

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА МАГНЕТИЗМА

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Исследование температурной зависимости электрических свойств
магнитных эластомеров

выполнила студентка

419 группы:

Русакова Татьяна Сергеевна

Научный руководитель:

К.ф.-м.н. ассистент

Семисалова Анна Сергеевна

Допущен к защите

Зав. кафедрой магнетизма

профессор Перов Н.С. _____

Москва 2016

Оглавление

Глава 1. Литературный обзор.....	4
Изготовление МРЭ.....	4
Влияние материалов на проявляемые свойства	5
Создание исполнительных механизмов на основе МРЭ	7
Температурные свойства МРЭ.....	10
Электрические свойства	12
Релаксационные свойства.....	18
Магнитные свойства	19
Глава 2. Методы исследования и образцы.....	20
Изучение влияния механических напряжений.....	20
Изучение влияние низких температур	21
Образцы.....	22
Глава 3. Экспериментальные результаты	23
Влияние упругих напряжений на МДЭ.....	24
Влияние низких температур на МДЭ.....	25
Релаксационные процессы в МРЭ.....	26
Основные результаты:	29
Список литературы:	30

Введение

Магнитореологические эластомеры (МРЭ) относятся к классу так называемых «умных» материалов, способных менять свои физические свойства при изменении условий внешней среды, таких как изменение температуры, давления, наличие магнитного или электрического поля и т.д. Благодаря возможности бесконтактного управления МРЭ и их способности функционирования в агрессивной среде, эти материалы являются перспективными для медицины (адресная доставка лекарств), машиностроения (амортизация), робототехники (искусственные мышцы, сенсорные панели); на их основе уже разрабатываются устройства и прототипы датчиков, фильтров, устройств позиционирования и многие другие.

Эластомеры представляют собой гибкую полимерную слабомагнитную матрицу с диспергированными ферромагнитными частицами нано- или микро- размера. В отсутствие магнитного поля частицы в изотропном образце распределены равномерно по всему объему полимерной матрицы. При приложении магнитного поля магнитные моменты частиц разворачиваются вдоль линий поля, частицы стараются перестроиться в «цепочечные» структуры, тем самым минимизируя энергию взаимодействия и деформируя матрицу. При этом меняются физические свойства образца как целого. В настоящее время уже известны такие особенности магнитореологических эластомеров как:

- Магнитострикция – изменение длины МРЭ под действием магнитного поля;
- Изменение модуля сдвига;
- Эффект памяти формы – сохранение приданной образцу формы во внешнем магнитном поле;

- Магнитокалорический эффект – изменение температуры магнетика при адиабатическом изменении его намагниченности;
- Магнитодиэлектрический эффект – изменение диэлектрической проницаемости МРЭ во внешнем магнитном поле.

Целью данной работы является исследование влияния таких изменений внешней среды, как низкие температуры и механические напряжения в полимерной матрице на диэлектрические свойства магнитореологических эластомеров (магнитодиэлектрический эффект).

Глава 1. Литературный обзор

Изготовление МРЭ

Магнитореологические эластомеры представляют собой слабомагнитную полимерную матрицу с диспергированными ферромагнитными частицами нано- или микро- размера. При этом свойства, проявляемые магнитными эластомерами, будут зависеть от типа магнитного наполнителя, его доли в образце, размера частиц и способа полимеризации.

В качестве полимерной основы чаще всего выбирают полидиметилсилоксан, силикон, касторовое масло, каучуковую резину. Наполняющие частицы, как правило, - Fe, NdFeB, FeNi и т.д. Для того чтобы смесь получилась однородной, используют сшивающие агенты и катализаторы, в частности, октоат олова.

Жидкий полимер смешивают с ферромагнитными частицами и сшивающим агентом при помощи центрифуги или ультразвуковой ванны, проводят дегазацию, заливают в стеклянную или керамическую посуду нужной формы и оставляют смесь отверждаться. В зависимости от условий, в которых проводится отверждение, можно получить:

- Изотропные МРЭ – с равномерным распределением частиц по объему полимера (рис.1 А);
- Анизотропные МРЭ – отверждаемые в магнитном поле. При этом частицы в полимере образуют упорядоченную «цепочечную» структуру (рис.1 С).

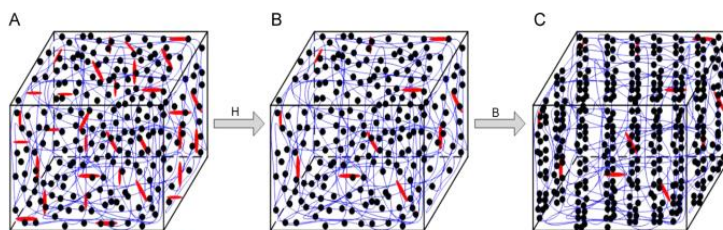


Рис.1. Распределение частиц в объеме образца: А) Изотропный образец; В) Начало перестроения частиц по полю; С) Анизотропный образец. [6]

Влияние материалов на проявляемые свойства

Выбор частиц, материалов и способа отверждения зависит от целей использования образцов и сильно влияет на проявляемые ими свойства [10]. Например, так как в анизотропных образцах частицы уже выровнены в цепочечные структуры, то и время отклика на внешнее магнитное поле у них меньше.

Ш. Кашима и др. [2] изучали влияние размера частиц магнитного наполнителя на величину диэлектрической проницаемости образцов. Они установили, что при использовании частиц большего размера увеличивается значение проницаемости, а при полях выше 1500 кА/м происходит магнитное насыщение и значение становится постоянным. В работе [11] исследовался магнитодиэлектрический эффект. Было установлено, что маленькие частицы обеспечивают более сильный магнитный отклик.

Изготовление образца в присутствии магнитного поля приводит к образованию цепочек внутри упругой матрицы, вследствие чего, приложенные силы и внешнее магнитное поле привели к значительному уменьшению сопротивления [4]. Электропроводность появлялась при объемной концентрации частиц более 40%. А также проводимость сильно зависела от объемной доли частиц, приложенной силы и поперечного поля.

В работе [7], посвященной изучению влияния увеличения объемной доли частиц на электрические и магнитные свойства композитных образцов, было показано, что увеличение доли наполнителя приводит к следующим результатам:

- Объемные и поверхностные сопротивления композитов снижаются более чем на 7 порядков;
- Увеличивается значение диэлектрической проницаемости – на один порядок, а электрического фактора потерь – на два.

- Значение магнитной проницаемости увеличивается в 6 раз.

Причина таких изменений в том, что при более высокой объемной доле частиц уменьшается расстояние между ними и увеличивается вклад от межчастичного взаимодействия.

Создание исполнительных механизмов на основе МРЭ

МРЭ представляют большой интерес для создания устройств управляемого движения или транспортировки. Например, в 2013 году была предложена модель перистальтического насоса, созданного по аналогии со скелетной мускулатурой, где сокращения трубки вызывались внешним магнитным полем [1]. Достаточно быстрые сокращения создавали большие изменения давления, в результате которых появлялась область пониженного давления, затягивающая кровь, а затем жидкость закачивалась при очередном сокращении. Для создания насоса использовались цилиндрические трубки из изотропного МРЭ, обладающие эллиптическим внутренним желобом, позволяющим реализовать полное схлопывание внутренней полости. Для демонстрации предлагаемого насоса были соединены четыре магнитные силиконовые трубки, под каждой из которых помещался соленоид. В ходе тестирования с частично активной трубкой ученые получили однонаправленный ламинарный поток, и таким образом данное исследование показывает надежность использования мягких и гибких магнитных силиконов для создания перистальтических насосов с низким напряжением сдвига, без движущихся частей.

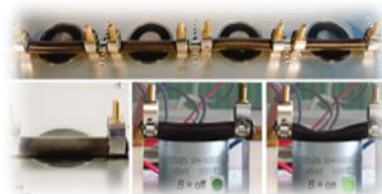


Рис.2. Перистальтический насос на основе МРЭ [1].

Исходя из возможностей промышленного применения, необходимо знать, как механические и другие воздействия влияют на свойства МРЭ и какую пользу из этого можно извлечь. В 2015 году М. Ландграф и др. предложили модель датчика поля, основанного на эффекте деформации МРЭ под действием сигналов высокого напряжения [9]. Авторы описывают новый метод самостоятельного зондирования с использованием конденсаторов с диэлектрическим эластомером в качестве диэлектрика. Такой конденсатор выступает в роли элемента фильтра верхних частот. Под действием внешних

факторов (например, высокого напряжения) эластомер деформируется, вследствие чего изменяется емкость конденсатора, что соответствует изменению частоты отсечки.

Использование устройств на основе МРЭ перспективно для развития робототехники, для мобильных и энергетически экономных систем, протезов или даже летательных аппаратов. Авторами статьи [3] был создан исполнительный механизм в виде эластомера, зажатого между двумя гибкими электродами. Полученную систему рассматривали в качестве конденсатора.

На рис.3 приведены измерения емкости с диэлектриком и опорного конденсатора при подаче сигнала широтно-импульсной модуляции. Также нанесены коэффициенты затухания (DF) полученного

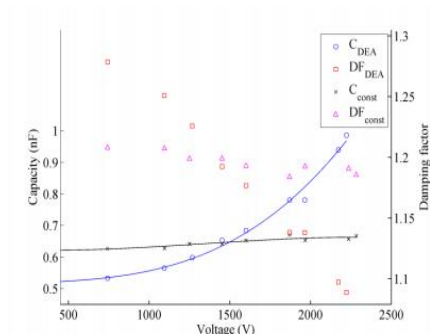


Рис.3. Емкости и коэффициенты затухания конденсатора с эластомером и без при подаче сигнала [3].

фильтра верхних частот. Видно, что емкость конденсатора с диэлектрическим эластомером демонстрирует явный рост при подаче сигнала.

Также для МРЭ характерен эффект памяти формы. В отсутствии внешнего магнитного поля применяемая механическая сила может изменить форму магнитного эластомера, но образцы обычно восстанавливают первоначальную форму при снятии механического воздействия. Однако в случае, когда магнитоупругий образец очень мягкий и концентрация магнитных частиц достаточно высока, наблюдается другой эффект: растягиваемые или сжимаемые образцы могут сохранять новую форму в магнитном поле после выключения механической силы и восстановиться только после отключения магнитного поля.

Этот эффект можно объяснить следующим образом. В однородном магнитном поле частицы в композитах стремятся выстроиться в цепочки. В результате частицы увеличивают внутреннюю деформацию полимерной

матрицы. Частицы наполнителя изменяют свои первоначальные положения, и каждая из них переходит в равновесное состояние под воздействием диполь-дипольных сил и внутренних напряжений полимерной матрицы. Каждый раз, когда приложенная внешняя механическая сила ломает первоначальные цепочки, магнитные частицы формируют новую цепь в состоянии равновесия. В связи с диполь-дипольным взаимодействием магнитных частиц образец сохраняет свою новую форму в магнитном поле, и вся система предстает в новом локальном минимуме энергии. При отсутствии механического воздействия наблюдаются некоторые остаточные деформации образца, которые исчезают только при отключении внешнего поля.

Магнитореологические эластомеры деформируются при нагревании или подведении электрического или магнитного поля. Если мягкость полученного материала можно контролировать, то они будут доступны для инженерных приложений, таких как устройств виброконтроля или управление движением робота (например, для искусственных мышц, переключателей и т.д.).

Температурные свойства МРЭ

Изменение температуры среды, в которой находится МРЭ должно влиять на его свойства, так как в полимерной матрице происходят заметные изменения – стеклование при низких температурах и потеря эластичности при высоких.

В 2015 году Б. Джу и др. [6] исследовали влияние высоких температур на механические свойства МРЭ. Магнитореологический эффект (изменение механических свойств под действием внешнего магнитного поля) явно увеличивается с увеличением температуры образца. Также изотропные МРЭ имеют больший МР эффект, чем анизотропные МРЭ при температуре выше 50 °С.

На рис.4 показаны фотографии образцов при температуре 20 °С и 80 °С, соответственно. Видно, что при температуре 20 °С форма образца, измененная под действием внешней силы, быстро восстанавливается при ее прекращении, а при 80 °С форма МРЭ может быть изменена на произвольную и будет сохраняться в отсутствие внешних сил.

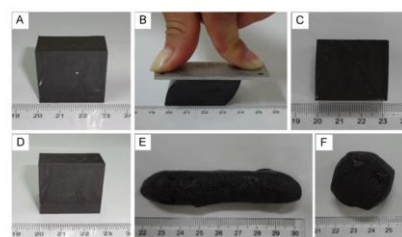


Fig. 2. Photographs of MRE sample under different temperature: (A)-(C) respectively correspond to temperature of 20 °C; (D)-(F) Correspond to temperature of 80 °C. (A) Photograph of MRE sample; (B) MRE sample under the shear deformation; (C) After shear deformation; (D) MRE sample; (E) and (F) MRE sample after deformation.

Рис.4. Реакция на деформацию МРЭ при 20 °С и при 80 °С [6].

В отсутствие магнитного поля модуль упругости для обоих образцов уменьшается с ростом температуры. Причем, для пустой матрицы также существует аналогичная тенденция к снижению модуля упругости с увеличением температуры, Таким образом, свойства матрицы оказывают большее влияние на механические свойства.

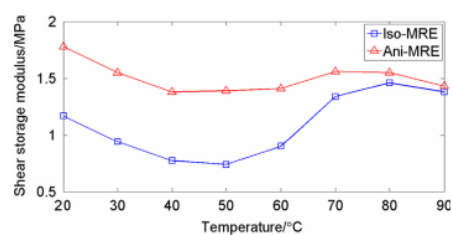


Рис.5. Изменение модуля упругости МРЭ при нагреве во внешнем магнитном поле.

Если же нагрев происходит во внешнем магнитном поле, то его ход может быть разделен на три части (рис.5): на первом участке ($T < 40\text{ }^{\circ}\text{C}$) матрица связывает частицы карбонильного железа, и положение частиц фиксируется в процессе нагрева. На втором этапе жесткие сегменты достигают температуры плавления ($T > 40\text{ }^{\circ}\text{C}$), и при приложении сильного магнитного поля частицы железа перегруппировываются, вследствие чего уменьшается расстояние между ними, что приводит к значительным изменениям в силах взаимодействия частиц и повышению модуля сдвига МРЭ. На последнем этапе, модуль сдвига сохраняет почти постоянное значение. В то же время, с последующим повышением температуры, модуль упругости МРЭ незначительно снижается за счет влияния матрицы.

Также Б. Слэй и др. [8] установили, что при комнатной температуре эластомеры могут быть деформированы многократно, и при непосредственном снятии нагрузки образец вернется к приблизительно первоначальной форме. При деформации при высоких температурах в течение долгого времени, резиновый материал может не полностью восстановиться. При низких температурах это явление, как правило, обратимо, так как материал восстанавливается при его нагревании.

Электрические свойства

Многие датчики и устройства контроля базируются на способности магнитных эластомеров быстро реагировать на изменения условий внешней среды. Поэтому интересно знать, как именно ведет себя материал, например, при наличии внешнего давления. В этой области И. Бикой [4] были исследованы две серии образцов по пять в каждом: изотропные и анизотропные. Образцы из каждого набора отличаются объемной долей магнитной фазы. Измерялось электрическое сопротивление R образцов в зависимости от силы F , при фиксированных значениях поперечного магнитного поля H .

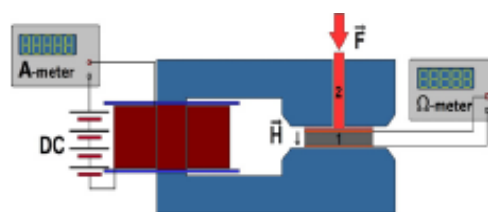


Схема установки для измерений сопротивления в фиксированном поле с приложением внешнего давления.

Измерения R проводились для $H = 100$ кА/м и $H = 200$ кА/м и $F = 10$ Н и 110 Н. Для изотропных и анизотропных образцов, при фиксированных силе и поперечном поле, значения сопротивления слегка отличаются. Для обоих наборов образцов сопротивление уменьшается с возрастанием силы при фиксированном поле. И, в свою очередь, сопротивление уменьшается с увеличением поля при фиксированной силе.

Это можно объяснить тем, что при увеличении поперечного магнитного поля и/или приложенной силы, расстояние между магнитными микрочастицами становится меньше. Это приводит к уменьшению сопротивления с увеличением силы и/или поля. Приложение магнитного поля приводит к образованию цепочек внутри упругой матрицы, таким образом, приложенные воздействия приведут к тому, что сопротивление будет значительно меньше.

В данной серии опытов образцы показали наличие проводимости при загрузке выше 40%, тогда как при более низкой объемной доле образцы

являлись диэлектриками. Так как проводящие частицы в матрице могут образовывать проводящий путь через весь материал, соответствующее содержание наполнителя называется порогом перколяции. Даже при высокой загрузке частицы могут быть отделены друг от друга тонким полимерным слоем [5]. В присутствии этого изолирующего слоя, существенный вклад в сопротивление вносит только туннельное сопротивление. Кроме того, частицы металла, особенно железа, проявляют изолирующие свойства за счет оксидных слоев, сформированных на их поверхности.

И. Бикой изучались эластомеры с порошком Ni-Ag (объемная доля 0,42). Под весом поршня (0,3 кПа) удельное сопротивление составляло около 10^4 Ом*см. Во время сжатия образца сначала идет незначительное увеличение давления до 1,5 кПа и значительное увеличение деформации, при этом сопротивление падает от нескольких МОм*см до нескольких десятков Ом*см.

Часть этого снижения может быть связана с образованием более тесных контактов между частицами и электродами, но изменение объема под давлением показывает, что образование новых контактов между частицами играет важную роль. Во втором отрезке, значительное увеличение давления между 1,5 и 8 кПа соотносится с низкой деформацией (0,02 до 0,028) и небольшим уменьшением сопротивления от 40 до 10 Ом*см. Стоит отметить, что появляется гистерезис на кривой напряжения-деформации во время декомпрессии, так как частицы остаются уплотненными.

Одним из преимуществ магнитных композитов является снижение потерь, связанных с наведенными токами. Магнитные полимерные композиты, включающие магнитомягкие наполнители, можно также рассматривать для применения при низких частотах для экранировки паразитных магнитных полей, создаваемых электрическими приборами.

Еще в 1993 году были исследованы зависимости электрических свойств от объемной доли магнитной фазы в композите. Были исследованы материалы,

состоящие из термопластичного эластомера, содержащего порошки Fe и NiFe с объемной долей от 0,1 до 0,5 [7]. С добавлением ферромагнитных порошков объемное и поверхностное сопротивления композитов снизились более чем на семь порядков, а диэлектрическая проницаемость увеличилась в 10 раз.

Диэлектрическая постоянная термопластичного эластомера определяется как отношение диэлектрической проницаемости полимера к вакууму (ϵ/ϵ_0), и равнялась 2,1. Диэлектрические постоянные составных образцов ($\epsilon_{eff}/\epsilon_0$) увеличивались с увеличением объемной доли наполнителя из-за поляризации (появления поверхностных зарядов).

Значения диэлектрической проницаемости исследованных авторами композитов приведены на рис. 6. Наблюдаемые различия дают основание считать, что предположение о не-

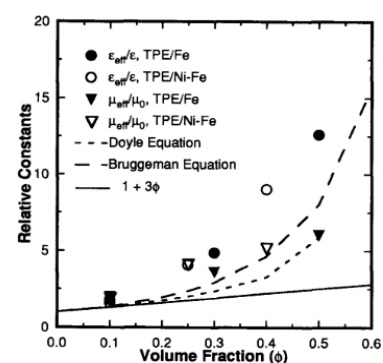


Рис.6. Зависимость диэлектрической проницаемости от доли наполнителя.

не выполняется для $\phi \geq 0,25$, где ϕ – объемная доля магнитной фазы.

Существует несколько способов расчета нелинейной зависимости значений диэлектрической проницаемости от объемной доли (также нанесены на график):

$$\epsilon_{eff}/\epsilon = 1/(1 - \phi)^3, \text{ Bruggeman equation}$$

$$\epsilon_{eff}/\epsilon = 1 - 0.5 \pi \ln (1 - 6\phi/\pi), \text{ Doyle equation}$$

Отсюда можно сделать вывод, что увеличение объемной доли наполнителя привело к увеличению значения диэлектрической проницаемости на один порядок.

Так же при рассмотрении частотных зависимостей в диапазоне от 20 Гц до 1 МГц было установлено, что значение диэлектрической проницаемости

сохраняется на частотах выше 5 кГц, но увеличивается с уменьшением частоты в диапазоне 20 Гц до 5 Гц.

Выводы об изменении диэлектрической проницаемости магнитореологического эластомера делают, основываясь на изменении емкости плоского конденсатора с МРЭ в качестве диэлектрика в зависимости от величины внешнего магнитного поля.

И. Бика [13] показал (рис.8), что кривая делится на две области: $C \sim H$ и C не зависит от H . Это связано с перестроением частиц в упругой матрице.

Слишком большое содержание частиц может разрушить непрерывные структуры эластомера матрицы. Емкость конденсаторов заметно зависит от напряженности приложенного магнитного поля H .

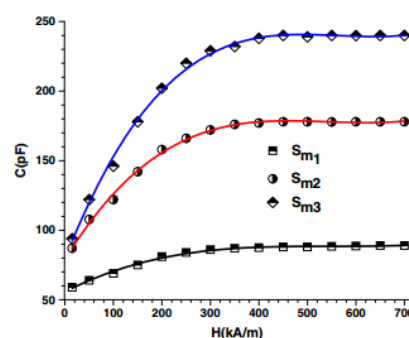


Рис.8. Зависимость емкости от магнитного поля для различных концентраций магнитной фазы.

Изменение диэлектрической проницаемости в зависимости от величины внешнего магнитного поля – магнитодиэлектрический эффект – является интересным явлением, перспективным для изучения. В 2013 году на кафедре магнетизма физического факультета была предложена модель для расчета данного эффекта и проведены соответствующие измерения [11].

Отследить изменения диэлектрической проницаемости можно по изменению емкости плоского конденсатора с фиксированным расстоянием между обкладками, пространство между которыми заполнено образцом МРЭ. Сильный рост проницаемости – магнитодиэлектрический эффект наблюдается при взаимно перпендикулярном расположении пластин и приложенного поля. Также магнитодиэлектрический эффект сильно зависит от типа наполнителей и их концентрации. У большинства МРЭ, в частности на основе Fe, изменение

не превышает 15%, однако существует и сильный магнитодиэлектрический эффект - до 150% в магнитном поле 10 кЭ у эластомеров с частицами NdFeB.

Для изучения влияния приложенного магнитного поля на диэлектрическую проницаемость образца измерялась емкость плоского конденсатора с образцом и сравнивалась с емкостью пустого. Внутреннее пространство было полностью заполнено образцом, завернутым в бумагу, чтобы исключить возможность электрического контакта между пластинами конденсатора и образцом. Расстояние между пластинами постоянное. Конденсатор помещают между полюсами магнита вдоль линий поля и перпендикулярно к ним. Температура комнатная, напряженность магнитного поля изменяется от 0 до 10 кЭ.

Полученные изменения диэлектрической проницаемости варьируются от значения для пустого конденсатора до

$$C_1 = \frac{\epsilon_0 \epsilon S}{d} = \epsilon C_0$$

Для образцов на основе Fe (рис.9): Верхние кривые – перпендикулярная ориентация, нижняя кривая – параллельная. Измерения проводились при увеличении и уменьшении поля. Для параллельной ориентации магнитодиэлектрический эффект достигает 59% процентов при 10 кЭ, присутствует хорошо выраженный гистерезис – первоначальная кривая обозначена черным.

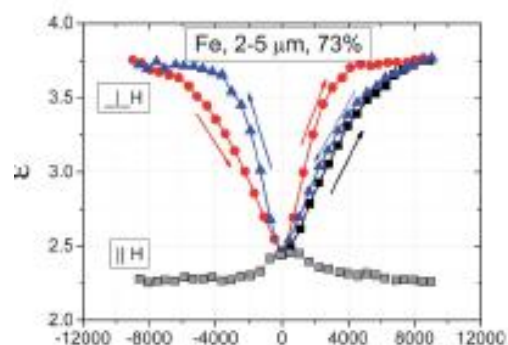


Рис.9. Изменение диэлектрической проницаемости с ростом величины магнитного поля для Fe 73% [11].

Для мелкого и крупного порошка связь между концентрацией и величиной магнитодиэлектрического эффекта похожа – примерно линейная зависимость (до 70-80%)

Расстояние между обкладками фиксировалось, чтобы исключить изменения собственной емкости пустого конденсатора. Следовательно, полученные изменения связаны с изменением диэлектрической

проницаемости. Это обусловлено структурными перестроениями частиц наполнителя в полимерной матрице под действием поля. Наблюдаемый гистерезис может быть вызван эластичными эффектами в полимерной матрице образцов.

Для образцов на основе Fe_3O_4 (рис.10): при параллельной ориентации диэлектрическая проницаемость почти не изменяется, в то время как перпендикулярная растет, но не превышает 12 - 15% в магнитном поле 10 кЭ. Различие может быть связано с разными электромагнитными свойствами: проводимость железа выше и его частицы имеют большую намагниченность.

У образцов на основе NdFeB (рис.11) максимальное изменение 150% при поле 10 кЭ. В данном эластомере присутствовали как большие, так и маленькие частицы. Видно, что маленькие обеспечивают более высокий магнитный отклик – справедливо для всех образцов. Предполагается, что это связано с перемещением частиц в матрице полимера.

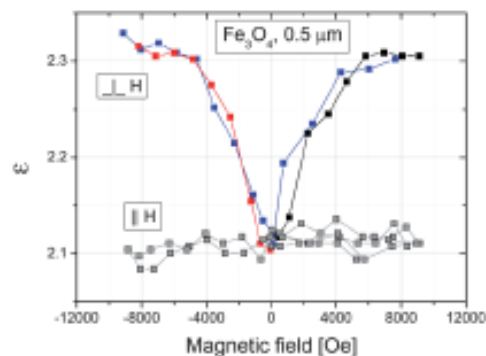


Рис.10. Изменение диэлектрической проницаемости с ростом величины магнитного поля для Fe_3O_4 [11].

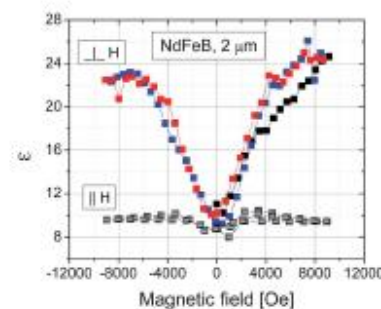
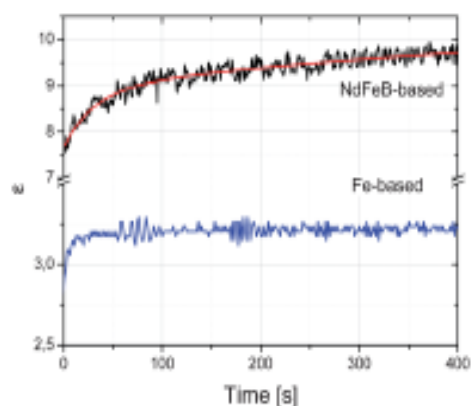


Рис.11. Изменение диэлектрической проницаемости с ростом величины магнитного поля для NdFeB [11].

Релаксационные свойства

Для изучения магнитной вязкости образцов в статье [11] измерялась зависимость диэлектрической проницаемости от времени при включении внешнего магнитного поля 3 кЭ. Ориентация поля перпендикулярна пластинам конденсатора. После увеличения поля емкость конденсатора продолжала изменяться, достигая окончательного значения спустя некоторое время.

Для образцов на основе железа стабилизация занимает 30 секунд, тогда как в случае магнитотвердого наполнителя NdFeB – порядка нескольких минут. Эти различия могут быть объяснены различным поведением частиц во внешнем магнитном поле.



Изменение диэлектрической проницаемости от времени при включении постоянного магнитного поля 3 кЭ [11].

Связано это с тем, что при изменении внешнего магнитного поля магнитные моменты частиц поворачиваются, чтобы занять наиболее энергетически выгодное положение. В общем случае, тепловые флуктуации могут вызывать вращение вектора \mathbf{M} [15] при преодолении некоторого энергетического барьера E . Вероятность такого процесса имеет больцмановское распределение и пропорциональна $\exp(-E/k_B T)$, суммарная намагниченность ансамбля из N частиц $J = N\mathbf{M}$, возникающая в поле H , после выключения поля стремится к нулю из-за броуновского движения ориентаций векторов магнитных моментов отдельных частиц, следуя закону:

$$J = J_s \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right),$$

где t – текущее время, τ – время релаксации.

Таким образом, аппроксимируя кривую экспонентой можно как раз определить собственное время релаксации магнитных моментов.

Магнитные свойства

Также при изменении внешних факторов меняются магнитные свойства МДЭ. В [7] помимо электрических свойств были исследованы также и магнитные характеристики МРЭ в зависимости от концентрации частиц и частоты. Для порошков Fe и NiFe с объемной долей от 0,1 до 0,5 магнитная проницаемость увеличилась примерно в 6 раз.

В [12] магнитные свойства композитов изучались в переменном магнитном поле 5 кЭ. В основном эти свойства определяются свойствами наполнителей и их долей в образце. Коэрцитивная сила композитов меньше, чем у магнитных порошков из-за изменения концентрации магнитных частиц в полимерных матрицах. Кроме того, значение намагниченности насыщения определяется объемной долей магнитных частиц в материале. Удлинение образцов зависит от интенсивности магнитного поля.

Как видно, в настоящее время уже исследованы многие свойства магнитореологических эластомеров. Однако, так как эти материалы предполагаются перспективными для развития робототехники, машиностроения и многих других областей промышленности, интересно узнать, как будут вести себя некоторые описанные выше свойства в более сложных случаях, таких как изменение диэлектрической проницаемости при наличии напряжений в полимерной матрице или помещение образца в низкотемпературную среду. Кроме того, подобные исследования представляют фундаментальную ценность, так как полного теоретического описания происходящих в эластомере процессов построить пока не удастся из-за необходимости согласованного решения большого количества уравнений с учетом всех взаимодействий частиц, как с внешним магнитным полем, так и с учетом межчастичного взаимодействия и взаимодействия частиц с полимерной матрицей. Причем, изменение какого-либо одного параметра неотрывно ведет к перестроению всей системы [14].

Глава 2. Методы исследования и образцы

Для измерения диэлектрической проницаемости эластомера использовался плоский конденсатор с фиксированным расстоянием между обкладками, пространство между которым заполнялось эластомером. Емкость такого конденсатора будет выражаться по формуле:

$$C_1 = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{S}{d} = \varepsilon C_0$$

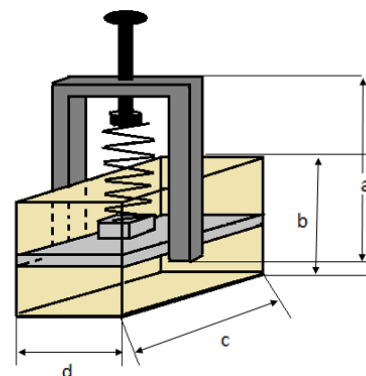
где C_1 – емкость конденсатора с эластомером в качестве диэлектрика, а C_0 – емкость пустого конденсатора. Таким образом, беря отношение емкостей заполненного конденсатора к пустому, можно получить диэлектрическую проницаемость магнитного эластомера ε .

Для оценки величины магнитодиэлектрического эффекта применима следующая формула:

$$MDE = \frac{C - C_{H=0}}{C_{H=0}} * 100\%.$$

Изучение влияния механических напряжений

Для того, чтобы узнать, как будут изменяться диэлектрические свойства МРЭ в магнитном поле, если в эластомере будут присутствовать механические напряжения, была сделана измерительная ячейка, представляющая собой плоский конденсатор с закрытыми стенками, в котором нижняя обкладка была фиксирована, а верхняя могла перемещаться. Таким образом эластомер помещался между обкладками конденсатора, занимая все пространство между ними, верхняя обкладка плотно прилегала к образцу. Благодаря винту и пружине в фиксаторе верхней обкладки, на эластомер можно было



оказывать механическое воздействие, которое можно вычислить по формуле:

$$p = k \frac{\Delta x}{S},$$

где k – жесткость пружины, Δx – сжатие пружины, равное смещению винта в фиксаторе, $S = 2,07 \text{ см}^2$ – площадь обкладок конденсатора, p – давление, оказываемое на эластомер.

Так как стенки конденсатора закрыты, а эластомер практически несжимаем, то расстояние между обкладками будем считать постоянным, следовательно, можно пользоваться расчётной моделью, описанной выше.

Характеристики установки: $a=3$ см, $b=2,4$ см, $c=3.4$ см (2,4 см по внутренней поверхности), $d=1,9$ см (1 см по внутренней поверхности).

Измерительная ячейка с конденсатором фиксировалась между обкладками электромагнита, так, что образец оказывался параллелен линиям магнитного поля. Показания с прибора снимались при помощи программы, снимающей зависимость емкости от времени $C(t)$. В каждом цикле измерений (увеличение поля) поле увеличивалось на 100 мТл каждые три минуты (изучение релаксационных процессов показало, что это время много больше времени перестроения частиц в матрице). Затем полученные зависимости усреднялись для каждого поля. При увеличении давления конденсатор не вынимался из обкладок электромагнита чтобы обеспечить максимальную однородность измерений.

Изучение влияние низких температур

Так как наличие механических напряжений в полимерной матрице оказало заметное влияние на величину магнитоэлектрического эффекта, стало интересно посмотреть, что будет, если «зафиксировать» матрицу, т.е. заморозить ее. Для этого была изготовлена измерительная ячейка, содержащая

плоский конденсатор $2 \times 2 \text{ см}^2$, в зазор которого помещался изучаемый образец аналогичной площади, термопара *Медь-Константан* для измерения температуры образца и пенопластовый сосуд с жидким азотом, фиксируемый между полюсами электромагнита. Измерения емкости проводились при помощи RLC-измерителя Актакон.

Конденсатор с образцом и измерительным контактом термопары помещался в сосуд для жидкого азота, и затем он помещался в зазор электромагнита. Для измерения процессов при нагреве эластомера от 77 К до 300 К значения с прибора так же снимались при помощи программы, строящей зависимость емкости конденсатора от времени. Параллельно снимался ход температуры от времени по изменению напряжения на измерительном контакте термопары при помощи мультиметра и секундомера, а затем полученные зависимости сопоставлялись.

Для изучения МДЭ и релаксационных процессов при низких температурах в сосуд постоянно подводился азот так, что положение сосуда с конденсатором оставалось неизменным.

Образцы

Для исследований были использованы образцы магнитореологических эластомеров на основе Fe и NdFeB с различными концентрациями и размерами частиц, которые были изготовлены в ГНИИХТЭОС и предоставлены Степановым Г.В.:

- Fe 52%
- Fe 61%
- Fe 71,5%
- NdFeB 35%
- NdFeB 75%



Глава 3. Экспериментальные результаты

При помещении магнитореологического эластомера в магнитное поле его диэлектрическая проницаемость увеличивается (рис.12), а после снятия поля образец практически полностью восстанавливает свои первоначальные свойства (рис.13). У всех изучаемых образцов этот эффект наблюдался.

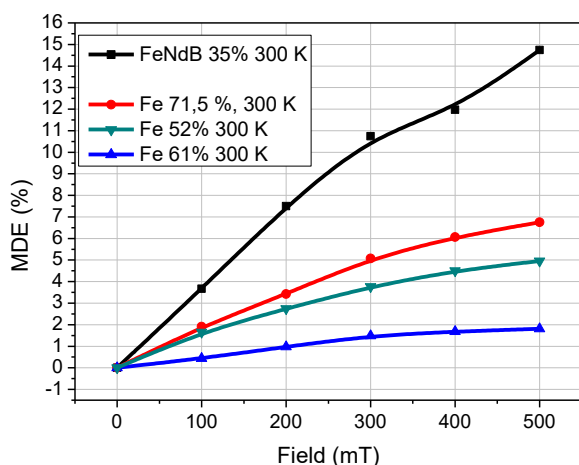


Рис.12. МДЭ при комнатной температуре

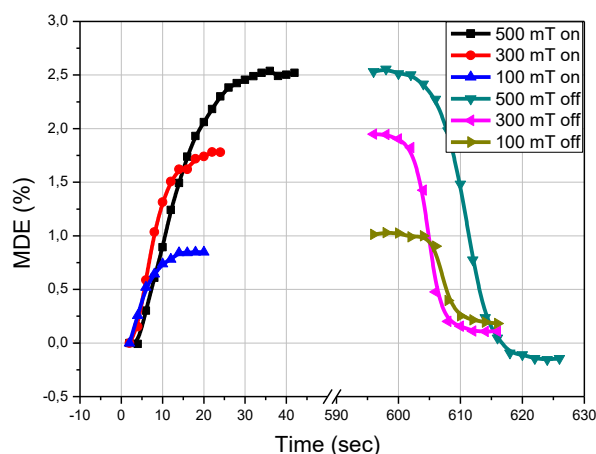


Рис.13. Релаксационные процессы при включении/выключении магнитного поля

Данные измерения проводились при комнатной температуре при взаимно перпендикулярной ориентации пластин конденсатора и линий магнитного поля. Причем видно, что чем выше концентрация магнитной фазы, тем сильнее проявляется эффект. Кроме того, у образца Fe 61% частички отличаются по размеру от тех, что использовались в эластомерах Fe 52% и Fe 71,5%. Также МДЭ зависит от типа магнитного наполнителя. Это свойство магнитореологических эластомеров известно уже довольно давно, однако, интересно узнать, как на магнитодиэлектрический эффект повлияет наличие других факторов.

Влияние упругих напряжений на МДЭ

Наличие внутренних напряжений увеличивает магнитодиэлектрический эффект в эластомере. На рис.14 видно, что для образца без напряжений эффект составил около 6%, в то время как при приложении давления 17 кПа МДЭ увеличился почти в 3 раза. Также установлено, что в сильных полях давление оказывает более существенное влияние (рис.15). Все это может быть связано с тем, что при наличии упругих напряжений в матрице частичкам легче перестраиваться в выделенном направлении.

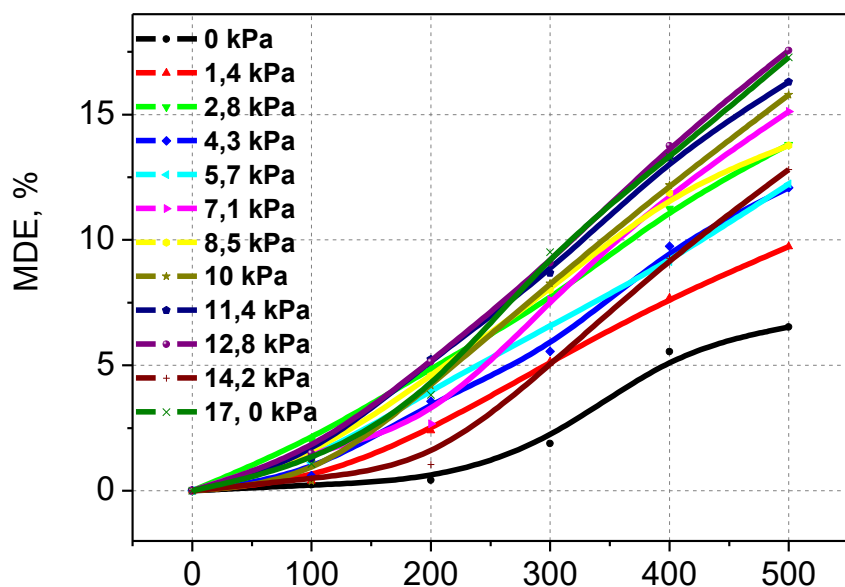


Рис.14. Зависимость МДЭ от величины магнитного поля при различных давлениях

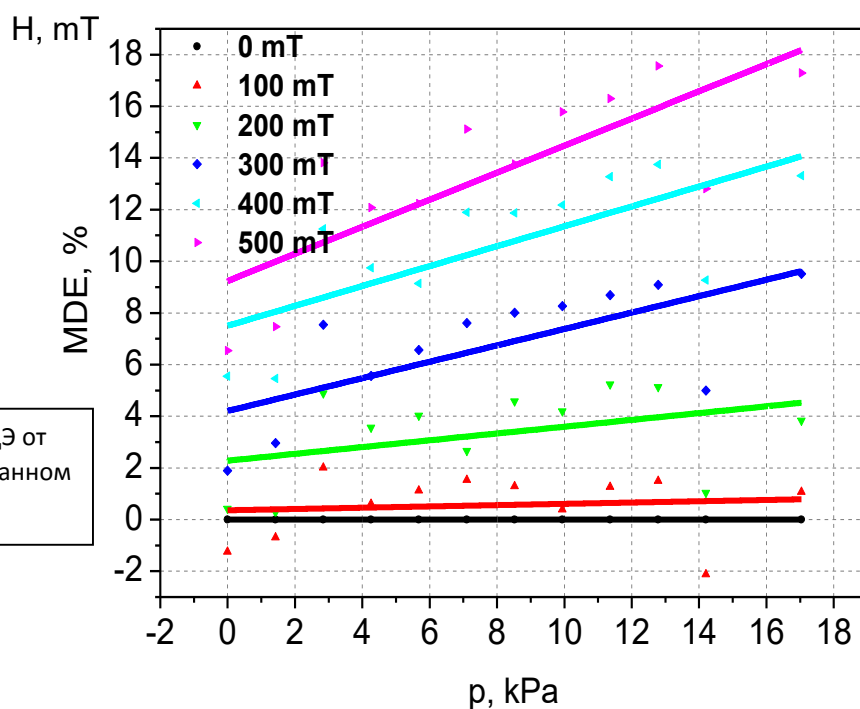


Рис.15. Зависимость МДЭ от давления при фиксированном магнитном поле

Влияние низких температур на МДЭ

С целью исключить влияние упругой матрицы на диэлектрические свойства эластомера были проведены измерения при температуре жидкого азота. Было установлено, что хоть магнитодиэлектрический эффект при низких температурах и наблюдается, его величина значительно меньше в процентном соотношении, чем при комнатной температуре.

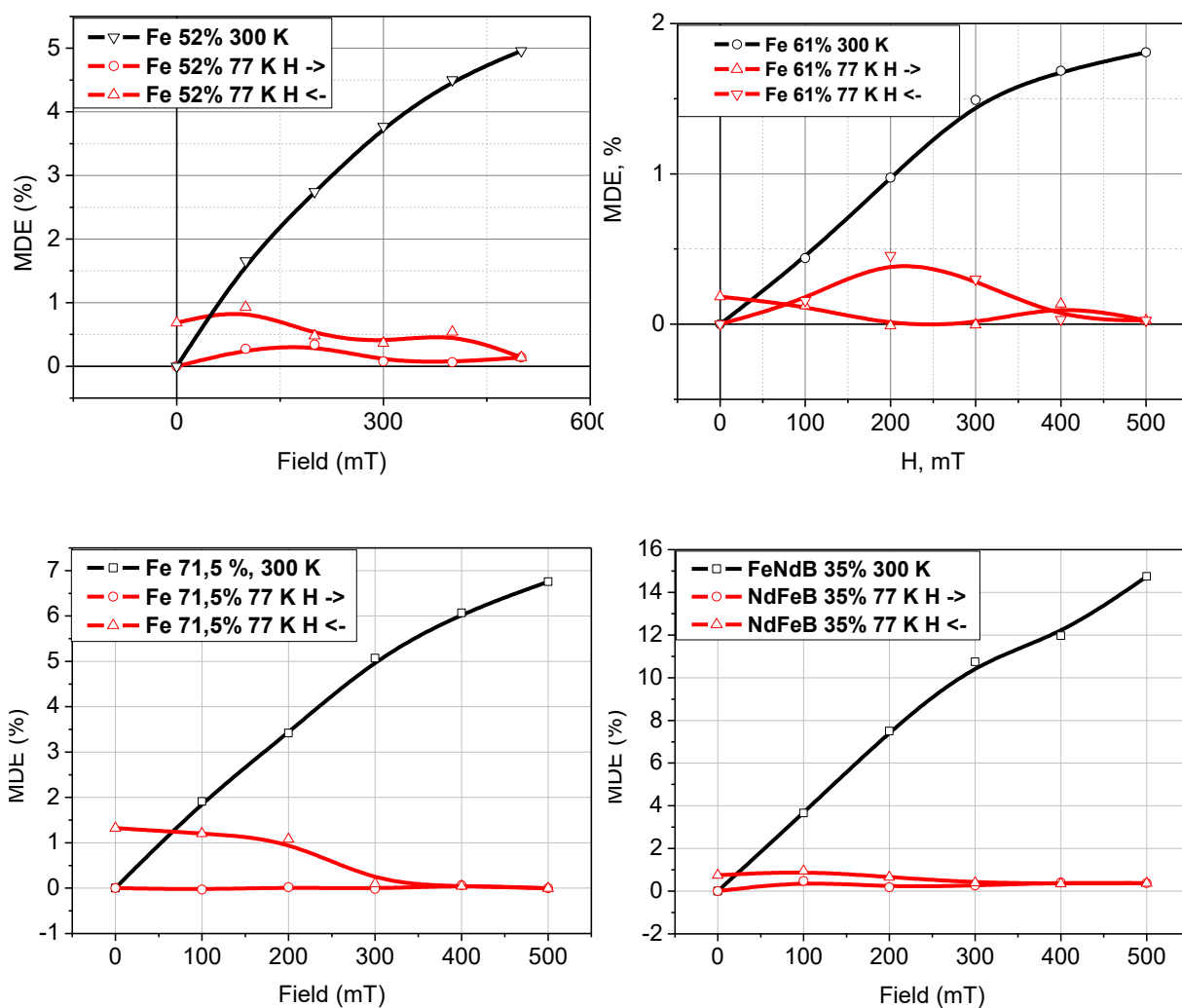


Рис.16. Сравнение МДЭ при 77 К и при 300 К для четырех типов магнитореологических эластомеров.

Так, можно увидеть, что при низких температурах МДЭ не превышает 1,5% для всех рассматриваемых образцов. Это можно объяснить тем, что при заморозке матрицы частицы не могут так же легко, как при более высоких температурах, перестраиваться в цепочечные структуры.

Релаксационные процессы в МРЭ

Также о влиянии замороженной матрицы можно судить по графикам, показывающим температурный ход емкости конденсатора с эластомерным образцом в качестве диэлектрика.

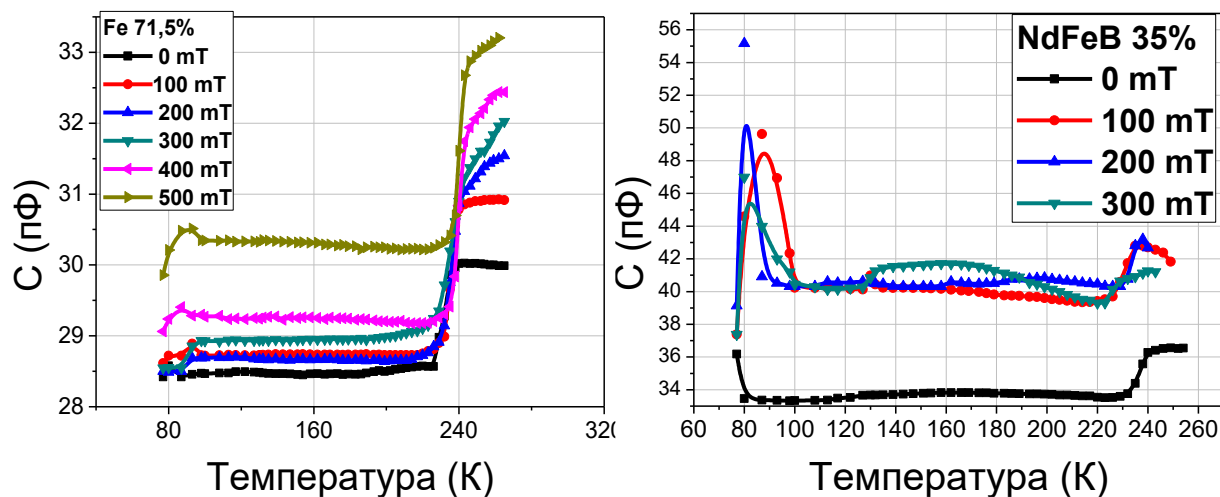


Рис.17. Измерение емкости плоского конденсатора с двумя различными эластомерами в качестве диэлектрика при росте температуры от 77 К до 300 К.

Здесь можно выделить следующие области: первая соответствует процессу выкипания азота (начальная область, ~77-85 К), далее идет почти прямая линия до ступеньки, соответствующей температуре стеклования полимерной матрицы (около 240 К), а затем наблюдается рост емкости, а значит и диэлектрической проницаемости МРЭ при дальнейшем росте температуры. При измерении магнитного момента образца на основе Fe 71,5% при помощи вибрационного магнитометра также наблюдался резкий переход на 240 К (рис.18). Это значит, что при данной температуре в матрице действительно наблюдается переход из

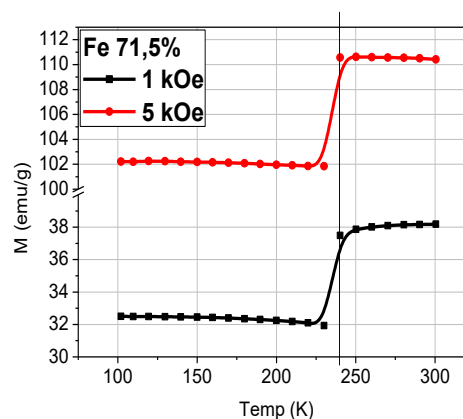


Рис.18. Температурный ход магнитного момента эластомера на основе Fe 71,5%

стеклообразного в высокоэластичное состояние. Таким образом, можно сделать вывод, что свойства матрицы оказывают сильное влияние на поведение МРЭ при низких температурах.

Кроме того, проводилось сравнение релаксационных процессов при комнатной температуре и температуре жидкого азота (Рис. 19).

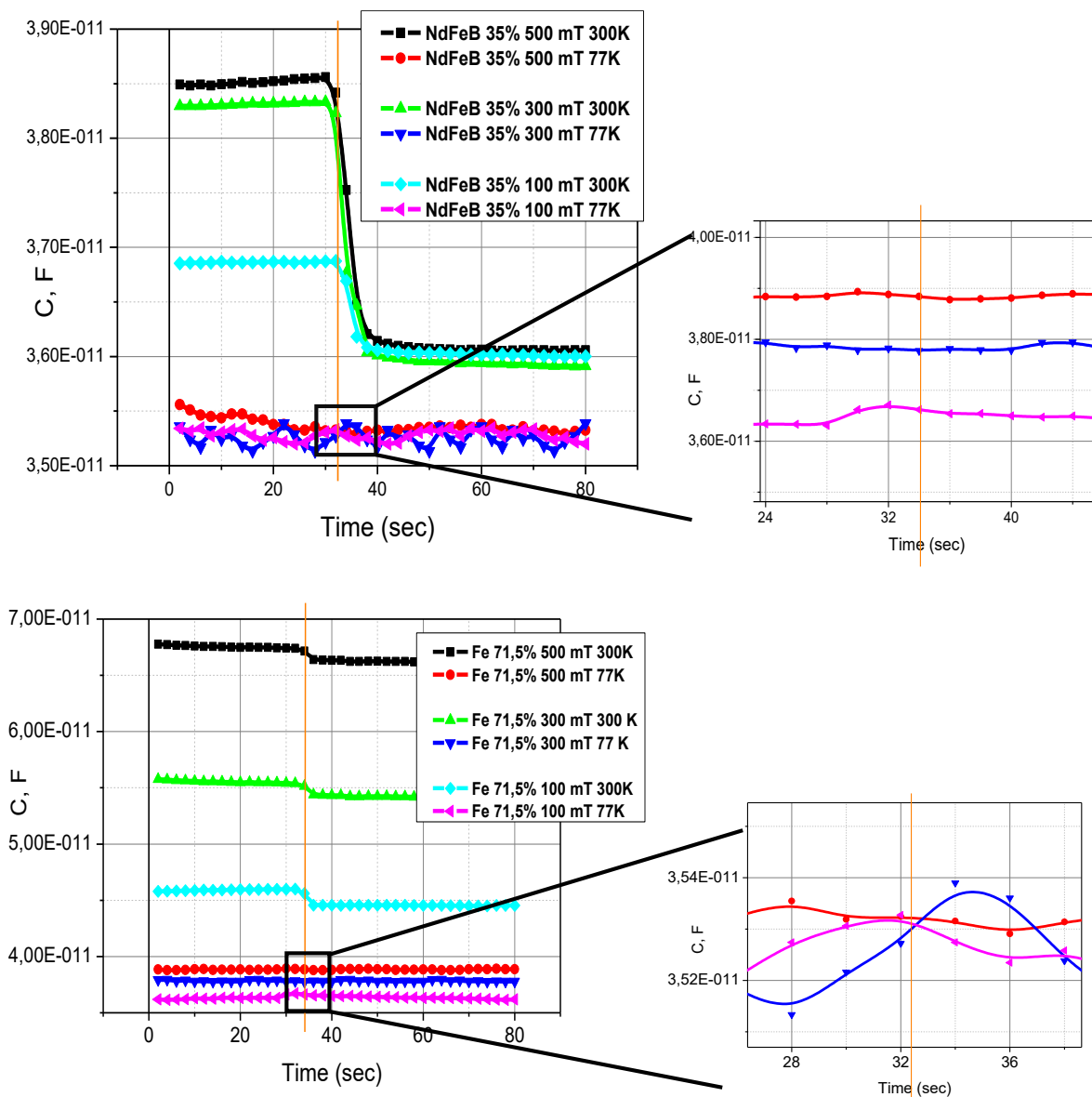


Рис.19. Релаксация при выключении поля при 300 К и при 77 К для двух различных эластомеров: NdFeB 35% (верхние), Fe 71,5% (нижние)

Релаксационные процессы рассматривались при выключении поля (выключение происходило не мгновенно в силу особенностей источника питания электромагнита).

На графиках верхние кривые соответствуют релаксации при комнатной температуре, а нижние – при температуре жидкого азота (Рис. 19). Вертикальная линия показывает момент начала уменьшения поля до нулевого. Видно, что при низких температурах релаксационные процессы слабо заметны только при высоких полях.

Одной из целей данной работы было обнаружение эффектов изменения диэлектрической проницаемости магнитореологических эластомеров при низких температурах. Было получено, что ниже температуры стеклования эффект не превышает 1,5%, а выше температуры стеклования в фиксированных полях диэлектрическая проницаемость растет с ростом температуры. В дальнейшем планируется проведение измерений с контролируемым изменением температур, что позволит более подробно изучить влияние температур на электрические свойства МРЭ. Также планируется изучение эффектов при совмещении влияний температуры и давления.

Основные результаты:

- Изготовлены и апробированы экспериментальные установки для измерения влияния механических напряжений и низких температур на диэлектрические свойства эластомеров.
- Установлено, что механические напряжения приводят к увеличению магнитодиэлектрического эффекта. В отсутствии механических напряжений у образца наблюдался МДЭ порядка 6%, а при приложении давления 17 кПа эффект возрос почти в 3 раза. Предложено качественное объяснение наблюдаемого эффекта;
- Исследована температурная зависимость МДЭ в магнитных эластомерах в диапазоне температур от 77 К до 300 К. Обнаружено, что стеклование полимерной матрицы приводит к значительному уменьшению МДЭ, и температура стеклования не зависит от концентрации магнитной компоненты в эластомере. Установлено, что при температуре стеклования наблюдается и магнитный фазовый переход, а именно, возрастание магнитной восприимчивости в поле с повышением температуры.

Список литературы:

[1] «Soft iron/silicon composite tubes for magnetic, peristaltic pumping: Frequency dependent pressure and volume flow». Roland Fuhrer, Christoph M. Schumacher, Martin Zeltner and Wendelin J. Stark. *Adv. Funct. Mater.* 2013, 23, 3845–3849

[2] «Novel Soft Actuator Using Magnetorheological Elastomer». Shunta Kashima, Fumikazu Miyasaka, and Katsuhiko Hirata. *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, VOL. 48, NO. 4, APRIL 2012*

[3] «Development of a soft actuator using a photocurable ionic gel». Shutaro Saito, Yuichi Katoh, Hisashi Kokubo, Masayoshi Watanabe and Shoji Maruo. *J. Micromech. Microeng.* 19 (2009) 035005 (5pp)

[4] «The influence of hydrostatic pressure and transverse magnetic field on the electric conductivity of the magnetorheological elastomers». Ioan Bica. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18 (2012) 483–486

[5] «Influence of magnetic field upon the electric capacity of a flat capacitor having magnetorheological elastomer as a dielectric». Ioan Bica. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 15 (2009) 605–609

[6] «Temperature-dependent dynamic mechanical properties of magnetorheological elastomers under magnetic field». Benxiang Ju, Rui Tang, Dengyou Zhang, Bailian Yang, Miao Yu, Changrong Liao. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 374 (2015) 283–288

[7] «Electric and Magnetic Properties of a Thermoplastic Elastomer Incorporated with Ferromagnetic Powders». Halit S. Goktiirk, Thomas J. Fiske, and Dilhan M. Kalyon. *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, VOL. 29, NO. 6, NOVEMBER 1993, 4170-4176*

[8] «Stress relaxation of elastomer compounds». Buc Slay. *Sealing Technology* February 2011, pp 9-12

[9] «Dielectric elastomer actuators as self-sensing devices: A new method of superimposing actuating and sensing signals». Maximilian Landgraf, Ulrich Zorell, Thomas Wetzel, Sebastian Reitelshöfer, In Seong Yoo, Jörg Franke. *Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) 2015, Vol. 9430, 943014*

[10] «Dynamic shear response of hard versus soft magnetic magnetoactive elastomers». K. Anderson, R. Bravoco, W. Hargrave, J. Roche, P. Von Lockette and S.E. Lofland. *Smart Mater. Struct.* 24 (2015) 025022 (6pp)

[11] «Strong magnetodielectric effects in magnetorheological elastomers». Anna S. Semisalova, Nikolai S. Perov, Gennady V. Stepanov, Elena Yu. Kramarenkoa and Alexey R. Khokhlova. *Soft Matter*, 2013, 9, 11318

[12] «Novel highly elastic magnetic materials for dampers and seals: Part I. Preparation and characterization of the elastic materials». S. Abramchuk, E. Kramarenko, G. Stepanov, L. V. Nikitin, G. Filipcsei, A. R. Khokhlov and M. Zri'nyi. *Polym. Adv. Technol.* 2007; 18: 883–890

[13] «Magnetic field intensity effect on plane electric capacitor characteristics and viscoelasticity of magnetorheological elastomer». Ioan Bica & Ying Dan Liu & Hyoung Jin Choi. *Colloid Polym Sci* (2012) 290:1115–1122

[14] «An effective permeability model to predict field-dependent modulus of magnetorheological elastomers». Xianzhou Zhang, Weihua Li, X.L. Gong. *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation* 13 (2008) 1910–1916

[15] «Magnetometric methods of investigation of supported catalysts». P A Chernavskii, G V Pankina, V V Lunin. *Russian Chemical Reviews* 80 (6) 579 - 604 (2011)