

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого

Президента России Б.Н.Ельцина»

Институт естественных наук и математики

Кафедра теоретической и математической физики

На правах рукописи

Мусихин Антон Юрьевич

**Реологические свойства жидких и мягких магнитных
полимеров**

Специальность 01.04.11 – Физика магнитных явлений

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических

наук, профессор

Зубарев Андрей Юрьевич

Екатеринбург – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. МАГНИТНЫЕ ЖИДКОСТИ, ГЕЛИ И ЭЛАСТОМЕРЫ.....	12
1.1. Магнитные жидкости	12
1.2. Магнитные полимеры	15
1.3. Практическое применение магнитных эластомеров и феррогелей.....	16
1.4. Фундаментальные исследования магнитных полимеров.....	19
ГЛАВА 2. УПРУГИЕ СВОЙСТВА ФЕРРОГЕЛЕЙ С ПРОСТРАНСТВЕННО ОДНОРОДНЫМ РАСПОЛОЖЕНИЕМ ЧАСТИЦ.....	28
2.1. Введение.....	28
2.2. Физическая модель	29
2.3. Перегруппировка частиц из-за магнитного взаимодействия	36
2.4. Структурная анизотропия из-за деформации сдвига	38
2.5. Усредненные компоненты намагниченности частицы	40
2.6. Результаты и обсуждение	41
2.7. Выводы.....	44
ГЛАВА 3. СДВИГОВОЕ И ОДНООСНОЕ НАПРЯЖЕНИЕ В МАГНИТНОМ ПОЛИМЕРЕ С АНИЗОТРОПНЫМИ СТРУКТУРАМИ	46
3.1. Введение.....	46
3.2. Физико-математическая модель. Деформация сдвига.....	47
3.3. Напряжение растяжения.....	57
3.4. Выводы.....	62

ГЛАВА 4. МОДЕЛИРОВАНИЕ ВНУТРЕННИХ МАГНИТОРЕОЛОГИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В ФЕРРОГЕЛЯХ С ЧАСТИЦАМИ ПЕРМАЛЛОЯ	64
4.1. Введение.....	64
4.2. Построение модели формирования цепочки.....	66
4.3. Определение среднего количества агломератов в цепочках.....	78
4.4. Макроскопическая сдвиговая деформация композита	84
4.5. Выводы.....	87
ГЛАВА 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УПРУГИХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МАГНИТНЫХ ПОЛИМЕРОВ	89
5.1. Синтез и подготовка образцов.....	89
5.2. Измерение кривых намагничивания образцов.	91
5.3. Измерение напряжений при механическом растяжении образцов.	96
5.4. Выводы.....	105
ГЛАВА 6. МАГНИТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ЦИРКУЛЯЦИОННЫЕ ТЕЧЕНИЯ В ФЕРРОЖИДКОСТЯХ	106
6.1. Введение.....	106
6.2. Математическая модель и основные приближения	107
6.3. Анализ уравнений модели.....	113
6.4. Результаты и обсуждения	115
6.5. Выводы.....	118
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	120
ПРИЛОЖЕНИЕ	125
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	127

ВВЕДЕНИЕ

Объектом исследования диссертационной работы является магнитные жидкости и композиты, состоящих из несущих полимерных сред и внедренных в них нано- и микроразмерных магнитных частиц. **Предметом исследования** является микроскопическая природа их магнитореологических свойств и особенностей динамического поведения.

Степень разработанности темы. Последние десятилетия магнитные жидкости и полимеры активно синтезируются и изучаются во всем мире. Причина этого – богатый набор уникальных физических свойств, важных для современных и перспективных промышленных и медико-биологических приложений. Одним из интересных, с общенаучной, и важных, с практической точки зрения, особенностей таких систем является их способность сильно, вплоть до нескольких порядков величины, менять свои реологические свойства, а также форму и размеры под действием приложенного магнитного поля. За годы интенсивных исследований по этой теме собран большой массив экспериментальных данных, но фундаментальная связь между наблюдаемыми макроскопическими явлениями и эффектами на микроскопическом (то есть в масштабе размеров частиц и расстояний между ними) и мезоскопическом (в масштабе размеров агрегатов частиц) уровнях установлена далеко не для всех типов композитных материалов.

Необходимость физического понимания и установления этой связи обуславливает **актуальность диссертационного исследования.**

Цель диссертационного исследования – построение и экспериментальная верификация теоретических моделей, позволяющих количественно описывать и предсказывать механические и магнитомеханические свойства композитных

материалов, состоящих из несущих полимерных сред и внедренных в них нано – или микроразмерных магнитных частиц; развитие математической модели циркуляционных течений в феррожидкостях под действием вращающегося поля как научной основы интенсификации транспорта лекарств в организме.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Развить теоретические методы перехода от описания механических явлений на уровне отдельных частиц и их кластеров к описанию макроскопических свойств изучаемых материалов.

2. Объяснить и количественно описать известные из литературы эксперименты по нелинейным магнито-реологическим эффектам в феррогелях и эластомерах, не получившим до сих пор даже качественного объяснения.

3. Исследовать системы с пространственно однородным расположением частиц, получаемые при синтезе композита в отсутствие магнитного поля, и системы с цепочечными агрегатами, возникающими при синтезе композита в присутствии внешнего поля.

4. Развить теоретические модели, описывающие индуцированное полем структурирование частиц в полимеризованном композите и разрушение структур под действием макроскопической деформации образца.

5. Рассмотреть влияние внутренних структурных превращений на макроскопические реологические свойства материала, нелинейную зависимость макроскопического вязкоупругого напряжения от величины деформации образца.

6. Построить модель, описывающую поведение циркуляционного потока в феррожидкостях под действием внешнего вращающегося магнитного поля. Рассчитать скорость течения этого потока.

7. Провести эксперимент с образцами магнитного полимера по изучению его магнитных и упругих свойств, обработать полученные данные с целью верификации развиваемых теоретических моделей.

В результате решения сформулированных задач, диссертационное исследование будет иметь **теоретическую и практическую значимость** для прогресса в изучении магнитных интеллектуальных материалов. В частности, будут качественно и количественно объяснены магнитореологические эффекты в магнитных полимерах; результаты могут служить основой для дальнейших исследований в этой области. При решении данных задач будут выведены математические формулы напряжений (модулей) сдвига и растяжений в композите, которые могут быть использованы для расчётов при других параметрах изучаемых систем. Результаты моделирования циркуляционных течений, создаваемых феррожидкостью, раскрывают физическую природу этих явлений, и могут служить основой развития метода магнитной интенсификации транспорта лекарств в тромбированных сосудах.

Новизна диссертационного исследования состоит, прежде всего, в том, что магнитные полимеры являются многофункциональными интеллектуальными материалами нового поколения, активные экспериментальные исследования которых происходят примерно последнее десятилетие, в то время как теоретических исследований этих материалов в литературе явно недостаточно. Существенно новым в диссертационном исследовании является теоретическое описание структурирования магнитных частиц в упругом полимере под действием магнитного взаимодействия между ними. Новым также является

анализ магнитомеханических явлений в феррогелях, в которых во время полимеризации без внешнего поля частицы наполнителя агрегируются, что значительно усиливает магнитореологические характеристики этих материалов. В работе рассмотрена задача об индуцировании вращающимся магнитным полем циркуляционных потоков в жидкой среде, содержащей каплю феррожидкости. Оценки показывают, что эти потоки могут существенно интенсифицировать транспорт лекарств в тромбированных кровеносных сосудах. Идея использования магнитоиндуцированных циркуляционных течений для терапии инсультов и тромбозов была предложена и запатентована в 2012 [119]. Несмотря на перспективность этого подхода, работ по изучению таких течений на сегодняшний момент очень мало.

Методология и методы диссертационного исследования. Развитые, в ходе диссертационного исследования, теоретические модели магнитореологических явлений в феррополимерах основаны на методах статистической физики дипольных систем, с учетом упругого сопротивления матрицы смещению частиц и особенностей их магнитного взаимодействия. Для решения задач об определении макроскопических реологических характеристик этих материалов учитывается изменение взаимного расположения частиц под действием внешнего магнитного поля и макроскопической деформации образца, а также деформаций несущего полимера вблизи отдельных частиц и образуемых ими агрегатов. Для этого записаны уравнения смещения каждой частицы в образце, которые основываются на балансе магнитных и упругих сил, действующих на эти частицы. В модели композита с пространственно-однородным расположением частиц использовано математически регулярное приближение парного взаимодействия частиц, в рамках которого учтено взаимодействие только двух частиц; для этого определена парная функция их взаимного расположения. При анализе экспериментальных результатов по магнитомеханическим явлениям в

магнитных полимерах учитывается, что при синтезе композита частицы, под действием адгезионных сил, могут образовывать первичные агломераты, которые, при включении поля, образуют цепочечные структуры. При исследовании систем с цепочными агрегатами введена статистическая функция распределения по числу агломератов в цепочке, которая позволяет рассчитать количество цепочек в композите с заданной концентрацией частиц. Нелинейная намагниченность частиц в образце моделируется в виде полуэмпирического закона Фрелиха-Кенели, позволяющего с хорошей точностью рассчитывать намагниченность материалов, как в слабых, так и в сильных магнитных полях. В работе предложен экспериментальный метод растяжения образцов магнитного полимера при наложении магнитного поля для демонстрации в них гистерезисных и магнитореологических эффектов. При анализе циркуляционного течения в феррожидкостях, находящегося под действием переменного неоднородного магнитного поля, использовано уравнение Навье-Стокса в приближении малых чисел Рейнольдса с учетом магнитных сил и напряжений, действующих на намагничивающуюся жидкость.

Положения, выносимые на защиту.

1. Теоретическое определение влияния внешнего магнитного поля на модуль сдвиговой деформации феррогеля с пространственно-однородным хаотическим расположением намагничивающихся частиц.
2. Результаты теоретического моделирования магнитоупругих свойств феррогелей, намагничивающиеся частицы которых образуют цепочечные структуры, перколирующие образец от одной его границы до противоположной. Полученные эффекты согласуются с лабораторными и компьютерными экспериментами.

3. Результаты теоретического моделирования магнитомеханических свойств магнитных полимеров, состоящих из агломератов магнитных частиц пермаллоя, образованных при полимеризации композита в отсутствие магнитного поля.

4. Результаты натурального эксперимента с магнитополимерными образцами, в ходе которого были получены кривые намагниченности и напряжения растяжения в зависимости от приложенного магнитного поля. Результаты эксперимента согласуются с разработанной теорией.

5. Результаты теоретического исследования циркуляционного течения в феррожидкостях, находящегося под действием вращающегося пространственно неоднородного магнитного поля. Полученные амплитуды компонент скорости жидкости сравниваются с величинами, необходимыми для эффективной доставки лекарственного препарата к тромбам в реальных ситуациях.

Личный вклад автора. Постановка задач, анализ и интерпретация полученных результатов проводились совместно с научным руководителем д.ф.-м.н. Зубаревым А. Ю. Лично диссертантом был проведен вывод всех аналитических формул, разработка и отладка алгоритмов численных решений уравнений, возникающих в ходе моделирования. Проведение экспериментов было осуществлено автором при поддержке к.ф.-м.н. Д. Борина (технический университет Дрездена). Подготовка публикаций проводилась совместно с научным руководителем.

Достоверность полученных результатов обуславливается строгой математической постановкой задач, физической обоснованностью всех гипотез и допущений. Результаты развитых теоретических моделей качественно и количественно согласуются с результатами известных из литературы и проведенных в ходе исследования экспериментов.

Апробация диссертационной работы. Основные результаты докладывались на следующих российских и международных конференциях: Third Russian Conference on Magnetohydrodynamics (Пермь, 2018), 18-я юбилейная плесская конференция по нанодисперсным магнитным жидкостям (Плес, 2018), XXI Зимняя школа по механике сплошных сред (Пермь, 2019), IX международная научно-практическая конференция «Приложение математики в экономических и технических исследованиях» (Магнитогорск, 2019), International Conference on Magnetic Fluids (Париж, 2019), VII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» EASTMAG-2019 (Екатеринбург), 19-я юбилейная плесская конференция по нанодисперсным магнитным жидкостям (Плес, 2020), VII всероссийская конференция с международным участием «Пермские гидродинамические научные чтения» (Пермь, 2020), научный семинар «Математическое моделирование свойств магнитных нанокмполитов» (Екатеринбург, 2020). Работа также представлялась и обсуждалась на семинаре кафедры теоретической и математической физики ИЕНиМ УрФУ.

В рамках диссертационной тематики была пройдена стажировка в Германии в Техническом университете Дрездена (ТУД) (2.11-10.11 2019), где была проделана экспериментальная работа по упругим и магнитным свойствам магнитных полимеров на специальном лабораторном оборудовании. Полученные результаты представлены в **Главе 6**.

Основное содержание диссертации **опубликовано** в 9 научных работах: 5 публикаций входят в базы данных Web of Science и Scopus, и 4 работы опубликованы в сборниках научных трудов. Также получены 4 свидетельства о регистрации программ для ЭВМ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований: грант № 19-31-90003 Аспиранты «Магнитореологические свойства

феррогелей и эластомеров», 2019-2022 гг. Частичная поддержка грантами № 19-52-12028 ННИО_а «Магнитные гибридные материалы с комплексным внутренним взаимодействием», 2019 г.; № 18-08-00178 А «Исследование магнитной гипертермии как метода терапии онкологических заболеваний», 2018-2021 гг.; № 19-52-45001 ИНД_а «Динамическое перемагничивание и генерация тепла в системах ферро/ферромагнитных наночастиц», 2019-2020 гг.; № 20-02-00022 А «Магнитные биологические гидрогели - материалы для био-медицинских приложений», 2019-2022 гг., а также при поддержке государственного задания (проект № FEUZ-2020-0051) и программы целевой аспирантуры для сотрудников Уральского Федерального университета имени Б.Н. Ельцина № 3.1.1.2.г-19/12.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, шести глав основного содержания, заключения, приложения и списка использованных источников. Полный объем диссертации составляет 144 страницы текста с 50 рисунками и 3 таблицами. Список литературы содержит 150 источников.

ГЛАВА 1. МАГНИТНЫЕ ЖИДКОСТИ, ГЕЛИ И ЭЛАСТОМЕРЫ.

В главе кратко рассматривается история развития исследований в области магнитных жидкостей и магнитополимерных композитов. Дается литературный обзор основных работ, посвящённых экспериментальному исследованию магнитореологического эффекта в изучаемых системах, их применению в медицине и промышленности. Раскрывается интеллектуальный характер магнитных жидкостей и магнитных полимеров, обосновывается их научный и практический потенциал.

1.1. Магнитные жидкости

Возможность управления физическими свойствами и поведением жидких и мягких веществ при помощи внешнего магнитного поля очень привлекательна для многих современных наукоемких технологий, так как позволяет достигать прорывного решения инженерных, биоинженерных и медицинских задач. Однако природные жидкие и мягкие вещества диамагнитны, а потому очень слабо взаимодействуют с магнитным полем. Следовательно, для эффективного управления их свойствами и поведением требуется создание очень больших полей, что, в свою очередь, требует громоздкой и дорогостоящей аппаратуры. Эффективное решение этой задачи достигается при помощи искусственных магнитных жидкостей и полимеров, представляющих собой суспензии или композиции нано и микроразмерных частиц соответственно в жидкости или полимерной среде. Эти системы с полным правом относятся к многофункциональным интеллектуальным материалам. Обычно под таковыми понимают материалы, обладающие одним или несколькими свойствами, которые активно реагируют на внешние факторы, такие как температура, pH, механическое напряжение, электрическое или магнитное поле. Эти материалы являются основой многих высокотехнологичных приложений.

Феррожидкости являются коллоидными системами, состоящими из ферро- или ферромагнитных нано-размерных частиц, находящихся во взвешенном состоянии в несущей жидкости, которая может быть либо органическим растворителем, либо водой. Чтобы такая жидкость оставалась коллоидно устойчивой, ферромагнитные частицы покрываются поверхностно-активными веществами (ПАВ), создающими экранирующую оболочку вокруг частиц, предотвращающую их слипание под действием молекулярных сил ван-дер-Ваальса.

Феррожидкости имеют интересную особенность, состоящую в том, что при воздействии внешнего магнитного поля они меняют свои реофизические свойства, могут вовлекаться в макроскопическое движение, меняют форму поверхности, удерживаются в нужном месте, при этом ведут себя как текущие среды [1, 9]. Благодаря этому магнитные жидкости нашли широкое практическое применение [2-6], например, в медицине для направленного транспорта и высвобождения лекарств [7]. Разрабатывается идея применения магнитной жидкости для лечения тромбозов кровеносных сосудов [120-122]. В Главе 5 диссертации рассмотрена задача об индуцировании магнитным полем циркуляционных течений в капле магнитной жидкости для интенсификации транспорта лекарства к тромбам в кровеносных сосудах, с целью повышения эффективности предотвращения инсультов.

История магнитных жидкостей берет свое начало с 1960 – х годов XX века, когда в США Р. Розенцвейгом и его научной командой были синтезированы искусственные сильномагнитные жидкие среды – магнитные жидкости, представляющие собою коллоидные растворы высокодисперсных ферромагнетиков в жидких-носителях [8]. Оказалось, что такая двухфазная среда достаточно чувствительна к слабым магнитным полям, для создания которых не требуется громоздкая и дорогостоящая аппаратура.

Необходимостью создания магнитной жидкости послужила техническая задача в рамках американской лунной программы. Задача заключалась в том, чтобы найти эффективный способ доставки, в условиях невесомости (или слабой гравитации), топлива из баков ракеты в ее двигатели. Группой Р. Розенцвейга было принято решение внедрить магнитные частицы в ракетное топливо, то есть сделать из него магнитную жидкость. Тогда с помощью неоднородного магнитного поля стало бы возможным бесконтактно управлять процессом заправки.

Существует еще один тип подобных веществ – это магнитореологические (МР) жидкости. С микроструктурной точки зрения основным отличием феррожидкостей от МР-жидкостей является размер дисперсных частиц. Феррожидкости основаны на наноразмерных частицах, стабилизированных с помощью электростатического или стерического отталкивания. Из-за наноразмерности частиц феррожидкостей броуновское движение доминирует над магнитными силами при обычных значениях магнитных полей, и, следовательно, магнитореологический эффект в феррожидкостях ограничивается небольшими изменениями вязкости при включении магнитного поля [9].

Напротив, МР-жидкости основаны на многодоменных микронных магнитных частицах. Во внешнем поле частицы намагничиваются, сильно притягиваются друг к другу и образуют достаточно прочные гетерогенные структуры [10]. Как следствие, при воздействии поля, МР-жидкости могут испытывать очень большие, вплоть до нескольких порядков величины, изменения реологических свойств, и даже качественное изменение их механических свойств, когда текучая среда приобретает свойства упругого материала. Такие изменения под действием поля получили название «магнитреологического эффекта». Он лежит в основе

многих интеллектуальных применений этих материалов, таких как магнитные демпферы, вибро- и ударогасители, механические стабилизаторы, актуаторы.

Основным препятствием, ограничивающим в полной мере развитие технологических применений МР-жидкостей, является седиментация, под действием силы тяжести, составляющих их крупных частиц, для которых броуновские эффекты, как правило, абсолютно несущественны и не способны предотвратить их седиментацию. В результате образуется осадок, который трудно поддается редиспергированию и, таким образом, приводит к отсутствию управляемости устройств на основе МР-жидкостей. Кроме того, плохо стабилизированные МР частицы, из-за сил молекулярного притяжения, могут слипаться в весьма крупные комки.

Для стабилизации магнитных суспензий и коллоидов на основе органических жидкостей применяются поверхностно-активные вещества, образуют оболочки на поверхностях частиц, которые не дают им сближаться до таких расстояний, при которых силы ван дер Ваальса становятся существенными. Конкретное поверхностно-активное вещество выбирают в зависимости от свойств несущей жидкости [11]. В водных растворах частицы стабилизируются ионными двойными электрическими слоями.

1.2. Магнитные полимеры

Важным классом композитных материалов являются магнитореологические полимеры (ферроэластомеры и феррогели) [12]. Эти системы лишены указанного недостатка седиментации и расслоения частиц (как в магнитной жидкости), поскольку в них частицы химически «привязаны» к матрице полимера или физически заточены в ее ячейки. Магнитополимерные композиты состоят из дисперсий частиц магнитных материалов в полимерах, проявляющих

резиноподобную эластичность – эластомерах [13], или в мягких полимерных гелях. Под действием магнитного поля, аналогично магнитным жидкостям, магнитополимерные композиты также испытывают изменения своих реологических свойств, что делает их интересными для интеллектуальных применений, таких как магнитные демпферы. Они испытывают магнитострикцию, то есть деформацию сжатия или растяжения вдоль приложенного поля. Это открывает возможности создания разного рода датчиков на основе магнитных полимеров.

Среди магнитополимерных композитов магнитные эластомеры более изучены, чем магнитные гели (или феррогели). В частности, мало внимания уделено интеллектуальному характеру магнитных гелей: в литературе есть лишь небольшое количество исследований МР-эффекта в этих средах. Это обстоятельство можно объяснить тем, что внутренне однородные магнитные гели трудно синтезировать. С другой стороны, интеллектуальный характер магнитных эластомеров был широко изучен. Однако эластомеры являются жесткими материалами, и поэтому сцепление дисперсных частиц в ответ на приложенные магнитные поля сильно ограничено, что приводит к слабому МР-эффекту и только умеренной магнитострикции для магнитных эластомеров.

1.3. Практическое применение магнитных эластомеров и феррогелей

Благодаря своим свойствам магнитополимерные композиты могут быть использованы в интеллектуальных приложениях, таких как искусственные мышцы или контролируемая доставка лекарств и клеток [14], магнитоуправляемые герметизаторы и уплотнители, усилители механического напряжения в химической и горной промышленности, в вакуумных технологиях, в робототехнике, в металлургии, в космической промышленности [15-16]. Например, возможность удерживать уплотнители (герметизаторы) в необходимом

месте за счет подмагничивания поверхностей, к которым они примыкают, дает большие инженерные преимущества по сравнению с использованием традиционных материалов.

Магнитополимерные композиты активно используются для создания магнитуправляемых демпфирующих, вибро- и ударогасящих устройств, стабилизаторов [17-18]. Более мягкие магнитные гели предназначены для решения биоинженерных и медицинских задач – выращивания и регенерации биологических тканей с требуемыми свойствами, адресной доставки лекарств; они активно применяются в различных методах биосенсорики [19].

Исследования магнитополимерных композитов начались сразу после синтеза первых образцов [20-21] и приобрели междисциплинарный характер на стыке таких наук как физическая механика гетерогенных систем; статистическая механика; физика магнитных явлений; физическая химия.

Обзоры последних исследований свойств и практического применения магнитных гелей и эластомеров можно найти в работах [23-26]. В этих обзорах, в частности, обсуждаются вопросы использования магнитополимерных систем в демпфирующих устройствах, ударно – и виброгасителях; усилителях механических напряжений, а также перспективы медицинского применения перистальтического движения магнитных полимеров в бегущем магнитном поле.

Проведенный анализ известных работ показал, что связь механических свойств и поведения этих систем с их внутренней структурой на сегодняшний момент не раскрыта. Например, не решенным остается вопрос, при каких условиях образец, помещенный в магнитное поле, растягивается вдоль поля, а при каких – сокращается. Теоретический анализ магнитострикции композита представлен в **Главе 3.**

Обзоры работ по медико-биологическим приложениям магнитных наночастиц, внедренных в биологические ткани организма, а также магнитополимерных композиций можно найти в работах [27-33]. В этих работах приводятся данные по развитию методов ранней диагностики опухолевых заболеваний с помощью магнитных наночастиц (метод магнитного резонанса); магнитотранспорта и накопления лекарств в нужном месте организма; магнитной очистки биологических тканей от загрязнений и токсинов; генной инженерии; локальной гипертермии и по методу «магнитного скальпеля» лечения онкологических и других опухолевых заболеваний.

В последнее время активно исследуется возможность использования, для целей регенеративной медицины и трансплантологии, магнитополимерных композиций как матриц выращивания биологических тканей [34-53]. В этих работах показано, что гелевые матрицы способны задавать направление роста клеток здоровой ткани, а также служить им защитой, что повышает уровень качества лечения и сокращает время, которое необходимо ткани организма для восстановления своей целостности и функциональности. Очевидно, что это дает многообещающие перспективы для развития медицины.

Уже сейчас в клинической практике ряда стран используются немагнитные гелевые матрицы, изготавливаемые из человеческой плазмы крови, для лечения мягких тканей полости рта, внутренних органов, а также костных и хрящевых тканей опорно-двигательной системы. У магнитных биогелей, как матриц регенерации пораженных участков биологических тканей, есть очень важные преимущества перед их немагнитными аналогами. Прежде всего - это возможность микроинвазивной (шприцем) инъекции геля в требуемое место организма и возможность его удерживать там при помощи магнитного поля до полной полимеризации (обычно около одного часа). Используя этот метод, можно

внедрять и фиксировать имплантат, для чего необязательно разрезать требуемое место в ткани организма. Образец биологической магнитной матрицы можно увидеть на Рис. 1.1. Таким образом, использования магнитного геля существенно повышает качество лечения и уменьшает риски послеоперационных осложнений. Кроме того, оказалось, что клетки регенерируемой ткани начинают более активно размножаться в случае, когда в имплантате присутствуют частицы на основе соединений железа и его окислов. Поэтому темп роста и восстановления целостности ткани увеличивается благодаря присутствию таких частиц в имплантате.

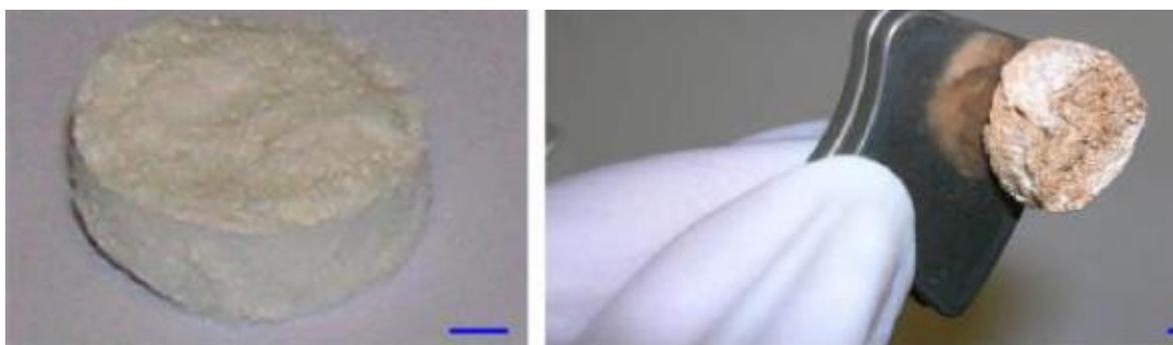


Рис. 1.1 – Демонстрация образца биологического магнитного скаффолда (матрицы) для выращивания биологических тканей [34].

1.4. Фундаментальные исследования магнитных полимеров

Фундаментальные особенности свойств и поведения магнитных полимеров исследуются, примерно, с начала 2000-х годов (см., например, [54-64]). Результаты этих исследований, в частности, показывают, что мягкие феррогели под действием умеренных полей могут деформироваться с изменением линейных размеров на 10-30%. Это на несколько порядков величины больше магнитодеформаций всех известных твердых магнетиков. В ряде экспериментов, например в [65-66], были обнаружены магнитострикционные гистерезисы мягких феррогелей: кривые зависимости размера феррогеля от поля при увеличении и

уменьшении поля существенно различались (см. Рис.1.2). Микроскопическая природа этих гистерезисных явлений качественно объяснена в работе [67] формированием, под действием поля, линейных цепочек, длина которых гистерезисным образом зависит от поля. Эта модель в **Главе 4** диссертации развита и адаптирована для магнитных полимеров, состоящих из агломератов магнитных частиц пермаллоя, полимеризованных в отсутствие магнитного поля. В **Главе 6** продемонстрированы результаты экспериментов автора диссертации по магнитострикции ферроэластомерных образцов. В ходе этих экспериментов получены кривые намагниченности магнитного эластомера в зависимости от внешнего магнитного поля, также имеющие гистерезисный характер.

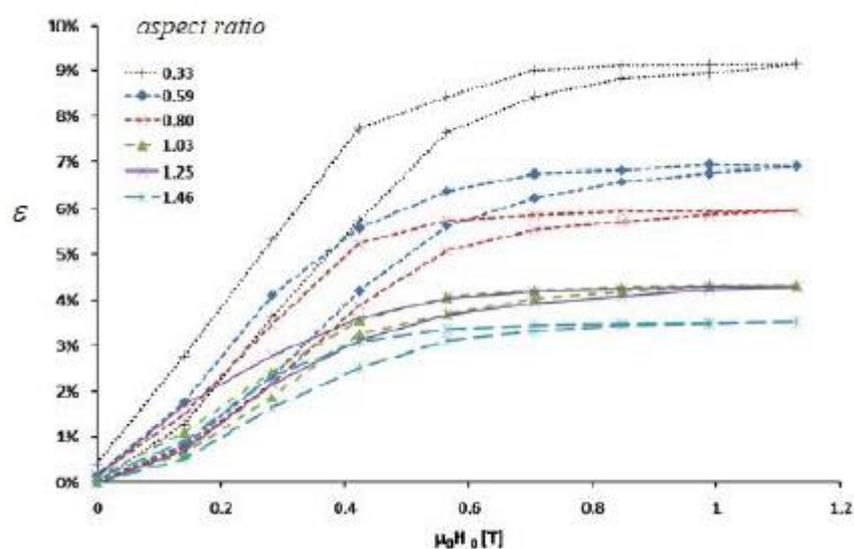


Рис. 1.2 – Демонстрация гистерезисного эффекта в феррогеле: зависимости величины магнитострикции образца от приложенного магнитного поля для образцов различной формы [65].

Некоторые теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных особенностей реологических и магнитореологических свойств магнитополимерных композитов можно найти в работах [59-60, 68-69]. Вязкоупругие свойства магнитных эластомеров экспериментально исследовались

в [70]. Показано, что реологические характеристики этих композитов в разы и даже на порядки величины отличаются от таковых для чистых эластомерных материалов и существенно зависят от приложенного магнитного поля. Теоретический анализ обнаруженных магнитоэологических закономерностей является главной целью диссертационного исследования.

В работах [12, 66] экспериментально наблюдалось сильное, в десятки раз, уменьшение модуля Юнга магнитополимерного композита как функции от макроскопического растяжения образца, а также немонотонные зависимости напряжения от деформации (Рис.1.3.). Немонотонные участки кривой «напряжение – деформация» наблюдались также в сильно наполненных магнитных эластомерах [150]. Необходимо отметить, что эти нелинейные эффекты наблюдались при деформациях, при которых чистый (без частиц) полимер демонстрировал линейную зависимость напряжения от деформации. Следовательно, наблюдавшиеся нелинейные эффекты могут быть объяснены только трансформациями структур, образованных частицами наполнителя под действием макроскопических деформаций образца.

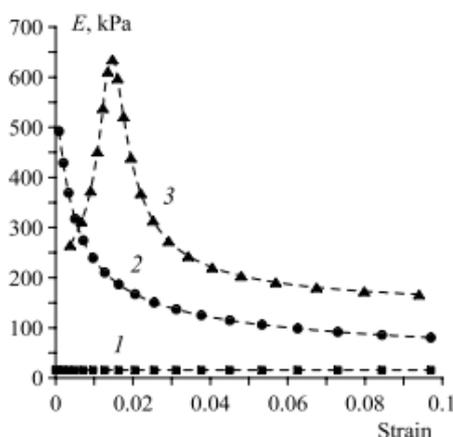


Рис.1.3 – Зависимость модуля Юнга феррогеля от величины его деформации [66]. $H = 0$ (1), 1.2 (2), 2.6 (3) кОе.

Влияние магнитного поля, приложенного как до, так и после полимеризации, на модули упругости магнитополимерных композиций экспериментально исследовалось, например, в работах [12, 55, 71-73]. В работе [66] наблюдалось очень сильное, в 40 раз, увеличение модуля Юнга магнитного геля под действием внешнего поля. В отмеченных работах накоплен большой экспериментальный и компьютерный материал по макроскопической реакции однокомпонентных магнитных эластомеров на внешнее магнитное поле, приведены результаты наблюдений и симуляций возникающих кластеров и надкластерных структур, но количественных результатов сколько-нибудь общего характера не получено.

Также в [66] наблюдалась пластическая деформация магнитного эластомера во внешнем поле – после снятия растягивающего напряжения образец сохранял конечную остаточную деформацию, которая исчезала после выключения поля (см. Рис.1.4). Микроскопическое объяснение этому эффекту в литературе отсутствует.

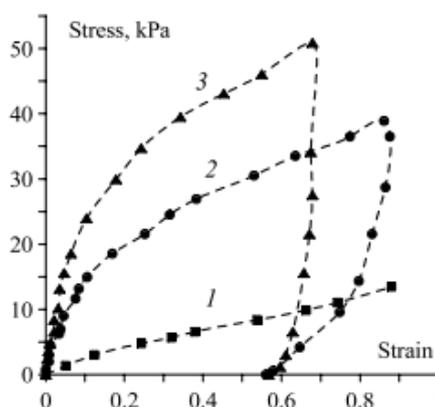


Рис. 1.4. Гистерезисные связи напряжение-одноосная деформация в магнитном эластомере. При уменьшении растягивающего напряжения до нуля во внешнем поле наблюдается конечная остаточная деформация. Кривые: 1 – поле отсутствует; 2-3 – поле растет [66].

В ряде работ (например, [74-76]) наблюдались сформированные частицами, под действием внешнего поля, полые трубчатые, а также лабиринтные структуры, имеющие явно неэргодический, «замороженный» характер (см. Рис. 1.5). Микротомографические исследования морфологии расположения и структурирования частиц в ряде магнитных полимеров проводились, например, в [77-79].

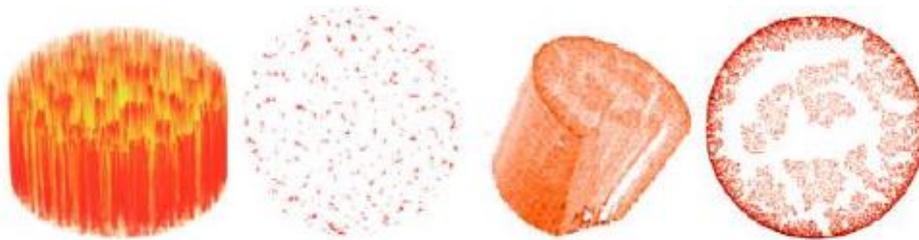


Рис. 1.5 – Лабиринтные и трубчатые структуры, образованные частицами магнитного наполнителя в ферроэластомерах [76].

Физические свойства гибридных магнитных материалов, состоящих из магнитотвердых и магнитомягких микронных частиц с сильно различающимися размерами, экспериментально исследовались в работах [64, 80-81]. Эксперименты показали, что если изменять, в относительно небольших пределах, концентрации частиц разных фракций, то можно в очень широких диапазонах изменять магнитные и реологические свойства гибридных материалов. Это открывает новые перспективы их применения в высоких технологиях для создания искусственных мышц, высокочувствительных сенсоров, усилителей механических напряжений, а также ставит вызывающие задачи по исследованию фундаментальных свойств магнитных полимерных материалов, структурных и фазовых превращений в этих системах.

Относительно недавно (примерно пять лет назад) начались экспериментальные исследования феррогелей на основе биополимеров. Результаты

продемонстрировали сильную зависимость механических характеристик этих систем, как от внешнего поля, так и от концентрации частиц магнитного наполнителя (см. Рис. 1.6.) (см., например, [44,82]).

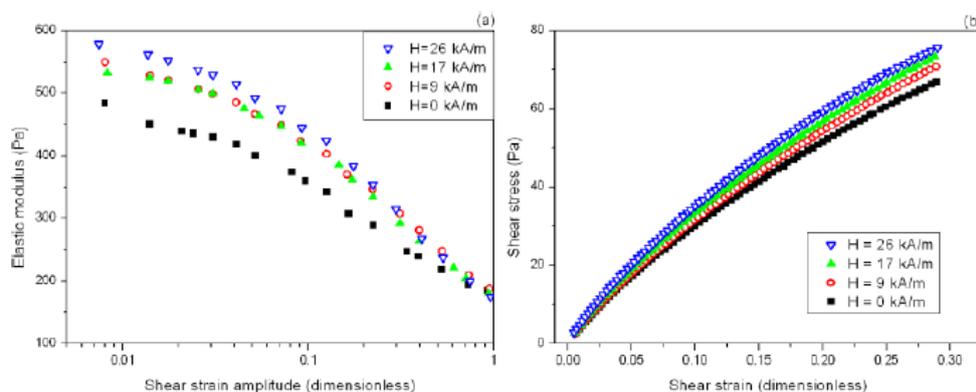


Рис. 1.6 – Зависимости модуля сдвига (слева) и сдвигового напряжения (справа) феррогеля от величины деформации при различных полях [44].

В работе [82] сообщается о синтезе и исследовании свойств изотропных магнитных гидрогелей на основе альгинатной кислоты, являющейся одной из разновидностей полисахаридов. Достоинствами таких композитов, с точки зрения биомедицинских приложений, является их невысокая стоимость и возможность производства в больших количествах; биосовместимость и способность инкорпорировать частицы с концентрацией до десятков процентов. Для альгинатных феррогелей в [82] обнаружена очень сильная зависимость упругих характеристик от концентрации частиц магнитного наполнителя, во много раз превышающая таковую для традиционных композитных материалов, а также сильная зависимость упругих характеристик от приложенного магнитного поля. Так, в поле с напряженностью порядка 200-300 кА/м для образцов с концентрацией частиц порядка 30% (Рис. 1.7.), наблюдалось увеличение модуля упругости более чем на два порядка величины по сравнению с образцом, находящимся вне поля. Это открывает широкие возможности управления свойствами и поведением альгинатных композитов при помощи приложенного

магнитного поля. Подобный эффект также был обнаружен в феррогелях с наполнителем из частиц пермаллоя [139], для данного композита относительное изменение модуля упругости составляет примерно в 200 раз, а его абсолютное увеличение может достигать почти 8 МПа. Исследование этих сильных магнитореологических эффектов является одной из основных задач диссертации, чему посвящена **Глава 4**.

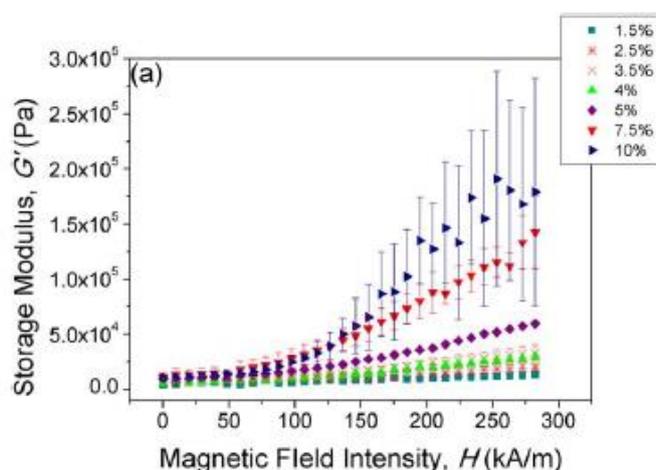


Рис. 1.7 – Модуль сдвига как функция от магнитного поля. Кривые построены для различных значений объемной концентрации.

В работах [83-84] сообщается о начале работ по синтезу магнитных гидрогелей на пептидной основе как новых материалов для медико-биологических приложений; приводятся аргументы в пользу этих материалов как матриц для инженерии, роста и регенерации биологических тканей. С точки зрения теоретического анализа, необычной особенностью пептидных гелей является их квазислоистая структура (Рис.1.8). Поэтому традиционные методы описания структурно-фазовых превращений и механических явлений к этим материалам неприменимы.

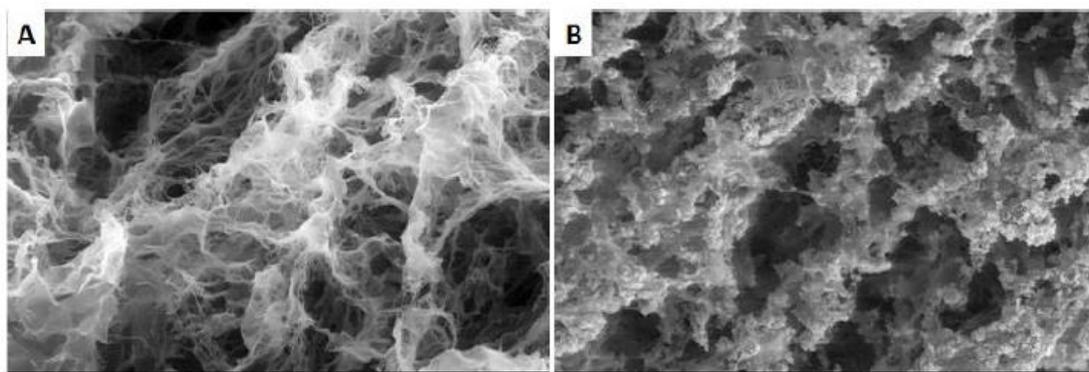


Рис.1.8 – Электронные микрофотографии пептидного геля [84]. А – чистый гидрогель; В – в присутствии магнитных наночастиц.

Теоретические исследования фундаментальных особенностей структурных и фазовых превращений в магнитных полимерах в литературе представлены явно недостаточно. Это связано с фундаментальной особенностью магнитополимерных материалов – упругим сопротивлением несущего полимера пространственному перемещению частиц. Учет такого сопротивления намного усложняет теоретические исследования по сравнению с описанием превращений в жидких магнитных композитах (феррожидкостях, магнитных суспензиях). Как исключение, можно отметить работу [85], где исследованы особенности агрегирования двух частиц, а также [86], где развита полуколичественная иерархическая модель формирования линейных цепочек в композитах с не высокой концентрацией частиц. Обладающие предсказательными возможностями теоретические и компьютерные модели структурных превращений в системах с умеренными и высокими концентрациями частиц, представляющими основной экспериментальный и практический интерес, а также фазовых превращений в биологических полимерах в литературе не развиты. В ходе проведения диссертационного исследования были развиты теоретические модели структурных превращений в этих биоматериалах нового типа и вызванных этими превращениями магнитореологических эффектов. Такие модели приведены в

Главе 2 и **Главе 3** для изотропных и анизотропных феррогелей соответственно и в **Главе 4** для феррогелей с наполнителем из частиц пермаллоя.

Подводя итог, необходимо отметить, что комбинирование богатого набора свойств магнитных полимерных систем со способностью реагировать на магнитное поле дает новый класс интеллектуальных материалов для приложений в высокотехнологичных отраслях промышленности и медицины, таких как создание магнитоуправляемых демпфирующих устройств, микросенсоров, актуаторов, материалов для биоинженерии, регенерации и клинического лечения биологических тканей. Показано, что физические свойства и поведение этих материалов определяются внутренними структурными и фазовыми превращениями, происходящими в ансамблях внедренных частиц под действием внешнего магнитного поля, механической нагрузки и других факторов. Фундаментальные особенности этих превращений, имеющих ряд принципиальных отличий для таковых в жидких и газовых средах, практически не изучены.

Цель диссертационной работы заключается в теоретическом исследовании структурных превращений в магнитных гелях и эластомерах, их влияния на макроскопические механические свойства и магнитострикционные явления в этих системах. Теоретические исследования построены на методах статистической физики дипольных систем, с учетом упругого сопротивления матрицы смещению частиц и особенностей их магнитного взаимодействия. Результаты проведенных исследований соответствуют передовому научному уровню в области науки о современных материалах и физики магнитных явлений, и опережают его по таким направлениям как теория структурных трансформаций и микроскопическая теория макроскопических механических явлений.

ГЛАВА 2. УПРУГИЕ СВОЙСТВА ФЕРРОГЕЛЕЙ С ПРОСТРАНСТВЕННО ОДНОРОДНЫМ РАСПОЛОЖЕНИЕМ ЧАСТИЦ

Данная глава посвящена теоретическому исследованию магнитореологического эффекта в феррогелях с намагничивающимися сферическими частицами, хаотично распределенными в объеме образца.

2.1. Введение

Сочетание богатого набора свойств полимерных материалов с высокой реакцией на приложенное магнитное поле открывает большие возможности в применении феррогелей в различных высокотехнологичных областях, таких как магнитоуправляемые демпферы, амортизаторы, датчики, искусственные мышцы, строительные леса для выращивания и конструирования биологических тканей и др. [16, 23, 87, 88, 40, 89-93, 43, 44, 26, 94].

Одной из наиболее интересных, с научной точки зрения, и ценных с практической точки зрения, особенностей этих материалов является их способность изменять форму, размеры и реологические свойства под действием внешнего магнитного поля. Анализ показывает, что эти магнитомеханические эффекты сильно зависят от морфологии внутреннего пространственного расположения частиц в полимере. Эффекты сдвиговой деформации в композитах с частицами, объединенными в различные анизотропные гетерогенные структуры, исследовались в работах [68, 69, 95,96]. Общий вывод этих работ состоит в том, что поле может значительно увеличить сдвиговую жесткость этих композитов.

Обычно анизотропные внутренние структуры в магнитных полимерах создаются на стадии, предшествующей их отверждению, пока несущая среда еще жидкая. Для этого образец помещается в магнитное поле (поля полимеризации). В то же время для многих применений (особенно биомедицинских) магнитные гели

синтезируются без поля [44]. В этом случае пространственное расположение частиц достаточно хаотично и изотропно (см., например, [97, 66, 98]).

Целью данной главы является теоретическое исследование влияния внешнего магнитного поля на модуль сдвиговой упругости магнитных гелей с хаотическим (без гетерогенных структур) пространственным расположением не броуновских намагничиваемых частиц.

2.2. Физическая модель

Основной проблемой теории композиционных материалов является учет кооперативного эффекта взаимодействия большого количества частиц наполнителя. В общем случае такая задача не может быть решена математически строго. Для ее приближенного решения были предложены различные эмпирические и полуэмпирические подходы (см., например, обзор в [99]). С их помощью были получены различные оценки механических характеристик композитов с твердыми немагнитными частицами. К сожалению, эти методы не позволяют учесть магнитные взаимодействия между частицами и особенности их пространственного расположения в макроскопически деформированных феррогелях.

Во избежание интуитивных и эвристических построений, для решения поставленной задачи ниже используется математически регулярное приближение парного взаимодействия частиц. Другими словами, учитываются магнитные и упругие взаимодействия между двумя произвольными частицами, а любые эффекты других частиц игнорируются. В механике суспензий и композиционных материалов такой подход, как правило, приводит к вполне приемлемому согласию с экспериментами вплоть до объемных концентраций частиц около 15-20% [100, 101].

В рамках этого приближения рассмотрим две идентичные неброуновские намагничиваемые частицы и обозначим диаметр частицы как d_p , а радиус-вектор, связывающий центры этих частиц, как \mathbf{r} . Считаем, что частицы находятся в упругой несжимаемой среде с модулем сдвига G_0 . Композит помещается в однородное магнитное поле \mathbf{H}_0 , перпендикулярное направлению макроскопического сдвига системы. Введем декартову систему координат, показанную на рисунке 2.1, с началом координат в центре одной (скажем, первой) частицы, осями Oz и Ox , направленными вдоль приложенного поля \mathbf{H}_0 и направления сдвига соответственно.

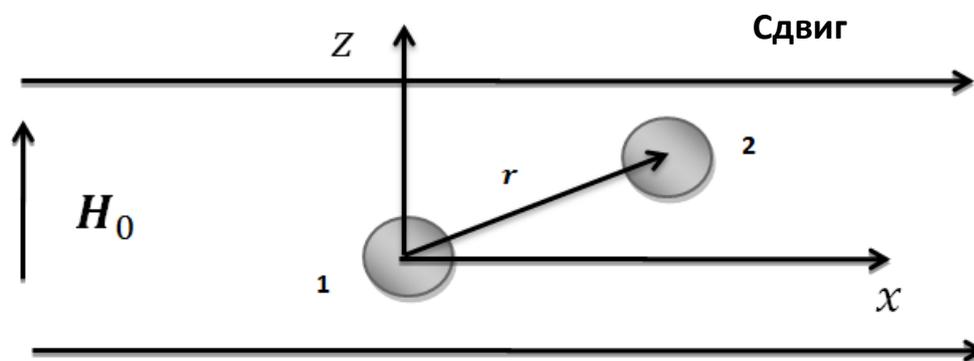


Рисунок 2.1 – Схема взаимного расположения частиц и используемой системы координат.
Ось Oy для простоты не показана.

Мы будем учитывать магнитное взаимодействие между частицами в рамках простейшего диполь-дипольного взаимодействия. В этом приближении первую частицу можно рассматривать как помещенную в суммарное магнитное поле $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_2$, где

$$\mathbf{H}_2 = \frac{V_p}{4\pi r^5} (3 \cdot (\mathbf{M} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r} - \mathbf{M} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.1)$$

поле, создаваемое второй частицей в том месте, где находится первая, \mathbf{M} – намагниченность частицы, $V_p = \pi d_p^3/6$ – ее объем. Поскольку частицы идентичны, их намагниченности \mathbf{M} также равны.

Магнитное поле \mathbf{H}_{in} внутри частицы можно найти из следующего соотношения [102]:

$$\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_2 = \mathbf{H}_{in} + N \cdot \mathbf{M}, \quad (2.2)$$

где $N = 1/3$ – коэффициент размагничивания сферической частицы. В свою очередь, намагниченность частицы \mathbf{M} может быть оценена с помощью эмпирического соотношения Фролиха-Кеннелли [85, 103]:

$$\mathbf{M} = \chi \cdot \mathbf{H}_{in}, \quad \chi = \frac{\chi_0 M_{sat}}{M_{sat} + \chi_0 |\mathbf{H}_{in}|}. \quad (2.3)$$

Здесь χ_0 и M_{sat} – начальная восприимчивость материала частицы и ее намагниченность насыщения соответственно; χ – восприимчивость частицы во внутреннем поле \mathbf{H}_{in} . Комбинируя уравнения (2.2) и (2.3), получаем:

$$\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_2 = \mathbf{H}_{in} \cdot \left(1 + \frac{1}{3} \cdot \frac{\chi_0 M_{sat}}{M_{sat} + \chi_0 |\mathbf{H}_{in}|} \right). \quad (2.4)$$

Подставляя сюда соотношение (2.1) с учетом (2.3), приходим к системе уравнений относительно компонент намагниченности \mathbf{M} :

$$M_x = [H] \cdot H_{2x}, M_y = [H] \cdot H_{2y}, M_z = [H] \cdot (H_{2z} + H_{0z}), \quad (2.5)$$

$$\text{где } [H] = \frac{M_{sat}}{H'} \left[1 - \frac{6M_{sat}}{3\chi_0 H' + M_{sat}(3-\chi_0) + \sqrt{(M_{sat}(3-\chi_0) + 3\chi_0 H')^2 + 12\chi_0 M_{sat}^2}} \right]$$

$$\text{и } H' = \sqrt{H_{2x}^2 + H_{2y}^2 + (H_{0z} + H_{2z})^2}.$$

Для удобства будем использовать сферическую систему координат с радиусом r , полярным и азимутальным углами соответственно θ и ϕ , определенными так, что $(H_{0z}$ будет обозначаться как H_0):

$$x = r \sin \theta \cos \phi, y = r \sin \theta \sin \phi, z = r \cos \theta,$$

в этой координатной системе можно получить

$$M_x(\rho, \theta, \phi, H_0) = \frac{8}{3} M(\rho, H_0) \sin \theta \cos \theta \cos \phi, \quad (2.6)$$

$$M_y(\rho, \theta, \phi, H_0) = \frac{8}{3} M(\rho, H_0) \sin \theta \cos \theta \sin \phi,$$

$$M_z(\rho, \theta, \phi, H_0) = M_z(\rho, \theta, H_0).$$

Здесь $\rho = 2r/d_p$ – безразмерное расстояние между частицами. Некоторые результаты расчетов [104] компонент M_x, M_y, M_z показаны на рисунке 2.2; $M(\rho, H_0)$ – абсолютное значение намагниченности частицы, которое должно быть определено.

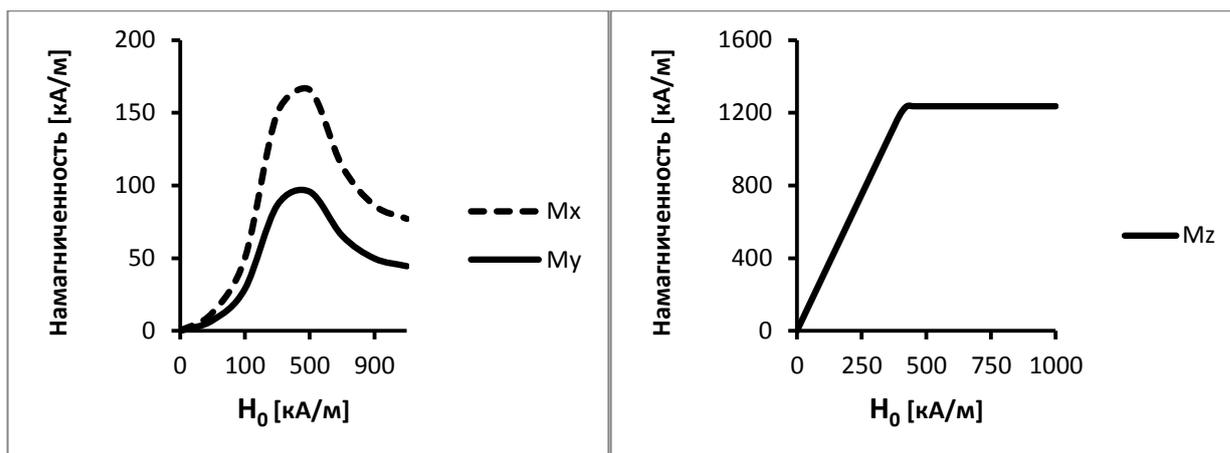


Рисунок 2.2 – Зависимость компонент M_x, M_y, M_z от приложенного поля H_0 при $\rho = 2, \theta = \frac{\pi}{3}, \phi = \frac{\pi}{6}$ и $d_p = 1\text{мк}, \chi_0 = 15000, M_{sat} = 1245 \frac{\text{кА}}{\text{м}}$.

Отметим, что компоненты M_x, M_y немонотонно, с максимумами, зависят от поля H_0 , параллельного оси Oz .

Теперь определим влияние поля H_0 на модуль сдвига G композита. Предположим, что система испытывает макроскопический сдвиг вдоль оси Ox со смещением $u_x = \gamma z$, где z – декартова координата, γ – безразмерный сдвиг.

Компоненту σ_{xz} тензора σ макроскопических (измеряемых) напряжений в композите можно представить в виде [99, 102, 105]:

$$\sigma = \sigma_{xz} = \sigma_m + \sigma_{el} = G_m \gamma + G_{el} \gamma \text{ или } G = G_{el} + G_m, \quad (2.7)$$

$$G_m \gamma = \frac{1}{2} \phi \mu_0 \langle M_x \rangle H_0.$$

Здесь σ_m – часть полного напряжения, вызванного приложенным полем, ϕ – объемная концентрация частиц; μ_0 – магнитная проницаемость вакуума; $\langle M_x \rangle$ – средняя компонента намагниченности частицы, усредненная по всем положениям второй частицы; σ_{el} – напряжение упругого сдвига композита с

твердыми немагнитными сферами; G_{el} – соответствующий модуль упругости композита. Оценим его, используя известную формулу Бэтчелора - Грина [100]

$$G_{el} = G_0(1 + 2.5\varphi + 5.2\varphi^2), \quad (2.8)$$

где G_0 – модуль сдвига чистого полимера. Обычно эта формула приводит к вполне приемлемому согласию с экспериментом в диапазоне концентраций φ до $\varphi \sim 15 - 25\%$ [100].

Чтобы определить полный модуль упругости, необходимо определить величину $\langle M_x \rangle$. Для этого введем парную функцию $g(\mathbf{r})$ пространственного расположения частиц в композите, с нормировкой $\lim_{r \rightarrow \infty} g(\mathbf{r}) = 1$. В приближении парного взаимодействия частиц, компонента средней намагниченности образца по определению равна

$$\langle M_x \rangle = \frac{\varphi}{V_p} \int M_x(\mathbf{r}) g(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.9)$$

Функцию распределения g можно представить как:

$$g(\mathbf{r}) = g_0(\mathbf{r}) + \delta g(\mathbf{r}), \quad (2.10)$$

где $g_0(\mathbf{r})$ – функция в недеформированном композите до приложения поля; $\delta g(\mathbf{r})$ – изменение функции распределения, соответствующее перегруппировке частиц из-за их магнитного взаимодействия и макроскопической деформации образца.

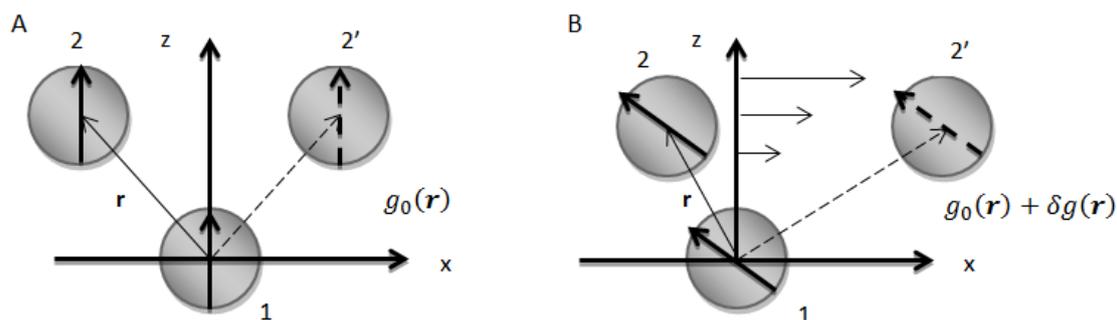


Рисунок 2.3 – Схема изменения относительного распределения частиц в результате макроскопического сдвига композита. А – изотропное распределение частиц в недеформируемом композите; Б – после деформации.

Мы будем использовать $g_0(\mathbf{r})$ в простейшей форме, учитывающей эффект ближнего порядка системы твердых сфер [106].

$$g_0(\rho) = \begin{cases} 0, \rho < 2 \\ 1 + 8\varphi \left(1 - \frac{3\rho}{2^3} + \frac{3\rho^3}{2^7} \right), & 2 < \rho < 4, \\ 1, \rho > 4 \end{cases} \quad (2.11)$$

здесь $\rho = 2r/d_p$ – безразмерное расстояние между частицами.

Подставляя уравнение (2.10) в (2.9), учитывая, что в изотропном композите выполняется равенство $\int M_x(\mathbf{r})g_0(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0$, получаем

$$\langle M_x \rangle = \frac{\varphi}{V} \int M_x(\mathbf{r})\delta g(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.12)$$

Функция $\delta g(\mathbf{r})$ может быть определена из уравнения неразрывности [107].

$$\delta g(\mathbf{r}) = -div(g(\mathbf{r})\mathbf{w}), \quad (2.13)$$

где \mathbf{w} – вектор относительного перемещения частиц: \mathbf{w}_m – вызван их магнитным взаимодействием, \mathbf{w}_γ – вследствие макроскопической деформации. Далее будут рассмотрены два этих случая.

2.3. Перегруппировка частиц из-за магнитного взаимодействия

Рассмотрим недеформированный композит, помещенный в поле \mathbf{H}_0 . В рамках диполь-дипольного приближения энергия магнитного взаимодействия между частицами имеет вид:

$$U(r) = -\frac{\mu_0 V_p^2}{4\pi} \left[3 \frac{(\mathbf{M} \cdot \mathbf{r})^2}{r^5} - \frac{\mathbf{M}^2}{r^3} \right]. \quad (2.14)$$

Сила магнитного взаимодействия между частицами равна $\mathbf{F} = -\nabla U(r)$. После несложных вычислений можно получить

$$\begin{aligned} F_x &= \frac{A}{r^5} \left(2M_x(M_x x + M_y y + M_z z) - \frac{5x(M_x x + M_y y + M_z z)^2}{r^2} + x(M_x^2 + M_y^2 + M_z^2) \right), \\ F_y &= \frac{A}{r^5} \left(2M_y(M_x x + M_y y + M_z z) - \frac{5y(M_x x + M_y y + M_z z)^2}{r^2} + y(M_x^2 + M_y^2 + M_z^2) \right), \\ F_z &= \frac{A}{r^5} \left(2M_z(M_x x + M_y y + M_z z) - \frac{5z(M_x x + M_y y + M_z z)^2}{r^2} + z(M_x^2 + M_y^2 + M_z^2) \right), \end{aligned} \quad (2.15)$$

где $A = \frac{3\mu_0 V_p^2}{4\pi}$.

Вектор \mathbf{w}_m относительного смещения частиц, вызванного их магнитным взаимодействием, можно определить как:

$$\mathbf{w}_m = \widehat{\boldsymbol{\beta}} \cdot \mathbf{F}, \quad (2.16)$$

где $\widehat{\boldsymbol{\beta}}$ – тензор упругого сопротивления матрицы смещению частиц, имеющий следующий вид [101]:

$$\begin{aligned} \beta_{ii} &= \beta_0 \left((G_B(\rho) - H_B(\rho)) \frac{x_i^2}{r^2} + H_B(\rho) \right), \\ \beta_{ij} &= \beta_0 (G_B(\rho) - H_B(\rho)) \frac{x_i x_j}{r^2}, \\ \beta_0 &= \frac{2}{3\pi G_0 d_p}. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Здесь $i, j = x, y, z$; $G_B(\rho)$ и $H_B(\rho)$ – функции от безразмерного расстояния ρ между центрами частиц; их числовые значения приведены в таблице [101]. Поскольку явный аналитический вид этих функций неизвестен, воспользуемся следующими формулами экстраполяции, предложенными в [108]

$$\begin{aligned} G_B(\rho) &= \frac{2(\rho - 2) \left| 1 - \frac{3}{2}\rho^{-1} + \rho^{-3} - \frac{15}{4}\rho^{-4} \right|}{2(\rho - 2) + \left| 1 - \frac{3}{2}\rho^{-1} + \rho^{-3} - \frac{15}{4}\rho^{-4} \right|}, \\ H_B(\rho) &= \frac{0.401(\rho - 1)}{0.401(\rho - 2) + 1}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Объединяя уравнения (2.15) – (2.17), можно найти вектор смещения \mathbf{w}_m . В сферической системе координат (2.6), компоненты которого выглядят так:

$$w_{mr} = k \left(\frac{G_B(\rho)}{\rho^4} [M^2(\rho)XX_r(\theta) + M_z(\rho, \theta, H_0)M(\rho)XZ_r(\theta) + M_z^2(\rho, \theta, H_0)ZZ_r(\theta)] \right), \quad (2.19)$$

$$w_{m\theta} = k \left(\frac{H_B(\rho)}{\rho^4} [M^2(\rho)XX_\theta(\theta) + M_z(\rho, \theta, H_0)M(\rho)XZ_\theta(\theta) + M_z^2(\rho, \theta, H_0)ZZ_\theta(\theta)] \right),$$

$$w_{m\phi} = 0, \text{ где } k = -\pi d_p^2 \beta_0 \mu_0.$$

Здесь

$$XX_r(\theta) = \frac{4}{27}(2 \sin^2 2\theta - 3 \sin^2 3\theta + 3 \sin^2 \theta); \quad XX_\theta(\theta) = -\frac{16}{27} \sin^3 2\theta;$$

$$XZ_r(\theta) = \frac{4}{3} \sin^2 2\theta; \quad XZ_\theta(\theta) = -\frac{4}{9} \sin 4\theta;$$

$$ZZ_r(\theta) = \frac{2-3\sin^2 \theta}{3}; \quad ZZ_\theta(\theta) = \frac{1}{3} \sin 2\theta.$$

Используя сферическую систему координат (2.6), можно переписать уравнение (2.13) для недеформированного композита как:

$$\begin{aligned} \delta g_m(\mathbf{r}) &= -\text{div}(g_0(\mathbf{r})\mathbf{w}_m) \\ &= -\frac{2}{d_p} \left[\frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} (w_{mr} g_0(\rho) \rho^2) + \frac{g_0(\rho)}{\rho \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (w_{m\theta} \sin \theta) \right]. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Объединяя уравнения (2.19), (2.20) находим явный вид $\delta g_m(\mathbf{r})$. Эта функция отражает анизотропию, которая проявляется во взаимном расположении частиц из-за их магнитного взаимодействия и упругого сопротивления несущей среды перемещению частиц.

2.4. Структурная анизотропия из-за деформации сдвига

Теперь учтем макроскопическую деформацию сдвига композита, показанную на рисунке 2.1. Введем вектор относительного смещения частиц \mathbf{w}_γ , вызванный этой деформацией. Согласно [99, 100], сферические составляющие этого смещения можно записать как

$$\begin{aligned}
w_{\gamma r} &= \frac{d_p}{2} \gamma (\rho(1 - A_B(\rho)) \sin \theta \cos \theta \cos \phi), \\
w_{\gamma \theta} &= \frac{d_p}{2} \gamma \left(\rho \left(\cos^2 \theta + \frac{1}{2} B_B(\rho) (\sin^2 \theta - \cos^2 \theta) \right) \cos \phi \right), \\
w_{\gamma \phi} &= \frac{d_p}{2} \gamma \left(\rho \left(1 - \frac{1}{2} B_B(\rho) \right) \cos \theta \sin \phi \right).
\end{aligned} \tag{2.21}$$

Здесь γ – безразмерный сдвиг, $A_B(\rho)$ и $B_B(\rho)$ – функции, числовые значения которых табулированы в [23]. Явный аналитический вид этих функций неизвестен. В [108] были предложены следующие аппроксимации:

$$A_B(\rho) = \begin{cases} 1 - 4.077(\rho - 2), & \text{если } 2 < \rho < 2.13 \\ 5\rho^{-3} - \frac{40}{3}\rho^{-5} + 25\rho^{-6}, & \text{если } \rho > 2.13 \end{cases}, \tag{2.22}$$

$$B_B(\rho) = \frac{0.406 \left(\frac{16}{3}\right) (2\rho)^{-5}}{\left(\frac{16}{3}\right) (2\rho)^{-5} + 0.406(2^{-5} - \rho^{-5})}.$$

Изменение $\delta g_\gamma(\mathbf{r})$ функции распределения, вызванное макроскопической деформацией композита, может быть найдено из уравнения (2.13):

$$\begin{aligned}
\delta g_\gamma(\mathbf{r}) &= -\text{div} \left((g_0(\mathbf{r}) + \delta g_m(\mathbf{r})) \mathbf{w}_\gamma \right) = \delta g_\gamma(\mathbf{r})^{(1)} + \delta g_\gamma(\mathbf{r})^{(2)}, \\
\delta g_\gamma(\mathbf{r})^{(1)} &= -\text{div}(g_0(\mathbf{r}) \mathbf{w}_\gamma), \\
\delta g_\gamma(\mathbf{r})^{(2)} &= -\text{div}(\delta g_m(\mathbf{r}) \mathbf{w}_\gamma).
\end{aligned} \tag{2.23}$$

Слагаемое $\delta g_\gamma(\mathbf{r})^{(1)}$ отражает относительную перегруппировку частиц, вызванную только сдвиговой деформацией композита. Слагаемое $\delta g_\gamma(\mathbf{r})^{(2)}$

соответствует совместному эффекту магнитного взаимодействия между частицами и макроскопической сдвиговой деформации композита.

2.5. Усредненные компоненты намагниченности частицы

Полное изменение функции распределения $\delta g(\mathbf{r})$ можно представить в виде

$$\delta g(\mathbf{r}) = \delta g_m(\mathbf{r}) + \delta g_\gamma(\mathbf{r}), \quad (2.24)$$

Подставляя (2.24) в (2.12) и учитывая, что $\int M_x(\mathbf{r})\delta g_m(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0$, можно получить:

$$\begin{aligned} \langle M_x \rangle &= \langle M_x \rangle^{(1)} + \langle M_x \rangle^{(2)}, \\ \langle M_x \rangle^{(1)} &= \frac{\varphi}{V} \int M_x(\mathbf{r})\delta g_\gamma^{(1)}(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \\ \langle M_x \rangle^{(2)} &= \frac{\varphi}{V} \int M_x(\mathbf{r})\delta g_\gamma^{(2)}(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Используя здесь соотношения (2.6), (2.21) и (2.23) после простых, но громоздких вычислений, приходим к следующим соотношениям:

$$\begin{aligned} \langle M_x \rangle^{(1)} &= -\frac{8\varphi\gamma}{15}J(\varphi, H_0), \\ J(\varphi, H_0) &= \int_0^\infty M(\rho, H_0) \left[\frac{d}{d\rho} (\rho^3(1 - A_B(\rho))g_0(\rho)) \right. \\ &\quad \left. - 3\rho^2 g_0(\rho)(1 - B_B(\rho)) \right] d\rho. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Для вычисления $\langle M_x \rangle^{(2)}$ представим $\delta g_\gamma(\mathbf{r})^{(2)}$ в виде

$$\begin{aligned} \delta g_\gamma(\mathbf{r})^{(2)} = & -\frac{2}{d_p} \left[\frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} (\delta g_m(\mathbf{r}) w_{\gamma r} g_0(\rho) \rho^2) \right. \\ & \left. + \frac{g_0(\rho)}{\rho \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\delta g_m(\mathbf{r}) w_{\gamma \theta} \sin \theta) + \frac{g_0(\rho)}{\rho \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} (\delta g_m(\mathbf{r}) w_{\gamma \phi}) \right], \end{aligned} \quad (2.27)$$

что непосредственно следует из уравнений (2.20) и (2.23). Здесь снова $w_{\gamma r}, w_{\gamma \theta}, w_{\gamma \phi}$ – сферические координаты вектора \mathbf{w}_γ .

Комбинируя (2.6), (2.25) и (2.27), после преобразований получаем:

$$\langle M_x \rangle^{(2)} = 4d_p \gamma \varphi \beta_0 \mu_0 K(\varphi, H_0),$$

$$\begin{aligned} K(\varphi, H_0) & \\ = & \frac{-1}{\gamma \pi d_p^2 \beta_0 \mu_0} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty M(\rho, H_0) \sin^2 \theta \cos \theta \cos \phi \left[\frac{\partial}{\partial \rho} (\delta g_m(\mathbf{r}) w_{\gamma r} g_0(\rho) \rho^2) \right. \\ & \left. + \frac{g_0(\rho) \rho}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\delta g_m(\mathbf{r}) w_{\gamma \theta} \sin \theta) + \frac{g_0(\rho) \rho}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} (\delta g_m(\mathbf{r}) w_{\gamma \phi}) \right] d\rho d\theta d\phi. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Интегралы $J(\varphi, H_0)$ и $K(\varphi, H_0)$ могут быть вычислены численно [104].

2.6. Результаты и обсуждение

Определив усредненную компоненту намагниченности $\langle M_x \rangle$, можно найти макроскопический модуль сдвига G композита. Учитывая (2.7) и (2.25), получаем

$$\sigma = \sigma_{el} + \sigma_m^{(1)} + \sigma_m^{(2)},$$

$$\sigma_m^{(1)} = G_m^{(1)} \gamma = \frac{1}{2} \varphi \mu_0 \langle M_x \rangle^{(1)} H_0, \quad (2.29)$$

$$\sigma_m^{(2)} = G_m^{(2)} \gamma = \frac{1}{2} \varphi \mu_0 \langle M_x \rangle^{(2)} H_0.$$

Здесь $\sigma_m^{(1)}$ и $\sigma_m^{(2)}$ – магнитоиндуцированные части полного напряжения σ , возникающие из-за изменения взаимного расположения частиц вследствие макроскопической сдвиговой деформации изотропного композита и из-за совместного действия этой деформации и магнитоиндуцированной перегруппировкой частиц соответственно. Объединяя (2.7) и (2.29), приходим к соотношению

$$G = G_{el} + G_m, \quad (2.30)$$

$$G_m = G_m^{(1)} + G_m^{(2)}.$$

Здесь G_m – это магнитоиндуцированная часть полного модуля сдвига композита, параметры $G_m^{(1)}$ и $G_m^{(2)}$ – это части магнитных вкладов в общий модуль сдвига G , относящиеся к $\sigma_m^{(1)}$ и $\sigma_m^{(2)}$ соответственно.

Учитывая (2.26), (2.28), (2.29), а также соотношение (2.17) для β_0 , получаем

$$G_m^{(1)} = -\frac{4}{15} \varphi^2 \mu_0 J(\varphi, H_0) H_0, \quad (2.31)$$

$$G_m^{(2)} = \frac{4}{3\pi} \frac{\varphi^2 \mu_0^2}{G_0} K(\varphi, H_0) H_0.$$

Объединяя уравнения (2.8), (2.30) и (2.31), приходим к окончательной формуле для модуля сдвига:

$$G = G_{el} + G_m \text{ и } G_{el} = G_0(1 + 2.5\varphi + 5.2\varphi^2), \quad (2.32)$$

$$G_m = -\frac{4\varphi^2 \mu_0}{15} J(\varphi, H_0) H_0 + \frac{4\varphi^2 \mu_0^2}{3\pi G_0} K(\varphi, H_0) H_0.$$

Здесь G – модуль сдвига композита, G_{el} и G_m – его упруго и магнитно-индуцированные части.

Некоторые результаты расчетов [104] магнитной части G_m представлены на рисунках 4–6. Для всех представляющих интерес величин поля H_0 модуль G_m положителен, то есть второй член в соотношении для G_m преобладает над первым.

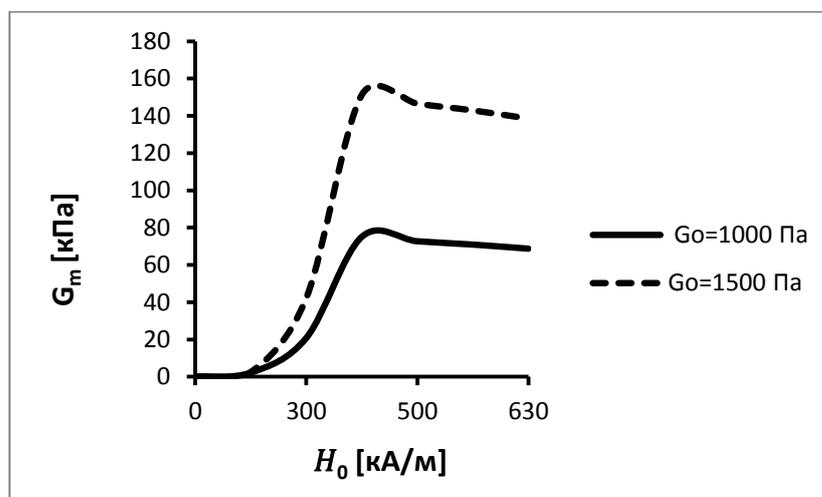


Рисунок 2.4 – зависимость магнитоиндуцированного модуля G_m композита относительно магнитного поля H_0 . Параметры системы: $\varphi = 0.1$, $\chi_0 = 15000$, $M_{sat} = 1245 \frac{\text{кА}}{\text{м}}$.

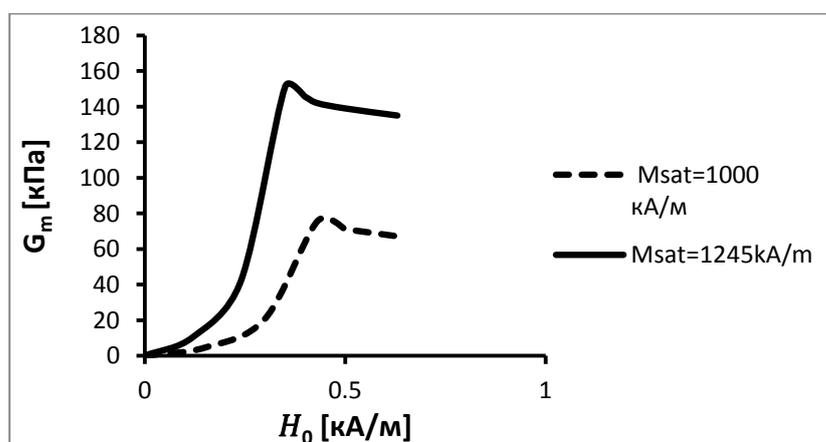


Рисунок 2.5 – также как и на рисунке 2.4 для: $\varphi = 0.1$, $\chi_0 = 15000$, $G_0 = 10^3$ Па.

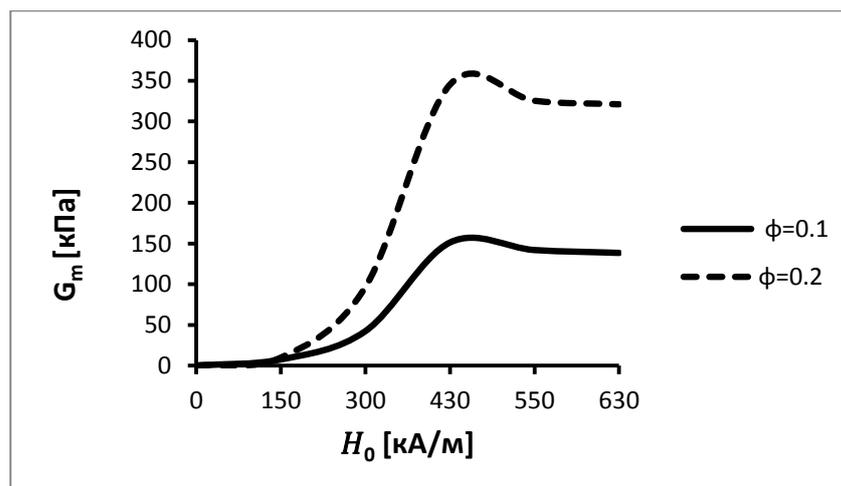


Рисунок 2.6 – также как и на рисунках 2.4-2.5, где $\chi_0 = 15000$, $M_{sat} = 1245 \frac{\text{кА}}{\text{м}}$, $G_0 = 10^3 \text{ Па}$.

Результаты показывают, что модуль G_m немонотонно, с максимумом, зависит от приложенного поля; когда поле стремится к бесконечности, модуль G_m асимптотически стремится к некоторому конечному значению. Немонотонный характер зависимости G_m от H_0 следует из немонотонной зависимости компоненты M_x от поля, показанной на рисунке 2.2.

2.7. Выводы

В данной главе представлены результаты теоретического моделирования влияния магнитного поля на модуль упругого сдвига магнитного геля с однородным и хаотическим пространственным распределением намагничиваемых неброуновских сферических частиц в упругой среде. Во избежание интуитивного и эвристического теоретического построения с неконтролируемой адекватностью, упругие и магнитные межчастичные взаимодействия учитываются в рамках математически регулярного приближения парного взаимодействия. В ходе проведенного анализа было выяснено что магнитореологический эффект возникает из-за сочетания взаимной намагниченности частиц и изменения

функции их взаимного пространственного расположения вследствие макроскопической деформации композита.

Результаты, приведённого в этой главе исследования, показывают, что при напряжениях поля в диапазоне тех значений, которые используются в экспериментах, магнитное поле увеличивает макроскопический модуль композита. Модуль немонотонно, с максимумом, зависит от напряженности поля и стремится к определенной конечной величине, когда поле стремится к бесконечности.

Следует отметить, что в реальных экспериментах из-за особенностей синтеза композитов частицы могут образовывать различные агломераты, которые могут маскировать эффекты, предсказываемые представленной идеальной моделью. Влияние этих агломератов на магнитомеханические явления в композитах требует отдельного изучения для каждой конкретной ситуации.

ГЛАВА 3. СДВИГОВОЕ И ОДНООСНОЕ НАПРЯЖЕНИЕ В МАГНИТНОМ ПОЛИМЕРЕ С АНИЗОТРОПНЫМИ СТРУКТУРАМИ

В этой главе представлена модель, описывающая экспериментально наблюдаемые нелинейные зависимости сдвиговых и одноосных напряжений в магнитном полимере от соответствующих деформаций в присутствии внешнего магнитного поля.

3.1. Введение

В предыдущей главе рассмотрена задача о влиянии магнитного поля на упругие и магнитные свойства изотропных феррогелей с хаотически расположенными одиночными намагничивающимися частицами. В данной главе исследованы упругие свойства при деформации феррогелей, заполненных намагничивающимися частицами, объединенными в линейные цепочки.

Обычно эти цепочки появляются на стадии полимеризации композита, если она происходит под действием внешнего магнитного поля (см., например, [68]). Эксперименты показывают, что реологические свойства магнитных полимеров с внутренней анизотропной структурой сильно отличаются от свойств внутренне изотропных композитов. Макроскопические магнитомеханические эффекты в этих материалах определяются морфологией внутреннего пространственного расположения частиц в полимере [12, 62, 68, 69, 95, 96, 109, 110].

В зависимости от условий синтеза системы цепочки могут быть либо короче толщины образца, либо перколировать его. Здесь будет рассмотрен последний случай.

Целью данной главы является теоретическое описание зависимостей макроскопических напряжений сдвига и одноосного растяжения от

соответствующих деформаций в магнитных полимерах, состоящих из намагничивающихся частиц, объединенных в линейные цепочки, перколирующие образец. Как и в **Главе 2**, при построении математической модели не используются подгоночные параметры.

3.2. Физико-математическая модель. Деформация сдвига

Рассмотрим цепочку, состоящую из намагничивающихся частиц, внедренных в упругую несжимаемую среду с модулем сдвига G_0 . Магнитные цепочки перекрывают противоположные границы образца. Вдоль цепочек приложено магнитное поле H_0 .

На рисунке 3.1 представлена иллюстрация одиночной цепочки магнитных микрочастиц, сформированных в полимерной матрице.

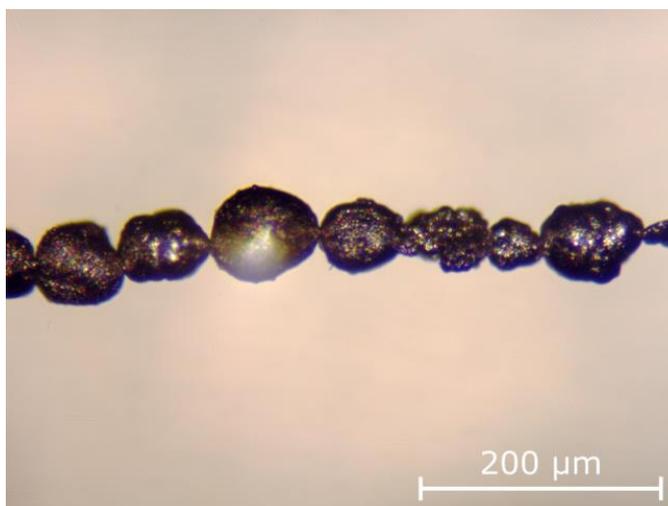


Рисунок 3.1 – Иллюстрация в микроскопическом масштабе одиночной цепочки микрочастиц никеля в жесткой матрице, полимеризующейся под действием магнитного поля [111].

Для максимального упрощения математического описания предполагаем, что частицы являются идентичными сферами.

Рассмотрим типичную ситуацию, когда образец сдвигается в направлении, перпендикулярном полю (см. рисунок 3.2).

Полное (измеряемое) напряжение в композите можно представить в виде [99]

$$\sigma \approx \gamma G_0 + \sigma_m, \quad (3.1)$$

где γ – сдвиг, σ_m – магнитная часть напряжения, создаваемого агрегатами. Используя результаты [112, 113] для напряжения в системе цепочных полимерных макромолекул, получаем следующую оценку:

$$\sigma_m = \sigma_{xz_m} = \frac{2\varphi}{Vn} \left[\sum_{i=1}^{n-1} F_{x_{i,i+1}} \cdot R_{z_{i,i+1}} \right]. \quad (3.2)$$

Здесь φ – объемная концентрация частиц, $V = \frac{\pi d^3}{6}$ – объем частицы; n – количество частиц в цепочке; $F_{x_{i,i+1}}$ – x -компонента силы магнитного притяжения i -ой частицы к $(i + 1)$ -ой; $R_{z_{i,i+1}}$ – расстояние между центрами соответствующих частиц вдоль оси Oz . Чтобы вычислить напряжение сдвига (3.1), необходимо определить смещения каждой частицы в цепочке в деформированном образце и силы, действующие между ними.

Здесь не будут учитываться эффекты магнитного взаимодействия между цепочками. Это приближение основано на результатах работы [114], которые демонстрируют, что эффекты внутри цепочек играют доминирующую роль в формировании макроскопических свойств композитов по сравнению с эффектами межцепочечного взаимодействия.

Введем декартову систему координат, показанную на рисунке 3.2, с началом в нижнем полюсе первой частицы и осями Oz и Ox , ориентированными вдоль

приложенного поля H_0 и направления сдвига соответственно. Радиус-вектор, связывающий начало системы координат и центр i -ой частицы, обозначим как r_i .

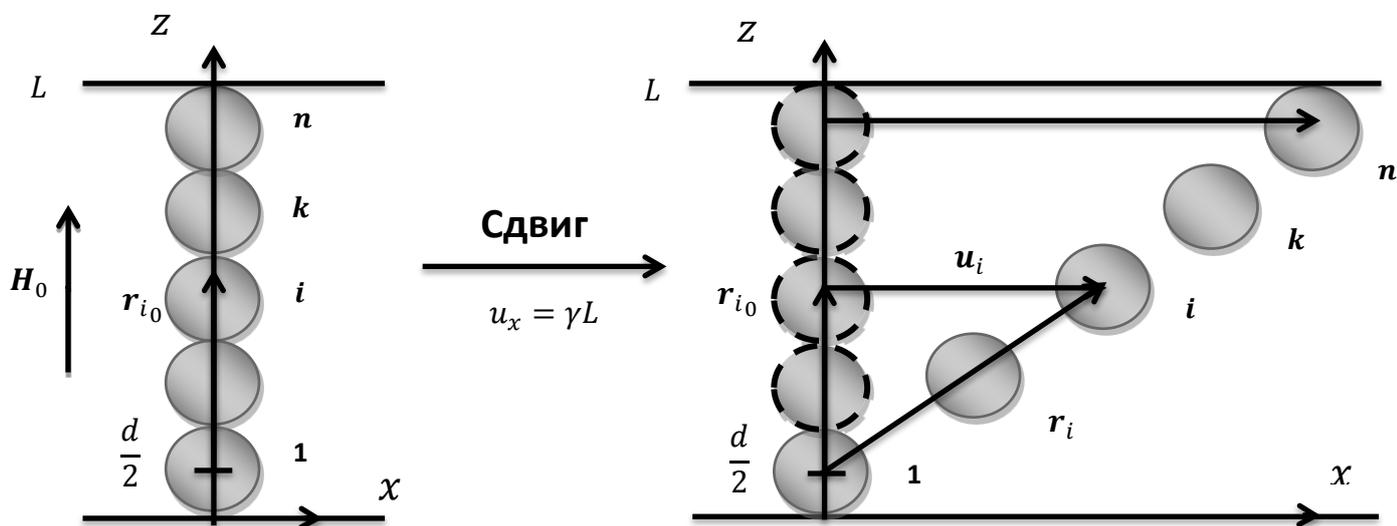


Рисунок 3.2 – Эскиз цепочки в образце без сдвига (слева) и после сдвига (справа).

Пусть система испытывает макроскопический сдвиг вдоль оси Ox со смещением верхней пластины, равным γL , где L – толщина образца (аналогичная схема поведения системы использовалась в [115]). Предположим, что первая и последняя (n -я) частицы закреплены соответственно на «нижней» и «верхней» пластинах измеряемой щели. Математически эти условия могут быть записаны следующим образом:

$$u_{x_1} = 0, u_{z_1} = 0, u_{x_n} = \gamma L, u_{z_n} = 0. \quad (3.3)$$

Декартовы координаты радиус-векторов r_k и r_i k -ой и i -ой частицы в цепочке:

$$x_i = x_{i_0} + u_{x_i}, \quad z_i = z_{i_0} + u_{z_i}, \quad (3.4)$$

$$x_k = x_{k_0} + u_{x_k}, \quad z_k = z_{k_0} + u_{z_k}.$$

Здесь индекс «0» означает координаты начального (без сдвига) положения образца. В выбранной системе координат $x_{i_0} = x_{k_0} = 0$, а $z_{i_0} = \frac{d}{2}(2i - 1)$. Принимая это во внимание, из уравнения (3.4) получаем компоненты вектора \mathbf{R}_{ik} , связывающие центры i -ой и k -ой частиц после сдвига:

$$R_{x_{i,k}} = x_k - x_i = u_{x_k} - u_{x_i}, \quad (3.5)$$

$$R_{z_{i,k}} = z_k - z_i = d(k - i) + u_{z_k} - u_{z_i}.$$

В частности, для соседних частиц получаем:

$$R_{x_{i,i+1}} = u_{x_{i+1}} - u_{x_i}, \quad (3.6)$$

$$R_{z_{i,i+1}} = d + u_{z_{i+1}} - u_{z_i}.$$

Оценим энергию $U_{i+1,i}$ магнитного взаимодействия между соседними частицами, используя простейшее диполь-дипольное приближение:

$$U_{i+1,i}(\mathbf{r}) = -\frac{\mu_0 V^2}{4\pi} \left[3 \frac{(\mathbf{M} \cdot (\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i))^2}{R_{i,i+1}^5} - \frac{M^2}{R_{i,i+1}^3} \right]. \quad (3.7)$$

Здесь μ_0 – магнитная проницаемость вакуума, \mathbf{M} – намагниченность частицы. Строго говоря, \mathbf{M} зависит от положения частицы (ее номера i) в цепочке. Но здесь будет использовано простейшее приближение с одинаковым \mathbf{M} для всех частиц. В [86] было показано, что это приближение приводит к незначительным отклонениям от строгого подхода с разными намагниченностями частиц в цепочке.

Чтобы определить магнитную силу \mathbf{F}_i , которая действует на i -ю частицу со стороны остальных частиц в цепочке, будем учитывать взаимодействие только между ближайшими соседями в цепочке. В рамках этого приближения можно записать:

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_{i,i+1} + \mathbf{F}_{i,i-1},$$

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{i,i+1} &= -\nabla U_{i+1,i}(\mathbf{r}) \\ &= -\frac{\mu_0 V^2}{4\pi} \left\{ \frac{6R_{i+1,i}^2 \mathbf{M}(\mathbf{M} \cdot \mathbf{R}_{i,i+1}) + 15\mathbf{R}_{i,i+1}(\mathbf{M} \cdot \mathbf{R}_{i,i+1})^2}{R_{i+1,i}^7} \right. \\ &\quad \left. + 3 \frac{M^2 \mathbf{R}_{i,i+1}}{R_{i+1,i}^5} \right\}, \end{aligned} \quad (3.8)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{i,i-1} &= -\nabla U_{i-1,i}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{\mu_0 V^2}{4\pi} \left\{ \frac{6R_{i-1,i}^2 \mathbf{M}(\mathbf{M} \cdot \mathbf{R}_{i,i-1}) + 15\mathbf{R}_{i,i-1}(\mathbf{M} \cdot \mathbf{R}_{i,i-1})^2}{R_{i-1,i}^7} \right. \\ &\quad \left. + 3 \frac{M^2 \mathbf{R}_{i,i-1}}{R_{i-1,i}^5} \right\}. \end{aligned}$$

Чтобы оценить намагниченность \mathbf{M} частицы в цепочке, состоящей из n частиц, будем рассматривать каждую частицу как находящуюся в однородном магнитном поле \mathbf{H}_Σ , состоящем из внешнего поля \mathbf{H}_0 и суммы дипольных полей \mathbf{H}_{d_i} (создаваемых другими частицами этой цепочки в центре рассматриваемой частицы), усредненной по всем номерам i положения частицы:

$$\mathbf{H}_\Sigma = \mathbf{H}_0 + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \mathbf{H}_{d_i}, \quad (3.9)$$

$$\mathbf{H}_{di} = \frac{1}{4\pi} \sum_{k=1}^n \left[3 \frac{(\mathbf{M} \cdot \mathbf{R}_{i,k})^2 \mathbf{R}_{i,k}}{R_{i,k}^5} - \frac{\mathbf{M}}{R_{i,k}^3} \right],$$

где $\mathbf{R}_{i,k}$ как и раньше является вектором, связывающим центры i -ой и j -й частиц (см. уравнение (3.5)). Магнитное поле \mathbf{H}_{in} внутри частицы можно найти из классического соотношения [102]:

$$\mathbf{H}_{in} + \frac{1}{3} \mathbf{M} = \mathbf{H}_{\Sigma}, \quad (3.10)$$

где $1/3$ – размагничивающий фактор сферической частицы. В свою очередь, намагниченность \mathbf{M} и поле \mathbf{H}_{in} , как и в предыдущей главе, можно оценить с помощью эмпирического соотношения Фролиха-Кеннелли [103]:

$$\mathbf{M} = \chi \cdot \mathbf{H}_{in}, \quad \chi = \frac{\chi_0 M_s}{M_s + \chi_0 H_{in}}, \quad (3.11)$$

где χ_0 и M_s – начальная восприимчивость материала частицы и его намагниченность насыщения соответственно; χ – восприимчивость частицы во внутреннем поле \mathbf{H}_{in} .

Объединяя уравнения (3.9), (3.10) и (3.11), получаем систему нелинейных уравнений для компонент намагниченности, которая может быть решена численно:

$$M_x = \frac{\chi_0 M_s}{M_s + \chi_0 H_{in}} \cdot H_{inx}, \quad M_z = \frac{\chi_0 M_s}{M_s + \chi_0 H_{in}} \cdot H_{inz},$$

где (3.12)

$$H_{inx} = \frac{V}{4\pi n} [3M_z \Psi_{xz} + M_x (2\Psi_{xx} - \Psi_{zz})] - \frac{M_x}{3},$$

$$H_{in_z} = H_0 - \frac{M_z}{3} + \frac{V}{4\pi n} [3M_x \Psi_{xz} + M_z (2\Psi_{zz} - \Psi_{xx})],$$

$$H_{in} = \sqrt{H_{in_x}^2 + H_{in_z}^2},$$

$$\Psi_{xx} = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1, k \neq i}^n \frac{R_{x_{i,k}}^2}{R_{i,k}^5}, \quad \Psi_{zz} = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1, k \neq i}^n \frac{R_{z_{i,k}}^2}{R_{i,k}^5},$$

$$\Psi_{xz} = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1, k \neq i}^n \frac{R_{x_{i,k}} R_{z_{i,k}}}{R_{i,k}^5}.$$

Уравнения (3.12) позволяют оценить намагниченность каждой частицы в цепочке при любом ее пространственном расположении. При этом новое положение частицы после деформации образца должно быть определено. Для этого представим уравнения стационарного смещения частиц в цепочке в виде [116]:

$$\beta(\mathbf{u} - \mathbf{u}_i) + \mathbf{F}_i = 0, \quad i = 2, \dots, n-1. \quad (3.13)$$

Здесь \mathbf{u} – вектор смещения матрицы: $u_x = \gamma z_{i_0}$, $u_z = 0$; $\beta \sim G_0 d$. Первая часть уравнения отражает упругие силы, действующие на i -ю частицу. Эти силы возникают из-за того, что смещение \mathbf{u}_i i -ой частицы не равно смещению композита \mathbf{u} далеко от цепочки на уровне этой частицы. Вторая часть этого уравнения соответствует магнитным силам, действующим на каждую частицу в цепочке.

Строго говоря, линейное, по отношению к перемещениям \mathbf{u} и \mathbf{u}_i , приближение (3.13) справедливо только в случае очень малых относительных перемещений частиц. Однако оно качественно отражает основной физический эффект

сопротивления несущего полимера смещению частиц. В данной модели используется упрощение (3.13), чтобы избежать очень громоздких расчетов с большим числом неопределенных параметров, которые должны быть включены в уравнения нелинейной деформации полимера. Сравнение результатов расчетов с экспериментами (см. рисунки 3.5 и 3.8) показывают, что такое линейное приближение позволяет получать разумные количественные результаты даже при не очень малой деформации образца.

Так как первая и последняя частицы закреплены на граничных пластинах щели и их перемещения заданы (см. (3.3)), уравнение (3.13) представляет собой систему из $2(n - 2)$ нелинейных уравнений для компонент векторов смещения \mathbf{u}_i каждой внутренней частицы цепочки:

$$\begin{cases} \beta \left(\gamma \cdot (2i - 1) \frac{d}{2} - u_{ix} \right) + F_{ix} = 0 \\ \beta \cdot u_{iz} + F_{iz} = 0 \end{cases}, i = 2, \dots, n - 1. \quad (3.14)$$

При решении данной системы необходимо учитывать условие непересечения частиц:

$$R_{i,i+1} = \sqrt{(u_{x_{i+1}} - u_{x_i})^2 + (d + u_{z_{i+1}} - u_{z_i})^2} \geq d. \quad (3.15)$$

Объединяя уравнения (3.6), (3.8) и (3.12), система (3.14) была решена численно [118], и получены смещения \mathbf{u}_i каждой частицы цепочки в деформированном образце. Результаты представлены на рисунке 3.3.

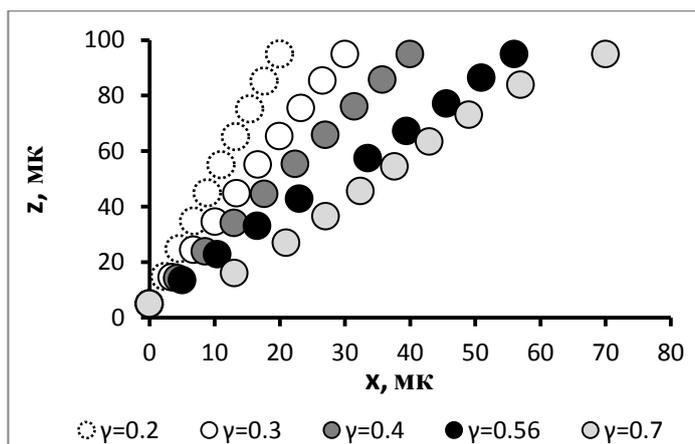


Рисунок 3.3 – Структура цепочки после сдвиговой деформации образца с различными γ . Цепочка обрывается посередине при $\gamma = 0,56$. Системные параметры: $\chi_0 = 1000$, $G_0 =$

$$3.2 \text{ кПа}, M_s = 1000 \text{ к} \frac{\text{А}}{\text{М}}, H_0 = 100 \text{ к} \frac{\text{А}}{\text{М}}, \beta = 3\pi d G_0.$$

По мере того, как макроскопический сдвиг композита увеличивается, частицы в цепочке равномерно сдвигаются вдоль оси Ox и симметрично относительно середины щели. При величине сдвига $\gamma = 0.56$ цепь разрывается посередине (см. рисунок 3.3). Необходимо отметить, что эффект разрыва цепочки в середине при воздействии внешних деформаций физически обусловлен тем, что механические силы разрушения максимальны именно в середине цепочки. Это полностью соответствует механике электро (магнито) реологических суспензий с цепочными структурами (см., например, [117]).

Наконец, зная все силы, действующие на произвольную частицу в цепочке, а также расстояния между всеми частицами, используя формулу (3.2), рассчитаем [118] напряжение при сдвиговой макроскопической деформации (рисунок 3.4).

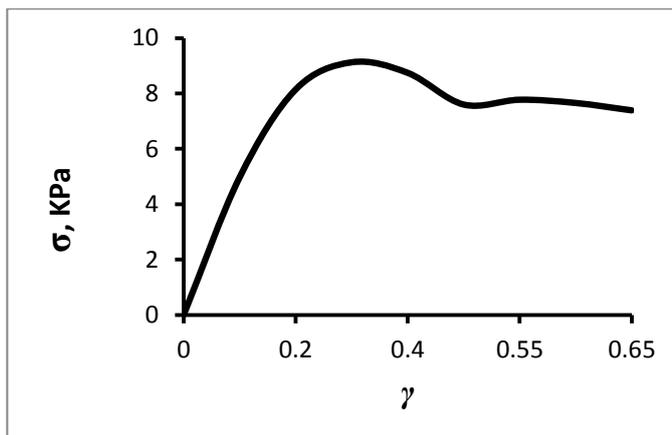


Рисунок 3.4 – Зависимость сдвигового напряжения от величины деформации. Параметры системы такие же, как на рисунке 3.2; $\varphi = 25\%$.

Полученные результаты показывают, что суммарное напряжение при малых деформациях растет почти линейно, достигая некоторого максимального значения при $\gamma = 0.2$. По мере увеличения величины сдвига расстояния между частицами увеличиваются неравномерно (особенно в середине цепочки – см. рисунок 3.3), и магнитные силы ослабевают, что приводит к падению напряжения при $\gamma = 0.56$. После этого значения зазор в цепи "исчезает", так как частицы равномерно перегруппировываются, что приводит к незначительному увеличению напряжения.

На рисунке 3.5 показано сравнение расчетов магнитной части $G_m = \frac{\sigma_m}{\gamma}$ полного напряжения сдвига с экспериментальными данными [95]. Совпадение теоретических и экспериментальных результатов можно считать хорошим.

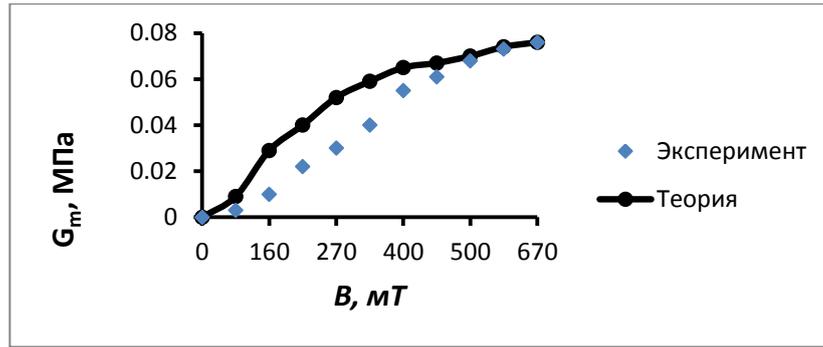


Рисунок 3.5 – Зависимость модуля сдвига от приложенного магнитного поля. Параметры системы: $\gamma = 0.1$, $n = 10$, $\chi_0 = 100$, $G_0 = 60$ кПа, $M_s = 900$ к $\frac{\text{А}}{\text{м}}$, $H_0 = 100$ к $\frac{\text{А}}{\text{м}}$, $\beta = 3\pi d G_0$, $\varphi = 10\%$. Линия – теория, точки – эксперимент [95].

3.3. Напряжение растяжения

Рассмотрим тот же композит и предположим, что он испытывает одноосную деформацию вдоль оси Oz ; магнитное поле приложено в том же направлении. Ситуация проиллюстрирована на рисунке 3.6.

Согласно [113, 116], перепишем формулу (3.1) в следующем виде:

$$\sigma = \varepsilon G_0 + \sigma_m,$$

$$\sigma_m = \sigma_{zz} = \frac{2\varphi}{Vn} \left[\sum_{i=1}^{n-1} (F_{z_{i,i+1}} + f_{i,i+1}) \cdot R_{z_{i,i+1}} \right], \quad (3.16)$$

Здесь ε – деформация растяжения, $f_{i,i+1}$ – упругие силы, которые возникают в слоях между соседними частицами, которые могут быть определены как в [116]:

$$f_{i,i+1} = G_1 d (u_{z_{i+1}} - u_{z_i}). \quad (3.17)$$

Здесь параметр $G_1 \sim G_0$ – модуль упругости полимера в зазоре между частицами. Вообще говоря, из-за изменения структуры полимера в зазоре модуль G_1 может отличаться от модуля G_0 чистой матрицы [116].

Компоненты $F_{z,i,i+1}$ магнитных сил притяжения i -ой частицы к $(i + 1)$ -ой, согласно формуле (3.8) можно записать как

$$F_{z,i,i+1} = \frac{3\mu_0 M_z^2 V^2}{2\pi} \frac{1}{(d + u_{z,i+1} - u_{z,i})^4}. \quad (3.18)$$

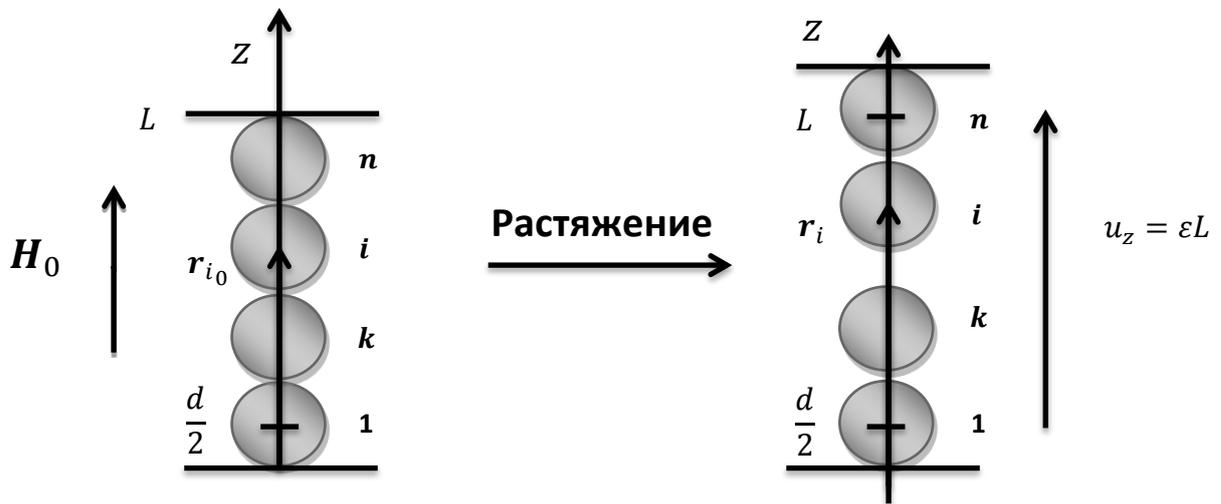


Рисунок 3.6 – Схема взаимного расположения частиц при продольной деформации и используемая система координат.

Учитывая, что $u_z = \epsilon z_{i0}$, $u_x = 0$, $u_{ix} = 0$, можно переписать уравнения (3.13) стационарного смещения частиц в цепочке и условие их непересечения (3.14) в виде

$$\beta \left(\epsilon \cdot (2i - 1) \frac{d}{2} - u_{iz} \right) + F_{iz} + f_{i,i+1} + f_{i,i-1} = 0, \quad (3.19)$$

$$i = 2, \dots, n - 1,$$

$$R_{i,i+1} = |d + u_{z,i+1} - u_{z,i}| \geq d.$$

Снова оценим намагниченность $M_z \equiv M$ частицы, используя эмпирическое соотношение Фролиха-Кеннелли (3.11). Суммарное поле H_Σ , действующее на каждую частицу в цепочке, определяется согласно [27]:

$$H_\Sigma = H_0 + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n H_{\Sigma i}, \quad (3.20)$$

$$H_{\Sigma i} = \frac{MV}{2\pi} \sum_{k=1}^n \left[\frac{1 - \delta_{ik}}{R_{zi,k}^3} \right].$$

Здесь δ_{ik} – символ Кронекера, $H_{\Sigma i}$ отражает поле, создаваемое частицами цепочки, в месте, занимаемом i -ой частицей. Объединяя (3.10), (3.11) и (3.20), приходим к следующему соотношению для намагниченности M частиц в цепочках

$$M = \frac{A_n - \sqrt{A_n^2 - \chi_0^2 (M_s^2 + 4\Psi_n H_0 M_s - 1)}}{2\chi_0}, \quad (3.21)$$

$$A_n = \chi_0 M_s + \Psi_n (M_s + \chi_0 H_0), \quad \Psi_n = \frac{3n}{n - \frac{3V}{2\pi} \sum_{k=1}^n \left[\frac{1 - \delta_{ik}}{R_{zi,k}^3} \right]}.$$

Система уравнений (3.19) относительно смещений u_{iz} произвольной i -ой частицы была решена численно [118] с учетом уравнений (3.17), (3.18) и (3.21). Результаты представлены на рисунке 3.7.

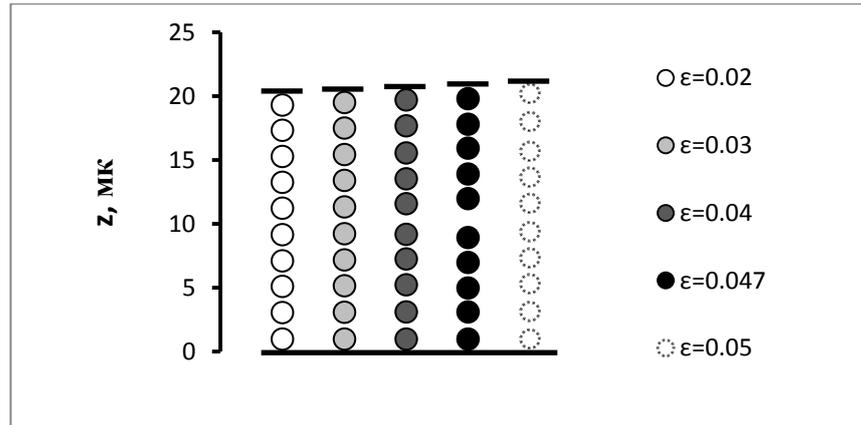


Рисунок 3.7 – Положение частиц в образце после макроскопической продольной деформации: цепочка растягивается и разрывается при $\varepsilon = 0,047$. После разрыва частицы равномерно перегруппировываются в новую цепочку. Параметры системы: $n = 10$, $\chi_0 = 1000$, $M_s = 1710 \text{ к}\frac{\text{А}}{\text{М}}$, $G_1 = G_0 = 210 \text{ кПа}$, $\beta = 5dG_0$, $H_0 = 350 \text{ к}\frac{\text{А}}{\text{М}}$.

Когда деформация достигает определенной пороговой величины $\varepsilon = 0.047$, расстояние между средними частицами в цепочке становится большим по сравнению с зазорами между другими частицами (см. рисунок 3.7). Разрыв в середине цепочки настолько значителен, что напряжение при этом значении деформации падает; это можно интерпретировать как разрыв цепочки. После этого частицы равномерно перегруппировываются по цепочке, которая удлиняется (см. цепочку при $\varepsilon = 0.05$ на рисунке 3.7), причем напряжение растет с ε медленнее, чем линейно (рисунок 3.8). Аналогичная зависимость напряжения растяжения от деформации в феррогеле была обнаружена при компьютерном моделировании [62, 110] систем с цепочками, состоящими из частиц с постоянными дипольными моментами, где при растяжении систем в направлении цепочки обнаруживается сильная нелинейность в кривой «напряжение-деформация». Результаты представляемой здесь модели показывают, что эффекты разрыва цепочек и падения напряжений также возможны в феррогелях с взаимно намагниченными частицами.

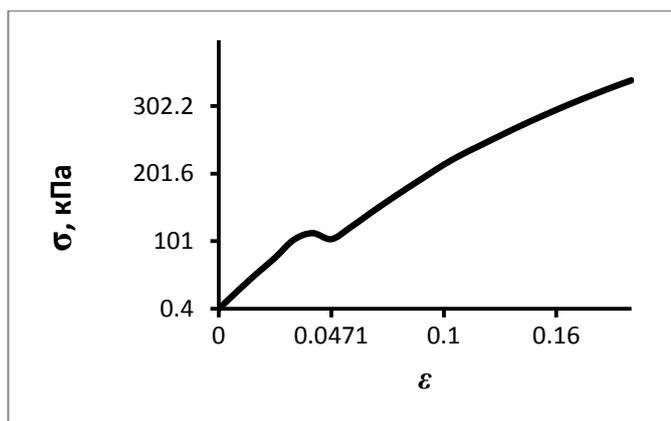


Рисунок 3.8 – Зависимость напряжения растяжения от величины деформации образца.

Параметры системы такие же, как на рисунке 3.6.

При использовании уравнения (3.16) было вычислено [118] полное напряжение растяжения σ как функции величины деформации ϵ . Сравнение расчетов с экспериментами [12] представлено на рисунке 3.9; теоретические результаты количественно согласуются с измерениями. Здесь необходимо обратить внимание на конечное (ненулевое) напряжение σ при нулевой деформации ϵ , которое появляется как в данной модели, так и в экспериментах [12]. Это начальное напряжение объясняется силами магнитного притяжения между частицами в цепочке под действием приложенного поля. Кроме того, при данных экспериментальных параметрах не возникает порогового значения деформации ϵ , при котором цепочка рвется, поэтому на рисунке 3.9 нет разрыва.

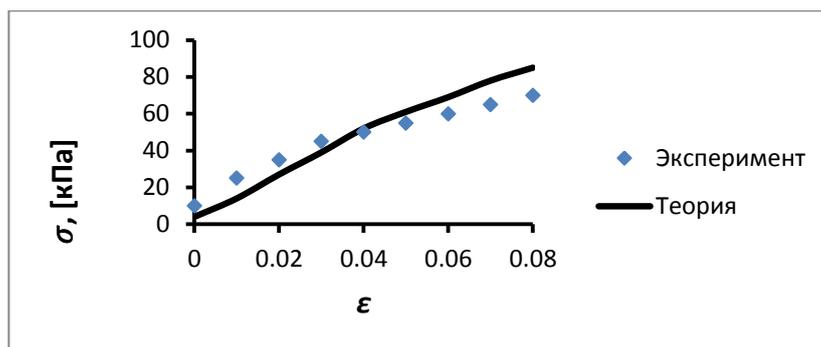


Рисунок 3.9 – Зависимость упругого напряжения σ от величины растяжения образца ε .

Параметры системы: $n = 10$, $\varphi = 15\%$, $d = 2\mu\text{m}$, $\chi_0 = 1000$, $M_s = 1710 \text{ к}\frac{\text{А}}{\text{м}}$, $G_0 = 200\text{кПа}$, $G_1 = G_0$, $\beta = G_0 d$, $H_0 = 123 \text{ к}\frac{\text{А}}{\text{м}}$. Линия – теория, точки – эксперимент [12].

3.4. Выводы

В данной главе представлена микроскопическая модель упругих свойств феррогеля с внутренними цепочечными структурами, образованными внедренными в образец намагничивающимися частицами при синтезе материала. Цепочки пронизывают образец, связывая его противоположные границы. Теоретически определены зависимости статического макроскопического напряжения образца во внешнем поле, как от сдвиговой, так и от продольной деформаций феррогеля.

Результаты показывают, что большие макроскопические деформации приводят к разрыву цепочек; при определенных пороговых деформациях макроскопическое напряжение испытывает скачок вниз. Этот вывод согласуется с результатами компьютерного моделирования [62]. Скачки вниз обнаружены для обоих типов деформации. Необходимо отметить, что величины деформаций разрыва зависят как от параметров композита (его модуля жесткости G_0), так и от напряженности приложенного поля. Значения этих параметров, взятые из экспериментов [12, 95] и использованные в расчетах модели этой главы, представленных на рисунке 3.3, не соответствуют эффекту разрыва в исследованном диапазоне деформации. В то

же время теоретические результаты, полученные при параметрах системы соответствующих экспериментам [12, 95] количественно согласуются с данными этих работ. Поэтому предлагаемый подход можно рассматривать как надежную основу для дальнейших теоретических исследований магнитореологических явлений в феррогелях с внутренними анизотропными структурами.

ГЛАВА 4. МОДЕЛИРОВАНИЕ ВНУТРЕННИХ МАГНИТОРЕОЛОГИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В ФЕРРОГЕЛЯХ С ЧАСТИЦАМИ ПЕРМАЛЛОЯ

Данная глава посвящена теоретической модели, объясняющей сильный магнитореологический эффект, наблюдаемый в экспериментах с концентрированными ($\varphi=30\%$) феррогелями с наполнителем из пермаллоя.

4.1. Введение

Макроскопические свойства магнитореологических эластомеров и их зависимость от внешнего магнитного поля определяются расположением частиц в полимере, сформированными ими структурами, структурными преобразованиями, происходящими под действием поля, и крупномасштабными деформациями, которым подвергается материал. Размер частиц вместе с их формой и концентрацией, общая формула композита, включая природу матричного полимера, предопределяющего жесткость наполненного эластомера [23-35], и векторы внешнего магнитного и механического воздействия [32] являются также важными факторами, лежащими в основе специфики чувствительности к полю.

В экспериментах [82] были синтезированы и изучены свойства изотропных магнитных гидрогелей на основе альгинатной кислоты, являющейся одной из разновидностей полисахаридов. Преимуществом таких композитов, с точки зрения биомедицинского применения, является их небольшая цена и возможность производства в промышленных масштабах; биосовместимость и способность внедрять частицы с концентрацией до десятков процентов. Также в работе [82] обнаружена достаточно сильная зависимость упругих характеристик от концентрации частиц магнитного наполнителя, что во много раз больше, чем для традиционных композитных материалов, а также сильная зависимость упругих характеристик от приложенного магнитного поля. Подобное поведение

альгинатных композитов дает широкие возможности управления их свойствами и поведением при помощи приложенного магнитного поля.

Эксперименты [82, 137, 138] показывают, что в альгинатных суспензиях, гидрогелях и феррогелях, отвержденных без внешнего магнитного поля, частицы магнитного наполнителя образуют плотные изотропные структуры (первичные агломераты). Появление этих агломератов приводит к сильной зависимости реологических свойств суспензий и феррогелей от приложенного магнитного поля и объемной концентрации частиц. Измеренные модули упругости и вязкости этих систем значительно превосходят прогнозы традиционных моделей композитных материалов, которые имеют дело с одиночными частицами, распределенными в сплошной среде. Концепция первичных агломератов позволила количественно объяснить наблюдаемое в [82,136] сильное влияние больших концентраций в феррогелях в отсутствие поля, а также сильные магнитореологические эффекты в жидких альгинатных суспензиях. Подобный эффект также был обнаружен в феррогелях с наполнителем из частиц пермаллоя [139], для данного композита модуля упругости изменяется примерно в 200 раз, а его абсолютное увеличение может достигать почти 8 МПа.

Целью данной главы является объяснение сильного магнитореологического эффекта, наблюдаемого в исследуемых феррогелях и демонстрируемого в работе [139].

Следуя за работами [82,136], феррогель будет рассматриваться как композит, состоящий из упругой сплошной среды и сферических первичных агломератов, состоящих из отдельных частиц магнитного наполнителя.

4.2. Построение модели формирования цепочки

Схема моделируемой системы представлена на рисунке 4.1. В ней учитывается, что исследуемые композиты отверждены без приложенного магнитного поля. В процессе полимеризации магнитные частицы образовывали изотропные агломераты сферической формы (рисунок 4.1.a). Затем, после отверждения, под действием приложенного поля эти агломераты объединяются в линейные цепочки, выстроенные вдоль поля (рисунок 4.1.b). Когда образец испытывает макроскопическую деформацию сдвига, цепочки отклоняются от направления поля (рисунок 4.1.c).

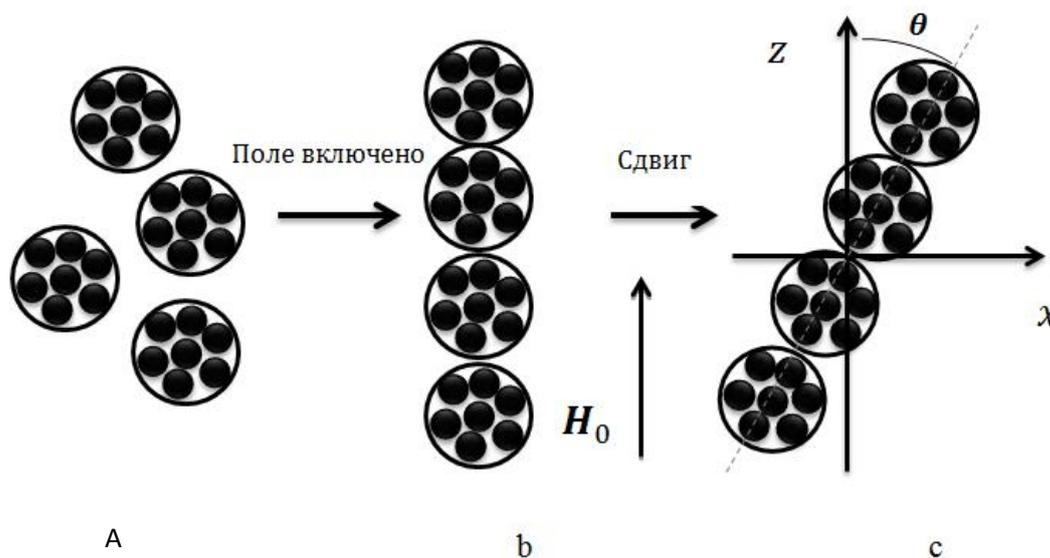


Рисунок 4.1 – Эскиз моделируемой системы.

Первой целью данной главы является моделирование перехода из состояния «а» в состояние «b» на рисунке 4.1 и определение среднего количества агломератов в цепочках при заданном магнитном поле. Для максимального упрощения математической части задачи, как и в [82,136], будем считать, что первичные агломераты представляют собой одинаковые сферы (см. рисунок 4.1.a).

Следуя за работами [86, 140], воспользуемся основными идеями иерархической модели образования цепочек в магнитореологических гелях и суспензиях, объединенной с решеточной моделью расположения частиц (агломератов). Необходимо отметить, что решеточный подход часто используется в статистической физике газовых и жидких систем [141].

Рассмотрим кубическую решетку, с длиной ребра l , показанную на рисунке 4.2. Оценим эту длину из условия, что отношение объема агломерата к объему ячейки равно объемной концентрации агломератов Φ в композите:

$$l = d_a \cdot \left(\frac{\pi}{6\Phi}\right)^{\frac{1}{3}}. \quad (4.1)$$

Здесь d_a – диаметр агломерата.

Предположим, что до включения поля все центры агломератов в системе с равной вероятностью находятся в любой точке линейного сегмента $S_1 = l - d_p$ ячейки кубической решетки; центр сегмента совпадает с центром ячейки решетки (рисунок 4.2). Обозначим расстояние между центрами соседних агломератов случайной величиной l_r , значения которой лежат в пределах отрезка (см. рисунок 4.2):

$$d_a \leq l_r \leq 2S_1 + d_a. \quad (4.2)$$

Рассмотрим произвольную ось решетки, параллельную магнитному полю H_0 (см. рисунок 4.3.a). Вначале агломераты находятся в одиночном состоянии, как это показано на первой оси рисунка 4.3.

Случайное расстояние между ближайшими центрами одиночных агломератов обозначено как l_r . Ранее отмечалось, что каждый агломерат может располагаться в пределах определенного сегмента длиной S_1 .

После включения поля любые два одиночных агломерата притягиваются за счет магнитных сил, смещаясь друг к другу на произвольное расстояние Δ_{z_1} . После этого смещения агломераты занимают определенные положения вдоль оси z , как показано на рисунок 4.3.b. Будем называть два этих агломерата дублетом (или 2-агломератной цепочкой). Обозначим расстояние между центрами сближающихся одиночных агломератов как ξ_1 и расстояние между центрами удаляющихся агломератов друг от друга как L_{z_2} (см. рисунок 4.3.b). Для отслеживания смещения агломератов необходимо ввести эти два расстояния, которые, в свою очередь, зависят от смещения Δ_{z_1} агломератов.

Необходимо отметить, что здесь и далее индекс « z » в расстояниях Δ_{z_1} и L_{z_2} означает, что они принимают произвольные значения на оси Oz . Другими словами, агломераты могут располагаться в любой точке оси Oz (в пределах своих сегментов). Если одиночные агломераты сдвинулись на некоторое расстояние $\Delta_1 = \Delta_{z_1} (\xi_1 = d_a)$ так, что они соприкасаются друг с другом своими полюсами (расстояние ξ_1 между их центрами равно d_a), то они образуют устойчивые 2-агломератные цепочки (как показано на рисунке 4.3.c). Если на стадии «а» расстояние между центрами одиночных агломератов равно l_r , то на стадии «с» ($k = 1$) расстояние между ближайшими центрами агломератов двух устойчивых соседних 2-агломератных цепочек равно $L_2 = L_{z_2} (\xi_1 = d_a)$.

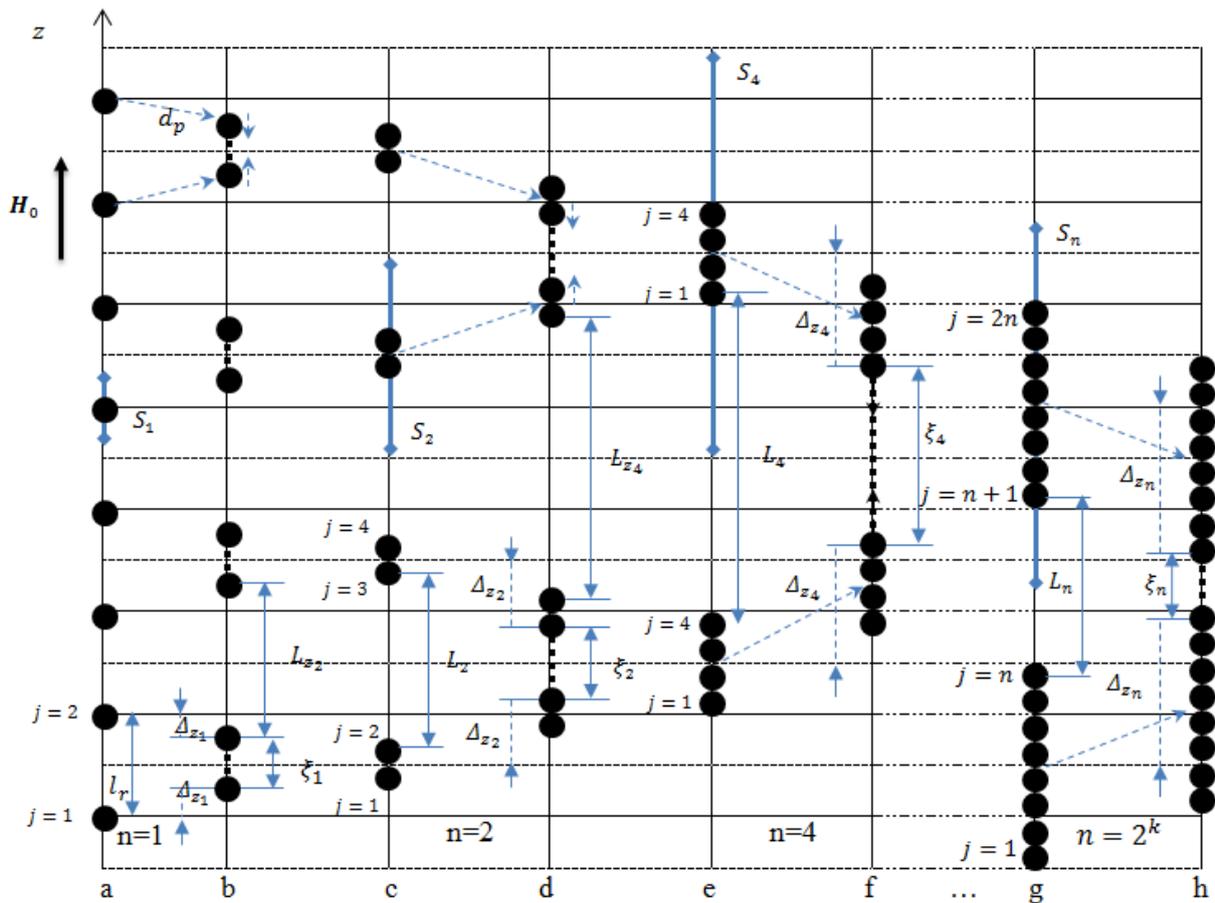


Рисунок 4.3 – Пошаговая схема процесса объединения агломератов до двух устойчивых n -агломератных цепочек. Этапы: а: одиночные агломераты размещаются вдоль оси решетки ($n = 1$); б: цепочки притягиваются друг к другу; в: одиночные агломераты образовали устойчивые 2-агломератные цепочки; д: устойчивые 2-агломератные цепочки притягиваются друг к другу; е: устойчивые 2-агломератные цепочки образуют устойчивые 4-агломератные цепочки; ф: устойчивые 4-агломератные цепочки притягиваются друг к другу; г: предыдущие шаги привели к образованию двух устойчивых n -агломератных цепочек; h: устойчивые n -агломератные цепочки притягиваются друг к другу.

Центр каждого одиночного агломерата может быть расположен в любой точке внутри их собственного сегмента S_1 , тогда центр дублета, состоящего из этих двух агломератов, может быть расположен в любой точке сегмента S_2 , длина которого вычисляется как сумма сегментов одиночных агломератов $S_2 = 2S_1$. Этот алгоритм объединения может быть продолжен далее до n -агломератных

цепочек (см. рисунок 4.3. г). Сегмент для n -агломератной цепочки равен сумме n сегментов одиночного агломерата, т. е.:

$$S_n = n \cdot S_1 = n \cdot (l - d_a). \quad (4.3)$$

Запишем систему уравнений, связывающих расстояния L_{z_n} , ξ_n , Δ_{z_n} для $1, 2, \dots$ n -агломератных цепочек. Эта система непосредственно следует из рисунка 4.3:

$$\begin{aligned} l_r - 2\Delta_{z_1} &= \xi_1, & L_{z_2} - l_r &= 2\Delta_{z_1}, \\ L_{z_2} - 2\Delta_{z_2} &= \xi_2, & L_{z_4} - L_{z_2} &= 2\Delta_{z_2}, \\ \dots & & \dots & \end{aligned} \quad (4.4)$$

$$L_{z_{n/2}} - 2\Delta_{z_{n/2}} = \xi_{n/2} \quad L_{z_n} - L_{z_{n/2}} = 2\Delta_{z_{n/2}}$$

$$L_{z_n} - 2\Delta_{z_n} = \xi_n. \quad L_{z_{2n}} - L_{z_n} = 2\Delta_{z_n}.$$

Определим смысл расстояний L_{z_n} , ξ_n , Δ_{z_n} . L_{z_n} – это произвольное расстояние между центрами крайних агломератов двух соседних n -агломератных цепочек (или групп из n смещенных агломератов), в каждой из которых агломераты как-то произвольно смещены вдоль оси Oz (полное смещение агломерата, после которого он оказался в группе из n агломератов, будет определено ниже в таблице 1). Причем, если агломераты смещены таким образом, что они касаются полюсами своих соседей, то расстояние между центрами крайних агломератов двух соседних стабильных n -агломератных цепочек будет L_n , которое вычисляется как $L_n = L_{z_n} (\xi_1 = d_a)$; если эти две стабильные n -агломератные цепочки сдвигаются друг к другу на Δ_{z_n} , тогда между центрами их ближайших агломератов установится расстояние $\xi_n = L_{z_n} - 2\Delta_{z_n}$ как на рисунке 4.3.h.

Необходимо обратить внимание на то, что расстояния L_{z2^i} и ξ_{2^i} связаны друг с другом, и, как упоминалось выше в случае с дублетами, зависят от смещения Δ_{z2^i} ($i = 0 \dots k + 1 \dots$). Система (4.4) относительно L_{z2^i} была решена с помощью метода математической индукции при каждом значении индекса i , благодаря чему было получено выражение для расстояния L_{z2^i} как функции от ξ_{2^i} для любой длины цепочек n :

$$L_{zn} = n \cdot \left(l_r - \sum_{i=0}^{k-1} 2^{-(i+1)} \cdot \xi_{2^i} \right). \quad (4.5)$$

Здесь l_r – все еще начальное случайное расстояние между одиночными агломератами (на стадии «а», см. рисунок 4.3.а.); сумма содержит в себе предысторию смещений агломератов на стадиях, предшествующих формированию стабильной n -агломератной цепочки. То есть, чтобы создать стабильную n -агломератную цепочку, необходимо объединить две $n/2$ -агломератные цепочки (последний член суммы должен быть равен $\xi_{2^{k-1}} = d_a$); для образования стабильной $n/2$ -агломератной цепочки необходимо объединить две $n/4$ -агломератные цепочки ($\xi_{2^{k-2}} = d_a$) и т. д. Математически это означает, что для всех межцепочечных расстояний должно выполняться равенство $\xi_{2^i} = d_a$. Следовательно, чтобы сформировать стабильную n -агломератную цепочку, мы должны соединить агломераты на всех предыдущих этапах образования цепочек. Учитывая это, можно получить из уравнения (4.5):

$$L_n = L_{zn}(\xi_{2^i} = d_p) = n \cdot (l_r - d_a) + d_a. \quad (4.6)$$

Здесь L_n – расстояние между центрами ближайших агломератов двух стабильных соседних n -агломератных цепочек (см. рисунок 4.3.g). Уравнение (4.6) показывает, что это расстояние напрямую зависит от начального (для одиночных

агломератов при $n = 1$) случайного расстояния l_r . Используя эту формулу и уравнения (4.2), (4.3) получаем диапазон значений этого расстояния

$$d_a \leq L_n \leq 2 \cdot S_n + d_a. \quad (4.7)$$

Произвольное смещение Δ_{zn} середины n -агломератной цепочки вдоль оси Oz (см. рисунок 4.3.h) под действием магнитного притяжения и сил упругости можно найти из уравнений (4.4), (4.5) как

$$\Delta_{zn} = \frac{L_{zn} - \xi_n}{2}. \quad (4.8)$$

В частности, для создания стабильной $2n$ -агломератной цепочки, две соседние стабильные n -агломератные цепочки должны сблизиться друг с другом так, чтобы выполнялось равенство $\xi_n = d_a$, что дает:

$$\Delta_{zn}(\xi_n) = \frac{L_n - \xi_n}{2}, \Delta_n = \Delta_{zn}(\xi_n = d_a) = n \frac{(l_r - d_a)}{2}. \quad (4.9)$$

Далее рассмотрим образование этих двух соседних n -агломератных цепочек и обозначим номер агломерата внутри цепочек как j (см. рисунок 4.3.g); $j = 1 \dots n$ – для нижней цепочки, $j = n + 1 \dots 2n$ – для верхней цепочки как на рисунке 4.3.g.

Во всей схеме 4.3 процесса объединения агломераты под действием поля движутся либо вниз, либо вверх. Определим полное перемещение агломерата с номером j по оси Oz , которое он совершит от его положения в одиночном состоянии (рисунок 5.3.a) до его положения, когда он окажется внутри одной из этих n -агломератных цепочек, и запишем это смещение в таблицу 4.1. Для этого далее применим метод математической индукции, с помощью которого получим

общее выражение для полного смещения агломератов при любой длине цепочки n .

Пусть $n = 1$, тогда в нижней цепочке содержится только один агломерат с номером $j = 1$, а в верхней цепочке содержится агломерат с номером $j = 2$. Эти агломераты притягиваются друг к другу, поэтому нижний перемещается вверх на произвольное значение Δ_{z_1} , а верхний – вниз на то же Δ_{z_1} (см. рисунок 4.3.b). В первый столбец таблицы 4.1 записываем суммарные перемещения этих агломератов при $n = 1$. После смещения двух этих агломератов образуется дублет, как отмечалось ранее, не обязательно стабильная цепочка из двух агломератов (что соответствует частному случаю, когда $\xi_1 = d_a$), потому что смещение произвольное.

Далее возьмем $n = 2$, тогда получаем две 2-агломератные цепочки с номерами частиц $j = 1 \dots 4$ (стадии «с-d» на рисунке 4.3). Другими словами, четыре одиночных агломерата рассматриваются как два дублета ($j = 1, 2$ – нижний дублет, а $j = 3, 4$ – верхний).

Следует отметить, что, на самом деле, агломераты с номерами 1 и 2 на стадиях «а-b» остаются теми же агломератами и на стадиях «с-d» с теми же номерами, только добавляются дополнительные агломераты с номерами 3 и 4.

Тогда, аналогично случаю $n = 1$, эти дублеты притягиваются друг к другу уже на произвольное смещение Δ_{z_2} . Таким образом, полное смещение каждого из этих четырех агломератов складывается из смещения, которое они совершают на стадии «а-b», и смещения, которое они совершают, находясь в дублете на стадиях «с-d» (см. второй столбец таблицы 4.1).

Стадии a-b ($n = 1$)	Стадии c-d ($n = 2$) ...	Стадии f-g ($n = 2^k$)
Нижний агломерат:	Нижний дублет:	Нижняя n-агломератная цепочка:
$\delta_{z_1}^1 = \Delta_{z_1}$	$\delta_{z_1}^2 = \Delta_{z_1} + \Delta_{z_2}$	$\delta_{z_1}^n = \Delta_{z_1} + \Delta_{z_2} + \Delta_{z_4} + \dots$ $+ \Delta_{z_n}$
Верхний агломерат:	$\delta_{z_2}^2 = -\Delta_{z_1} + \Delta_{z_2}$	$\delta_{z_2}^n = -\Delta_{z_1} + \Delta_{z_2} + \Delta_{z_4} + \dots$ $+ \Delta_{z_n}$
$\delta_{z_2}^1 = -\Delta_{z_1}$	Верхний дублет:	...
	$\delta_{z_3}^2 = \Delta_{z_1} - \Delta_{z_2}$	Верхняя n-агломератная цепочка:
	$\delta_{z_4}^2 = -\Delta_{z_1} - \Delta_{z_2}$	$\delta_{z_{n+1}}^n = -\delta_{z_n}^n$
		...
		$\delta_{z_{2n-1}}^n = \Delta_{z_1} - \Delta_{z_2} - \Delta_{z_4} - \dots$ $- \Delta_{z_n}$
		$\delta_{z_{2n}}^n = -\Delta_{z_1} - \Delta_{z_2} - \Delta_{z_4} - \dots$ $- \Delta_{z_n}$

Таблица 4.1 – Полные смещения агломератов для стадий «a-b», «c-d»... «f-g» на рисунке 4.3.

Далее при увеличении n этот алгоритм можно продолжать до тех пор, пока не будут рассмотрены две n -агломератные цепочки. Таким образом получаем, что $\delta_{z_j}^n$ – полное смещение j -агломерата под действием магнитного поля и силы упругости, включающее в себя все его произвольные смещения $\Delta_{z_1}, \dots, \Delta_{z_n}$ от стадии n -агломератной цепочки до стадии формирования $2n$ -агломератной цепочки (см. третий столбец таблицы 4.1).

Анализируя уравнения из таблицы 4.1, можно получить рекуррентную формулу для полного смещения j -агломерата:

$$\delta_{zj}^n = \begin{cases} \delta_{zj}^{n/2} + \Delta_{zn}, & j = 1, 2, \dots, n. \\ \delta_{zj}^{n/2} - \Delta_{zn}, & j = n + 1, \dots, 2n. \end{cases} \quad (4.10)$$

Здесь знак «+» перед Δ_{zn} означает, что агломераты двигаются вверх, а знак «-» означает движение вниз от исходного (или предыдущего) положения по оси Oz (см. рисунок 4.3 и таблицу 4.1); $\delta_{zj}^{n/2}$ – это полное произвольное смещение, которое j -агломерат должен сделать, чтобы оказаться в n -агломератной цепочке. Отметим, что $\delta_{zj}^{n/2}$ равно нулю при $n = 1$, поскольку стадия с одиночными агломератами является начальной, и предыдущей стадии в этом случае нет. При использовании формулы (4.9), (4.10) и таблицы 4.1, было найдено конкретное (когда $\xi_{2i} = d_a$) полное смещение j -агломерата, необходимое ему для попадания в стабильную n -агломератную цепочку:

$$\delta_j^{n/2} = \delta_{zj}^{n/2}(\xi_{2i} = d_a) = (n - 2j + 1) \frac{(l_r - d_p)}{2}, \quad (4.11)$$

$$i = 0, 1, \dots, \frac{n}{2}.$$

Анализ таблицы 4.1 показывает, что смещение агломератов в нижней цепочке антисимметрично смещению «зеркальных» агломератов верхней цепочки, т.е., например, если рассматривать два дублета, то смещение 1-агломерата антисимметрично зеркальному ему 4-агломерату, смещение 2-агломерата антисимметрично зеркальному ему 3-агломерату, или обобщённо это можно записать ниже (1,2-агломераты находятся в нижнем дублете, а 3,4 –агломераты в верхнем):

$$\delta_{zj}^n = -\delta_{z2n+1-j}^n. \quad (4.12)$$

Для максимального упрощения расчетов применим линейный закон Гука упругого деформирования матрицы. Тогда полная энергия деформации матрицы, соответствующая положениям двух стабильных n -агломератных цепочек ($L_{z_n} = L_n$, см. уравнение (4.6)), как показано на рисунке 4.3.f-g, может быть представлена как

$$U_n^{el} = \beta \left[\sum_{j=1}^{2n} (\delta_j^n)^2 \right] = \beta \left[\sum_{j=1}^n \left(\delta_j^{n/2} + \Delta_{z_n}(\xi_n) \right)^2 + \sum_{j=n+1}^{2n} \left(\delta_j^{n/2} - \Delta_{z_n}(\xi_n) \right)^2 \right]. \quad (4.13)$$

Здесь первая сумма соответствует нижней цепочке, а вторая сумма – верхней; $\beta = 3\pi G_0 d_a$, где G_0 – модуль сдвига матрицы [86].

Используя свойство антисимметрии (4.12), перепишем вторую сумму, тогда из (4.13) получаем

$$U_n^{el} = \beta \left[\sum_{j=1}^n \left(\delta_j^{n/2} + \Delta_{z_n}(\xi_n) \right)^2 + \sum_{j=n+1}^{2n} \left(\delta_{2n+1-j}^n + \Delta_{z_n}(\xi_n) \right)^2 \right] = 2\beta \left[\sum_{j=1}^n \left(\delta_j^{n/2} + \Delta_{z_n}(\xi_n) \right)^2 \right]. \quad (4.14)$$

Объединяя уравнения (4.11), (4.14), и учитывая $\Delta_{z_n}(\xi_n) = \frac{L_n - \xi_n}{2}$ (см. уравнение (4.9)), приходим к следующему окончательному выражению для упругой энергии сопротивления матрицы смещению устойчивых n -агломератных цепочек по оси Oz:

$$U_n^{el}(\xi_n) = \frac{\beta}{2} \left[\sum_{j=1}^n \left((n+1-2j)(l_r - d_p) + L_n - \xi_n \right)^2 \right]. \quad (4.15)$$

Тогда сила упругости, приводящая к сопротивлению матрицы сближению устойчивых n -агломератных цепочек, может быть записана как

$$F_n^{el}(\xi_n) = -\frac{dU_n^{el}(\xi_n)}{d\xi_n} = \frac{\beta n}{2}[L_n - \xi_n] = \beta n \Delta_{zn}(\xi_n). \quad (4.16)$$

4.3. Определение среднего количества агломератов в цепочках

Теперь оценим магнитную силу взаимодействия между двумя устойчивыми n -агломератными цепочками (см. рисунок 4.3.h), в результате действия которой между этими цепочкам устанавливается расстояние ξ_n . В рамках диполь-дипольного приближения эту силу можно представить в виде [86]:

$$F_n^m(\xi_n) = -\frac{3\mu_0}{2\pi} \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \frac{m_i m_k}{r_{ik}^4}. \quad (4.17)$$

Здесь μ_0 – магнитная проницаемость вакуума; m_i – магнитный момент i -го агломерата в цепочке; r_{ik} – расстояние между центрами k - и i -агломератов (см. рис. 4.4).

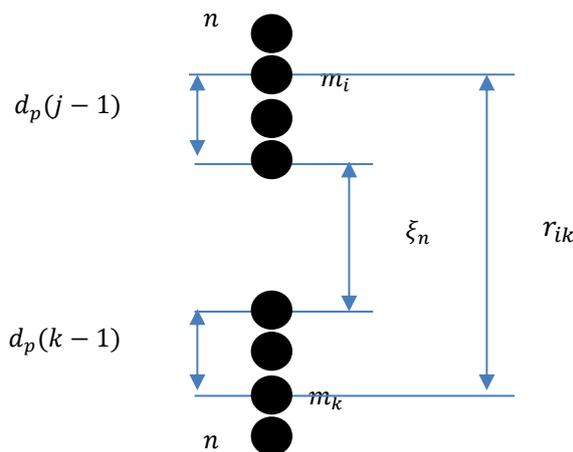


Рисунок 4.4 – Иллюстрация расстояния между центрами k -го и i -го агломератов, расположенных в двух соседних устойчивых n -агломератных цепочках.

Предположим, что магнитные моменты всех агломератов в цепочках одинаковы. Результаты работы [86] показывают, что это приближение приводит к небольшому отклонению от более точного, но гораздо более громоздкого подхода, учитывающего зависимость магнитных моментов агломерата от его положения в цепочке. В уравнении (4.17) обозначим момент агломерата в устойчивой n -агломератной цепочке как $m_n = V_a M_n$. Из рисунка 4.4 получаем $r_{ik} = \xi_n + d_p(i + k - 2)$ и приходим к

$$F_n^m(\xi_n) = -\frac{3\mu_0 V_a^2 M_n^2}{2\pi} \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \frac{1}{(\xi_n + d_p(i+k-2))^4}. \quad (4.18)$$

Здесь будем оценивать намагниченность M_n устойчивой n -агломератной цепочки как намагниченность эллипсоида вращения (см., например, [102]) с большой и малой осями, равными nd_a и d_a соответственно. Эта модель цепочки в недеформированном и сдвинутом образце представлена на рисунке 4.5.

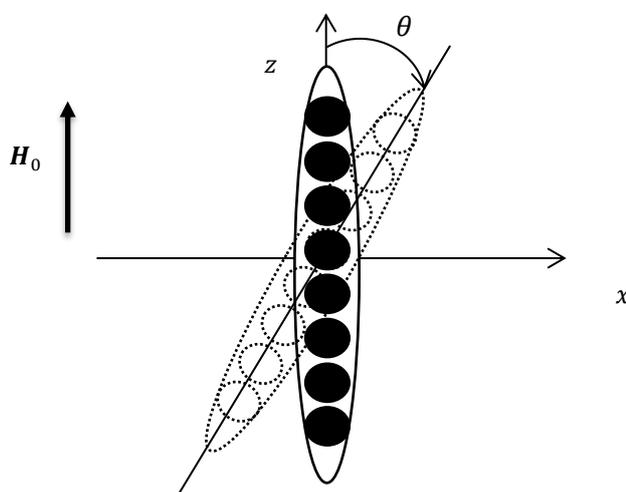


Рисунок 4.5 – Иллюстрация моделирования цепочечных агрегатов как эллипсоидов вращения вдоль оси Oz. Цепочка, параллельная приложенному полю, соответствует недеформированному образцу; наклоненная цепочка – сдвинутому образцу.

Магнитное поле \mathbf{H}_{in} внутри цепочек можно найти из классического соотношения магнитостатической теории [102]:

$$H_{in\parallel} = H_0 \cos \theta - M_{\parallel} N_{\parallel}, \quad (4.19)$$

$$H_{in\perp} = -H_0 \sin \theta - M_{\perp} N_{\perp}.$$

Здесь θ – угловое отклонение оси эллипсоида от оси Oz из-за макроскопической сдвиговой деформации. В этом разделе рассматривается образец без сдвига и считается, что угол $\theta = 0$ (см. рисунок 4.5). Символами \parallel и \perp отмечены компоненты векторов, соответственно параллельные и перпендикулярные главной оси эллипсоида; N_{\parallel} и N_{\perp} – коэффициенты размагничивания эллипсоида соответственно вдоль и перпендикулярно главной его оси [102]:

$$N_{\parallel} = \frac{1}{n^2 - 1} \left[\frac{n}{\sqrt{n^2 - 1}} \ln(n + \sqrt{n^2 - 1}) - 1 \right], \quad (4.20)$$

$$N_{\perp} = (1 - N_{\parallel})/2.$$

Также необходимо учесть, что намагниченность агломерата нелинейно зависит от поля \mathbf{H}_0 . Используя полуэмпирическое соотношение Фрелиха-Кеннелли [103], получаем:

$$\mathbf{M} = \chi \cdot \mathbf{H}_{in}, \quad \chi = \frac{\chi_0 M_s}{M_s + \chi_0 H_{in}}, \quad (4.21)$$

где χ_0 и M_s – начальная восприимчивость агломерата и его намагниченность насыщения соответственно; χ – восприимчивость кластера во внутреннем поле \mathbf{H}_{in} .

Объединяя уравнения (4.19), (4.21), для образца без сдвига ($\theta = 0$) находим

$$M_n = M_z = \frac{\chi_0 H_0 + M_s(1 + \chi_0 N_{\parallel}) - \sqrt{(\chi_0 H_0 + M_s(1 + \chi_0 N_{\parallel}))^2 - 4\chi_0^2 M_s H_0 N_{\parallel}}}{2N_{\parallel}\chi_0}. \quad (4.22)$$

Запишем полную силу, действующую на устойчивую n -агломератную цепочку, как

$$F_n(\xi_n, L_n) = F_n^m(\xi_n) + F_n^{el}(\xi_n, L_n). \quad (4.23)$$

Формирование стабильной $2n$ -агломератной цепочки из двух стабильных n -агломератных цепочек зависит от конкуренции между магнитными и упругими силами. Агломераты образуют агрегаты из-за магнитного притяжения, однако упругие силы сопротивляются этому. В уравнениях (4.16), (4.17) эти силы отрицательны и положительны соответственно. Чтобы создать новую цепочку, понятно, что магнитные силы должны доминировать над упругими, тогда полная сила в (4.23) должна быть отрицательной для всех значений ξ_{cr_n}, L_{cr_n} .

Введем критические значения ξ_{cr_n}, L_{cr_n} этих расстояний, которые соответствуют агрегации стабильных $2n$ -агломератных цепочек при наложении магнитного поля (см. рисунок 4.3.h). Их можно найти из следующих условий для полной силы (как в [86]):

$$F_n(\xi_n, L_n) = 0, \quad \frac{dF_n(\xi_n, L_n)}{d\xi_n} = 0. \quad (4.24)$$

Обозначим количество устойчивых n -агломератных цепочек в единичном объеме системы как g_n .

Эта функция распределения удовлетворяет следующему условию нормировки

$$\sum_{i=1}^{\infty} i g_i = \frac{\Phi}{V_a}. \quad (4.25)$$

Отметим здесь, что отношение $\frac{\Phi}{V_a}$ – это общее количество агломератов в единице объёма композита.

Расстояние $L_1 = l_r$ между одиночными агломератами (до их агрегации) является вероятностным, а расстояние L_n между стабильными n -агломератными цепочками зависит от l_r (см. уравнение (4.6)). Таким образом, с равной вероятностью L_n может иметь любое значение в пределах неравенства (4.7). Агломераты объединятся в стабильные цепочки при выполнении неравенства $L_n < L_{cr_n}$. С учетом этого преобразуем неравенство (4.7) в виде

$$0 \leq \frac{L_{cr_n} - d_a}{2 \cdot S_n} \leq 1, \quad (4.26)$$

$$P_{2n} = \frac{L_{cr_n} - d_a}{2 \cdot S_n}.$$

Здесь величина P_{2n} представляет собой вероятность образования стабильной $2n$ -агломератной цепочки. Функция распределения g_n может быть определена через вероятность P_{2n} следующим образом. Необходимо иметь в виду, что стабильная n -агломератная цепочка образована объединением двух $n/2$ -агломератных цепочек. В свою очередь стабильная $n/2$ -агломератная цепочка образуется в результате объединения двух $n/4$ -агломератных цепочек и т.д. вплоть до одиночных агломератов (см. схему на рисунке 4.3). Таким образом, для определения g_n необходимо учитывать все вероятности $P_n, P_{n/2}, P_{n/4}, \dots, P_2, P_1$, тогда

$$g_n = \frac{\Phi}{nV_p} (1 - P_{2n}) P_n P_{n/2} P_{n/4} \cdot \dots \cdot P_2 P_1 = \frac{\Phi}{nV_p} (1 - P_{2n}) \prod_{i=1}^n P_i, \quad (4.27)$$

$$g_1 = \frac{\Phi}{V_a} (1 - P_2).$$

Здесь множитель $\frac{\Phi}{nV_a}$ – это вероятность того, что в системе присутствуют только n -агломератные цепочки, математически это означает то, что произведение всех вероятностей до $i = n$ равно единице (т.е. $P_n P_{n/2} P_{n/4} \cdot \dots \cdot P_2 P_1 = 1$), а вероятность образования стабильной $2n$ -агломератной цепочки равна нулю $P_{2n} = 0$. При определении количества стабильных n -агломератных цепочек в единичном объеме системы необходимо учитывать, что стабильная $2n$ -агломератная цепочка не должна образовываться, поэтому запишем в уравнении (4.27) множитель $(1 - P_{2n})$, который отражает вероятность того, что стабильные $2n$ -агломератные цепочки не сформируются.

Напомним, что g_n – это количество стабильных n -агломератных цепочек в единичном объеме системы. Используя (4.25), можно определить среднее количество агломератов $\langle n \rangle$ в цепочках:

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i g_i}{\sum_{i=1}^{\infty} g_i} = \frac{\Phi}{V_p} \frac{1}{\sum_{i=1}^{\infty} g_i}. \quad (4.28)$$

Система (4.24) была решена численно [142] и, объединив (4.27) и (4.28), было определено среднее число $\langle n \rangle$ агломератов в цепочке. Некоторые результаты расчетов представлены на рисунке 4.6.

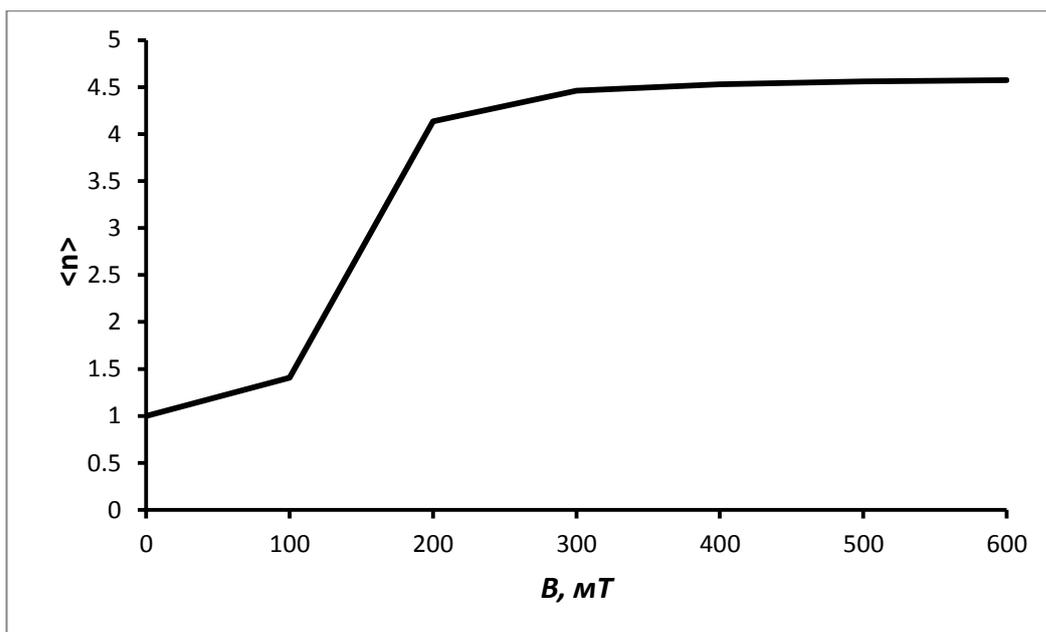


Рисунок 4.6 – Среднее число $\langle n \rangle$ агломератов в цепочках в зависимости от индукции приложенного магнитного поля B . Параметры системы: $\chi_0 = 300$, $G_0 = 10$ кПа, $M_s = 820 \text{ к} \frac{\text{А}}{\text{м}}$, $d_p = 20$ мк, $\Phi = 0.3$.

4.4. Макроскопическая сдвиговая деформация композита

В этой модели феррогель рассматривается как композит, состоящий из упругой матрицы и одинаковых удлинённых намагничиваемых цепочек; количество первичных агломератов в цепочке равно среднему числу $\langle n \rangle$, определенному в уравнении (4.28). Пусть композит испытывает небольшой макроскопический сдвиг, перпендикулярный полю (как показано на рисунке 4.1.с).

Следуя работе [82] и общей теории механики полярных сред (см., например, [102, 105, 112, 143]), модуль сдвига композита можно представить как:

$$G = G_s + G_a. \quad (4.29)$$

Здесь первое слагаемое соответствует симметричному напряжению, которое возникает из-за упругих деформаций в матрице композита; второй член

соответствует антисимметричному напряжению, вызванному магнитными моментами, действующими на цепочки. Для оценки G_s можно использовать соотношение Кригера – Догерти [144], успешно применявшееся для расчетов вязкости и модулей вязкоупругости жидких альгинатных магнитных суспензий и отвержденных феррогелей [82,136, 145]:

$$G_s(n) = G_0 \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_m}\right)^{-[G(n)]\Phi_m} \quad (4.30)$$

Здесь Φ_m – объемная концентрация плотной упаковки; $[G(n)]$ определяется, как и в [136], из условия, что комплекс $G_0(1 + [G(n)]\Phi)$ равен модулю упругости предельно разбавленного ($\Phi \ll 1$) композита.

Чтобы оценить $[G(n)]$, как и в [136] цепочечные агрегаты моделируются в виде параллельных эллипсоидов вращения, показанных на рисунке 4.5, с малой и большой осями, равными d_a и nd_a соответственно. В результате приходим к соотношению (см. [136]):

$$[G(n)] = \alpha(n) + \frac{\zeta(n) + \beta(n)\lambda(n) + \beta(n)}{2} + \chi(n) - 2\beta(n)\lambda(n). \quad (4.31)$$

Здесь $\alpha(n), \dots, \lambda(n)$ – форм-факторы эллипсоида, приведенные в **Приложении**. В [146] показано, что влияние отдельных цепочек на макроскопические свойства композитов преобладает над эффектами межцепочечного взаимодействия. Это позволяет применить уравнение (4.31) для всех представляющих интерес объемных концентраций агломерата.

Поскольку агломераты в цепочке состоят из магнитных частиц, мы должны оценить объемную концентрацию Φ этих агрегатов. Ее невозможно рассчитать теоретически, поскольку она определяется неконтролируемыми процессами

синтеза композита, детали которых определить не представляется возможным. Однако Φ можно оценить из эксперимента без включенного поля, когда агломераты можно рассматривать как отдельные сферы, показанные на рис. 4.1.а. Используя уравнение (4.30), получаем:

$$\Phi = \left(1 - \left(\frac{G_{s\,exp}(H_0 = 0)}{G_0} \right)^{\frac{-1}{[G(1)]\Phi_m}} \right) \Phi_m. \quad (4.32)$$

Здесь $[G(1)] = 5/2$ (см. уравнение (4.31)) – классический множитель Эйнштейна, получаемый для систем одиночных сфер. Из эксперимента [139] можно взять значение $G_{s\,exp}(H_0 = 0) = 63 \text{ kPa}$, что дает $\Phi \approx 0.437$.

Поскольку здесь рассматриваются только небольшие сдвиговые деформации, разумно предположить, что угол θ (показанный на рисунке 4.5) отклонения оси цепочки от поля H_0 также мал. Рассмотрим эллипсоид, отклоненный от направления приложенного магнитного поля на очень малый угол θ (рисунок 4.5). Используя $H_{in\parallel} \equiv H_{in}$ в уравнении (4.19), можно оценить антисимметричную часть G_a в уравнении (4.29) как [136]:

$$G_a = \frac{\mu_0 \Phi H_0^2}{2} \frac{M_n^2 (N_{\parallel} - N_{\perp})}{(H_{in} + M_n N_{\parallel})(H_{in} + M_n N_{\perp})}. \quad (4.33)$$

Объединяя уравнения (4.28), (4.31), (4.32) и (4.33), модуль сдвига композита можно вычислить [142] по формуле (4.29). Сравнение расчетов с экспериментальными данными [139] показано на рисунке 4.7.

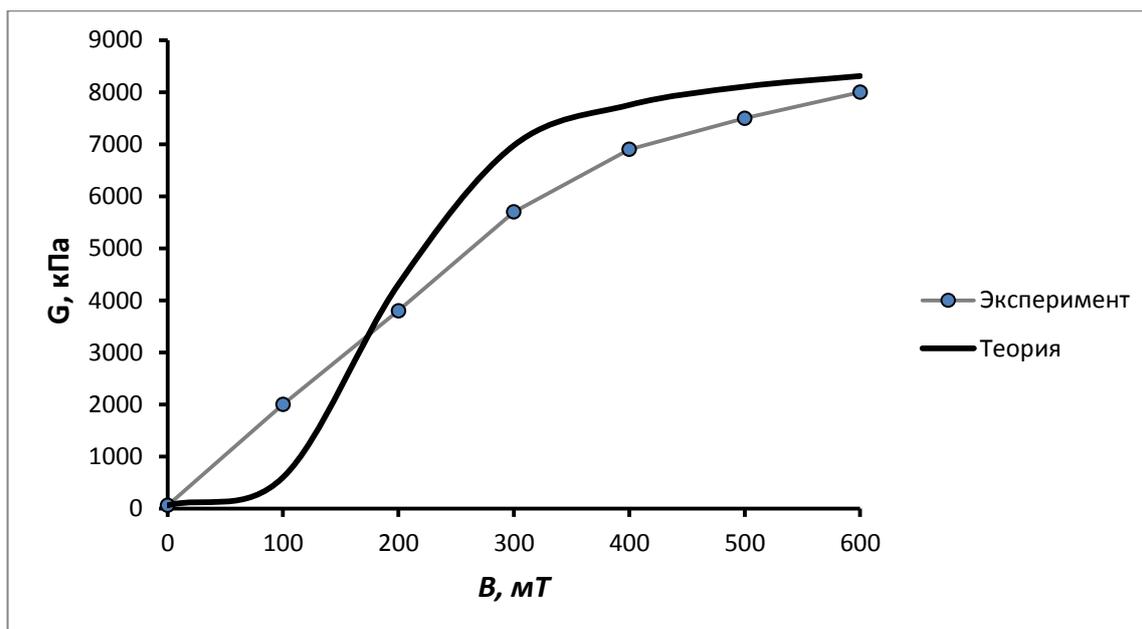


Рисунок 4.7 – Зависимости модуля сдвига от приложенного магнитного поля. Параметры системы: $\gamma = 0.0001$, $\chi_0 = 300$, $G_0 = 10$ кПа, $M_s = 820$ к $\frac{A}{м}$, $d = 20$ мк, $\varphi = 0.3$, $\Phi = 0.437$, $\Phi_m = 0.63$. Линия – теория, точки – экспериментальные данные [139]. Объемная концентрация внедренных частиц 30%.

Необходимо здесь отметить, что разумное согласие между теоретическими и экспериментальными результатами показывает, что предложенная модель адекватна, по крайней мере, в своих основных физических моментах. Следует учесть, что модель учитывает квазистатическую деформацию образца, тогда как в эксперименте поведение материала исследовалось в режим осцилляций. Тем не менее, в эксперименте [139] использовалась крайне низкая частота колебаний, и данное допущение можно считать вполне приемлемым. Очевидно, что требуется дальнейшая разработка модели, способной прогнозировать динамический отклик композита.

4.5. Выводы

В данной главе представлена физическая модель, позволяющая достаточно адекватно прогнозировать сильный магнито-реологический эффект,

наблюдаемый в альгинатных феррогелях. В частности, в этой главе результаты применялись для композита, который является механохимическим пермаллоем, полученным в работе [139].

Данный композит показывает высокую намагниченность, состоит из частиц эллиптической или неправильной формы. Также он имеет высокий модуль потерь из-за неправильной формы магнитных наполнителей и, соответственно, значительного внутреннего трения; относительное изменение модуля упругости составляет примерно в 200 раз, а его абсолютное увеличение может достигать почти 8 МПа.

Модель основана на эффекте образования цепочек частиц внутри магнитного эластомера. Рассматриваются не цепочки отдельных частиц, а цепочки, состоящие из квазисферических агрегатов, в свою очередь состоящие из большого числа частиц. Если принять во внимание реальную морфологию структур частиц в магнитных полимерных материалах (см., например, [75,147]), то эту модель можно считать более реалистичной с точки зрения применимости к высоконаполненным композитам. Эффект наиболее выражен в области малых деформаций, так как при больших деформациях структуры частично разрушаются. Результаты теоретического расчета дают количественное согласие с экспериментом.

ГЛАВА 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УПРУГИХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МАГНИТНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В этой главе будут представлены результаты, полученные в ходе экспериментов по определению упругих и магнитных свойств магнитореологических эластомеров.

Эксперимент проводился на специальном лабораторном оборудовании Технического Университета Дрездена и состоял из следующих этапов:

1. Синтез образцов в химической лаборатории путем выполнения строгой пошаговой инструкции.
2. Подготовка образцов к проведению экспериментальных измерений.
3. Измерение зависимости намагниченности образцов от приложенного магнитного поля на вибрационном магнитометре.
4. Измерение силы упругости, возникающей в образцах вследствие растяжения на тензомере.
5. Обработка и анализ полученных данных, сравнение результатов с теорией Главы 3.

5.1. Синтез и подготовка образцов

Первым этапом экспериментального исследования являлся синтез образцов магнитных полимеров в химической лаборатории.

Компонент А – в качестве основы берется полимерная матрица. Такие матрицы, подходящие для создания магнитореологических эластомеров, обычно производятся из природного или силиконового каучука или других подобных материалов (см. например [12; 15]). Здесь - это 2-компонентный (винил- и гидрид-компоненты) каучук марки Elastosil RT623 производства Wacker Chemie AG, Германия.

Компонент В – платиновый катализатор, необходимый для запуска процесса полимеризации. Добавляется в количестве одной десятой от компонента А. Данная пропорция подобрана таким образом, чтобы композит гарантированно затвердел.

Регулировка конечной упругости матрицы осуществляется за счет предварительного разбавления жидких компонентов силиконовым маслом S. Как правило, такое масло необходимо для улучшения распределения внутренних напряжений в материале [148]. В зависимости от пропорционального соотношения полимера и силиконового масла (A:S) будут получаться композиты разной жесткости, то есть иметь разное значение модуля упругости матрицы G_0 .

В качестве наполнителя брался порошок намагничивающихся частиц карбонильного железа марки СС от BASF [12, 149]. Такие частицы имеют почти сферическую форму, высокую восприимчивость и намагниченность насыщения [15]. Размер частиц составляет от одного до нескольких десятков микрон. Следует иметь в виду, что параметры магнитного порошка могут варьироваться в зависимости от разных факторов: методов производства, способов хранения и т. д.

Все компоненты взвешивались и тщательно перемешивались до однородного состояния, после чего суспензия помещается в стеклянный эсикатор и вакуумируется с использованием механического ротационного вакуумного насоса. Это нужно для того, чтобы в готовом композите не оказалось полых областей, которые могут значительно повлиять на свойства материала.

После обезгаживания суспензия заливается в формы с требуемой для дальнейших исследований геометрией и герметизируется. В данной работе

использовались цилиндрические формы из твердого полиэтилена с внутренним диаметром 4.65 мм и длиной в диапазоне 32-50 мм.

Дальнейшая полимеризация осуществляется в течении 24 часов при комнатной температуре. Чтобы избежать расслоения и осаждения магнитных частиц в суспензии, в течении всего процесса полимеризации производится орбитальное вращение заполненных форм на лабораторном шейкере (ротатор серии Loopster, ИКА, Германия).

При соблюдении всех требований технологического процесса синтеза образцов получают однородные полимерные композиты без каких-либо дефектов. Далее производится подготовка образцов к экспериментальным исследованиям.

Было изготовлено шесть типов композита с различной жесткостью матрицы, объемной долей магнитного наполнителя φ . Жесткость матрицы варьировалась соотношением количества полимера и силиконового масла $A:S$.

После завершения процесса полимеризации готовые композиты извлекаются из заливочных форм, производится визуальная оценка на предмет отсутствия внешних дефектов и подгонка геометрических размеров в зависимости от типа экспериментального исследования, для которого предназначен тот или иной образец.

5.2. Измерение кривых намагничивания образцов.

Для измерений на вибрационном магнитометре бралось по три образца композита каждого типа. Образцы имели форму в виде диска с вариацией геометрических размеров. Параметры образцов представлены в таблице 5.1.

Опишем обозначения в этой таблице. d – диаметр диска; h – высота диска; $V = h \frac{\pi d^2}{4}$ – объем диска; m – масса диска; φ – объемная концентрация наполнителя (карбонильное железо СС); $A:S$ – отношение количества полимера A

к силиконовому маслу S ; $\Lambda = h/d$ – отношение высоты h диска к его диаметру d ; N – размагничивающий фактор диска; χ_0 – начальная восприимчивость образца; M_{sat} – намагниченность насыщения образца.

Образец, №	d , мм	h , мм	V , мм ³	m , г	φ	$A:S$	Λ	N	χ_0	M_{sat} , кА/м
1	4.7	1.65	28.9	0.052	0.1	1:0	0.35	0.62	0.48 ± 0.02	176.79 ± 4.97
2	4.63	1.92	32.3	0.053	0.1	1:1	0.41	0.59	0.51 ± 0.018	156.48 ± 6.44
3	4.63	1.99	33,56	0.074	0.15	1:0	0.43	0.56	$1,01 \pm 0.064$	262.83 ± 6.58
4	4.54	2	32.51	0.069	0.15	1:1	0.44	0.56	1.11 ± 0.14	253.68 ± 17.72
5	4.65	1.97	33.3	0.083	0.2	1:0	0.42	0.57	1.38 ± 0.13	335.55 ± 9.26
6	4.58	2.04	33.62	0.083	0.2	1:1	0.45	0.56	1.49 ± 0.13	338.98 ± 14.64

Таблица 5.1 – Образцы магнитных полимеров 1,2,3,4,5,6: шесть групп, в каждой группе по три шайбы, сделанных из одного типа эластомера, но с разными размерами и массами.

Для измерения магнитного момента образца использовался вибрационный магнитометр, принцип действия которого основан на явлении электромагнитной индукции, то есть исследуемый образец, помещенный в однородное магнитное поле, приводился в колебательное движение. Магнитное поле колеблющегося образца создавало в расположенных поблизости измерительных катушках переменное напряжение, пропорционально магнитному моменту образца. Внешнее поле изменялось от 0 до 1500 кА/м, а затем уменьшалось до нулевого значения. При этом фиксировались данные измерения в виде магнитного момента (разрешающая способность прибора составляет $10^{-9} \text{ А} \cdot \text{м}^2$) образца от приложенного магнитного поля. Если не учитывать неточности пересчета объема материала и калибровки, то точность измерения намагниченности составляет $\sim 1 \text{ А/м}$. Значения магнитного момента m были пересчитаны в намагниченность M по следующей формуле:

$$M = \frac{m}{V}. \quad (5.1)$$

Поскольку, как известно, в образце возникают размагничивающиеся эффекты, которые зависят, от его геометрической формы, необходимо определить эффективное поле H_{eff} , которое реально действует на образец. Для этого воспользуемся известной формулой [102]

$$H_{eff} = H_0 - N \cdot M. \quad (5.2)$$

Здесь H_0 – внешнее поле, создаваемое магнитометром; N – размагничивающий фактор образца.

Все образцы имели форму тонкого диска $\Lambda = h/d < 1$, поэтому размагничивающий фактор N для каждого образца рассчитывался по формуле для бесконечно тонкого диска [102]:

$$N = \frac{1}{1 - \Lambda^2} \left[1 - \frac{\Lambda}{\sqrt{1 - \Lambda^2}} \arccos(\Lambda) \right]. \quad (5.3)$$

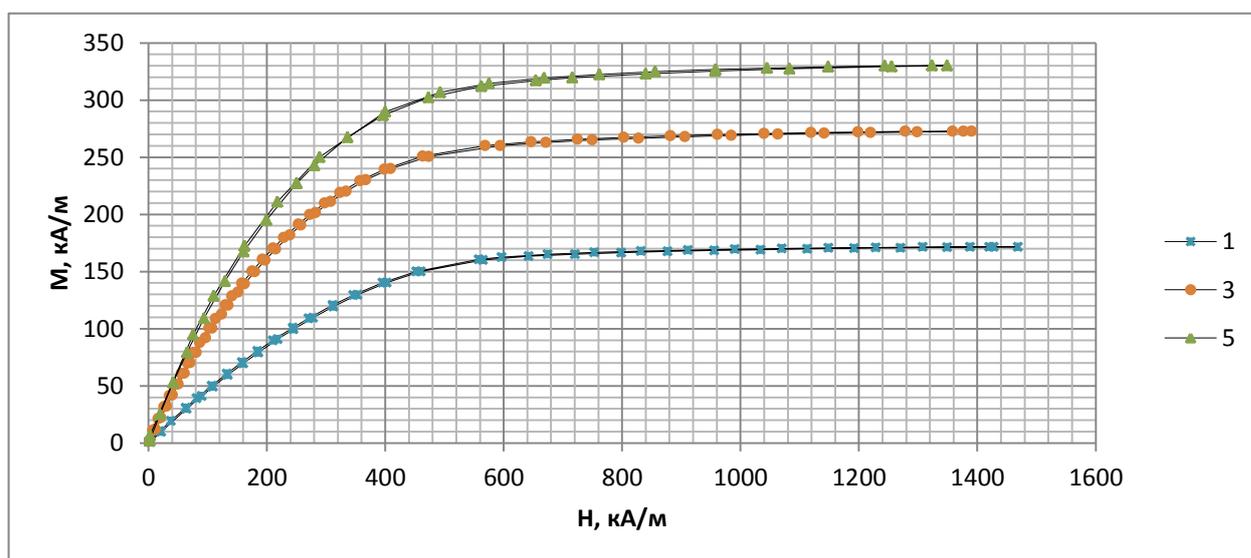


Рисунок 5.1.а – Результаты измерений намагниченности относительно эффективного поля. Образцы имеют одинаковую жесткость $A:S=1:0$ матрицы при различной концентрации магнитного наполнителя. Сплошная линия приведена для зрительного восприятия.

Результаты измерений намагниченности образцов от эффективного поля представлены на рисунках 5.1-5.2.

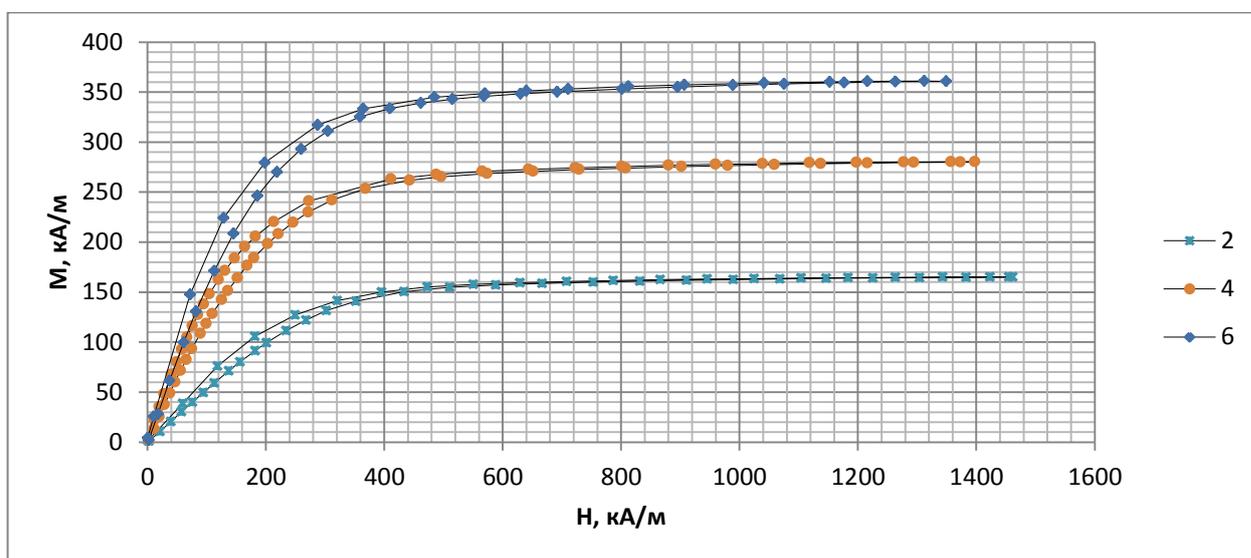


Рисунок 5.1.б – Результаты измерений намагниченности относительно эффективного поля. Образцы имеют одинаковую жесткость $A:S=1:1$ матрицы при различной концентрации магнитного наполнителя. Сплошная линия приведена для зрительного восприятия.

На рисунках 5.1.а , 5.1.б графики намагниченности образуют гистерезисные петли. Намагниченность насыщения тем больше, чем больше объемная концентрация карбонильного железа в образце. Так же можно заметить, что для образцов с меньшей жесткостью (рисунок 5.1.б) гистерезисный эффект проявляется сильнее (петли шире), чем для более жестких образцов (рисунок 5.1.а).

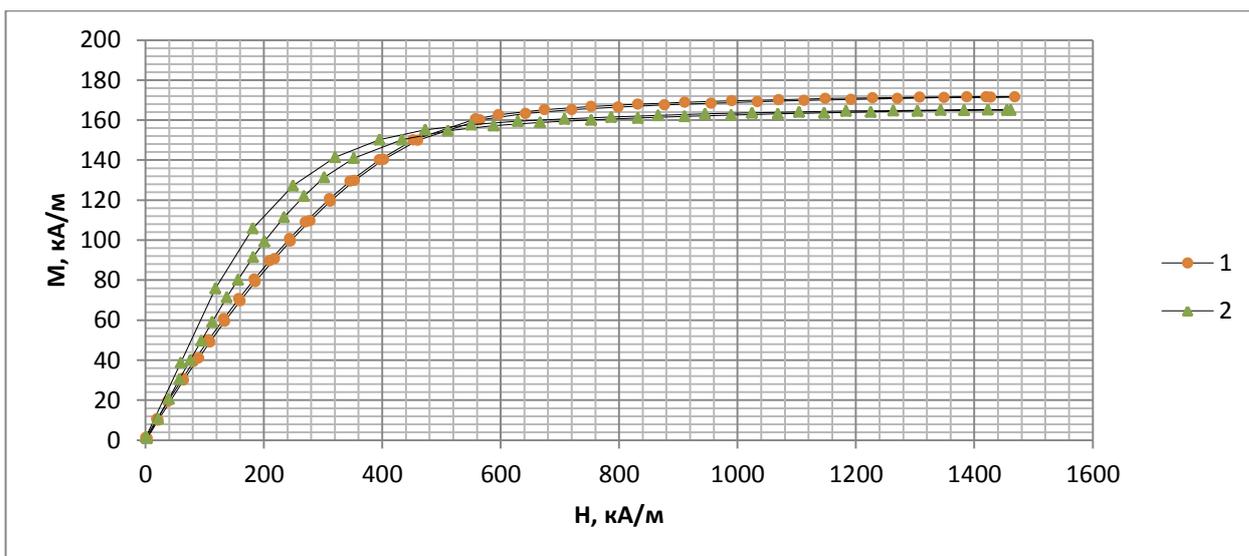


Рисунок 5.2.а – Результаты измерений намагниченности относительно эффективного поля. Образцы имеют одинаковую объемную концентрацию магнитного наполнителя $\varphi = 10\%$. Сплошная линия приведена для зрительного восприятия.

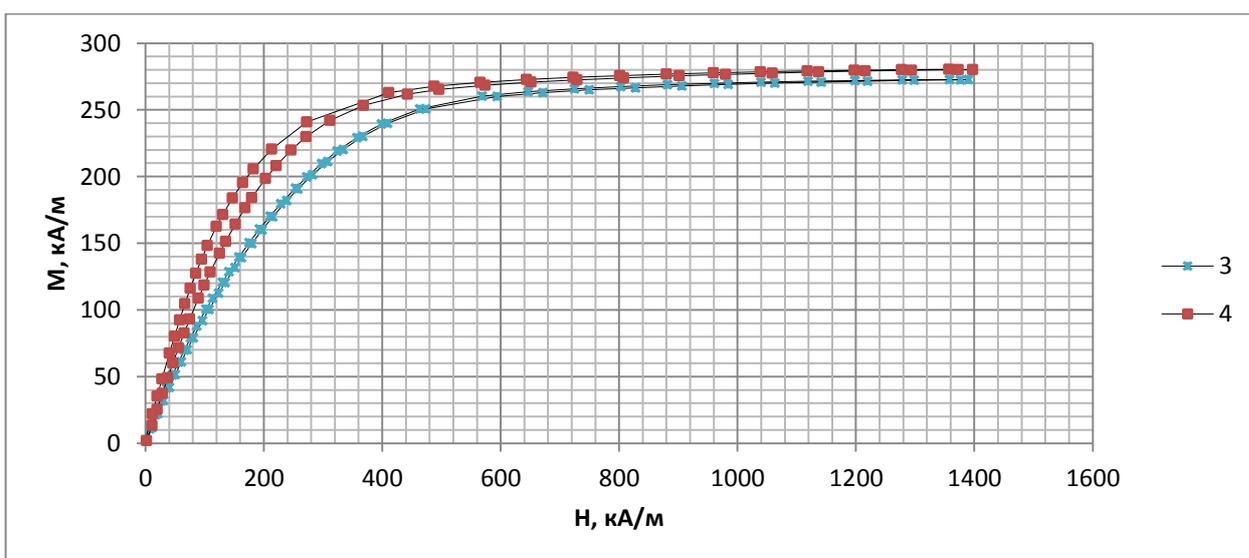


Рисунок 5.2.б – Результаты измерений намагниченности относительно эффективного поля. Образцы имеют одинаковую объемную концентрацию магнитного наполнителя $\varphi = 15\%$. Сплошная линия приведена для зрительного восприятия.

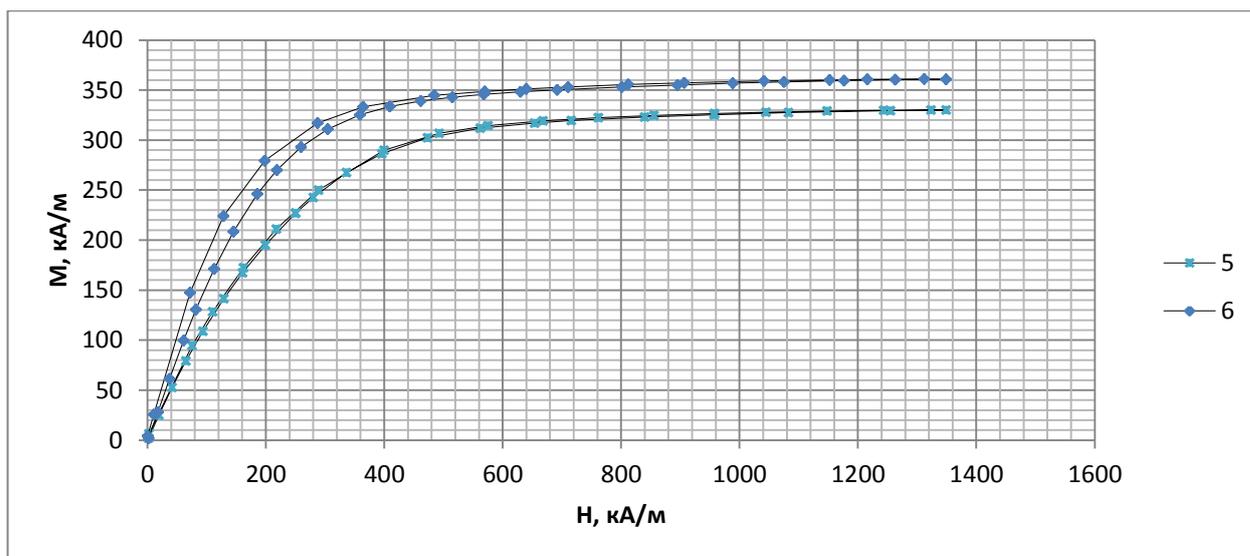


Рисунок 5.2.в – Результаты измерений намагниченности относительно эффективного поля. Образцы имеют одинаковую объемную концентрацию магнитного наполнителя $\varphi = 20\%$. Сплошная линия приведена для зрительного восприятия.

На рисунках 5.2.а – 5.2.в сравнивается пара образцов с одинаковой объемной концентрацией наполнителя, но разной жесткостью. На всех рисунках наблюдается также гистерезисный эффект, хорошо выраженный для более мягких образцов. Намагниченность мягких образцов растет быстрее, чем для жестких, при увеличении поля.

Для всех образцов были графически вычислены их начальная восприимчивость χ_0 и намагниченность насыщения M_{sat} . Значения χ_0 определяются углом наклона кривой намагниченности $M(H_{eff})$ на участке, где она имеет линейный характер, то есть при малых полях; M_{sat} – асимптотическое значение кривой намагниченности, к которому она стремится при бесконечно больших полях. Результаты расчетов представлены в таблице 5.1.

5.3. Измерение напряжений при механическом растяжении образцов.

Образцы Sg, Sp, Sn, Sl, Sr для деформационных испытаний на тензомере соответствуют образцам композита, использованных в магнитных измерениях. Соответствующие номера указаны в скобках в первой колонке таблицы 5.2. Форма образцов имеет форму цилиндра шприца с постоянным диаметром 4.65 мм и начальной высотой L_0 . Необходимые параметры образцов указаны в таблице 5.2.

Образцы, №	L_0 , мм	$A:S$	φ	G_0 , кПа
Sg(№1)	39.89	1:0	0.1	500
Sp (№3)	43.51	1:0	0.15	539
Sn (№5)	40.74	1:0	0.2	632
Sl (№4)	32.79	1:1	0.15	12.2
Sr (№6)	36.54	1:1	0.2	19.3

Таблица 5.2 – Список образцов магнитных полимеров в форме цилиндров с диаметром 4.65 мм и длинами L_0 .

Образцы помещались в тензомер (Dyna Mess, Германия. Ячейка с максимальной нагрузкой 1кН), в котором они растягивались на величину ΔL с очень медленной скоростью, поэтому, чтобы определить относительное изменение длины образца или величину деформации ε , будем пользоваться формулой

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}, \quad (5.4)$$

где $\Delta L = 0 \dots 2$ мм – длина, на которую растягивали образец.

Тензомер имеет максимально возможную разрешающую способность датчика силы 0.01 Н и датчика перемещений 0.01 мм.

Поскольку тензомер измеряет силу упругости F , которая возникает в образце при его растяжении, то необходимо пересчитать ее в напряжение растяжения σ по известной формуле

$$\sigma = \frac{F}{S}, \quad (5.5)$$

где $S = \frac{\pi d^2}{4}$ – площадь поперечного сечения образца.

Чтобы учесть влияние магнитного поля, образец помещался внутрь магнитной катушки. Поскольку образцы гораздо меньше размера катушки, то будем считать, что он находится в однородном постоянном магнитном поле. Эксперимент проводился в отсутствии поля (без катушки) и при следующих значениях

магнитной индукции: 50 мТ, 100 мТ, 150 мТ, 200 мТ, 240 мТ. Результаты измерений для разных типов образцов представлены на рисунках 5.3 – 5.6.

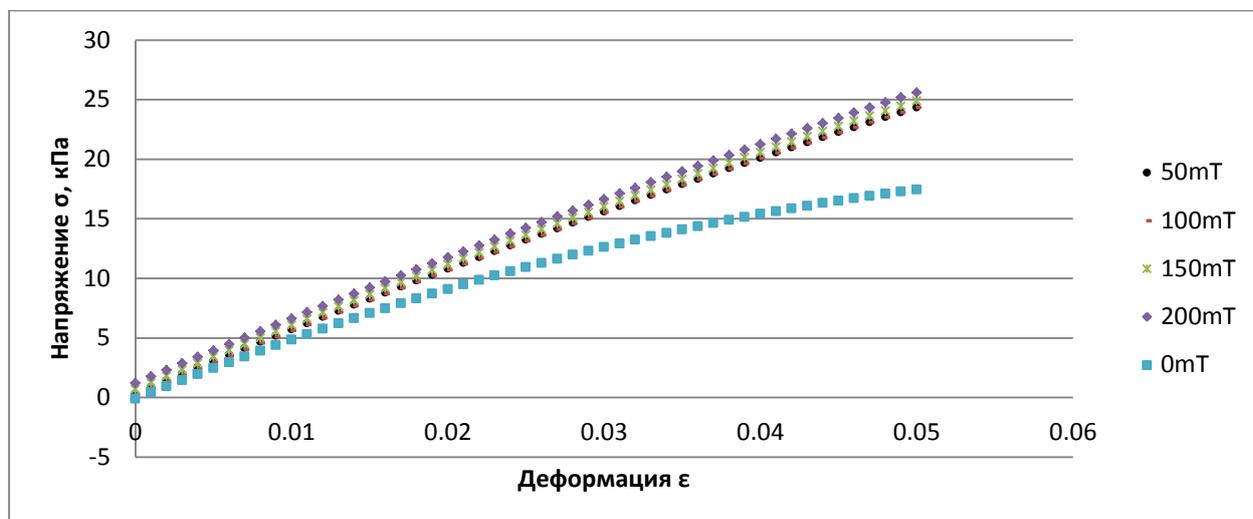


Рис. 5.3.а – Результаты измерений напряжения как функции величины продольной деформации образца. Кривые построены при разных значениях приложенного поля для образца Sg: $\varphi = 0,1$, A:S=1:0.

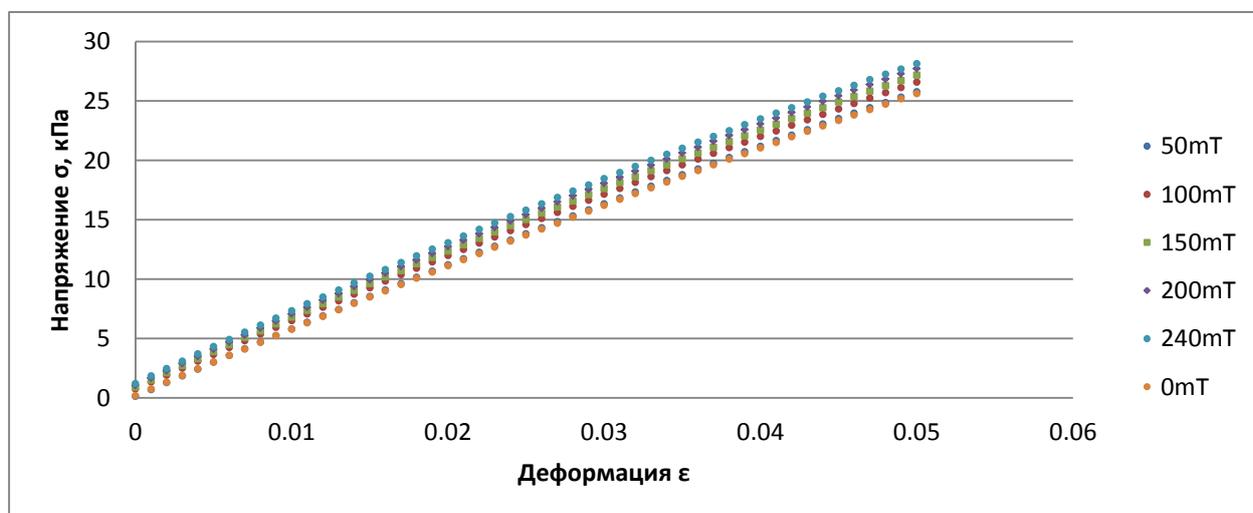


Рис. 5.3.б – Результаты измерений напряжения относительно величины продольной деформации. Кривые построены при разных значениях приложенного поля для образца Sp: $\varphi = 0,15$, A:S=1:0.

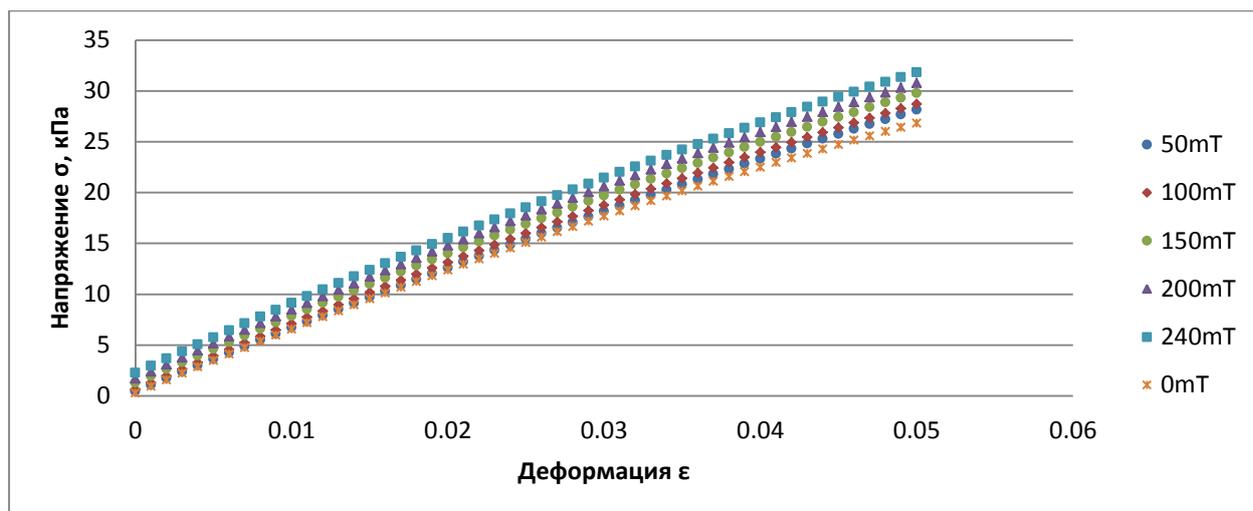


Рис. 5.3.в – Результаты измерений напряжения относительно величины продольной деформации. Кривые построены при разных значениях приложенного поля для образца Sn:
 $\varphi = 0.2$, A:S=1:0.

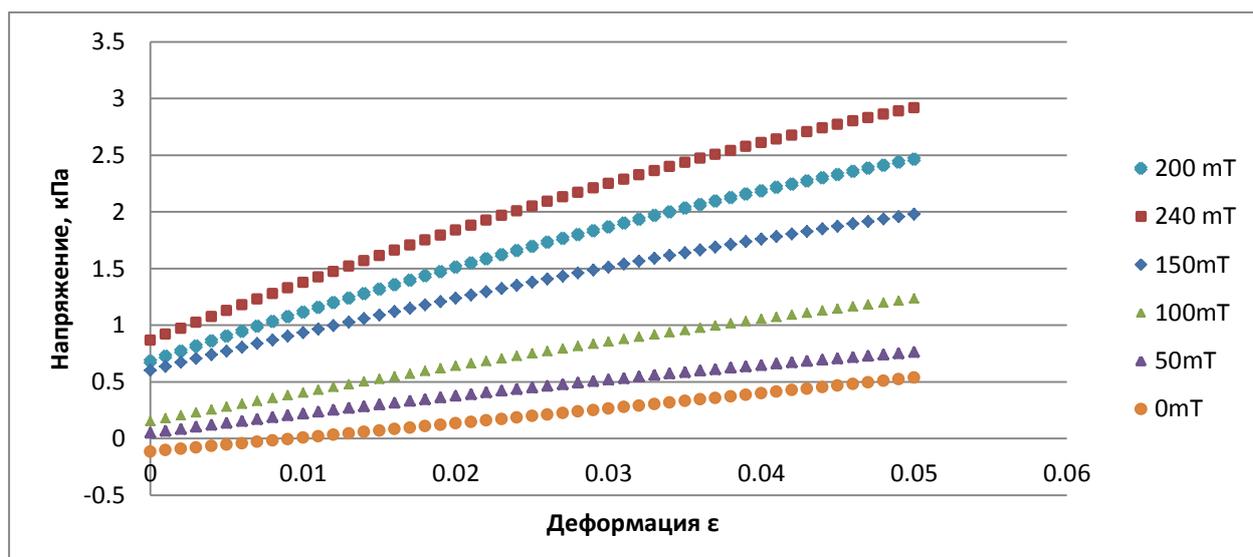


Рис. 5.3.г – Результаты измерений напряжения относительно величины продольной деформации. Кривые построены при разных значениях приложенного поля для образца Si:
 $\varphi = 0.15$, A:S=1:1.

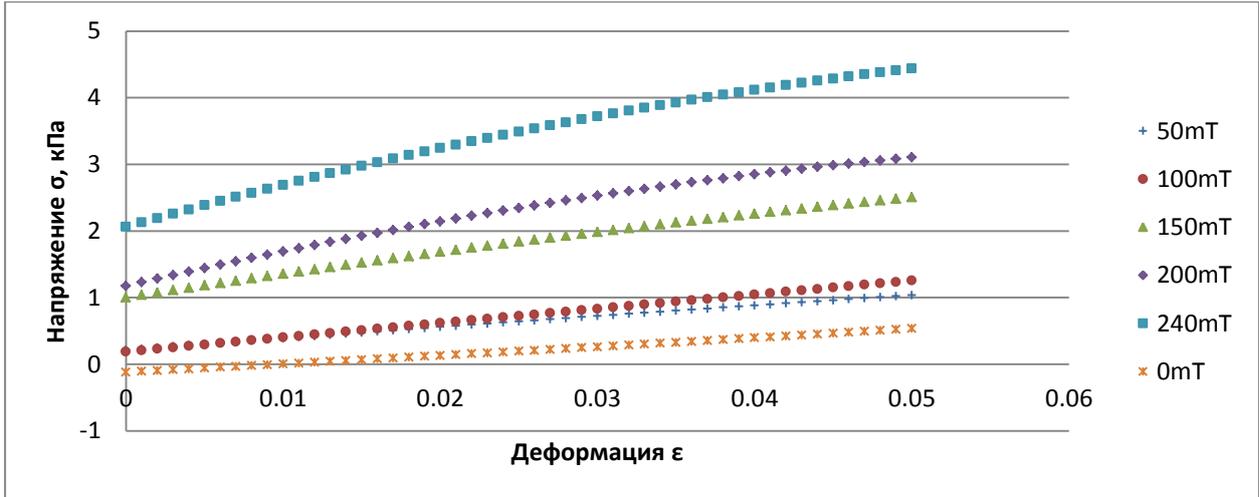


Рис. 5.3.д – Результаты измерений напряжения относительно величины продольной деформации. Кривые построены при разных значениях приложенного поля для образца Sr: $\varphi = 0.2$, A:S=1:1.

На рисунках 5.3.а – 5.3.д представлена зависимость напряжения исследуемых образцов от величины деформации. Деформация увеличивается от 0 до 0,05, при этом напряжение на всех графиках растет линейно. Наблюдается магнито-реологический эффект, то есть при увеличении магнитного поля кривые напряжения поднимаются выше. Причем можно заметить, что на графиках 5.3.а – 5.3.в для более жестких образцов Sg, Sp, Sn этот эффект слабее, чем для более мягких Sr, Sl на рисунках 5.3.г – 5.3.д.

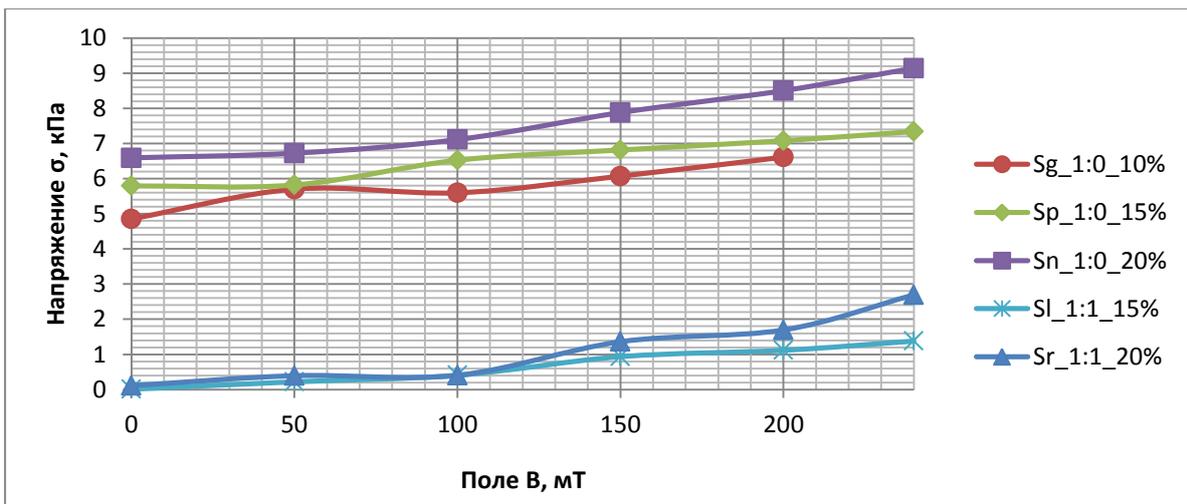


Рис. 5.4 – Результаты измерений напряжения относительно магнитного поля при фиксированной деформации $\epsilon=0.01$. Сплошная линия приведена для зрительного восприятия.

На рисунке 5.4 представлены кривые напряжения от магнитного поля для всех образцов при фиксированной деформации ε . Здесь также наблюдается рост упругости образца с ростом магнитного поля, то есть магнитореологический эффект.

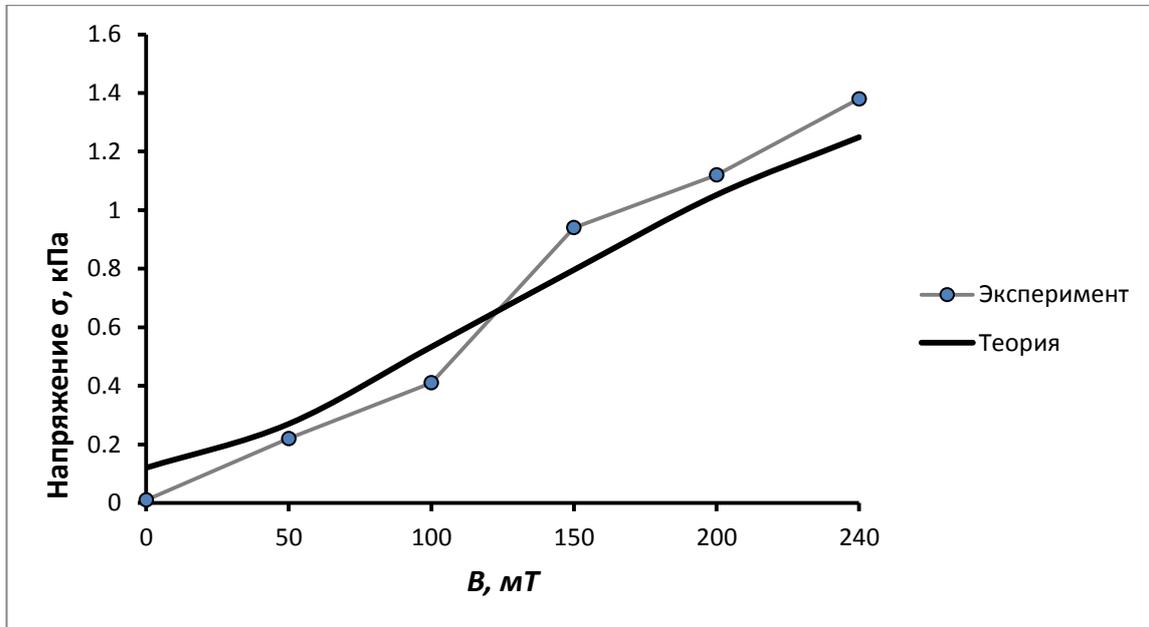


Рисунок 5.5.а – Сравнение теории и эксперимента: зависимости напряжения растяжения от приложенного магнитного поля. Параметры системы: $n = 10$, $\gamma = 0.01$, $\chi_0 = 1000$, $G_0 = 12.2$ кПа, $M_s = 1700$ к $\frac{A}{м}$, $d = 2$ мк, $\varphi = 0.15$, $G_1 = 0.5 G_0$, $\alpha = \beta = 0.1 d G_0$. Линия – теория

Главы 3, точки – экспериментальные данные [рис. 5.4].

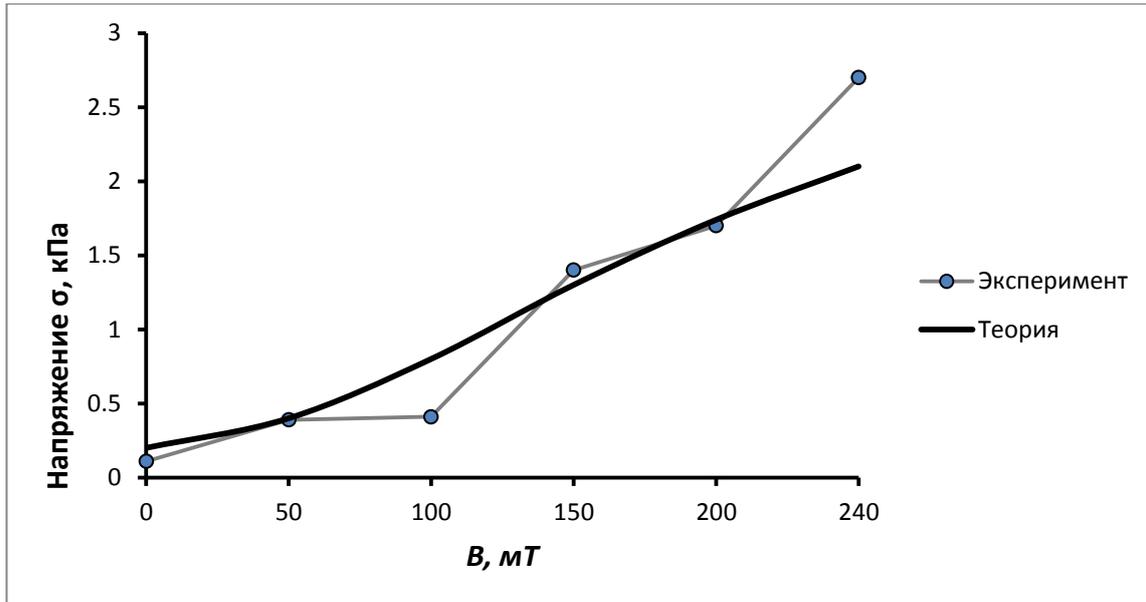


Рисунок 5.5.б – Сравнение теории и эксперимента: зависимости напряжения растяжения от приложенного магнитного поля. Параметры системы: $\varphi = 0.2$, остальные параметры такие же, как на рисунке 5.5.а. Линия – теория Главы 3, точки – экспериментальные данные [рис. 5.4].

На рисунке 5.5.а и 5.5.б представлено сравнение экспериментальных кривых напряжения растяжения и теоретических. Экспериментальные данные брались для более мягких образцов Sr и Sl, поскольку в таких образцах магнитореологический эффект выражен сильнее, чем для жестких. Теоретические кривые напряжения были получены из модели раздела 3.3 (Напряжение растяжения) и рассчитаны по формуле (3.16). Можно видеть, что данные теории и эксперимента хорошо согласуются.

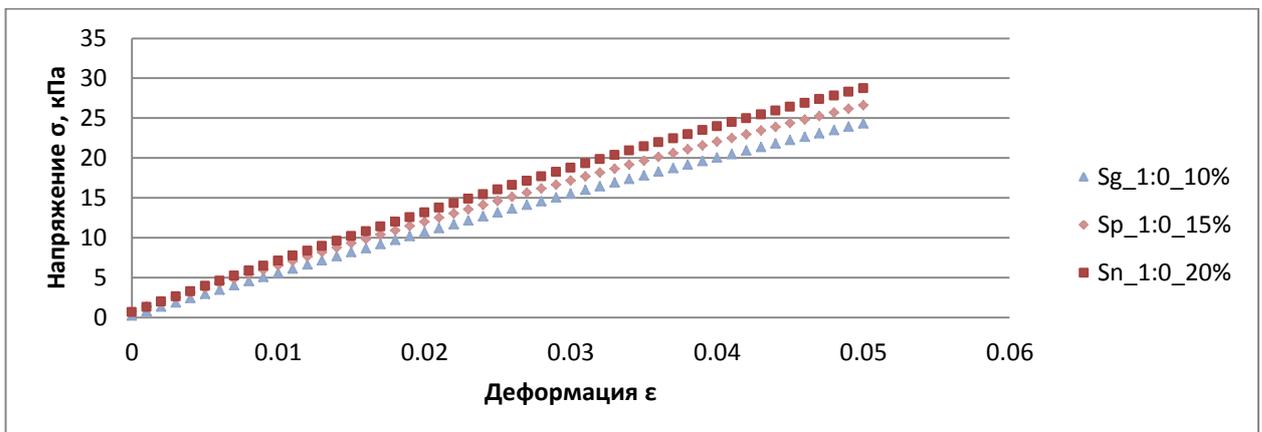


Рисунок 5.6.а – Результаты измерений напряжения относительно величины деформации при фиксированном поле $B=100$ мТ. Жесткость для всех образцов одинаковая A:S=1:0.

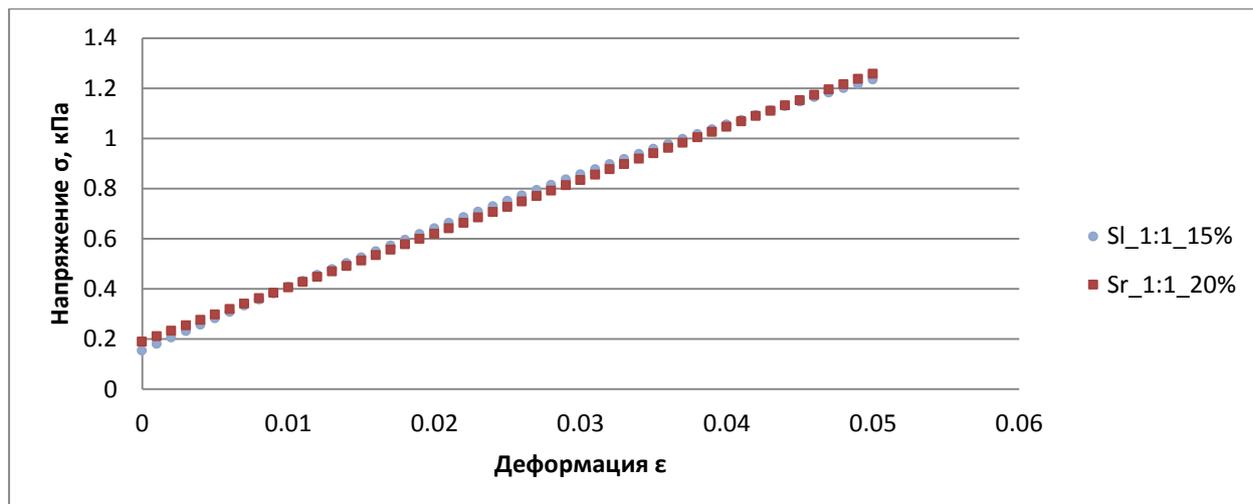


Рисунок 5.6.б – Результаты измерений напряжения относительно величины деформации при фиксированном поле $B=100$ мТ. Жесткость для всех образцов одинаковая $A:S=1:1$.

На рисунках 5.6.а – 5.6.б представлены графики напряжений от деформации при фиксированном значении поля $B = 100$ мТ. Для каждого графика жесткость одинакова. На графиках образцы сравниваются по значениям объемной концентрации: для образцов с бóльшим количеством наполнителя наблюдается увеличение напряжения при всех равных остальных показателях.

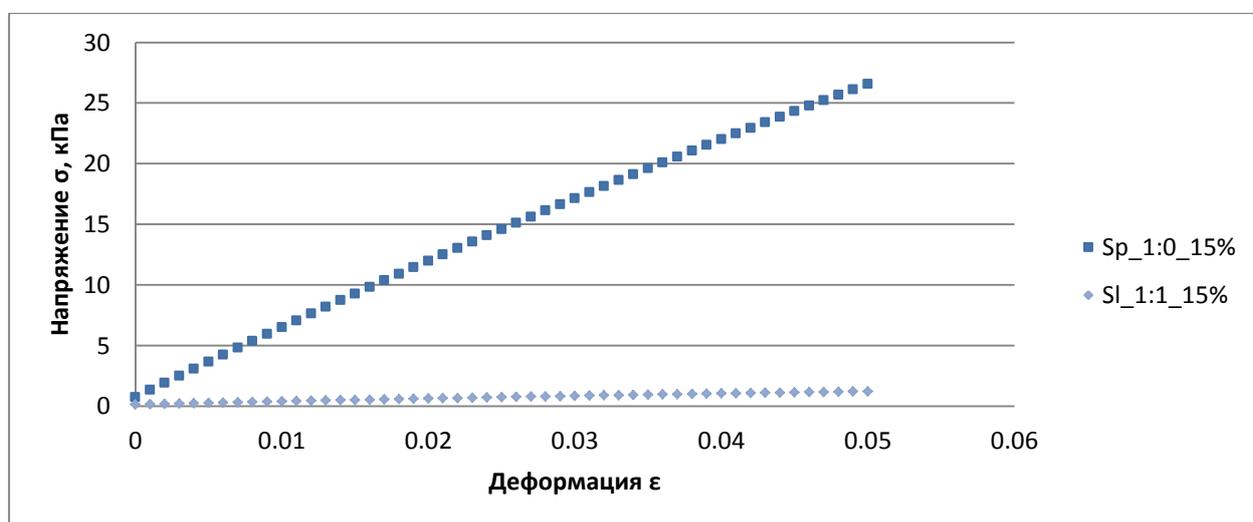


Рис. 5.7.а – Результаты измерений напряжения относительно деформации при фиксированном поле $B=100$ мТ. Концентрация СС в образце в образцах одинаковая $\varphi = 0.15$.

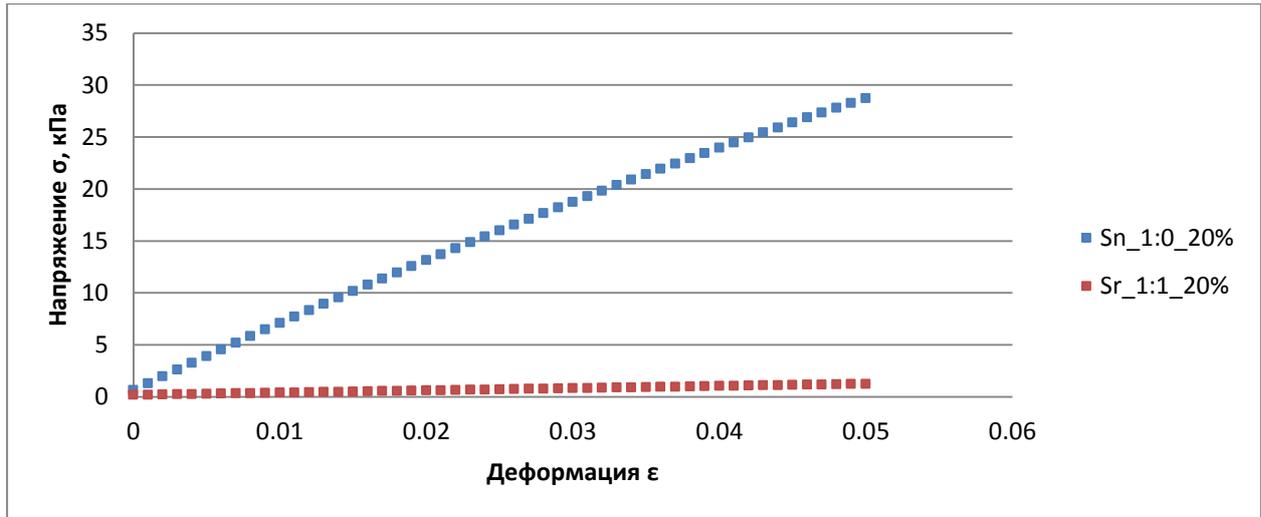


Рис. 5.7.б – Результаты измерений напряжения относительно деформации при фиксированном поле $B=100$ мТ. Концентрация магнитного наполнителя в образце в образцах одинаковая $\varphi = 0.2$.

На рисунках 5.7.а – 5.7.б представлены графики напряжений от деформации при фиксированном значении поля $B = 100$ мТ и разных значениях объемных концентраций. На каждом графике образцы сравниваются по жесткости: жесткие образцы показывают большее напряжение по сравнению с мягкими при всех равных остальных показателях.

Для всех образцов вычислим графически модуль упругости композита G_0 , который определяется углом наклона линейной части кривых «модуль Юнга – деформация» при нулевых значениях поля на рисунках 5.3.а – 5.3.д. При малых деформациях ϵ напряжение и модуль Юнга связаны формулой:

$$G = \frac{\sigma}{\epsilon}, \quad (5.6)$$

Результаты вычислений модуля упругости G_0 матрица для каждого образца представлены в таблице 5.2.

5.4. Выводы

В данной главе представлены результаты экспериментального исследования магнитных и упругих свойств магниторелогического эластомера. Образцы изготавливались путем смешивания жидких компонентов полимерной матрицы, катализатора, силиконового масла и порошка карбонильного железа. Полимеризация композита происходила без участия внешнего магнитного поля.

Подготовленные образцы испытывались на магнитные свойства в магнитометре: измерялась их намагниченность в зависимости от приложенного магнитного поля. Результаты показали, что намагниченность при увеличении поля меньше, чем при уменьшении: график намагниченности от поля представляет собой гистерезисную петлю, причем для мягких образцов она шире, чем для более жестких. Это так называемый гистерезисный эффект, который наблюдался также в других экспериментах [65-66], а теоретически был объяснен в [86].

Результаты экспериментов на тензомере продемонстрировали магнитореологический эффект, то есть рост упругости композита при росте магнитного поля. Чем больше концентрация магнитных частиц в образце, тем этот эффект сильнее. Экспериментальные зависимости напряжения растяжения от магнитного поля были сравнены с теоретическими расчетами, полученными из модели **Главы 3** для композитов с цепочными агрегатами. Теоретические и экспериментальные кривые количественно и качественно достаточно хорошо согласуются.

Важно отметить, что отклик композита на приложенное поле сильнее себя проявляет для мягких образцов, чем для более жестких.

ГЛАВА 6. МАГНИТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ЦИРКУЛЯЦИОННЫЕ ТЕЧЕНИЯ В ФЕРРОЖИДКОСТЯХ

Данная глава посвящена результатам теоретического исследования циркуляционного течения в феррожидкостях под действием переменного неоднородного магнитного поля.

6.1. Введение

Одна из главных проблем в лечении инсультов и тромбозов состоит в том, что тромболитические препараты очень медленно (диффузионно) распространяются в сосудах с остановившемся кровотоком. Американская компания Pulse Therapeutics предложила перспективное решение этой проблемы, основанное на использовании магнитных наночастиц, вовлекаемых во вращательное движение переменными (вращающимися) магнитными полями. Вращающиеся частицы способны создавать рециркулирующие потоки крови в заблокированных сосудах [119]. Эти потоки значительно усиливают конвективный перенос лекарства к сгусткам. По этой теме опубликовано совсем немного работ [120-122], поэтому все еще отсутствует физическое понимание происхождения рециркуляционных или колебательных потоков, создаваемых движущимися и вращающимися магнитными частицами.

В этой главе предложена теоретическая модель, рассматривающая движение частиц феррожидкости под действием неоднородного вращающегося магнитного поля и индуцированные ими потоки внутри канала, заполненного ньютоновской жидкостью. Полученные значения скорости и смещения жидкости сравниваются с таковыми, необходимыми для эффективной доставки лекарства к тромбам в реальной ситуации.

6.2. Математическая модель и основные приближения

Рассмотрим бесконечную плоскую щель толщиной l , заполненную немагнитной жидкостью, содержащей каплю феррожидкости, состоящей из одинаковых сферических феррочастиц. Вращающееся магнитное поле создается четырьмя соленоидами, расположенными так, как показано на рисунке 6.1.

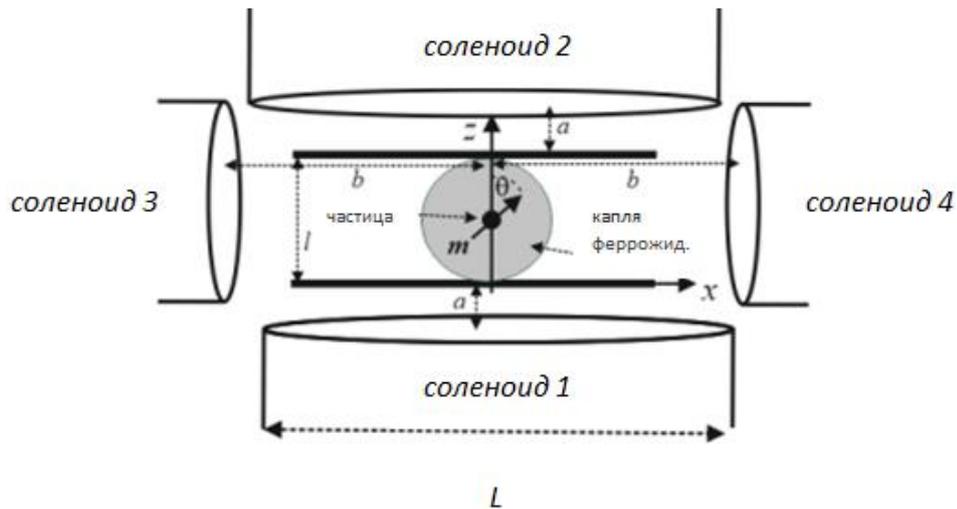


Рисунок 6.1 – Иллюстрация моделируемой системы.

Обозначим m и M_s как магнитный момент частицы и намагниченность насыщения ее материала соответственно, а V_p – объем частицы. Предполагается, что толщина щели l намного меньше диаметра соленоида L , а также расстояний a , b , показанных на рисунке 6.1 ($l \ll a, b, L$).

Обозначим локальную объемную концентрацию частиц как $\Phi(x, z, t)$ и для максимального упрощения математического описания рассмотрим двумерное приближение, когда все физические события происходят в плоскости (x, z) , показанной на рисунке 6.1. Кроме того, не будут учитываться эффекты броуновского вращения частиц. Это значит, будем считать, что земеновская энергия взаимодействия частицы с полем \mathbf{H} значительно больше тепловой энергии kT . Очевидно, что с практической точки зрения этот случай наиболее

интересен. Необходимо отметить, что для частиц магнетита диаметром около 15 нм это условие выполняется, если локальное значение \mathbf{H} превышает 10 кА/м. В экспериментах такое значение поля легко достижимо.

Уравнения течения намагничивающейся жидкости при малом числе Рейнольдса можно представить в виде (см. [102, 104]):

$$\begin{aligned}\rho \frac{\partial v_x}{\partial t} &= -\frac{\partial p}{\partial x} + \eta \Delta v + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial z} \Gamma + \mu_0 M_s \Phi \left[\cos \theta \frac{\partial}{\partial z} + \sin \theta \frac{\partial}{\partial x} \right] H_x, \\ \rho \frac{\partial v_z}{\partial t} &= -\frac{\partial p}{\partial z} + \eta \Delta v + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} \Gamma + \mu_0 M_s \Phi \left[\cos \theta \frac{\partial}{\partial z} + \sin \theta \frac{\partial}{\partial x} \right] H_z, \\ \frac{\partial}{\partial x} v_x + \frac{\partial}{\partial z} v_z &= 0.\end{aligned}\tag{6.1}$$

Здесь $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ – оператор Лапласа, $\Gamma = \mu_0 M_s \Phi (H_z \sin \theta - H_x \cos \theta)$ – магнитный момент, действующий на единицу объема феррожидкости; \mathbf{v} – скорость течения феррожидкости; \mathbf{H} – локальное магнитное поле в жидкости; θ – угол между магнитным моментом частицы m и осью Oz , перпендикулярной плоскости зазора (см. рисунок 6.1). Третьи слагаемые в первых двух уравнениях (6.1) представляют напряжение, возникающее из-за магнитного момента Γ ; четвертые – компоненты пондеромоторной силы, действующей на жидкость со стороны неоднородного поля \mathbf{H} .

Граничные условия для (6.1) запишем следующим образом:

$$\begin{aligned}v_x = v_z = 0 \text{ при } z = 0, l; \\ v_x, v_z \rightarrow 0 \text{ при } x \rightarrow \infty.\end{aligned}\tag{6.2}$$

В неброуновском приближении уравнение для угла θ имеет вид [105]

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} - \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) - \frac{1}{6\eta\Phi} \Gamma. \quad (6.3)$$

Отметим, что отношение Γ/Φ представляет собой магнитный момент, действующий на единичный объем частицы.

Уравнение непрерывности для концентрации частиц можно записать как:

$$\frac{\partial}{\partial t} \Phi + \text{div} \left[\Phi \left(\mathbf{v} - \frac{1}{3\pi\eta d} \nabla U \right) \right] = D\Delta\Phi, \quad (6.4)$$

$$U = -\mu_0 M V_p (H_z \cos \theta + H_x \sin \theta).$$

Здесь d – диаметр частицы; D – коэффициент диффузии; U – потенциальная энергия частицы в поле \mathbf{H} .

Далее будут использоваться следующие оценки параметров системы. Будем считать, что частицы сделаны из магнетита, поэтому $M_s \approx 500$ кА/м; диаметр частицы $d \approx 15 - 20$ нм; объемная концентрация частиц $\Phi \sim 0.01 - 0.05$; угловая частота переменного поля, создаваемого соленоидом примерно равна $\omega \sim 10$ рад/с; соленоиды поддерживают действие поля \mathbf{H} внутри зазора с абсолютным значением напряженности $H > 10$ кА/м. Вязкость и плотность несущей жидкости близки к таковым как у воды, т.е. считаем, что $\eta \sim 10^{-3}$ Па·с; $\rho \sim 10^3$ кг/м³. Толщина зазора оценивается как $l \sim 1$ мм.

Систему (6.1) – (6.4) аналитически решить невозможно. Однако серьезных упрощений можно добиться, используя описанные выше оценки характеристик системы. Прежде всего, отметим, что с математической точки зрения течение жидкости индуцируется двумя последними слагаемыми в уравнениях Навье-Стокса (6.1). Эти слагаемые пропорциональны малым концентрациям Φ частиц. Поэтому, в первом приближении, по порядку величины соотношение $v \sim \Phi$

должно соблюдаться, и слагаемые $\frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} - \frac{\partial v_z}{\partial x} \right)$, Φv можно рассматривать как наименьшие в уравнениях (6.3) и (6.4), поэтому далее будем ими пренебрегать.

Представим локальную концентрацию частиц как $\Phi(x, z, t) = \Phi_0(x, z) + \varphi(x, z, t)$, где $\Phi_0 \sim 0.01-0.05$ – начальная объемная концентрация частиц в капле феррожидкости. Оценки показывают, что в поле с напряженностью $H \sim 10$ кА/м и пространственным масштабом $L \sim 10^{-2}$ м характерное время $\tau = \frac{3\pi\eta dL^2}{\mu_0 M_s V_p H}$ магнитофоретической миграции частицы магнетита диаметром 20 нм на расстоянии L больше чем $5 \cdot 10^5$ с ≈ 140 ч., что значительно превышает время, представляющее интерес с точки зрения технологии доставки лекарственных средств. Поэтому, по крайней мере, в первом приближении, можно пренебречь величиной φ по сравнению с Φ_0 и предположить, что для интересующего нас времени выполняется равенство $\Phi = \Phi_0(x, z)$. Вообще говоря, форма капли может измениться из-за конвективного движения частиц феррожидкости в генерируемом циркуляционном потоке. Обсуждение этого явления будет рассмотрено в выводах данной главы.

Пренебрегая слагаемым $\frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} - \frac{\partial v_z}{\partial x} \right)$ и используя явную форму для магнитного момента Γ , можно переписать уравнение. (6.3) следующим образом

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\mu_0 M}{6\eta} (H_z \sin \theta - H_x \cos \theta). \quad (6.5)$$

Для удобства можно представить первые два уравнения (6.1) в виде:

$$\rho \frac{\partial v_x}{\partial t} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \eta \Delta v_x + \mu_0 M \Phi G_x, \quad (6.6)$$

$$\rho \frac{\partial v_z}{\partial t} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \eta \Delta v_z + \mu_0 M \Phi G_z,$$

$$G_x = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial z} (H_z \sin \theta - H_x \cos \theta) + \left[\cos \theta \frac{\partial}{\partial z} + \sin \theta \frac{\partial}{\partial x} \right] H_x,$$

$$G_z = -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} (H_z \sin \theta - H_x \cos \theta) + \left[\cos \theta \frac{\partial}{\partial z} + \sin \theta \frac{\partial}{\partial x} \right] H_z.$$

Предположим, что все соленоиды создают поле с одинаковой угловой частотой ω , и полные компоненты поля представимы в следующем виде

$$\begin{aligned} H_x = & (H_{01x}(x, z) + H_{04x}(x, z)) \cos \omega t + (H_{02x}(x, z) \\ & + H_{03x}(x, z)) \sin \omega t, \end{aligned} \quad (6.7)$$

$$\begin{aligned} H_z = & (H_{01z}(x, z) - H_{04z}(x, z)) \cos \omega t + (-H_{02z}(x, z) \\ & + H_{03z}(x, z)) \sin \omega t. \end{aligned}$$

Здесь H_{01} , H_{02} , H_{03} и H_{04} – амплитуды полей, создаваемых соленоидами соответственно с номерами 1–4 как на рисунке 6.1. Соотношения (6.7) означают, что северный полюс соленоида 1 на рисунке 6.1 расположен перед южным полюсом соленоида 2. А соленоиды с номерами 3 и 4 повернуты друг к другу одинаковыми полюсами.

Из уравнения (6.5) следует, что по порядку величины характерное время τ_θ релаксации угла θ к заданному полю H составляет $\tau_\theta \sim \eta / \mu_0 M H$. Если предположить, что абсолютное значение поля в зазоре имеет типичную для лабораторных условий величину $H \sim 10 \text{ кА/м}$, частицы синтезированы из магнетита ($M_s \sim 500 \text{ кА/м}$), а несущая жидкость – вода ($\eta \sim 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$), то получаем оценку $\tau_\theta \sim 10^{-6} \text{ с}$. Типичное значение угловой частоты для подобных экспериментов составляет $\omega \sim 10 \text{ рад/с}$, тогда, период изменения поля составляет

около 0.1 с. Следовательно, скорость изменения поля примерно на пять-шесть десятичных порядков меньше скорости релаксации угла θ . Это означает, что в любой момент времени угол θ находится в равновесии относительно поля \mathbf{H} за взятый момент времени t . Этот угол определяется соотношениями

$$\cos \theta^0 = \frac{H_z}{H}, \quad \sin \theta^0 = \frac{H_x}{H}, \quad (6.8)$$

$$H = \sqrt{H_x^2 + H_z^2}.$$

Принимая это во внимание, мы используем равенство $\theta = \theta^0$ в уравнении (6.6). В этом приближении с учетом стандартного магнитостатического соотношения $\text{rot}\mathbf{H} = 0$ из уравнения (6.6) получаем:

$$G_x = \frac{\partial}{\partial x} H; \quad G_z = \frac{\partial}{\partial z} H. \quad (6.9)$$

Для удобства введем функцию тока Ψ так, чтобы

$$v_x = \frac{\partial}{\partial z} \Psi, \quad v_z = -\frac{\partial}{\partial x} \Psi \quad (6.10)$$

Объединяя (6.7) и (6.11) и принимая во внимание уравнения (6.10), после преобразований приходим к следующему уравнению относительно Ψ :

$$\rho \frac{\partial Q}{\partial t} = \eta \Delta Q + \mu_0 M \left[\frac{\partial}{\partial x} H \cdot \frac{\partial}{\partial z} \Phi - \frac{\partial}{\partial z} H \cdot \frac{\partial}{\partial x} \Phi \right], \quad (6.11)$$

$$Q = \Delta \Psi.$$

Запишем граничные и начальные условия для уравнения (6.11):

$$z = 0, l \quad \frac{\partial \Psi}{\partial x} = \frac{\partial \Psi}{\partial z} = 0; \quad (6.12)$$

$$t = 0, \quad \Psi = 0.$$

Пространственный масштаб скорости v в направлении оси Ox определяется параметрами a , b и L ; масштаб в направлении оси Oz – толщиной зазора l . Учитывая сильные неравенства $a, b, L \gg l$, приходим к следующему соотношению:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \gg \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}. \quad (6.13)$$

Следовательно, в уравнении (6.8) можно положить

$$Q = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2}; \quad \Delta Q = \frac{\partial^4 \Psi}{\partial z^4}, \quad (6.14)$$

и представить это уравнение как:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = v \frac{\partial^2 Q}{\partial z^2} + f; \quad (6.15)$$

$$f = \frac{\mu_0 M}{\rho} \left[\frac{\partial}{\partial x} H \cdot \frac{\partial}{\partial z} \Phi - \frac{\partial}{\partial z} H \cdot \frac{\partial}{\partial x} \Phi \right].$$

6.3. Анализ уравнений модели

Из-за сильных неравенств $a, b, L \gg l$ пространственный масштаб функции f в направлении оси Ox намного больше, чем в направлении оси Oz . Это можно объяснить конфигурацией соленоидов, которые создают поле \mathbf{H} , и распределением капли феррожидкости в зазоре. Действительно, пространственный масштаб функции f определяется диаметром соленоида L и

расстояниями a , b от соленоидов до капли феррожидкости. Все эти масштабы обычно намного больше диаметра кровеносного сосуда, который моделируется здесь зазором с толщиной l . Таким образом, на расстоянии l функция f изменяется очень медленно и в первом приближении внутри зазора можно пренебречь зависимостью f от координаты z .

Необходимо отметить, что функция f периодична с периодом $2\pi / \omega$. Из-за линейности уравнения (6.14) функция Ψ также должна быть периодической с тем же периодом. Принимая это во внимание, мы можем разложить обе функции f и Ψ в ряд Фурье (см., например, ссылку [123]):

$$f = \frac{1}{2}fC_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (fC_n \cos(\omega nt) + fS_n \sin(\omega nt)),$$

$$fC_n = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f(x, t) \cos(\omega nt) dt, \quad fS_n = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f(x, t) \sin(\omega nt) dt, \quad (6.16)$$

$$\Psi = \frac{1}{2}\Psi C_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (\Psi C_n \cos(\omega nt) + \Psi S_n \sin(\omega nt)).$$

Используя (6.14) в (6.15) и (6.16), можно прийти к соотношениям:

$$\begin{aligned} \Psi C_n = & -A_n \frac{e^{kz} \cos kz}{2k^2} - B_n \frac{e^{kz} \sin kz}{2k^2} - C_n \frac{e^{-kz} \cos kz}{2k^2} - D_n \frac{e^{-kz} \sin kz}{2k^2} \\ & + L_{1n} z + L_{2n} - \frac{fS_n}{2(\omega n)} z^2, \end{aligned} \quad (6.17)$$

$$\Psi S_n = A_n \frac{e^{kz} \sin kz}{2k^2} - B_n \frac{e^{kz} \cos kz}{2k^2} - C_n \frac{e^{-kz} \sin kz}{2k^2} + D_n \frac{e^{-kz} \cos kz}{2k^2} + N_{1n} z + N_{2n} + \frac{f C_n}{2(\omega n)} z^2,$$

$$k = \sqrt{\frac{\omega}{2\nu}}.$$

Здесь A_n, \dots, N_{2n} – константы интегрирования, которые нужно определить.

Граничные и начальные условия (6.13) могут быть переписаны в виде

$$z = 0, l \quad \frac{\partial \Psi C_n}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial \Psi S_n}{\partial z} = 0, \quad \Psi C_n = 0, \quad \Psi S_n = 0. \quad (6.18)$$

Объединяя уравнения (6.17) и (6.18), мы приходим к системе из восьми линейных уравнений относительно восьми переменных A_n, \dots, N_{2n} . Аналитическое решение этих систем слишком громоздко, однако численные расчеты не представляют собой проблему.

Определив коэффициенты A_n, \dots, N_{2n} , найденные с помощью уравнения (6.11), легко находим компоненты скорости $v_{x,z}$.

6.4. Результаты и обсуждения

Для определенности будем считать, что пространственное распределение частиц подчиняется гауссовскому распределению:

$$\Phi_0 = \Phi^0 \exp \left[-\frac{\left(x^2 + \left(z - \frac{l}{2} \right)^2 \right)}{\sigma^2} \right]. \quad (6.19)$$

Эта формула означает, что в окрестности середины зазора находится плотное облако феррожидкости с максимальной объемной концентрацией Φ^0 в точке $(0, l/2)$; σ – дисперсия этого распределения. Следует отметить, что пространственное распределение (6.19) используется здесь только как модельное. Для расчетов в рамках предложенного подхода может быть использовано любое другое распределение, которое больше подходит к конкретной экспериментальной ситуации.

Для расчета компонент амплитуды H_{01} поля, создаваемого соленоидом 1 на рисунке 6.1, используем закон Био-Савара-Лапласа в цилиндрических координатах:

$$H_{01x}(x, z) = \frac{I \cdot L \cdot N}{8\pi h} \int_{-(h+a)}^{-a} dz' \left(\int_0^{2\pi} \frac{(z - z') \cos \varphi}{\left[(z - z')^2 + \left(\frac{L}{2} \sin \varphi \right)^2 + \left(x - \frac{L}{2} \cos \varphi \right)^2 \right]^{3/2}} d\varphi \right), \quad (6.20)$$

$$H_{01z}(x, z) = \frac{I \cdot L \cdot N}{8\pi h} \int_{-(h+a)}^{-a} dz' \left(\int_0^{2\pi} \frac{\frac{L}{2} - x \cos \varphi}{\left[(z - z')^2 + \left(\frac{L}{2} \sin \varphi \right)^2 + \left(x - \frac{L}{2} \cos \varphi \right)^2 \right]^{3/2}} d\varphi \right).$$

Здесь I – ток в соленоиде, h – его высота, N – число витков в катушке соленоида, a – расстояние от соленоида до зазора. Эта формула представляет компоненты поля для нижнего соленоида, для других соленоидов эти компоненты были определены аналогично.

Объединяя уравнения (6.16), (6.19) и (6.20), можно найти компоненты продольной скорости v_x . Некоторые результаты расчетов [124] показаны на рисунках 6.2 и 6.3.

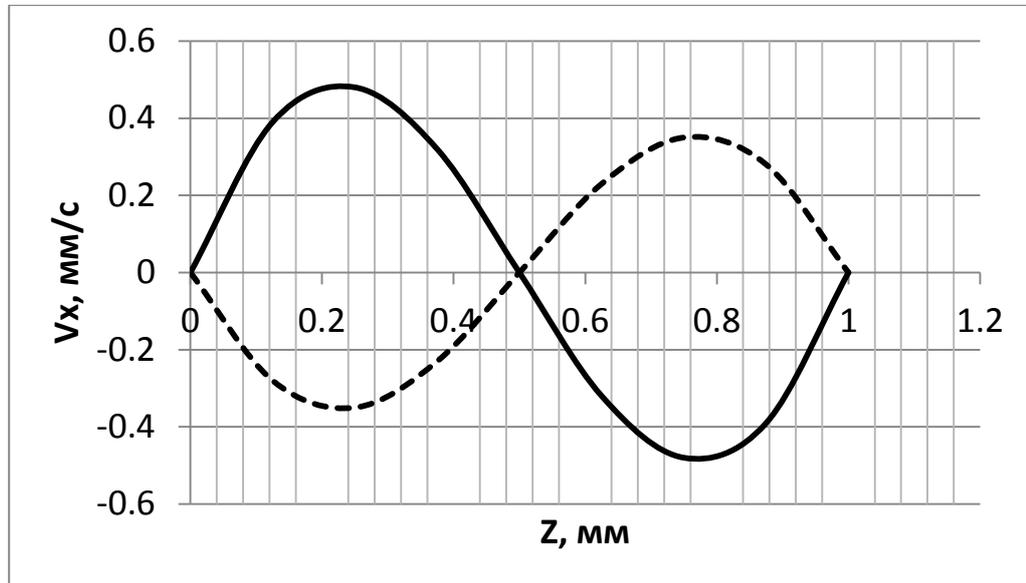


Рисунок 6.2 – Зависимость продольной компоненты скорости v_x от координаты z при фиксированном $x = 10$ мм на рисунке 5.1. Пунктирная линия: в момент времени $t = 0.5$ с; сплошная линия: $t = 1$ с. Угловая частота поля $\omega = 10$ рад/с. Объемная концентрация частиц в центре капли $\Phi^0 = 0.01$; дисперсия $\sigma = 1$ см; характеристики соленоида: диаметр $L = 1$ см; ток $I = 10$ А; высота $h = 1$ см; количество витков в катушке $N = 10^4$ для всех соленоидов.

Расстояния, указанные на рисунке 6.1: $a = b = 5$ см; толщина зазора $l = 1$ мм.

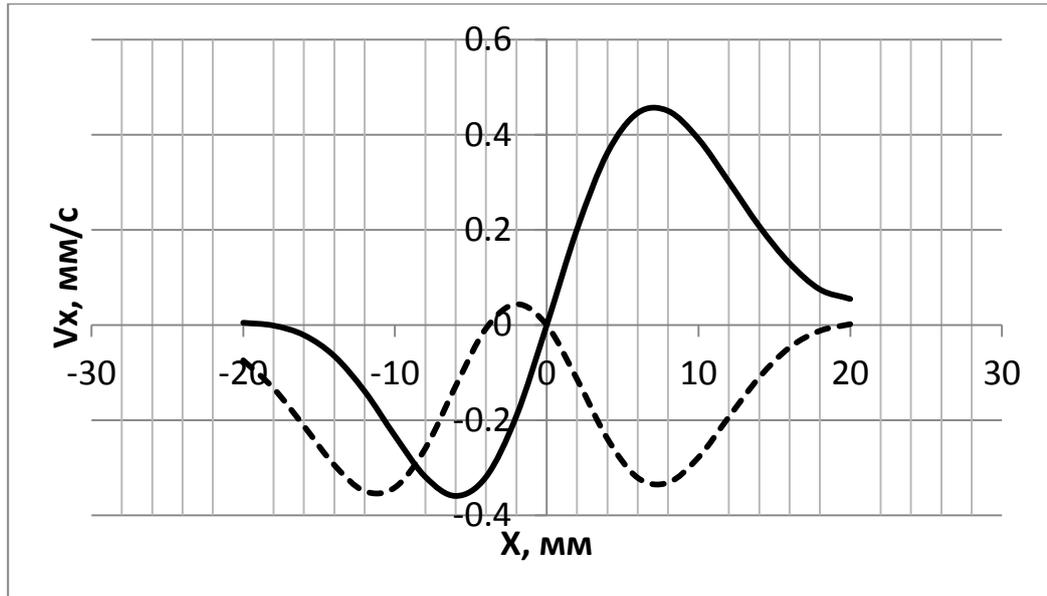


Рисунок 6.3 – Зависимость продольной компоненты скорости v_x от координаты x при фиксированном $z = l/8$ на рисунке 6.1. Пунктирная линия: в момент времени $t = 0.5$ с; сплошная линия: $t = 1$ с. Остальные параметры такие же, как на рисунке 6.2.

Необходимо обратить внимание, что для параметров системы, соответствующих рисункам 6.2 и 6.3, амплитуда абсолютного значения поля в центре зазора составляет примерно 15 кА/м.

6.5. Выводы

В данной главе представлена теоретическая модель магнитоиндуцированного циркуляционного течения в плоском канале, заполненном ньютоновской жидкостью и каплей феррожидкости. Результаты показывают, что вращающееся магнитное поле с амплитудой около 15 кА/м и угловой частотой около 10 рад/с в канале шириной 1 мм может вызвать циркулирующий поток с амплитудой скорости около 0.5 мм/с. Транспорт лекарств в кровеносных сосудах с такой скоростью представляет значительный интерес с точки зрения терапии тромбозов и инсультов.

Рассмотрим теперь приближение постоянной формы капли феррожидкости. Поскольку в этой модели не учитывается магнитофоретическое смещение феррочастиц, форма капли может быть изменена только за счет конвективных эффектов. По порядку величины смещение δr частиц капли за период изменения поля удовлетворяет неравенству $\delta r \leq v_{max} 2\pi/\omega$, где v_{max} – максимальное значение скорости. Результаты дают $v_{max} \sim 0.5$ мм/с. При использовании $\omega \sim 10$ рад/с, получается, что $\delta r \leq 0.3$ мм, что значительно меньше используемого характерного размера $\sigma \sim 1$ см капли. Таким образом, в первом приближении использование упрощения постоянной формы капли оправдано.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Суммируем полученные результаты проведенного теоретического и экспериментального исследования магнитоологических свойств мягких и жидких магнитных полимеров.

1. В первой главе был сделан литературный обзор научной литературы по магнитным жидкостям, гелям и эластомерам; в ходе которого обсуждается история развития науки об этих композитах, привлекающих интерес исследователей своими уникальными физическими свойствами. Приводится список основных работ, посвящённых экспериментальному исследованию магнитоологического эффекта изучаемых систем, и их применению в медицине и промышленности. Раскрывается характер магнитных полимеров как многофункциональных интеллектуальных материалов и обосновывается научный и практический интерес к этим системам. Также показано современное состояние развития изучаемой области и отмечены основные нерешенные вопросы в исследовании магнитополимерных композитов, решение которых было представлено в последующих главах диссертации.

2. Была построена теоретическая модель магнитоологического эффекта в феррогелях с намагничивающимися сферическими частицами, хаотично распределенными в образце феррогеля. Главным преимуществом этой модели является то, что она не содержит интуитивных построений с неконтролируемой точностью и адекватностью, анализ проводился в рамках математически строгого регулярного метода парного приближения. Результаты продемонстрировали немонотонное поведение поперечной компоненты намагниченности и модуля сдвига композита от приложенного магнитного поля. Также было замечено, что этот эффект сильнее себя проявляет в системах с мягким гелем, чем с более жестким.

3. Было проведено теоретическое исследование упругих свойств феррогелей, заполненных намагничивающимися частицами, объединенными в линейные цепочки, перколирующие весь образец. Образец подвергался как деформации сдвига, так и деформации растяжения, при этом магнитное поле было приложено вдоль цепочек перпендикулярно сдвигу и параллельно растяжению. Результаты моделирования вскрыли интересный эффект, заключающийся в том, что при определенном пороговом значении деформации композита, цепочки, находящиеся в нем, разрываются, и, в результате, этот разрыв приводит к резкому падению макроскопического напряжения. Этот эффект наблюдался для обоих типов деформации. Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными показало хорошее согласие.

4. Представлено теоретическое исследование, в результате которого удалось объяснить сильный магнитореологический эффект, наблюдаемый в феррогелях на основе пермаллоя. В данных композитах под воздействием магнитного поля модуль упругости может увеличиваться примерно в 200 раз. Модель основана на том, что при полимеризации этих систем в них возникают агломераты магнитных частиц, которые при включении поля выстраиваются в цепочки. Оказалось, что такие микроструктурные процессы и приводят к сильному магнитореологическому отклику. Также в ходе этого исследования была построена модель объединения агломератов в цепочки, которая позволяет определять среднее число этих агломератов в цепочке во всем композите. Результаты расчетов по модулю упругости моделируемого композита сравнивались с экспериментальными данными, с которыми качественно и численно согласовались.

5. В ходе экспериментального исследования были синтезированы образцы магнитных полимеров, полимеризация которых проходила в отсутствие

магнитного поля. Образцы испытывались на их упругие и магнитные свойства. Полученные экспериментальные данные были обработаны. При анализе результатов, полученных во время испытаний с образцами на магнитометре, был обнаружен гистерезисный эффект, то есть зависимость намагниченности от приложенного поля имеет гистерезисный характер, который проявляет себя сильнее для мягких образцов, чем для более жестких. Также наблюдался магнитореологический эффект во время испытаний образцов на тензомере с магнитной катушкой, то есть явная зависимость упругих свойств образцов от приложенного магнитного поля: напряжение растяжения растет нелинейно с увеличением поля. Экспериментальные кривые хорошо согласуются теоретической моделью напряжения растяжения, представленной в **Главе 3**.

6. Получены результаты теоретического исследования циркуляционного течения в феррожидкостях под действием переменного неоднородного магнитного поля. Было обнаружено, что неоднородность внешнего поля может провоцировать значительное увеличение скорости течения феррожидкости. Результаты показали, что поле с амплитудой около 15 кА/м и частотой 10 рад/с индуцирует мезоскопический поток в канале с шириной 1 мм с амплитудой продольной составляющей скорости около 0,5 мм/с. Механизм, изученный в данной модели, может быть использован для увеличения скорости транспортировки лекарства в кровеносных сосудах.

На основании вышеизложенного можно сделать следующие **выводы**. В процессе проведения диссертационного исследования были решены все поставленные задачи, и, как результат, достигнута главная цель работы, которая заключалась в построении теоретических моделей, позволяющих количественно и качественно описывать и прогнозировать упругие и магнитные свойства мягких магнитных полимеров, а также развитию модели циркуляционных течений в

феррожидкости как научной основы магнитной интенсификации транспорта лекарств в тромбированных кровеносных сосудах. Развитая теоретическая модель позволила объяснить и количественно описать проведенный эксперимент по растяжению магнитополимерного композита, а также известные из литературы эксперименты по нелинейным магнитореологическим эффектам в феррогелях и эластомерах.

Несмотря на то что экспериментально магнитополимерные материалы достаточно хорошо исследованы, фундаментальная связь между макроскопическими свойствами композита и микроструктурными явлениями, происходящими внутри него, плохо изучена. Поэтому главным **итогом** проведенной работы является развитие теоретических методов, позволяющих переходить от описания механических явлений на микроскопическом и мезоскопическом уровне, то есть отдельных частиц и образующихся из них кластеров соответственно, к описанию макроскопических свойств изучаемых композитных материалов.

Разработанные теоретические подходы и модели, позволяющие описывать физические свойства и поведение этих материалов, могут быть серьезной теоретической основой для изучения подобных систем **в перспективе**. В частности, разработанные в этой работе алгоритмы численного решения задач ограничены не очень большим количеством магнитных частиц в системе. Поэтому следующим этапом развития данного исследования может служить учет большого числа частиц.

При решении задачи о магнитоидуцированной рециркуляции магнитной жидкости в канале были использованы корректные с физической точки зрения приближения, которые позволили значительно упростить решение, полученное в виде значений скоростей феррожидкости. Поэтому в дальнейшем эту задачу

можно усложнить и подобрать такие условия моделируемой системы (рассмотреть другое начальное распределение облака феррожидкости, другую конфигурацию магнитов и создаваемого ими поля), позволяющих увеличить скорости циркуляционных течений, следовательно, увеличить темп распространения лекарства в кровеносных сосудах.

При исследовании магнитных композитов учитывалось, что морфология расположения частиц в композите, в зависимости от условий синтеза, может быть как изотропной, так и анизотропной. Простейшим типом известных анизотропных структур являются линейные цепочки частиц. Однако при синтезе композита частицы могут формировать агрегаты более сложной геометрии. Например, в альгинатных феррогелях на стадии синтеза, вследствие адгезионных эффектов, частицы могут образовывать первичные агломераты, состоящие из достаточно большого числа частиц. Учет этого обстоятельства может быть важным для физического понимания и развития теоретических моделей мягких и жидких магнитных полимеров.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Форм-факторы $\alpha(n), \dots$, введенные в **Главе 4**, в уравнении (4.31) [57]:

$$\alpha = \frac{1}{n\alpha_0'}$$

$$\beta = \frac{2(n^2 - 1)}{n(n^2\alpha_0 + \beta_0)'}$$

$$\zeta = \frac{4}{n(n^2 + 1)\beta_0'} - \frac{2}{n\alpha_0'}$$

$$\chi = \frac{2\alpha_0''}{n\alpha_0'\beta_0''} - \frac{8}{n\beta_0'(n^2 + 1)} + \frac{2}{n\alpha_0'}$$

$$\lambda_n = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1}$$

где

$$\alpha_0 = -\frac{1}{n^2 - 1} \left[\frac{2}{n} + \frac{1}{\sqrt{n^2 - 1}} \ln \left(2n^2 - 1 - 2n\sqrt{n^2 - 1} \right) \right],$$

$$\beta_0 = \frac{1}{n^2 - 1} \left[n - \frac{1}{2\sqrt{n^2 - 1}} \ln \left(2n^2 - 1 + 2n\sqrt{n^2 - 1} \right) \right],$$

$$\alpha_0' = \frac{1}{4(n^2 - 1)^2} \left[n(2rn^2 - 5) - \frac{3}{2\sqrt{n^2 - 1}} \ln \left(2n^2 - 1 - 2n\sqrt{n^2 - 1} \right) \right],$$

$$\beta_0' = \frac{1}{(n^2 - 1)^2} \left[\frac{n^2 + 2}{n} - \frac{3}{2\sqrt{n^2 - 1}} \ln \left(2n^2 - 1 + 2n\sqrt{n^2 - 1} \right) \right],$$

$$\alpha_0'' = \frac{1}{4(n^2 - 1)^2} \left[n(2n^2 + 1) - \frac{4n^2 - 1}{2\sqrt{n^2 - 1}} \ln \left(2n^2 - 1 + 2n\sqrt{n^2 - 1} \right) \right],$$

$$\beta_0'' = -\frac{1}{(n^2 - 1)^2} \left[3n + \frac{2n^2 + 1}{2\sqrt{n^2 - 1}} \ln \left(2n^2 - 1 - 2n\sqrt{n^2 - 1} \right) \right].$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Шлиомис М. И. Магнитные жидкости // Усп. физ. наук. – 1974. – Т. 112, – С. 427–458.
- [2] Berkovsky B., Bashtovoy V. Magnetic Fluids and Applications Handbook. New York – Begell House, 1996.
- [3] Zahn M. Magnetic Fluid and Nanoparticle Applications to Nanotechnology. // Journal of Nanoparticle Research. – 2001. – Vol. 3. – P. 73–78.
- [4] Scherer C., Neto A. M. F. Ferrofluids: Properties and applications // Braz. J. Phys. – 2005. – Vol. 35, N. 3A. – P. 718–727.
- [5] Raj K., Moskowitz B., Casciari R. Advances in ferrofluid technology // J. Magn. Magn. Mater. – 1995. – V. 149, N. 1-2. – P. 174–180.
- [6] Anton I., I. de Sabata, Vekas L. Application orientated researches on magnetic fluids // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1990. – V. 85. – P. 219–226.
- [7] Lubbe A. S.Ю, Alexiou, Bergmann C. Clinical applications of magnetic drug targeting // Journal of Surgical Research. – 2001. – V. 95. – P. 200–206.
- [8] Resler E. L., Rosensweig R. Magnetocaloric // AIAA Journal. – 1964. – V. 2, N. 8. – P. 1418–1422.
- [9] Odenbach S., Thurm S. Magnetoviscous Effects in Ferrofluids / ed. by Odenbach S. — Berlin, Germany : Springer, 2002. — V. 594 of Lecture Notes in Physics. — 185—201 P.

- [10] Vicente J. de, Klingenberg D. J., Hidalgo-Alvarez R. Magnetorheological fluids: a review // *Soft Matter*. — 2011. — Vol. 7. — Pp. 3701–3710.
- [11] Blums E., Cebers A., Maiorov M. M. *Magnetic Fluids*. De Gruyter. — Berlin-Springer, 1997.
- [12] Bellan C., Bossis G. Field dependence of viscoelastic properties of MR elastomers // *International Journal of Modern Physics B*. — 2002. — Vol. 16. — Pp. 2447–2453.
- [13] Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007) / J. V. Aleman [et al.] // *Pure and Applied Chemistry*. — 2009. — Vol. 79, N. 10. — P. 1801–1829.
- [14] Active scaffolds for on-demand drug and cell delivery / Xuanhe Zhao [et al.] // *PNAS*. — 2011. — Vol. 108, N. 1. — P. 67–72.
- [15] A state-of-the-art review on magnetorheological elastomer devices / Y. Li [et al.] // *Smart Materials and Systems*. — 2014. — V. 23. — 123001.
- [16] *Magnetic Field-Responsive Smart Polymer Composites* / G. Filipcsei [et al.] // Vol. 206 / ed. by S. Kobayashi. — Springer Berlin Heidelberg, 2007. — P. 137–189.
- [17] Development of a real-time tunable stiffness and damping vibration isolator based on magnetorheological elastomer / G. J. Liao [et al.] // *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. — 2012. — V. 23. — P. 25 — 33.
- [18] Xu Z., Yang J., Gu Y., Wu Q., Luo Z. & Liu H. Novel Active Tuned Mass Damper Control Method for Space Telescope // *Journal of Guidance, Control, and Dynamics*. — 2016. — V. 39, N. 3 — P. 677 — 684.

- [19] Zrinyi M., Szabo D., Kilian H.-G. Kinetics of the shape change of magnetic field sensitive polymer gels // *Polymer Gels and Networks*. — 1998. — V.6. — P. 441–454.
- [20] Алексеев А.Г., Корнев А.Е. Магнитные эластомеры. М.: Химия, 1987.
- [21] Zrinyi M., Barsi L., Buki A. Deformation of ferrogels induced by nonuniform magnetic fields // *Journal of Chemical Physics*. — 1996. — V.104. — P. 8750–8756.
- [22] The influence of a magnetic field on the elastic and viscous properties of magnetoelastics / L. V. Nikitin [et al.] // *Polymer Science. Ser. A*. —2001. — V. 43. — P. 443–450.
- [23] Boczkowska A., Awietjan S.F. Tuning Active Magnetorheological Elastomers for Damping Applications // *Materials Science Forum*. —2010. — V. 636–637. — P. 766–771.
- [24] Magnetic responsive polymer composite materials / Thevenot J. [et al.] // *Chemical Society Reviews*. —2013. — V. 42. — P. 7099–7116.
- [25] Ahamed R., Seung-Bok Choi, Ferdous M. M. A state of art on magneto-rheological materials and their potential applications // *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. —2018. — V. 29. — P. 1–45.
- [26] Mechanics of magnetopolymer composites: a review / Lopez-Lopez M. T. [et al.] // *Journal of Nanofluids*. —2016. — V. 5, N. 4. — P. 479–495.
- [27] Hoffman-Antenbrink M., B. von Rechenberg, Heinrich Hofmann M. Hoffman-Antenbrink. Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications // *Nanostructured materials for biomedical applications*. —2009. — P. 119–149.

- [28] Trahms L. Biomedical Applications of Magnetic Nanoparticles / ed. by S. Odenbach. – Berlin, Heidelberg : Springer, 2009. – V. 763 of Lecture Notes in Physics. – 1–32 P.
- [29] Cartmell S., Dobson J. The use of magnetic particles in tissue engineering // Nanotechnologies for the Life Sciences. —2009. — V. 4. — P. 293–308.
- [30] Van der Zee J. Heating the patient: a promising approach? // Annals of Oncology.—2002. — V. 13, N. 8. — P. 1173–1184.
- [31] S.Dutz, Hergt R. Magnetic Particle Hyperthermia— a promising tumor therapy? // Nanotechnology.—2014. — V. 25, N. 45. — P. 452001.
- [32] Magnetic properties study of iron-oxide nanoparticles/PVA ferrogels with potential biomedical applications / Zelis P. Mendoza [et al.] // J. Nanopart. Res. — 2013. — V. 15, N. 5. — P. 1–12.
- [33] Biphasic ferrogels for triggered drug and cell delivery / Cezar C. A. [et al.] // Advanced Healthcare Materials. — 2014. — V. 3, N. 11. — P. 1869–1876.
- [34] A novel route in bone tissue engineering: magnetic biomimetic scaffolds / Bock N. [et al.] // Acta Biomaterialia. — 2010. — V. 6. — P. 786–796.
- [35] Synergistic effect of scaffold composition and dynamic culturing environment in multilayered systems for bone tissue engineering / Rodrigues M. T. [et al.] // J. Tissue Eng Regen Med. — 2012. — V. 6, N. 10. — P. e24—e30.
- [36] Epithelial and stromal developmental patterns in a novel substitute of the human skin generated with fibrin-agarose biomaterials / Carriel V. [et al.] // Cells Tissues Organs. —2012. — V. 196, N. 1. — P. 1–12.

- [37] Combination of fibrin-agarose hydrogels and adipose-derived mesenchymal stem cells for peripheral nerve regeneration / Carriel V. [et al.] // Journal of neural engineering. —2013. — V. 10, N. 2. — P. 026022.
- [38] Effect of the hydration on the biomechanical properties in a fibrin-agarose tissue-like model / Scionti G. [et al.] // J Biomed Mater Res Part A. —2014. — V. 102A, N. 8. — P. 2573—2582.
- [39] Encapsulation of human elastic cartilage-derived chondrocytes in nanostructured fibrin-agarose hydrogels / Garcia-Martinez L. [et al.] // Histochem. Cell Biol. —2017. — V.147, N. 1. — P. 83—95.
- [40] Poly (caprolactone) based magnetic scaffolds for bone tissue engineering / Banobre-Lopez M. [et al.] // J. Applied Physics. —2011. — V.109. — P. 07B313.
- [41] Xu H., Gu N. Magnetic responsive scaffolds and magnetic fields in bone repair and regeneration. // Front. Mater. Sci.Hai. —2014. — V.8, N. 1. — P. 20—31.
- [42] 3D conductive nanocomposite scaffold for bone tissue engineering / Shahini A. [et al.] // Int. J.Nanomedicine. —2014. — V. 9. — P. 167—181.
- [43] Potential of Magnetic Nanofiber Scaffolds with Mechanical and Biological Properties Applicable for Bone Regeneration / Singh R.K. [et al.] // PLOS ONE. —2014. — V. 9. — P.e91584.
- [44] Generation and characterization of novel magnetic field-responsive biomaterials / Lopez-Lopez M.T. [et al.] // PLOS ONE. —2015. — V. 10. — P. e0133878.
- [45] Multilayered magnetic gelatin membrane scaffolds / Samal S. K. [et al.] // ACS Appl. Mater. Interfaces. —2015. — V. 7, N. 41. — P. 23098—23109.

- [46] Emerging translational research on magnetic nanoparticles for regenerative medicine / Yu Gao [et al.] // *Chem. Soc. Rev.* —2015. — V. 44. — P. 6306—6329.
- [47] Encapsulation of human elastic cartilage-derived chondrocytes in nanostructured fibrin-agarose hydrogels / L.García-Martínez [et al.] // *Histochemistry and Cell Biology.* —2016. — V. 147, N. 1. — P. 83—95.
- [48] Biocompatible magnetic core-shell nanocomposites for engineered magnetic tissues / Rodriguez-Arco L. [et al.] // *Nanoscale.* —2016. — V. 8, N. 15. — P. 8138—8150.
- [49] Magnetic nanocomposite scaffolds combined with static magnetic field in the stimulation of osteoblastic differentiation and bone formation. / Yun H. [et al.] // *Biomaterials.* —2016. — V. 85.— P. 88—98.
- [50] Exploring the potential of starch/polycaprolactone aligned magnetic responsive scaffolds for tendon regeneration. / Gonçalves A. I. [et al.] // *Adv. Health. Matters.* — 2016. — V. 5, N. 2. — P. 213—222.
- [51] Fabrication of magnetic and fluorescent chitin and dibutylchitin sub-micron particles by oil-in-water emulsification. / Blanco-Fernandez B. [et al.] // *Acta Biomaterialia.* —2016. — V. 45. — P. 276—222.
- [52] Effect of particle concentration on the microstructural and macromechanical properties of biocompatible magnetic hydrogels. / Bonhome-Espinosa A. B. [et al.] // *Soft Matter.* —2017. — V. 13, N. 16. — P. 2928—2941.

- [53] Synthesis, characterization and in vivo evaluation of biocompatible ferrogels. / Lopez-Lopez M.T. [et al.] // J. Magnetism and Magnetic Materials. —2017. — V. 431.— P. 110—114.
- [54] Martin J. Thermal chain model of electrorheology and magnetorheology. // Physical Review E. —2000. — V. 63.— P. 011406.
- [55] Varga Z., Filipsei G. and Zrini M. Magnetic field sensitive functional elastomers with tuneable elastic modulus. // Polymer. —2006. — V. 47, N. 1.— P. 227—233.
- [56] Diguët G., Beaugnon E. and Cavaille J.Y. Shape effect in the magnetostriction of ferromagnetic composite. // J. Magnetism and Magnetic Materials. —2010. — V. 322. — P. 3337.
- [57] Stolbov O. V., Raikher Y. L. and Balasoiu M. Modelling of magnetodipolar striction in soft magnetic elastomers. // Soft Matter. —2011. — V. 7. — P. 8484.
- [58] Magneto-sensitive elastomers in a homogeneous magnetic field: a regular rectangular Lattice model. / Ivaneyko D. [et al.] // Macromol. Theory Simul. —2011. — V. 20.— P. 411—424.
- [59] Weeber R., Kantorovich S. and Holm C. Deformation mechanisms in 2d magnetic gels studied by computer simulations. // Soft Matter. —2012. — V. 8. — P. 9923—9932.
- [60] Wood D. S., Camp P. J. Modeling the properties of ferrogels in uniform magnetic fields. // Physical Review E. —2011. — V. 83, N. 1. — P. 011402.
- [61] Towards a scale-bridging description of ferrogels and magnetic elastomers. / Pessot G. [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. —2015. — V. 27. — P. 325105.

- [62] Cremer P., Lowen H., Menzel A. Tailoring superelasticity of soft magnetic materials. // *Appl. Phys. Letters*. —2015. — V. 107. — P. 171903.
- [63] Odenbach S. Microstructure and rheology of magnetic hybrid materials. // *Arch. Appl. Mech.* —2016. — V. 86. — P. 269—279.
- [64] Magnetorheological behavior of magnetoactive elastomers filled with bimodal iron and magnetite particles. / Sorokin V. [et al.] // *Smart Mater. Struct.* —2017. — V. 26, N. 3. — P. 035019.
- [65] Digueta G., Beaugnona E. and Cavailleb J.Y. Shape effect in the magnetostriction of ferromagnetic composite. // *J. Magn. Magn. Mat.* —2010. — V. 322. — P. 3337—3341.
- [66] Motion of ferroparticles inside the polymeric matrix in magnetoactive elastomers. / Stepanov G. V. [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter*. —2008. — V. 20, N. 3. — P. 204121.
- [67] Hysteresis of ferrogels magnetostriction. / Zubarev A. [et al.] // *JMMM*. —2017. — V. 431. — P.120—122.
- [68] Danas K., Kankanala S. V. and Triantafyllidis N. Experiments and modeling of iron-particle-filled magnetorheological elastomers. // *J. Mechanics and Physics of Solids*. — 2012. — V. 60. — P. 120—138.
- [69] Han Y., Hong W. and Faidley LAE. Field-stiffening effect of magneto-rheological elastomers. // *Int. J. of Solids and Structures*. —2013. — V. 50, N. 14—15. — P. 2281—2288.

- [70] Magnetic and viscoelastic response of elastomers with hard magnetic filler. / Kramarenko E. Y. [et al.] // *Smart Materials and Structures*. —2015. — V. 24, N. 3. — P. 035002.
- [71] Deng H. X., Gong X. L. Adaptive tuned vibration absorber based on magnetorheological elastomer // *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. —2007. — V. 18, N. 12. — P. 1205—1210.
- [72] Image analysis of the microstructure of magnetorheological elastomers. / Boczkowska A. [et al.] // *Journal of Materials Science*. —2009. — V. 44, N. 12. — P. 3135—3140.
- [73] New composite elastomers with giant magnetic response. / Chertovich A. V. [et al.] // *Macromolecular Materials and Engineering*. —2010. — V. 295, N. 4. — P. 336—341.
- [74] Dipolar assembly of ferromagnetic nanoparticles into magnetically driven artificial cilia. / Benkoski J. [et al.] // *Soft Matter*. —2010. — V. 6, N. 3. — P. 602—609.
- [75] X-ray micro-tomographic characterization of field-structured magnetorheological elastomers. / Günther D. [et al.] // *Smart Materials and Structures*. —2012. — V. 21. — P. 015005.
- [76] The level of cross-linking and the structure of anisotropic magnetorheological elastomers. / Borib D. [et al.] // *J. Magn. Magn. Materials*. —2012. — V. 324. — P. 3452—3454.

- [77] Three-dimensional microstructural investigation of high magnetization nano-micro composite fluids using x-ray microcomputed tomography. / Borbath I. [et al.] // S. Smart Mater. Struct. —2014. — V. 23, N. 5. — P. 055018.
- [78] Gundermann T., Odenbach S. Investigation of the motion of particles in magnetorheological elastomers by X- μ CT // Smart Mater. Struct. —2014. — V. 23. — P. 105013.
- [79] Statistical analysis of magnetically soft particles in magnetorheological elastomers. / Gundermann T. [et al.] // Smart Materials and Structures. —2017. — V. 26, N. 4. — P. 045012.
- [80] Borin D. Yu., Stepanov G. V. J. Oscillation measurements on magnetoactive elastomers with complex composition // Optoelect. Adv. Mater. —2013. — V. 3—4. — P. 249—253.
- [81] Dynamic response of a sensor element made of magnetic hybrid elastomer with controllable properties. / Becker T.I. [et al.] // J. Magnetism and Magnetic Materials. — 2018. — V. 449. — P. 77—82.
- [82] Rheology of magnetic alginate hydrogels. / Gila-Vilchez C. [et al.] // J. Rheol. — 2018. — V. 62, N. 5. — P. 1083—1096.
- [83] Ex vivo characterization of a novel tissue-like cross-linked fibrin-agarose hydrogel for tissue engineering applications. / Campos F. [et al.] // Biomedical Materials. — 2016. — V. 11, N. 5. — P. 055004.

- [84] In vitro characterization of a novel magnetic fibrin-agarose hydrogel for cartilage tissue engineering. / Bonhome-Espinosa A. B. [et al.] // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. —2020. — V. 104, N. 5. — P. 103619.
- [85] Biller A. M., Stolbov O. V. and Raikher Y. L. Mesoscopic magnetomechanical hysteresis in a magnetorheological elastomer. // Phys.Review E. —2015. — V. 92, N. 2. — P. 023202.
- [86] Hysteresis of the magnetic properties of soft magnetic gels. / Zubarev A. Yu. [et al.] // Soft Matter. —2016. — V. 12, N. 30. — P. 6473—6480.
- [87] M. van Bruggen, J. van Zon. Theoretical description of a responsive magneto-hydrogel transduction principle // Sensors and Actuators, A Physics. —2010. — V. 158. — P. 240 — 248.
- [88] S. van Berkum, J.T. Dee, Albert P. Frequency-dependent magnetic susceptibility of magnetite and cobalt ferrite nanoparticles embedded in PAA hydrogel // Int. J. Mol. Science. —2013. — V. 14. — P. 10162 — 10177.
- [89] Bio-based hyperbranched polyurethane/Fe₃O₄ nanocomposites: smart antibacterial biomaterials for biomedical devices and implants / Das B. [et al.] // Biomedical Materials. —2013. — V.8, N. 3. — P. 035003.
- [90] Magnetic poly (ϵ -caprolactone)/iron-doped hydroxyapatite nanocomposite substrates for advanced bone tissue engineering / Gloria A. [et al.] // Journal of the Royal society interface. —2013. — V.10, N. 80. — P. 20120833.
- [91] Magnetic hydrogels and their potential biomedical applications / G. Huang Y. Li. [et al.] // Journal of the Royal society interface. —2013. — V.23, N. 6. — P. 660 — 672.

- [92] Intrinsically superparamagnetic Fe-hydroxyapatite nanoparticles positively influence osteoblast-like cell behaviour / Panseri S. [et al.] // Journal of Nanobiotechnology. —2012. — V.10, N. 1. — P. 32.
- [93] Magnetic responsive hydroxyapatite composite scaffolds construction for bone defect reparation / Zeng X.B. [et al.] // Int J Nanomed. —2012. — V.7. — P. 3365.
- [94] Polymer architecture of magnetic gels: a review / Weeber R. [et al.] // Condens. Matter. —2018. — V. 30, N. 6. — P. 063002.
- [95] The Magnetoviscoelastic Response of Elastomer Composites Consisting of Ferrous Particles Embedded in a Polymer Matrix / Jolly M.R. [et al.] // Journal of Intelligent Material Systems and Structures. —1996. — V. 7. — P. 613 — 622.
- [96] Agirre-Olabide I., Kuzhir P., Elejabarrieta M.J. Linear magneto-viscoelastic model based on magnetic permeability components for anisotropic magnetorheological elastomers. // J. Magnetism and Magnetic Materials. —2018. — V. 446. — P. 155 — 161.
- [97] Motion of ferroparticles inside the polymeric matrix in magnetoactive elastomers / Stepanov G.V. [et al.] // Polymer. —2007. — V. 48. — P. 488.
- [98] Khimi S.R., Pickering K.L. Comparison of dynamic properties of magnetorheological elastomers with existing antivibration rubbers. // Compos. Part B Eng. —2015. — V. 83. — P. 175.
- [99] R. Cristensen, Mechanics of Composite Materials, Wiley, New York, 1979.
- [100] G.K. Batchelor, J.T. Green, J. Fluid Mechanics 56(3) (1972) 4101.

- [101] G.K. Batchelor, *J. Fluid Mechanics* 83(1) (1977) 97.
- [102] L.D. Landau, E.M. Lifshits, *Electrodynamics of Continuous Media*, Pergamon Press, 1984.
- [103] R.M. Bozorth, *Ferromagnetism*, Wiley-IEEE Press, 1993.
- [104] Мусихин А. Ю., Зубарев А. Ю. — Модуль сдвига изотропных феррогелей (Shear modulus). Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ №2019617091 от 03.06.2019.
- [105] R. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
- [106] R. Balesku, *Equilibrium and non-equilibrium statistical mechanics*, Wiley-Interscience publication. John Wiley & Sons, 1975.
- [107] Shkel Y., Klingenberg D. Electrostriction of polarizable materials: Comparison of models with experimental data. // *J. Appl. Phys.* —1998. — V. 83, N. 2. — P. 7834.
- [108] Lopez-Lopez M.T., Borin D.Y., Zubarev A.Y. Shear elasticity of isotropic magnetic gels. // *Phys.Review E.* —2017. — V. 96, N. 2. — P. 022605.
- [109] Borin D., Chirikov D., Zubarev A. Shear Elasticity of Magnetic Gels with Internal Structures. // *Sensors.* —2018. — V. 18, N. 7. — P. 2054.
- [110] Cremer P., Löwen H., Menzel A. M. Superelastic stress–strain behavior in ferrogels with different types of magneto-elastic coupling. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* —2016. — V. 18. — P. 26670.

- [111] Zubarev A., Musikhin A., Chirikov D. and Borin D. Elastic properties of ferrogels with chain-like structures. // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. — 2019. — V. 545. — P. 123723.
- [112] M. Doi and S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press, New York, 1986.
- [113] R. G. Larson, *The Structure and Rheology of Complex Fluids*, Oxford University Press: New York, USA, 1999.
- [114] Coquelle E., Bossis G., Szabo D. and Giulieri F. Micromechanical analysis of an elastomer filled with particles organized in chain-like structure. // *J. Mater. Sci.* — 2006. — V. 41. — P. 5941 — 5953.
- [115] Menzel A. Bridging from particle to macroscopic scales in uniaxial magnetic gels. // *J. Mater. Sci.* — 2014. — V. 141. — P. 194907.
- [116] Zubarev A. Y., Iskakova L. Y. and Lopez-Lopez M. T. Towards a theory of mechanical properties of ferrogels. Effect of chain-like aggregates. // *Physica A*. — 2016. — V. 455. — P. 98 — 103.
- [117] Martin J. E. and Anderson R. A., *Chem J.* Chain model of electrorheology. Effect of chain-like aggregates. // *Physics*. — 1966. — V. 104. — P. 4814 — 4827.
- [118] Мусихин А. Ю., Зубарев А. Ю. — Напряжение композита феррогелей с цепочными агрегатами (Composite stress). Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ №2019616987 от 03.06.2019.
- [119] Creighton F. M. — Magnetic-based systems for treating occluded vessels. U.S. Patent №8308628 от 13.11.2012.

- [120] Clements M. J. A mathematical model for magnetically-assisted delivery of thrombolytics in occluded blood vessels for ischemic stroke treatment (Doctoral dissertation, Texas University). 2016.
- [121] Gabayno J. L. F., Liu D. W., Chang M. & Lin Y. H. Controlled manipulation of Fe₃O₄ nanoparticles in an oscillating magnetic field for fast ablation of microchannel occlusion. // *Nanoscale*. —2015. — V. 7, N. 9. — P. 3947 — 3953.
- [122] Li Q., Liu X., Chang M. & Lu Z. Thrombolysis Enhancing by Magnetic Manipulation of Fe₃O₄ Nanoparticles. // *Materials*. —2018. — V. 11, N. 11. — P. 2313 — 2325.
- [123]. Farlow S.J. *Partial Differential Equations for Scientists and Engineers*. J.Wiley and Sons, 1982.
- [124] Мусихин А. Ю., Зубарев А. Ю. — Поле-индуцированный циркуляционный поток в магнитных жидкостях (Field-induced circulation flow in magnetic fluids). Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2020619547 от 07.09.2020.
- [125] S.A. Demchuk and V.A. Kuz'min. Viscoelastic properties of magnetorheological elastomers in the regime of dynamic deformation. // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. —2002. — V. 75, N. 2. — P. 396 — 400.
- [126] Zhou G.Y. Shear properties of a magnetorheological elastomer. // *Smart Materials and Structures*. —2003. — V. 12. — P. 139 — 146.
- [127] Zhou G.Y. Complex shear modulus of a magnetorheological elastomer. // *Smart Materials and Structures*. —2004. — V. 13. — P. 1203 — 1210.

- [128] Coquelle E., Bossis G. Magnetostriction and piezoresistivity in elastomers filled with magnetic particles. // *Journal of Advanced Science*. —2005. — V. 17, N. 1-2. — P. 132 — 138.
- [129] Gong X.L., Zhang X.Z., Zhang P.Q. Fabrication and characterization of isotropic magnetorheological elastomers. // *Polymer Testing*. —2005. — V. 24. — P. 669 — 676.
- [130] Lerner A.A., Cunefare K.A. Performance of MRE-based Vibration Absorbers. // *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. —2008. — V. 19. — P. 551 — 563.
- [131] Böse H. Viscoelastic properties of silicone-based magnetorheological elastomers. // *International Journal of Modern Physics B*. —2007. — V. 21, N. 28-29. — P. 4790 — 4797.
- [132] Schrittester B., Major Z., Filipcsei G. Characterization of the dynamic mechanical behavior of magneto-elastomers. // *Journal of Physics: Conf. Ser.* —2009. — V. 149. — P. 012096.
- [133] Kchit N., Lancon P. and Bossis G. Thermoresistance and giant magnetoresistance of magnetorheological elastomers. // *Journal of Physics D: Applied Physics*. —2009. — V. 42. — P. 105506.
- [134] An H., Picken S.J., Mendes E. Enhanced hardening of soft self-assembled copolymer gels under homogeneous magnetic fields. // *Soft Matter*. —2010. — V. 6. — P. 4497 — 4503.

- [135] Hoang N., Zhang N., Du H. Adaptive tunable vibration absorber using a new magnetorheological elastomer for vehicular powertrain transient vibration reduction. // *Smart Materials and Structures*. —2010. — V. 20, N. 1. — P. 1 — 11.
- [136] Magnetorheology of alginate ferrogels / Gila-Vilchez C. [et al.] // *Smart Materials and Structures*. —2019. — V. 28, N. 3. — P. 035018.
- [137] Nanoparticle solutions as adhesives for gels and biological tissues. / Rose S. [et al.] // *Nature* —2013. — V. 505. — P. 382—385.
- [138] Silicon-hydroxyapatite-glycerohydrogel as a promising biomaterial for dental applications. / Khonina T. G. [et al.] // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. —2020. — V. 189. — P. 110851.
- [139] Borin D., Stepanov G., Musikhin, A. Zubarev, A. Bakhtiarov A. & Storozhenko P. Magnetorheological effect of magnetoactive elastomer with a permalloy filler. // *Polymers*. —2020. — V. 12. — P. 2371.
- [140] See H., Doi M. Aggregation Kinetics in Electro-Rheological Fluids. // *J. Phys. Soc. Jpn.* — 1991. — V. 60. — P. 2778.
- [141] Hill T. L. *Statistical Mechanics – Principles and Selected Applications*, Courier Corporation, 2013.
- [142] Мусихин А. Ю., Зубарев А. Ю. — Упругие свойства магнитных полимеров (Elastic properties of magnetic polymers). Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2020663799 от 02.11.2020.
- [143] Pokrovskii V N 1978 *Statistical Mechanics of Dilute Suspensions* (Moscow: Nauka)

- [144] Krieger I. M. and Dougherty T. J. A mechanism for non-Newtonian flow in suspension of rigid spheres. // *Trans. Soc. Rheol.* — 1959. — V. 3. — P. 137 — 152.
- [145] Barnes H. A., Hutton J. F. and Walters K. *An Introduction to Rheology* Amsterdam: Elsevier, 1989.
- [146] Batchelor G. The stress generated in a non-dilute suspension of elongated particles by pure straining motion. // *J. Fluid Mech.* — 1971. — V. 46. — P. 813 — 829.
- [147] Borin D. Targeted patterning of magnetic microparticles in a polymer composite. // *Phil. Trans. R. Soc. A.* — 2020. — V. 378.
- [148] Leblanc J. L. Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds // *Progress in Polymer Science.* — 2002. — Vol. 27. — Pp. 627 – 687.
- [149] Lokander M., Stenberg B. Performance of isotropic magnetorheological materials // *Polymer Testing.* — 2003. — V. 22. — P. 245–251.
- [150] P. Venkateswara Rao, S. Maniprakash, S. M. Srinivasan and R. Srinivasa. Functional behavior of isotropic magnetorheological gels // *Smart Mater.* — 2010. — V. 19. — P. 085019.