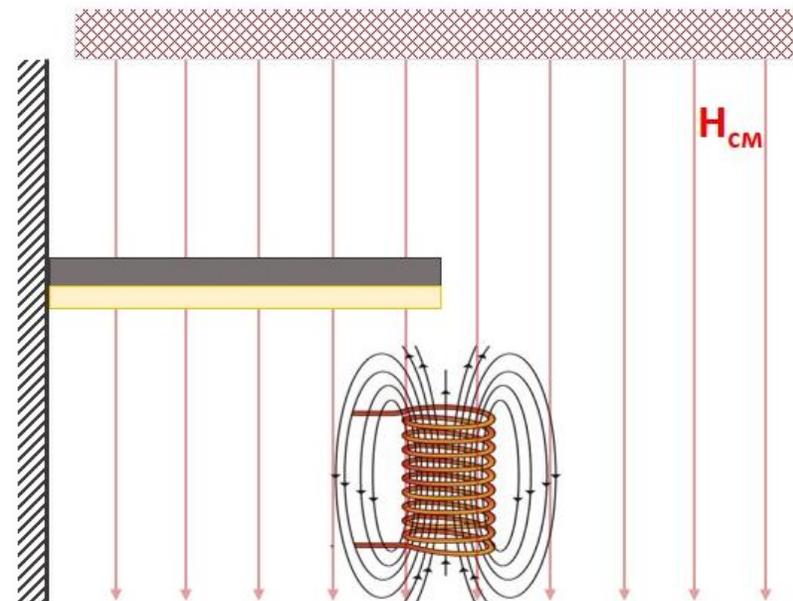
Толщина 0.3 мм



Поле смещения



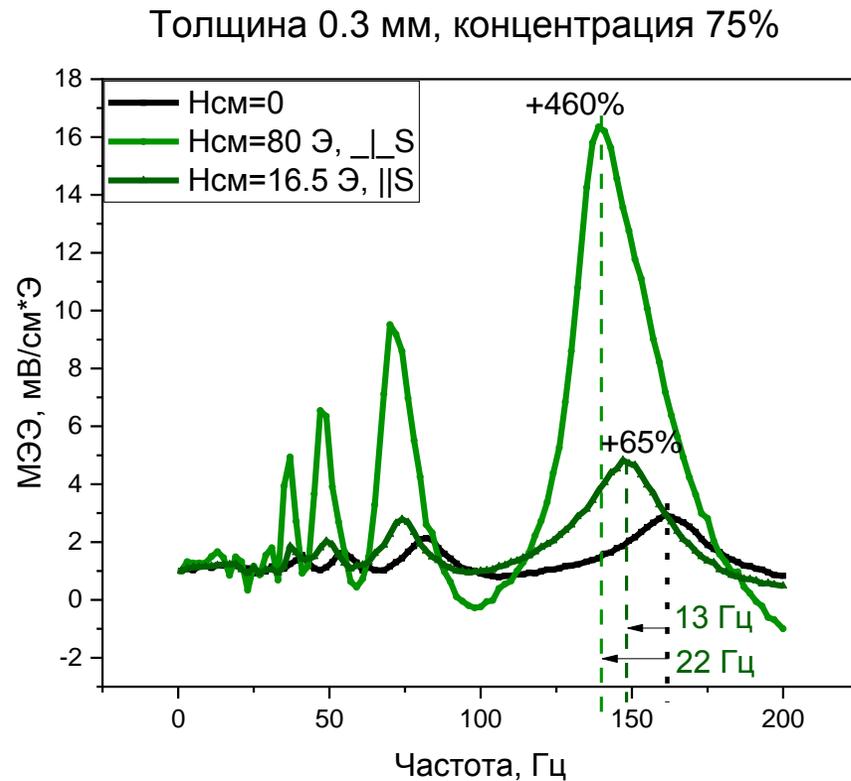
- Параллельно плоскости образца (parS);
- До 16.5 Э



- Перпендикулярно плоскости образца (perpS);
- До 80 Э

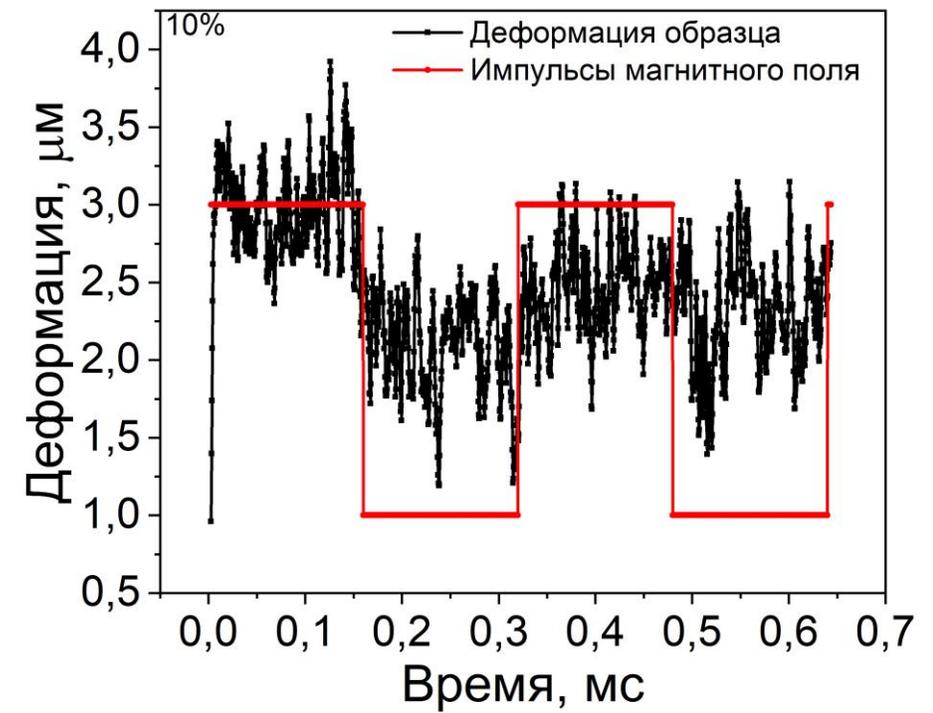
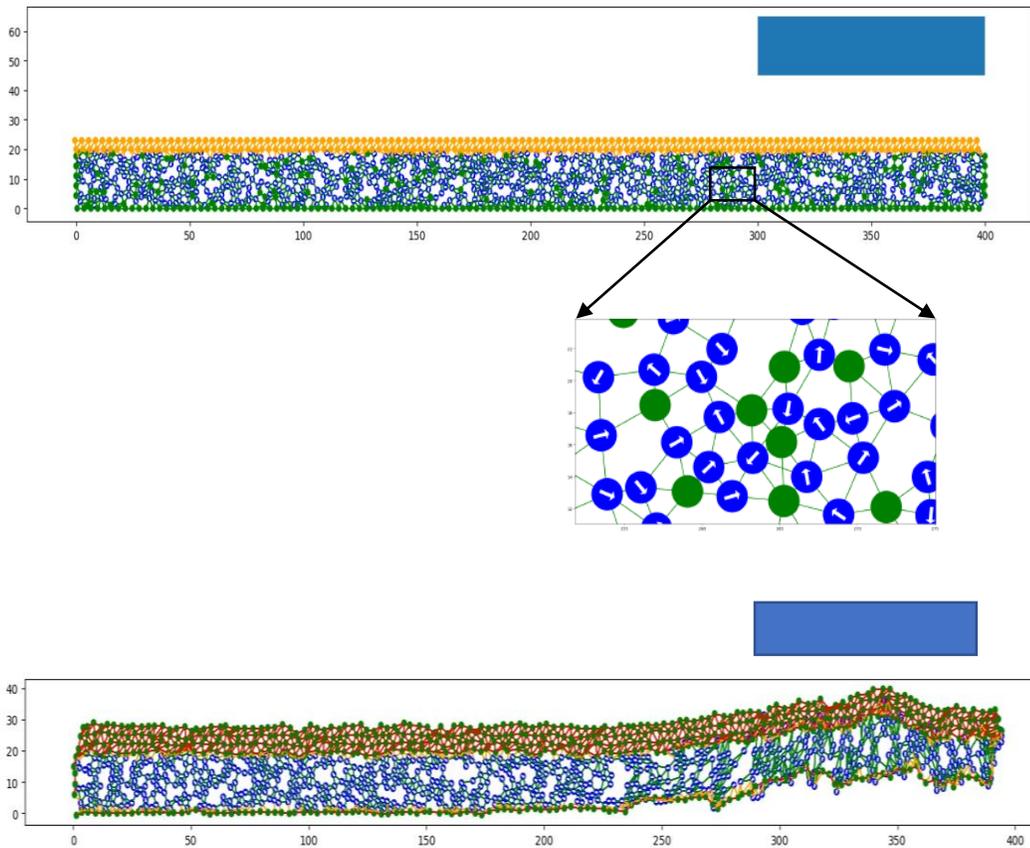


Влияние поля смещения на резонансную частоту и величину эффекта



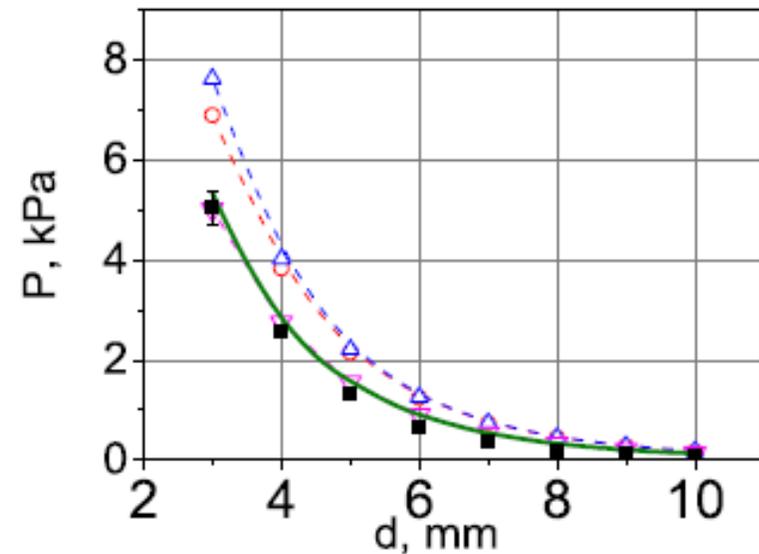
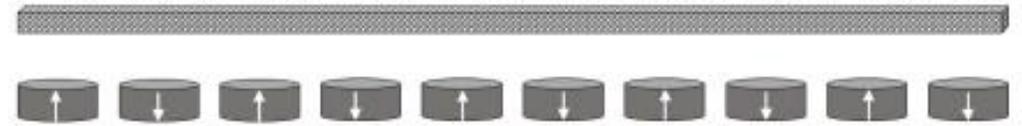
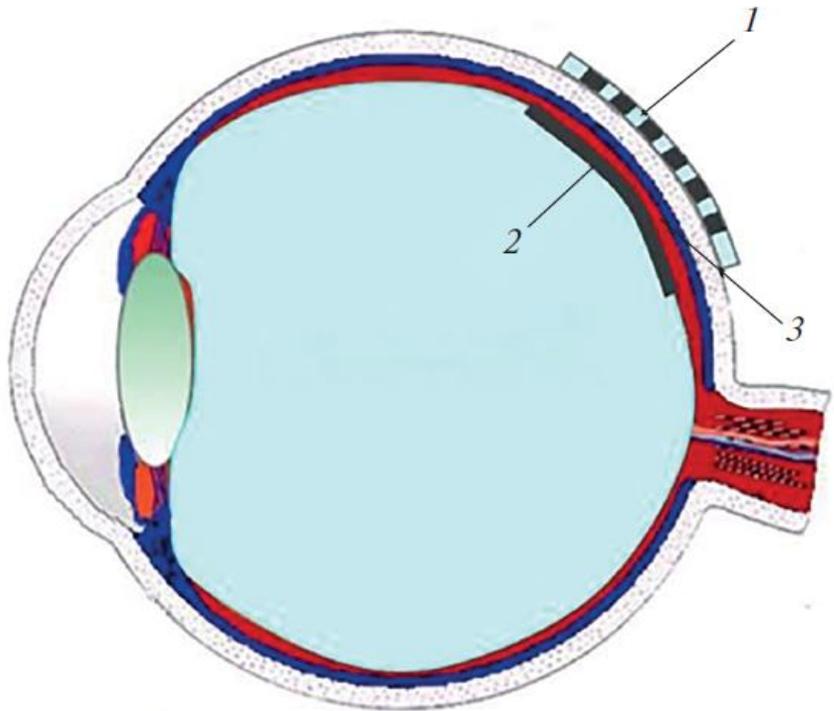
Концентрация частиц в МАЭ толщиной 0.3 мм	$+\Delta U, \%$
56.5	646
65	722
70	684
75	661
80	637

Численное моделирование изгиба



Деформация и взаимодействие магнитного эластомера с магнитным полем в биомедицине

- Использование магнитных эластомеров для приживления сетчатки к главному дну



Заключение

- Магнитные эластомеры – композиты на основе полимерной матрицы и ферро- (ферри-) магнитных частиц
- Смещение частиц внутри полимера под действием внешнего магнитного поля является причиной изменения характеристик магнитного эластомера
- На основе магнитных эластомеров возможна разработка новых материалов с магнитоэлектрическим преобразованием
- Взаимодействие с внешним однородным или градиентным полем – основа для различных прикладных назначений



Список литературы

- G.V. Stepanov et al., Polymer (2007)
- Th. Gundermann and S. Odenbach, SMS (2014)
- S. Abramchuk et al., Polymers for adv. tech. (2007)
- A. Chertovich et al, Macromolec. Mater. And Eng. (2010)
- G. Russkikh, Procedia Engineering (2016)
- Seo K.S., Wi R., Imand S.G., Kim D.H. // Polymers Advanced Technologies. – 2013. – Vol. 24. – P. 1075-1080.
- Fuhrer R., Schumacher C.M., Zeltner M., Stark W.J. // Adv. Funct. Mater. – 2013. –Vol. 23, Is. 31. – P. 3845–3849.
- Hu W et al. 2018 Small-scale soft-bodied robot with multimodal locomotion Nature **554**(7690) 81-85.
- Lu H et al. 2018 A bioinspired multilegged soft millirobot that functions in both dry and wet conditions Nature Communications **9** 3944.
- Semisalova A.S. Soft Matter. – 2013.
- L. Chen, X.L. Gong, W.H. Li // Smart Materials and Structures. – 2007. – Vol. 16, №6. – P.2645–2650.
- Kramarenko E.Yu. ... Makarova L.A. Smart Materials and Structures. 2015.
- Makarova L.A. IEEE Transactions on Magnetics. 2017.
- Mietta J.L. Langmuir American Chemical Society. – 2012.
- Mietta J.L. Sensors Actuators A Phys. – 2013.
- Mietta J.L. Smart Mater. Struct. – 2014.
- L.A. Makarova, Yu.A. Alekhina, T.S. Rusakova, N.S. Perov // Physics Procedia. – 2016. – 82. - pp. 38-45.
- Makarova L.A., Alekhina Y.A., Perov N.S. // JMMM. – 2017. - Vol.440. - p.30-32.
- Y.A. Alekhina, L.A. Makarova, T.S. Rusakova, A.S. Semisalova, N.S. Perov // Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics. – 2017. - 10, 1. - p. 1–6.
- L.A. Makarova, T.A. Nadzharyan, Y.A. Alekhina, G.V. Stepanov, E.G. Kazimirova, N.S. Perov, E.Yu. Kramarenko // Smart Materials and Structures. – 2017. - Vol.26. - p.095054.
- Makarova L., Alekhina Yu., Kramarenko E., Omelyanchik A., Rodionova V., Malyshkina O., Perov N. // EPJ Web of conference. – 2018. – V. 185. – P. 07008.
- L.A. Makarova, Yu.A. Alekhina, A.S. Omelyanchik, V.V. Rodionova, O.V. Malyshkina and N.S. Perov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – V.470. – P.89-92.
- D. Isaev, A. Semisalova, Yu. Alekhina, L. Makarova, N. Perov // International Journal of Molecular Sciences. — 2019. — Vol. 20, No. 6. — P. 1–14.
- Y.A. Alekhina, L.A. Makarova, S.A. Kostrov, G.V. Stepanov, E.G. Kazimirova, N.S. Perov, E.Yu. Kramarenko // Journal of Applied Polymer Science. — 2019. — Vol. 136, No. 17. — P. 47425–47425(9).
- L A Makarova, Yu A Alekhina, D A Isaev, M F Khairullin and N S Perov // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2021. – Vol. 54, No.1. – 015003.



Спасибо за внимание!

Композиты на основе полимеров – магнитные эластомеры

