

УДК 539.32:537.63:621.646.986

МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫЙ КОМПОЗИТНЫЙ ЭЛАСТОМЕР НА ОСНОВЕ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА С ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

© 2023 г. А. А. Амиров^{1, *}, А. С. Каминский², Е. А. Архипова^{3, 4}, Н. А. Черкасова⁵, А. О. Товпинец¹, В. Н. Лейцин¹, А. П. Пятаков², В. Е. Живулин⁵, В. В. Родионова¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта”, Калининград, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Физический факультет, Москва, Россия

³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого”, Санкт-Петербург, Россия

⁴Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук”, Санкт-Петербург, Россия

⁵Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)”,
Челябинск, Россия

*E-mail: amiroff_a@mail.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Получены магнитные эластомеры на основе полимера полидиметилсилоксана с наполнителем из микрочастиц гексаферрита бария с однородной и пористой микроструктурой. Исследованы микроструктура, магнитные и механические свойства полученных образцов. Используемый метод выщелачивания наполнителя позволяет получить магнитные эластомеры с пористостью около 58%. Показано, что пористая микроструктура приводит к значительному уменьшению модуля Юнга образцов с 0.63 МПа (однородный) до 27 кПа (пористый) и не вносит каких-либо значимых изменений в магнитные свойства образца.

DOI: 10.31857/S0367676523701417, EDN: VLEOUW

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день, магнитоактивные эластомеры, как новый класс умных материалов, свойствами которых можно управлять под действием магнитного поля, исследуются достаточно активно, благодаря широкой перспективе их применения в биомедицине, сенсорике, электронике и т.д. [1–3].

Одним из наиболее распространенных полимерных основ для изготовления композитных эластомеров является полидиметилсилоксан (PDMS). Полидиметилсилоксан относится к группе полимерных кремнийорганических соединений, известных также как силиконы. Особенности структуры делают их полимерами с уникальными физическими (эластичность, термостойкость, диэлектрическая прочность) и химическими (инертность, гидрофобность) характеристиками. Кроме того, PDMS известен своими необычными реологическими (или текучими) свойствами, оптически прозрачен, нетоксичен,

что делает его привлекательным для биомедицинских приложений (скаффолды [4], импланты [5], линзы [6]). Функционализация эластомеров на основе PDMS путем изготовления композитов с использованием магнитных добавок позволит развить перспективное направление, известное как мягкие роботы, при котором создаются миниатюрные системы манипуляции объектами, управляемые дистанционно магнитным полем [7, 8].

Особое внимание в этой области получили эластомеры с пористой структурой [9–12], которая позволяет существенно изменять механические свойства материала: снижает его плотность, увеличивает диапазон возможных деформаций, а также делает материал более податливым для внешних воздействий. Пористые эластомеры на основе PDMS в комбинации с проводящими углеродными нанотрубками или графеном уже показали себя очень перспективными кандидатами на роль материалов растяжимой электроники следующего поколения [13], а пористые PDMS с

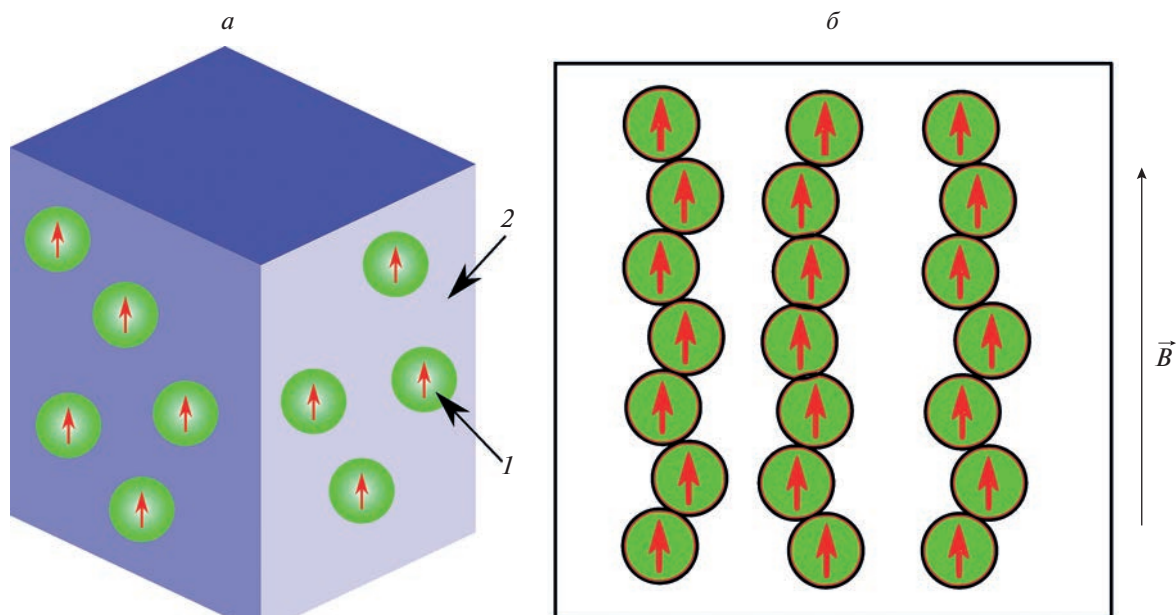


Рис. 1. Общая модель магнитного композитного эластомера: 1 — микрочастицы гексаферрита бария, 2 — матрица полидиметилсилоксана (а) и схема упорядочивания магнитных частиц в полимерной матрице (б).

многостенными углеродными трубками продемонстрировали способность к детектированию сверхмалых деформаций и давлений в большом рабочем диапазоне [14]. В работах по изучению магнитных эластомеров наиболее часто используются наполнители из микропорошков NdFeB , которые используют для изготовления постоянных магнитов. В то же время, магнитные оксиды на основе гексаферритов М-типа с общей формулой $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{M} = \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$) являются одной из альтернатив NdFeB , которые наряду с высокой намагниченностью насыщения и коэрцитивной силой, более экономичны, химически стабильны, устойчивы к коррозии и имеют меньшую плотность [15, 16]. Целью данной работы является получение и исследование магнитных эластомеров на основе PDMS и гексаферрита бария с различной микроструктурой (однородные, пористые), сравнение их магнитных и механических свойств для изучения возможности дальнейшего использования данного материала в качестве исполнительного элемента магнитоуправляемого клапана.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы магнитных эластомеров BaFO/PDMS представляли собой композит, состоящий из микрочастиц бариевого гексаферрита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (BaFO), распределенных в полимерной матрице полидиметилсилоксана PDMS (рис. 1а). При этом магнитные частицы упорядочены в магнит-

ном поле в одном из выбранных направлений (рис. 1б).

В ходе данной работы было получено и исследовано два типа образцов. Первый тип представлял собой однородные образцы композита BaFO/PDMS и чистого PDMS. Второй тип образцов по составу аналогичен первому, но имеет пористую структуру.

Композитные образцы эластомеров были получены отверждением по реакции поликонденсации силиконового двухкомпонентного компаунда ПК-68 (Rexant) с добавками магнитных микрочастиц. Полимеризация линейных полимеров PDMS в сшитый эластомер происходила посредством реакции сшивания, при которой катализатор на основе платины катализирует присоединение связи Si-H к винильным группам, образуя связи $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$. Для этой цели предварительно готовилась смесь из низкомолекулярного диметилосана (основа) и катализатора в нужной пропорции (100 частей основы к 5 частям катализатора). Затем 2 г полученной смеси наливало в чашку Петри, куда добавлялись предварительно подготовленные магнитные микрочастицы гексаферрита бария. Концентрация микрочастиц BaFO составила 16% массовой доли к общей массе композита. Порошок магнито жестких микрочастиц BaFO был получен методом механического помола коммерческого магнита гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в шаровой мельнице в течение 30 мин, с последующей сушкой и просеиванием в сите с размером сетки 40 мкм. Финальная смесь, состоящая из двухкомпонентного компаунда с

добавками из магнитных частиц, сушилась при температуре 24°C в течение 24 ч до полного отвержения. Магнитное поле 0.1 Тл прикладывалось перпендикулярно плоскости чашки Петри в течение всего этапа отвержения образцов эластомеров.

Аналогичные образцы эластомеров с пористой структурой были изготовлены методом выщелачивания наполнителей [17, 18]. Идея метода основана на использовании наполнителя, который растворим в среде инертной к полимерной матрице. Пористость образца и размер пор в данном методе определяются размерами и концентрацией наполнителей. В качестве вымываемого наполнителя были использованы гранулы пищевого сахара с размерами в диапазоне 0.5–0.8 мм. Для получения пористых образцов была применена процедура, аналогичная процедуре получения гладких образцов, но с добавлением гранул сахара в массовом соотношении 1 : 1 к полимеру PDMS. После окончательного отвержения наполнитель вымывался путем вымачивания образцов в 100 мл дистиллированной воды в УЗ ванне в течение времени не менее 60 мин с промежуточным выдавливанием воды из образца до полного растворения и вымывания гранул сахара. После всей процедуры образцы сушились в сушильном шкафу при температуре 60°C в течение 24 ч. Таким образом, было получено 4 образца эластомеров: чистый PDMS, композит BaFO/PDMS, пористый PDMS, пористый композит BaFO/PDMS. Микроструктура образцов, геометрия и размеры пор были изучены с помощью установки рентгеновского контроля с функцией компьютерной томографии YXLON (Cheetah, Germany) с пространственным разрешением не хуже 1 мкм.

Магнитные свойства исследовались с помощью вибрационного магнитометра Lakeshore 7400. Температурная устойчивость образцов была оценена термогравиметрическим методом с использованием термовесов NETZSCH TG 209 F3 Tarsus. Модуль Юнга образцов был определен через измерения относительного удлинения при приложении статического механического растяжения. Определение модуля Юнга проводилось по удлинению образца в форме прямоугольной пластины, вследствие подвешивания к нему грузов различной массы. Образец подвешивался в вертикальном положении к лапе штатива посредством зажима. Между образцом и зажимом помещалась пластинка из пластика для обеспечения более равномерного распределения напряжения, вызванного зажимом. Аналогичным образом к нижнему концу полоски образца прикреплялись грузы с различной номинальной массой. Поскольку в местах креплений образцов имеют место неоднородные деформации, то проводились измерения растяжения не всей полоски, а в той ее части, которая находится на некотором удалении

от зажимов. Таким образом, определяемая в ходе эксперимента однородная деформация не могла зависеть от неоднородных деформаций в месте крепления образца.

Модуль Юнга при этом определялся формулой:

$$E = \frac{F/S}{x/l}, \quad (1)$$

где F — модуль силы, с которой растягивается образец, S — площадь поверхности, по которой распространено действие силы F , x — модуль изменения длины образца вследствие деформации, l — длина недеформированного образца. Коэффициент пропорциональности между напряжениями в измеряемой части полоски образца, вызванными приложенными силами, и относительными удлинениями этой части полоски (модуль Юнга) определялся с помощью метода наименьших квадратов.

Пористость образцов была определена из разностей масс пористого образца в сухом и смоченном состоянии с помощью формулы:

$$n = \left(1 - \frac{\rho_v}{\rho_{dr}}\right) \times 100\%, \quad (2)$$

где

$$\rho_v = \frac{m_{dr}}{V_{dr}}, \quad (3)$$

$$\rho_{dr} = \frac{m_{dr}}{V}, \quad (4)$$

$$V = \frac{m_{dr} - m_{wet}}{\rho_{H_2O}}, \quad (5)$$

$$V_{dr} = \pi r^2 h, \quad (6)$$

где m_{dr} — масса сухого образца, m_{wet} — масса смоченного водой образца, ρ_{H_2O} — плотность воды, r — радиус образца, h — высота образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены фотографии 3D снимков рентгеновской компьютерной томографии образцов однородного и пористого BaFO/PDMS. Несмотря на одинаковые массы исходных компонент и финальных образцов их толщины значительно отличаются вследствие пористой структуры одного из композитных образцов. Диаметр пор определяется размерами кристаллитов (в т.ч. их агломераций) вымываемого наполнителя в полимерной матрице PDMS. На микротомографических снимках однородного и пористого образцов (рис. 2а и 2б) отчетливо видно упорядочение магнитных частиц (светлый фон) в матрице PDMS которое сохраняется после полимеризации PDMS и снятия приложенного магнитного

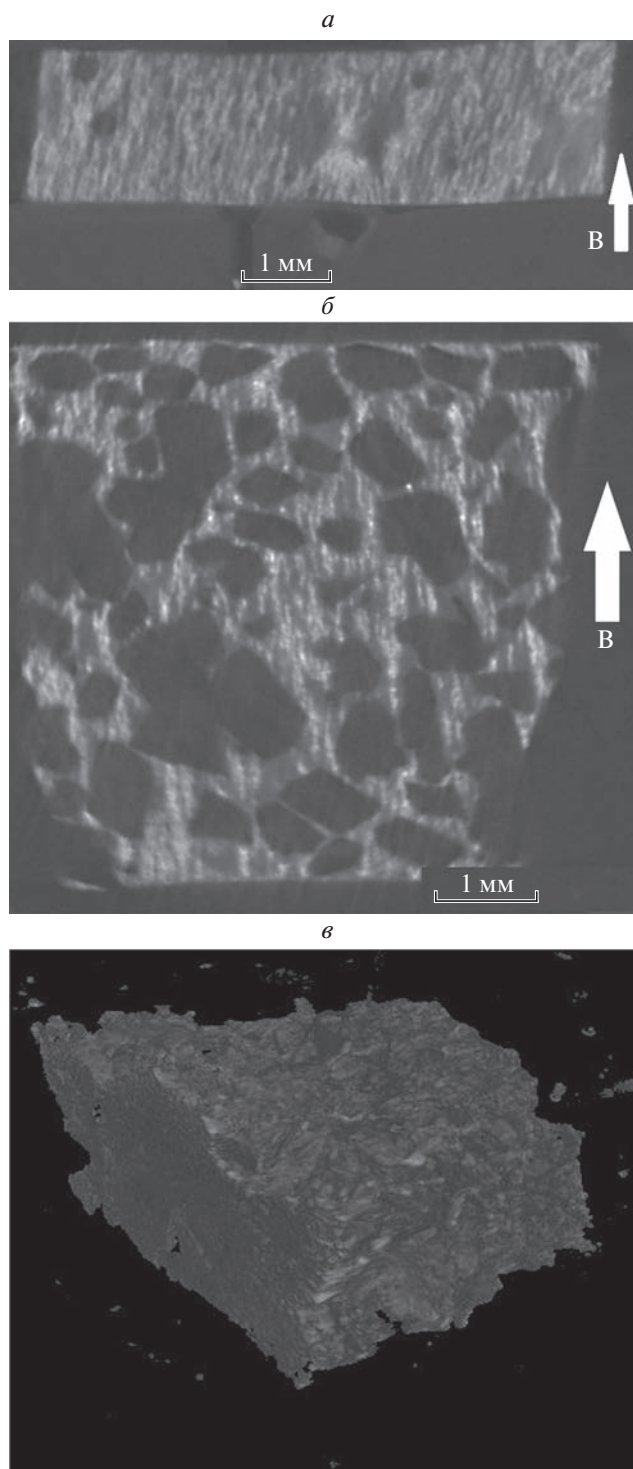


Рис. 2. Микрофотографии срезов 3D снимков рентгеновской компьютерной томографии образцов однородного (*а*) и пористого (*б*) BaFO/PDMS. Микрофотографический снимок пористого BaFO/PDMS образца (*в*).

поля. Результаты измерения модуля Юнга и пористости образцов представлены в табл. 1. Величина модуля Юнга у однородных образцов на по-

рядок больше, чем у пористых (0.24–0.63 МПа для гладких образцов, против 24–27 кПа – для пористых).

Для образцов, содержащих магнитные частицы, были получены зависимости намагниченности от внешнего магнитного поля (петли гистерезиса) (рис. 3*а*), для сравнения были проведены аналогичные измерения для порошка самих частиц в отсутствие полимерной матрицы (рис. 3*б*). Как видно из графиков, наличие пористой структуры у полимера не влияет на магнитные свойства образцов, однако магнитные свойства композита отличаются от магнитных свойств самих частиц. Сравнение остаточной намагниченности образцов с остаточной намагниченностью порошка (у образцов $M_R = 0.71M_S$, когда у порошка частиц $M_R = 0.44M_S$) позволяет сделать вывод: в результате отверждения во внешнем магнитном поле у образцов появилось направление легкого намагничивания (магнитная анизотропия). Кроме того, у композитов и порошка из частиц одинаковая коэрцитивная сила $H_C = 1460$ Э; у композитов $M_S \approx 8.0$ эрг/(Гс · г), у самих частиц $M_S = 80$ эрг/(Гс · г).

Исследования, проведенные с помощью термобаланистических измерений, показали, что полученные композиты на основе PDMS, разрушаются при температурах около 740 К.

Сравнительные наблюдения, сделанные в процессе настоящей работы, показали, что в одном и том же магнитном поле пористые образцы изгибаются значительно сильнее, чем гладкие. Таким образом, управление посредством магнитного поля легче проводить на пористых образцах магнитных эластомеров. Пористая структура в композите делает его легче, податливее и эластичнее, из-за чего именно пористые образцы представляются более предпочтительными для применения в устройствах управления магнитным полем. Нами был сконструирован прототип, демонстрирующий принципиальную схему работы магнитоуправляемого клапана на основе PDMS с микрочастицами гексаферрита бария (рис. 4). Прототип представляет собой пластиковое основание, в котором проделано отверстие для помещения в него композитного пористого материала. Одна сторона композита соединена с краем отверстия основания, а другие стороны композита не соединены с основанием, но соприкасаются с ним (рис. 4*а*). При воздействии на прототип неоднородного магнитного поля материал композита изгибается, соприкасаясь с основанием только закрепленной стороной, и открывая клапан (рис. 4*б*), после отключения магнитного воздействия эластомер за счет своей упругости возвращается в исходное положение, закрывая клапан.

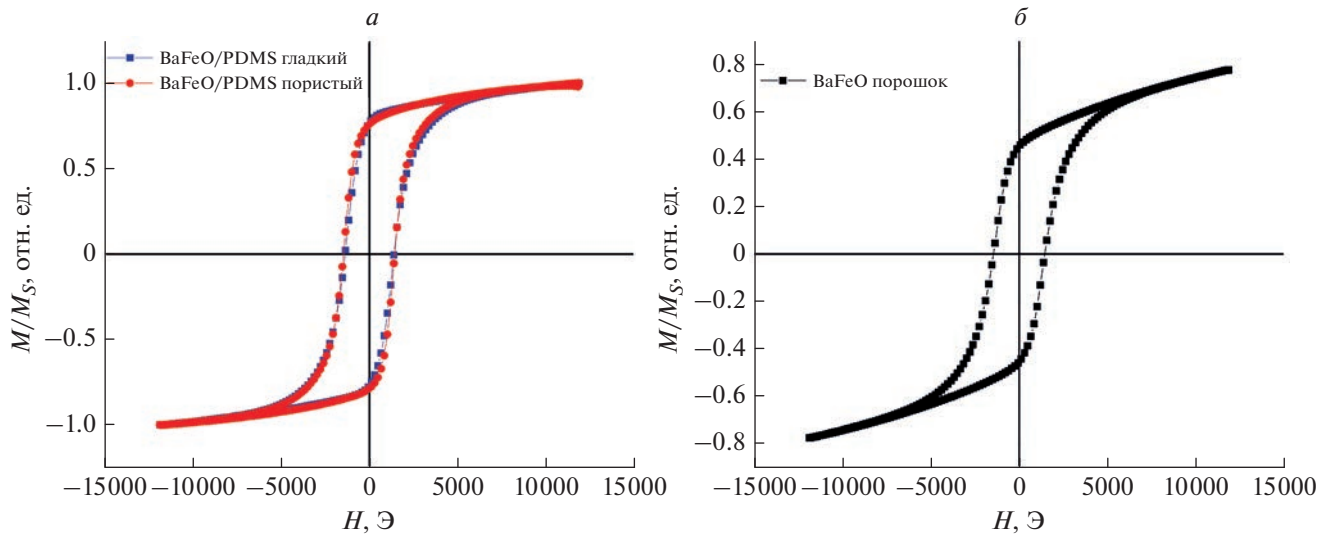


Рис. 3. Нормированные зависимости намагниченности от напряженности внешнего магнитного поля (петли гистерезиса): синие квадраты — однородный композит BaFO/PDMS, красные круги — пористый композит BaFO/PDMS, $M_S \approx 8.0$ эрг/(Гс · г), $M_R = 0.71M_S$, $H_C = 1460$ Э (а) и для порошка гексаферрита бария без полимерной матрицы $M_S = 80$ эрг/(Гс · г), $M_R = 0.44M_S$, $H_C = 1460$ Э (б).

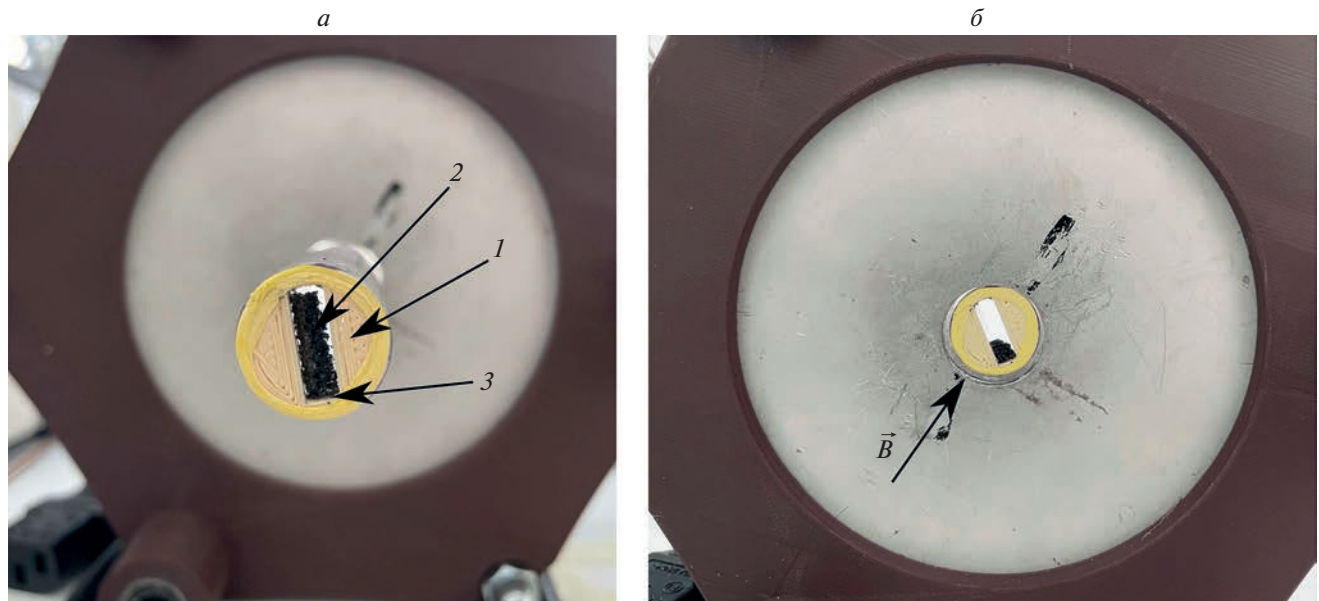


Рис. 4. Прототип, демонстрирующий принципиальную работу магнитоуправляемого клапана: 1 — пластиковое основание клапана, 2 — пористый BaFO/PDMS, 3 — закрепленный к основанию конец пористого BaFO/PDMS в закрытом состоянии (а) и в открытом состоянии при воздействии на клапан неоднородного магнитного поля, направление которого обозначено стрелкой (б).

Таблица 1. Пористость и модуль Юнга образцов PDMS и его композитов BaFO/PDMS

	Чистый PDMS	Композит BaFO/PDMS	Пористый PDMS	Пористый композит BaFO/PDMS
Модуль Юнга, МПа	0.24 ± 0.03	0.63 ± 0.10	0.024 ± 0.007	0.027 ± 0.005
Пористость, %	0	0	54	58

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования магнитных и механических свойств однородного и пористого магнитного эластомера с матрицей из PDMS и наполнителем из микрочастиц гексаферрита бария показали, что пористый образец за счет большей эластичности и податливости более пригоден для реализации концепции мягкого магнитоуправляемого клапана без ухудшения его магнитных свойств по сравнению с образцом однородной микроструктуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-72-30032; получение композитов, магнитные свойства, механические свойства). А.П. Пятаков выражает благодарность за поддержку фонду развития теоретической физики и математики “БАЗИС”. Авторы благодарят Омелянчика А.С. за участие в обсуждении результатов и ценные советы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eduok U., Faye O., Szpunar J.* // *Progr. Org. Coat.* 2017. V. 111. P. 124.
2. *Kolesnikova V.G., Makarova L.A., Omelyanchik A.S. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2022. V. 558. Art. No. 169506.
3. *Степанов Г.В., Крамаренко Е.Ю., Перов Н.С. и др.* // *Вест. Перм. нац. иссл. политех. ун-та. Механика.* 2013. № 4. С. 106.
4. *Li J., Liu X., Crook J.M. et al.* // *Colloids Surf. B.* 2017. V. 159. P. 386.
5. *Dunn K.W., Hall P.N., Khoo C.T.K.* // *Br. J. Plast. Surg.* 1992. V. 45. No. 4. P. 315.
6. *Chen J.S., Liu T.Y., Tsou H.M. et al.* // *J. Polymer Res.* 2017. V. 24. No. 5. P. 1.
7. *Kim Y., Parada G.A., Liu S., Zhao X.* // *Sci. Robot.* 2019. V. 4. No. 33. Art. No. eaax7329.
8. *Xu T., Zhang J., Salehizadeh M. et al.* // *Sci. Robot.* 2019. V. 4. No. 29. Art. No. eaav4494.
9. *Zhao X., Li L., Li B. et al.* // *J. Mater. Chem. A.* 2014. V. 2. No. 43. P. 18281.
10. *Choi S.J., Kwon T.H., Im H. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2011. V. 3. No. 12. P. 4552.
11. *Li J., Liu X., Crook J.M. et al.* // *Colloids Surf. B.* 2017. V. 159. P. 386.
12. *Cha K.J., Kim D.S.* // *Biomed. Microdevices.* 2011. V. 13. No. 5. P. 877.
13. *Duan S., Yang K., Wang Z. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. No. 3. P. 2187.
14. *Iglio R., Mariani S., Robbiano V. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. No. 16. P. 13877.
15. *Pullar R.C.* // *Progr. Mater. Sci.* 2012. V. 57. No. 7. P. 1191.
16. *Vinnik D.A., Zhrebtsov D.A., Mashkovtseva L.S. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2014. V. 14. No. 11. P. 5834.
17. *Ribeiro C., Costa C.M., Correia D.M. et al.* // *Nature Protocols.* 2018. V. 13. No. 4. P. 681.
18. *González-Rivera J., Iglio R., Barillaro G. et al.* // *Polymers.* 2018. V. 10. No. 6. P. 616.

Magnetic-controlled composite elastomer based on polydimethylsiloxane with a porous structure

A. A. Amirov^{a,*}, A. S. Kaminsky^b, E. A. Arkhipova^{c, d}, N. A. Cherkasova^e, A. O. Tovpinets^a, V. N. Leucine^a, A. P. Pyatakov^b, V. E. Zhivulin^e, V. V. Rodionova^a

^aBaltic Federal University, Kaliningrad, 236041 Russia

^bLomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Moscow, 119991 Russia

^cPeter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, 195251 Russia

^dIoffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 194021 Russia

^eSouth Ural State University (National Research University), Chelyabinsk, 454080 Russia

*e-mail: amiroff_a@mail.ru

Magnetic elastomers based on polydimethylsiloxane polymer with a filler of barium hexaferrite microparticles with a homogeneous and porous microstructure have been obtained. The microstructure, magnetic and mechanical properties of the obtained samples were studied. The filler leaching method used in the work makes it possible to obtain magnetic elastomers with a porosity of about 58%. It is shown that the porous microstructure leads to a significant decrease in the Young's modulus of the samples from 0.63 MPa (homogeneous) to 27 kPa (porous) and doesn't produce any significant changes in the magnetic properties of the sample.