

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



Мусихин Антон Юрьевич

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ И МЯГКИХ
МАГНИТНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Специальность 01.04.11 – Физика магнитных явлений

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2021

Работа выполнена на кафедре теоретической и математической физики Института естественных наук и математики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор

Зубарев Андрей Юрьевич

Официальные оппоненты:

Вшивков Сергей Анатольевич, доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (г. Екатеринбург), профессор кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений;

Крамаренко Елена Юльевна, доктор физико-математических наук, доцент, профессор РАН, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (г. Москва), профессор кафедры физики полимеров и кристаллов физического факультета;

Русаков Виктор Владимирович, кандидат физико-математических наук, ФГБУН Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук (г. Пермь), старший научный сотрудник лаборатории «Динамика дисперсных систем».

Защита состоится «14» сентября 2021 года в 13.00 на заседании диссертационного совета УрФУ 01.02.11 по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина 51, комн. 248 (зал диссертационных советов).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=2239>.

Автореферат разослан «___» июня 2021 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук, доцент



Овчинников Александр Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Композитные материалы, состоящие из несущих полимерных сред и внедренных в них нано – или микроразмерных магнитных частиц, являются многофункциональными интеллектуальными материалами нового поколения. К ним относятся магнитные жидкости и механически мягкие магнитодисперсные материалы - композиции магнитных частиц в жидких или полимерных средах соответственно. Наиболее распространенными материалами такого типа являются магнитные гели и эластомеры (феррогели и ферроэластомеры) – композиции нано- и микроразмерных ферромагнитных частиц в мягких гелях и сравнительно более жестких эластомерах.

В последние, примерно, десять лет эти системы активно синтезируются и исследуются во всем мире, благодаря богатому набору уникальных физических свойств, важных для современных и прогрессивных наукоемких технологий, так как позволяет достигать прорывного решения многих инженерных, биоинженерных и медицинских задач.

Магнитные эластомеры используются в качестве магнитоуправляемых герметизаторов и уплотнителей, усилителей механического напряжения в химической и горной промышленности, в вакуумных технологиях, в робототехнике, в металлургии, в космической промышленности. Более мягкие магнитные гели и жидкости 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.

Степень разработанности темы. Теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных особенностей магнитореологических свойств магнитополимерных и жидких систем особо интенсивно проводятся последнее десятилетие. Результаты этих исследований, в частности, показывают, что мягкие феррогели под действием умеренных полей могут деформироваться с изменением линейных размеров на 10-30% [7]. Это на несколько порядков величины больше магнитодеформаций всех известных твердых магнетиков. Физические свойства и поведение магнитных интеллектуальных 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. 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.

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 магнитореологическим 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 отсутствии 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.

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 [1]. Несмотря на перспективность этого подхода, работ по изучению таких течений на сегодняшний момент очень мало.

Теоретическая и практическая значимость. В результате решения сформулированных задач, диссертационное исследование имеет большое значение для прогресса в изучении магнитных интеллектуальных материалов. В частности, качественно и количественно объяснены магнитореологические эффекты в магнитных полимерах; результаты могут служить основой для дальнейших исследований в этой области. При решении данных задач 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.

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. 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 каплях феррожидкостей, находящихся под действием вращающегося пространственно неоднородного магнитного поля. Полученные амплитуды компонент скорости жидкости сравниваются с величинами, необходимыми для эффективной доставки лекарственного препарата к тромбам в кровеносных сосудах.

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, 2019), 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

нанокompозитов» (Екатеринбург, 2020). Работа также представлялась и обсуждалась на семинаре кафедры теоретической и математической физики ИЕНиМ УрФУ.

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. Борова (Технический университет Дрездена). Подготовка публикаций проводилась совместно с научным руководителем.

Публикации. Основное содержание диссертации изложено 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.

Благодарности. Автор благодарит научного руководителя, профессора УрФУ, д.ф.-м.н. Зубарева А. Ю., а также к.ф.-м.н. Д. Борова, сотрудника Технического университета Дрездена (Германия), за помощь в работе. Исследование проведено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований: грант № 19-31-90003 Аспиранты «Магнитореологические свойства феррогелей и эластомеров», 2019-2022 гг.; программы целевой аспирантуры Уральского Федерального университета имени Б.Н. Ельцина № 3.1.1.2.г-19/12; государственного задания (проект № FEUZ-2020-0051).

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 таблицей. Список литературы содержит 150 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** указаны объект и предмет исследования, обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, сформулированы основные положения и результаты, выносимые на защиту, представлены сведения о достоверности и апробации результатов диссертационного исследования.

В **первой главе** сделан 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

магнитореологического 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.

Обзор литературы показал, 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 в магнитных полимерах, имеющие ряд принципиальных отличий от таковых в жидких и газовых средах, практически не изучены.

В первой главе обсуждается также современное состояние развития изучаемой области науки и отмечены основные нерешенные вопросы в исследовании магнитополимерных композитов, решение которых представлено в последующих главах диссертации.

Вторая глава посвящена влиянию внешнего магнитного поля на модуль сдвиговой упругости магнитных гелей с хаотическим (без гетерогенных структур) пространственным расположением неброуновских намагничиваемых частиц.

В рамках парного приближения рассматриваются две идентичные неброуновские намагничиваемые частицы, соединенные радиусом вектором $\mathbf{r}$, которые находятся в упругой несжимаемой среде с модулем сдвига G_0 . Композит помещается в однородное магнитное поле $\mathbf{H}_0$, перпендикулярное направлению макроскопического сдвига системы.

Система испытывает макроскопический сдвиг (см. рис. 1) вдоль оси Ox со смещением $u_x = \gamma z$, γ – безразмерный сдвиг. При этом компонента макроскопического (измеримого) тензора напряжения в композите может быть разделена на магнитную часть σ_m , вызванную магнитным полем, и на упругое напряжение σ_{el} сдвига композита с твердыми немагнитными сферами:

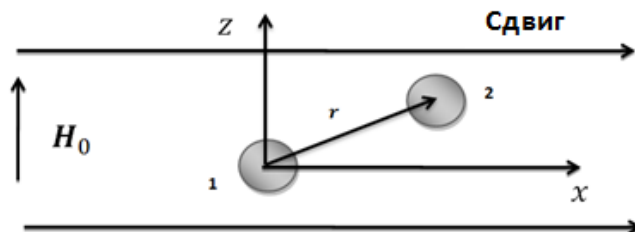


Рисунок 1 – Схема взаимного расположения частиц и используемой системы координат.

Ось Oy для простоты не показана.

$$\sigma = \sigma_{xz} = \sigma_m + \sigma_{el} = G_m \gamma + G_{el} \gamma, G_m \gamma = \frac{1}{2} \phi \mu_0 \langle M_x \rangle H_0. \quad (1)$$

Здесь G – полный модуль упругости композита; G_m – часть G , обусловленная влиянием магнитного поля; $\langle M_x \rangle$ – средняя компонента намагниченности частицы, усредненная по всем положениям второй частицы; $G_{el} = G_0(1 + 2.5\phi + 5.2\phi^2)$ – модуль упругости композита в

отсутствии магнитного поля, оцениваемый здесь с помощью известной формулы Бэтчелора - Грина [2] (обычно применима в области объемных концентраций частиц $\varphi \sim 0 - 25\%$).

В рамках простейшего диполь-дипольного взаимодействия, первую частицу на рис.1 можно рассматривать как помещенную в суммарное магнитное поле $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_2$, где $\mathbf{H}_2 = \frac{V_p}{4\pi r^5} (3 \cdot (\mathbf{M} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{r} - \mathbf{M} \cdot \mathbf{r})$ – 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 [3]:

$$\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_2 = \mathbf{H}_{in} + N \cdot \mathbf{M}, \quad (2)$$

где $N = 1/3$ – коэффициент размагничивания сферической частицы. В свою очередь, намагниченность частицы $\mathbf{M}$ может быть оценена с помощью эмпирического соотношения Фролиха-Кеннелли [4]:

$$\mathbf{M} = \chi \cdot \mathbf{H}_{in}, \quad \chi = \frac{\chi_0 M_{sat}}{M_{sat} + \chi_0 |\mathbf{H}_{in}|}. \quad (3)$$

Здесь χ_0 и M_{sat} – начальная восприимчивость материала частицы и ее намагниченность насыщения соответственно; χ – восприимчивость частицы во внутреннем поле $\mathbf{H}_{in}$. Уравнения (2), (3) образуют систему из трех нелинейных уравнений относительно трех компонент намагниченности $\mathbf{M}$. При использовании сферической система координат с радиусом r , полярным и азимутальным углами соответственно θ и ϕ было получено

$$\begin{aligned} M_x(\rho, \theta, \phi, H_0) &= \frac{8}{3} M(\rho, H_0) \sin \theta \cos \theta \cos \phi, \\ M_y(\rho, \theta, \phi, H_0) &= \frac{8}{3} M(\rho, H_0) \sin \theta \cos \theta \sin \phi, \\ M_z(\rho, \theta, \phi, H_0) &= M_z(\rho, \theta, H_0). \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь $\rho = 2r/d_p$ – безразмерное расстояние между частицами. Некоторые результаты расчетов компонент M_x, M_y, M_z представлены на рисунке 2.

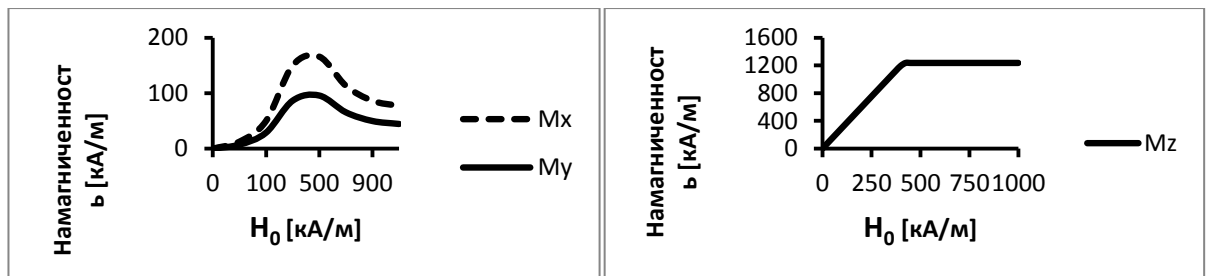


Рисунок 2 – зависимость компонент M_x, M_y, M_z от приложенного поля H_0 при $\rho = 2, \theta = \frac{\pi}{3}, \phi = \frac{\pi}{6}$

$$\text{и } d_p = 1 \text{ мк}, \chi_0 = 15000, M_{sat} = 1245 \frac{\text{кА}}{\text{м}}.$$

В приближении парного взаимодействия частиц, x -компонента средней намагниченности образца по определению равна

$$\langle M_x \rangle = \frac{\varphi}{V_p} \int M_x(\mathbf{r}) g(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (5)$$

Здесь функцию пространственного расположения частиц в композите можно представить как $g(\mathbf{r}) = g_0(\mathbf{r}) + \delta g(\mathbf{r})$ (нормировка $\lim_{r \rightarrow \infty} g(\mathbf{r}) = 1$) (см. рис. 3), 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. В изотропном композите выполняется равенство $\int M_x(\mathbf{r}) g_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0$.

Функция $\delta g(\mathbf{r})$ может быть определена из уравнения неразрывности [5]: $\delta g(\mathbf{r}) = -\text{div}(g(\mathbf{r})\mathbf{w})$, где $\mathbf{w}$ – вектор относительного перемещения частиц. Далее рассматривается два случая структурной анизотропии.

В первом случае композит помещается в магнитное поле $\mathbf{H}_0$, но не подвергается сдвигу. После вычислений, во второй главе, получается формула для соответствующего изменения функции распределения $\delta g_m(\mathbf{r}) = -\text{div}(g_0(\mathbf{r})\mathbf{w}_m)$. Эта функция отражает анизотропию, которая появляется в относительном расположении частиц из-за их магнитного взаимодействия и упругого сопротивления несущей среды к смещению частиц. Здесь $\mathbf{w}_m$ – вектор относительного смещения частиц, вызванного их магнитным взаимодействием.

Во втором случае учитывается макроскопическая сдвиговая деформация композита. Изменение функции распределения, вызванное этой деформацией, записывается как $\delta g_\gamma(\mathbf{r}) = \delta g_\gamma(\mathbf{r})^{(1)} + \delta g_\gamma(\mathbf{r})^{(2)}$, где первый член отражает относительную перегруппировку частиц, вызванную только деформацией сдвига композита $\delta g_\gamma(\mathbf{r})^{(1)} = -\text{div}(g_0(\mathbf{r})\mathbf{w}_\gamma)$, а второй член соответствует совместному эффекту магнитного взаимодействия между частицами и деформации $\delta g_\gamma(\mathbf{r})^{(2)} = -\text{div}(\delta g_m(\mathbf{r})\mathbf{w}_\gamma)$. Здесь $\mathbf{w}_\gamma$ – вектор относительного смещения частиц при сдвиговой деформации.

Зная полное изменение функции распределения $\delta g(\mathbf{r})$, рассчитаем среднюю x -компоненту намагниченности из (5):

$$\langle M_x \rangle = \langle M_x \rangle^{(1)} + \langle M_x \rangle^{(2)}, \quad (6)$$

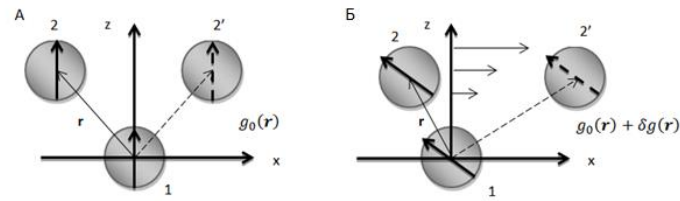


Рисунок 3 – Схема изменения относительного распределения частиц в результате макроскопического сдвига композита. А – изотропное распределение частиц в недеформируемом композите; Б – после деформации.

$$\langle M_x \rangle^{(1)} = \frac{\varphi}{V} \int M_x(\mathbf{r}) \delta g_v^{(1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad \langle M_x \rangle^{(2)} = \frac{\varphi}{V} \int M_x(\mathbf{r}) \delta g_v^{(2)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Для недеформированного композита $\langle M_x \rangle = 0$. В диссертации первый и второй интегралы соотношения (6) рассчитаны численно.

Из уравнений (1) и (6) определяется модуль сдвига $G = G_{el} + G_m^{(1)} + G_m^{(2)}$, где последние две части появляются из-за изменения взаимного расположения частиц, вследствие, соответственно, макроскопической сдвиговой деформации изотропного композита и из-за комбинации этой деформации с магнитоиндуцированной перегруппировкой частиц.

Результаты расчетов магнитной части $G_m = G_m^{(1)} + G_m^{(2)}$ (см. рис. 4) показывают, что модуль G_m немонотонно, с максимумом, зависит от приложенного поля, что следует из немонотонности M_x , показанной на рисунке 2; когда поле стремится к бесконечности, модуль G_m асимптотически стремится к некоторому конечному значению.

В третьей главе представлено 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. 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 [6, 7]. В зависимости от условий синтеза системы цепочки могут быть либо короче толщины образца, либо перколировать его. Здесь рассматривается последний случай.

В данной главе представлена модель, в которой цепочка состоит 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 . Композит сдвигается в направлении, перпендикулярном полю, или растягивается параллельно полю (см. рис. 5). Полное (измеримое) напряжение в композите можно представить в виде [8]

$$\sigma \approx \gamma G_0 + \sigma_m, \quad (7)$$

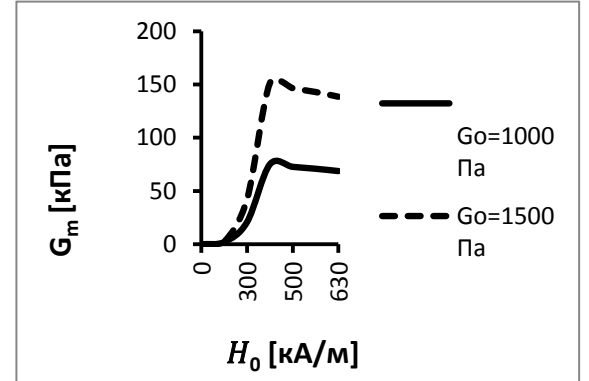


Рисунок 4 – зависимость магнитоиндуцированного модуля G_m композита относительно магнитного поля H_0 . Параметры системы: $\varphi = 0.1$, $\chi_0 = 15000$, $M_{sat} = 1245 \frac{\text{кА}}{\text{м}}$.

где γ – сдвиг (растяжение), σ_m – магнитная часть напряжения, создаваемого агрегатами. Используя результаты [9] для напряжения в системе цепочных полимерных макромолекул, получаем следующую оценку:

$$\sigma_m = \sigma_{xz_m} = \frac{2\varphi}{Vn} \left[\sum_{i=1}^{n-1} F_{x,i,i+1} \cdot R_{z,i,i+1} \right] \text{ и } \sigma_m = \sigma_{zz} = \frac{2\varphi}{Vn} \left[\sum_{i=1}^{n-1} (F_{z,i,i+1} + f_{i,i+1}) \cdot R_{z,i,i+1} \right]. \quad (8)$$

Здесь первое соотношение – это магнитное напряжение сдвига, второе – магнитное напряжение растяжения; φ – объемная концентрация частиц,

$V = \frac{\pi d_p^3}{6}$ – объем частицы, d_p – ее диаметр; n – количество частиц в цепочке; $F_{x/z,i,i+1}$ – x/z -

компоненты силы магнитного притяжения i -ой частицы к $(i + 1)$ -ой; $R_{z,i,i+1}$ – расстояние между центрами соответствующих частиц вдоль оси Oz ; $f_{i,i+1}$ – упругие силы, которые возникают в слоях между соседними частицами, которые могут быть определены как в [10]:

$$f_{i,i+1} = G_1 d_p (u_{z,i+1} - u_{z,i}). \quad (9)$$

Здесь $u_{z,i}$ – смещение i -ой частицы вдоль оси Oz . 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 [10].

Пусть система испытывает или макроскопический сдвиг вдоль оси Ox или одноосную деформацию со смещением верхней пластины на величину, равную γL (см. рис. 5), где L – толщина образца. Предполагается, что первая и последняя (n -я) частицы закреплены соответственно на «нижней» и «верхней» пластинах измеряемой щели.

Энергия $U_{i+1,i}$ магнитного взаимодействия между соседними частицами оценивается простейшим диполь-дипольным приближением:

$$U_{i+1,i}(\mathbf{r}) = -\frac{\mu_0 V^2}{4\pi} \left[3 \frac{(\mathbf{M} \cdot (\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i))^2}{R_{i,i+1}^5} - \frac{M^2}{R_{i,i+1}^3} \right]. \quad (10)$$

Здесь μ_0 – магнитная проницаемость вакуума, $\mathbf{M}$ – намагниченность частицы.

Для определения магнитной силы $\mathbf{F}_i$, действующей на i -ю частицу со стороны остальных частиц в цепочке, учитывается взаимодействие только между ближайшими соседями в цепочке:

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_{i,i+1} + \mathbf{F}_{i,i-1}, \mathbf{F}_{i,i+1} = -\nabla U_{i+1,i}(\mathbf{r}), \mathbf{F}_{i,i-1} = -\nabla U_{i-1,i}(\mathbf{r}). \quad (11)$$

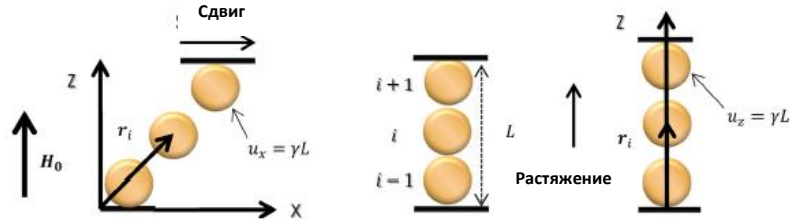


Рисунок 5 – Эскиз цепочки в образце без сдвига (в центре) и со сдвигом (слева), а также в растянутом

Приближение ближайших соседей для линейно-цепочечной структуры вполне оправдано, так как диполь-дипольное взаимодействие достаточно быстро спадает при увеличении расстояния между частицами.

Для оценки намагниченности $\mathbf{M}$ частицы в цепочке, состоящей из n частиц, будем рассматривать каждую частицу как находящуюся в однородном магнитном поле $\mathbf{H}_\Sigma = \mathbf{H}_0 + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \mathbf{H}_{di}$, состоящем из внешнего поля $\mathbf{H}_0$ и суммы дипольных полей $\mathbf{H}_{di}$ (создаваемых другими частицами этой цепочки в центре рассматриваемой частицы), усредненном по всем номерам i положения частицы. Магнитное поле $\mathbf{H}_{in}$ внутри частицы и ее намагниченность $\mathbf{M}$ вычисляются с помощью формул (2), (3).

Уравнения стационарного смещения частиц в цепочке могут быть представлены в виде [10]:

$$\beta(\mathbf{u} - \mathbf{u}_i) + \mathbf{F}_i = 0, \quad i = 2, \dots, n-1. \quad (12)$$

Здесь $\mathbf{u}$ – вектор смещения матрицы; $\beta \sim G_0 d_p$. 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. Здесь необходимо учитывать условие непересечения частиц $R_{i,i+1} \geq d_p$.

Система (12) была решена численно; в результате определены смещения $\mathbf{u}_i$ каждой частицы цепочки в сдвинутом и растянутом образцах. После этого для обоих типов деформации с помощью формул (7) и (8) было вычислено макроскопическое напряжение σ . Полученные результаты показывают (см. рис. 6), что суммарное напряжение при малых деформациях растет почти линейно, достигая некоторого максимального значения. По мере роста величины сдвига/растяжения, расстояния между частицами увеличиваются так, что в середине цепочки образуется зазор, и магнитные силы ослабевают, что, при определенных параметрах системы, приводит к уменьшению напряжения при $\gamma = 0.56$ для сдвига и $\gamma = 0.047$ для растяжения образца. Эти падения показаны на рисунке 6. После этих значений деформаций зазор в цепи "исчезает", так как частицы равномерно перегруппировываются, что приводит к незначительному увеличению напряжения. Это полностью соответствует механике электро (магнито) реологических суспензий с цепочными структурами (см., например, [11]). Следует обратить внимание на то, что подобное поведение напряжения также было обнаружено в компьютерном моделировании [7].

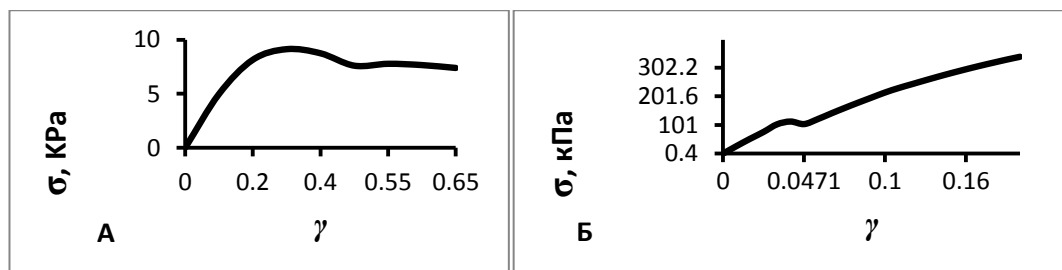


Рисунок 6 – Результаты вычислений напряжений в зависимости от величины деформации.

Системные параметры: $\chi_0 = 1000$, $G_0 = 3.2$ кПа, $M_s = 1000$ к $\frac{A}{M}$, $H_0 = 100$ к $\frac{A}{M}$, $\beta = 3\pi d_p G_0$, $\varphi = 25\%$.

На рисунке 7 показано сравнение расчетов магнитной части $G_m = \frac{\sigma_m}{\gamma}$ полного напряжения сдвига с экспериментальными данными [12] и полного напряжения растяжения σ с экспериментами [6]. Отметим, что при данных экспериментальных параметрах системы не возникает порогового значения деформации γ , при котором цепочка рвется, поэтому на рисунке 7 нет разрыва. Видно хорошее согласие развиваемой теории с экспериментом.

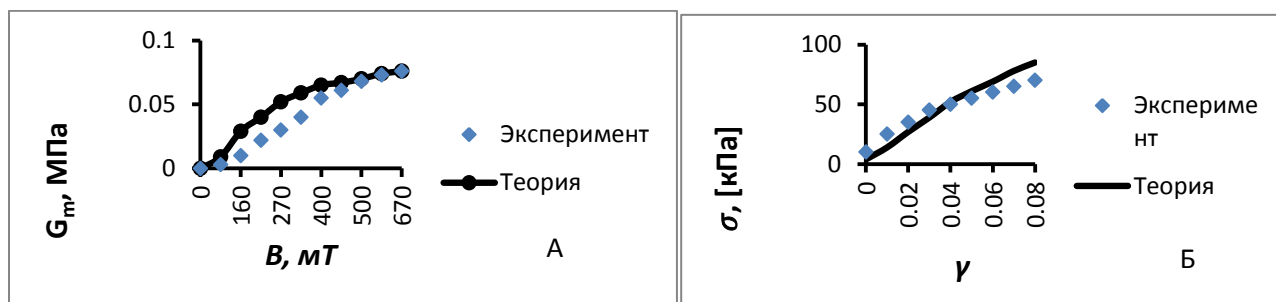


Рисунок 7 – А: зависимость модуля G_m сдвига от приложенного магнитного поля B . Параметры системы: $\gamma = 0.1$, $n = 10$, $\chi_0 = 100$, $G_0 = 60$ кПа, $M_s = 900$ к $\frac{A}{M}$, $H_0 = 100$ к $\frac{A}{M}$, $\beta = 3\pi d_p G_0$, $\varphi = 10\%$.

Линия – теория, точки – эксперимент [12]. Б: зависимость упругого напряжения σ от величины растяжения образца γ . Параметры системы: $n = 10$, $\varphi = 15\%$, $d_p = 2$ мкм, $\chi_0 = 1000$, $M_s = 1710$ к $\frac{A}{M}$, $G_0 = 200$ кПа, $G_1 = G_0$, $\beta = G_0 d_p$, $H_0 = 123$ к $\frac{A}{M}$. Линия – теория, точки – эксперимент [6].

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

В экспериментах [13] были синтезированы и изучены свойства изотропных магнитных гидрогелей на основе альгинатной кислоты, являющейся одной из разновидностей полисахаридов. Была обнаружена достаточно

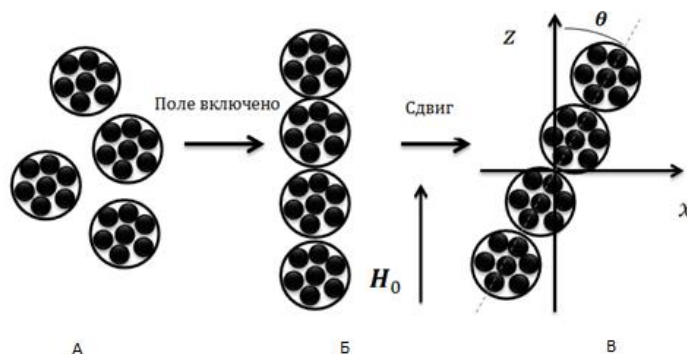


Рисунок 8 – Эскиз моделируемой системы.

сильная зависимость упругих характеристик от приложенного магнитного поля. Подобный эффект также был обнаружен в феррогелях с наполнителем из частиц пермаллоя [19], для данного композита относительное изменение модуля упругости составляет примерно в 200 раз, а его абсолютное увеличение может достигать почти 8 МПа.

Для объяснения данного эффекта использована концепция первичных агломератов [13], в которой учитывается, что в процессе полимеризации композита без поля магнитные частицы образуют изотропные агломераты квазисферической формы (рисунок 8.А). Затем, после отверждения, под действием приложенного поля эти агломераты объединяются в линейные цепочки, выстроенные вдоль поля (рисунок 8.Б). Когда образец испытывает макроскопическую деформацию сдвига, цепочки отклоняются от направления поля (рисунок 8.В).

Первой целью четвертой главы является моделирование перехода из состояния «А» в состояние «Б» на рисунке 8 и определение среднего количества $\langle n \rangle$ агломератов в цепочках при заданном магнитном поле. В основу берутся основные идеи иерархической модели образования цепочек в магнитореологических гелях, объединенной с решеточной моделью расположения частиц (агломератов) [14, 15]. Рассматривается кубическая решетка (см. рис. 9) с длиной ребра $l = d_a \cdot \left(\frac{\pi}{6\Phi}\right)^{1/3}$, которая оценивается из условия, что

отношение объема агломерата к объему ячейки равно объемной концентрации агломератов Φ в композите. Здесь d_a – диаметр агломерата.

Предполагается, что до включения поля все центры агломератов в системе с равной вероятностью находятся в любой точке линейного сегмента $S_1 = l - d_a$ ячейки кубической решетки; центр сегмента совпадает с центром ячейки решетки (см. рис. 9). Вводится случайная величина l_r – расстояние между центрами соседних агломератов, значения которой лежат в пределах отрезка $d_a \leq l_r \leq 2S_1 + d_a$ (см. рис. 9).

В иерархическом подходе цепочки объединяются из отдельных агломератов в устойчивые 2-агломератные цепочки; затем – объединение устойчивых 2-агломератных цепочек в устойчивые 4-агломератные цепочки и т. д. Каждая цепочка состоит из $n = 2^k$ агломератов, где $k = 0, 1 \dots$ – номер стадии объединения.

Количество агломератов в устойчивой цепочке определяется конкуренцией между силами $F_n^m(\xi_n)$ магнитного взаимного притяжения агломератов и силами $F_n^{el}(\xi_n, L_n)$ упругого сопротивления геля смещению агломератов, где L_n – расстояние между центрами ближайших

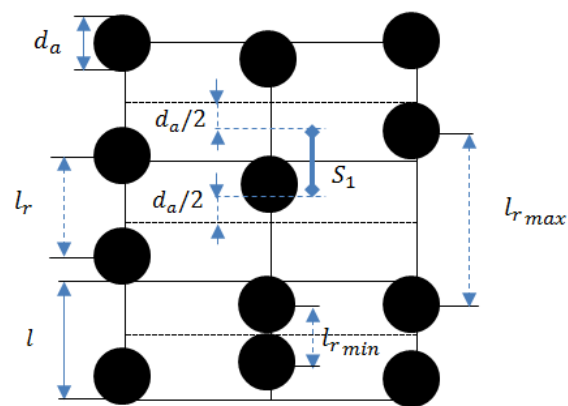


Рисунок 9 – Эскиз кубической решетки. Центры каждого агломерата могут быть расположены в любой точке его сегмента S_1 .

агломератов двух сформированных соседних n -агломератных цепочек и ξ_n – это же расстояние только после смещения цепочек, причем, если расстояние такое, что $\xi_n = d_a$, то $2n$ -агломератная цепочка считается сформированной. Тогда полная сила, действующая на устойчивую n -агломератную цепочку, записывается как

$$F_n(\xi_n, L_n) = F_n^m(\xi_n) + F_n^{el}(\xi_n, L_n) \quad (13)$$

Полная энергия деформации матрицы, соответствующей положениям двух стабильных n -агломератных цепочек, оценивается линейным законом Гука, аналитический вид которой получен в диссертации:

$$U_n^{el}(\xi_n) = \frac{\beta}{2} \left[\sum_{j=1}^n \left((n+1-2j)(l_r - d_p) + L_n - \xi_n \right)^2 \right]. \quad (14)$$

Здесь $\beta = 3\pi G_0 d_a$, где G_0 – модуль сдвига матрицы [14]. Тогда сила упругости, приводящая к сопротивлению матрицы сближению устойчивых n -агломератных цепочек, может быть записана как

$$F_n^{el}(\xi_n) = -\frac{dU_n^{el}(\xi_n)}{d\xi_n} = \frac{\beta n}{2} [L_n - \xi_n]. \quad (15)$$

Теперь необходимо оценить магнитную силу взаимодействия между двумя устойчивыми n -агломератными цепочками, в результате действия которой между этими цепочкам устанавливается расстояние ξ_n . В рамках диполь-дипольного приближения эту силу можно представить в виде [14]

$$F_n^m(\xi_n) = -\frac{3\mu_0 V_p^2 M_n^2}{2\pi} \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \frac{1}{(\xi_n + d_p(i+k-2))^4}. \quad (16)$$

Здесь μ_0 – магнитная проницаемость вакуума. Намагниченность M_n устойчивой n -агломератной цепочки оценивается как намагниченность эллипсоида вращения (см., например, [3]) с большой и малой осями, равными nd_a и d_a соответственно.

Агрегация стабильных $2n$ -агломератных цепочек при наложении магнитного поля соответствует критическим значениям ξ_{cr_n} , L_{cr_n} расстояний, которые находятся из следующих условий для полной силы межцепочечного взаимодействия (13) (как в [14]):

$$F_n(\xi_n, L_n) = 0, \frac{dF_n(\xi_n, L_n)}{d\xi_n} = 0. \quad (17)$$

Агломераты объединяются в стабильные цепочки при выполнении неравенства $L_n < L_{cr_n}$. С учетом этого определяется вероятность $0 \leq P_{2n} = \frac{L_{cr_n} - d_a}{2 \cdot n \cdot S_1} \leq 1$ образования стабильной $2n$ -агломератной цепочки. Количество устойчивых n -агломератных цепочек в единичном объеме системы обозначается как g_n с условием нормировки $\sum_{i=1}^{\infty} n g_n = \frac{\Phi}{V_a}$, где отношение $\frac{\Phi}{V_a}$ – это

общее количество агломератов в единице объёма композита. Функция распределения g_n , может быть определена через произведение вероятностей как:

$$g_n = \frac{\Phi}{nV_p} (1 - P_{2n}) \prod_{i=1}^n P_i, g_1 = \frac{\Phi}{V_a} (1 - P_2). \quad (18)$$

Здесь множитель $\frac{\Phi}{nV_p}$ – это вероятность того, что в системе присутствуют только n -агломератные цепочки; множитель $(1 - P_{2n})$ отражает вероятность того, что стабильные $2n$ -агломератные цепочки не сформируются.

Среднее число $\langle n \rangle$ агломератов в цепочке определяется из условия нормировки g_n следующим образом:

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n g_n}{\sum_{i=1}^{\infty} g_n} = \frac{\Phi}{V_p} \frac{1}{\sum_{i=1}^{\infty} g_n}. \quad (19)$$

Некоторые результаты расчетов представлены на рисунке 10.

Пусть композит испытывает небольшой макроскопический сдвиг, перпендикулярный полю (как показано на рисунке 8.В). Цепочечные агрегаты моделируются в виде параллельных эллипсоидов вращения, и модуль сдвига композита представляется как [3,16]:

$$G = G_s + G_a \quad (20)$$

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 [17], успешно применявшееся для расчетов вязкости и модулей вязкоупругости жидких альгинатных магнитных суспензий и отвержденных феррогелей [18]:

$$G_s(n) = G_0 \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_m}\right)^{-[G(n)]\Phi_m}. \quad (21)$$

Здесь Φ_m – объемная концентрация плотной упаковки; $[G(n)]$ определяется, как и в [18], из условия, что комплекс $G_0(1 + [G(n)]\Phi)$ равен модулю предельно разбавленного ($\Phi \ll 1$) композита.

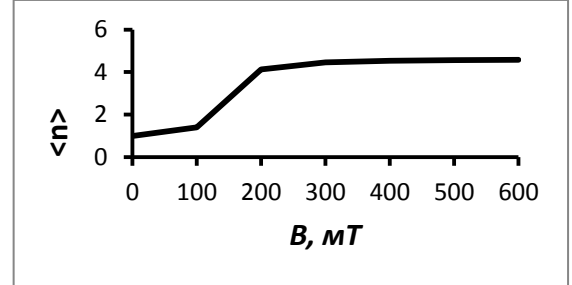


Рисунок 10 – Среднее число $\langle n \rangle$ агломератов в цепочках в зависимости от индукции приложенного магнитного поля B . Параметры системы: $\chi_0 = 300$, $G_0 = 10$ кПа, $M_s = 820$ к $\frac{A}{м}$, $d_a = 20$ мк, $\Phi = 0.3$.

По формуле (21) была оценена концентрация агломератов $\Phi \approx 0.437$, учитывая, что для системы одиночных сфер (рис. 8.А) $[G(1)] = 5/2$ – классический множитель Эйнштейна, и значение из эксперимента [19] $G_{s\text{exp}}(H_0 = 0) = 63 \text{ kPa}$ без включенного поля.

Следуя за [16], антисимметричную часть G_a можем оценить как:

$$G_a = \frac{\mu_0 \Phi H_0^2}{2} \frac{M_n^2 (N_{\parallel} - N_{\perp})}{(H_{in} + M_n N_{\parallel})((H_{in} + M_n N_{\perp}))} \quad (22)$$

Здесь $N_{\parallel}$ и $N_{\perp}$ – коэффициенты намагничивания эллипсоида соответственно вдоль и перпендикулярно главной его оси.

Учитывая вышесказанные рассуждения, модуль сдвига композита был вычислен по формуле (20). Сравнение расчетов с экспериментальными данными показано на рисунке 11.

Следует учесть, что модель учитывает квазистатическую деформацию образца, тогда как в эксперименте поведение материала исследовалось в режим осцилляций. Тем не менее, в эксперименте [19] использовалась крайне низкая частота колебаний, и данное допущение можно считать вполне приемлемым.

В пятой главе представлены результаты, полученные в ходе экспериментов по упругим и магнитным свойствам над магнитореологическими эластомерами, проводимыми автором на специальном лабораторном оборудовании Технического Университета Дрездена.

Первым этапом экспериментального исследования был синтез образцов магнитных полимеров в химической лаборатории. Для этого использовались базовые компоненты: А: 2-компонентный (винил- и гидрид- компоненты) каучук марки Elastosil RT623; В: платиновый катализатор, необходимый для запуска процесса полимеризации; S – силиконовое масло; в качестве наполнителя брался порошок намагничивающихся частиц карбонильного железа марки CC от BASF. Было изготовлено шесть типов композита с различной жесткостью матрицы, объемной долей магнитного наполнителя ϕ . Жесткость матрицы варьировалась соотношением количества полимера и силиконового масла А: S.

Следующим этапом было измерение кривых намагничивания образцов (имели форму в виде диска с вариацией геометрических размеров) на вибрационном магнитометре, принцип действия которого основан на явлении электромагнитной индукции, то есть исследуемый

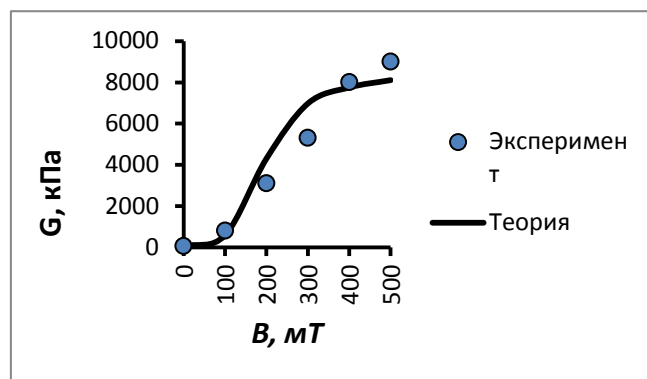


Рисунок 11 – Зависимости модуля сдвига от приложенного магнитного поля. Параметры системы: $\gamma = 0.0001$, $\chi_0 = 300$, $G_0 = 10 \text{ кПа}$, $M_s = 820 \text{ к}\frac{\text{А}}{\text{м}}$, $d = 20 \text{ мк}$, $\Phi = 0.437$, $\Phi_m = 0.63$. Линия – теория, точки – экспериментальные данные [19]. Объемная

образец, помещенный в однородное магнитное поле, приводился в колебательное движение, магнитное поле колеблющегося образца создавало в расположенных поблизости измерительных катушках переменное напряжение, пропорциональное магнитному моменту образца.

Внешнее поле H_0 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 $M = \frac{m}{V}$.

Как известно, в образце возникают размагничивающиеся эффекты, которые зависят, от его геометрической формы, поэтому эффективное поле, которое реально действовало на образец, считалось как $H_{eff} = H_0 - N \cdot M$, где N – размагничивающий фактор образца.

Результаты измерений намагниченности для некоторых образцов от эффективного поля представлены на рисунке 12, на котором 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 (на верхнем рисунке) гистерезисный эффект проявляется сильнее (петли шире), чем для более жестких образцов (нижний рисунок).

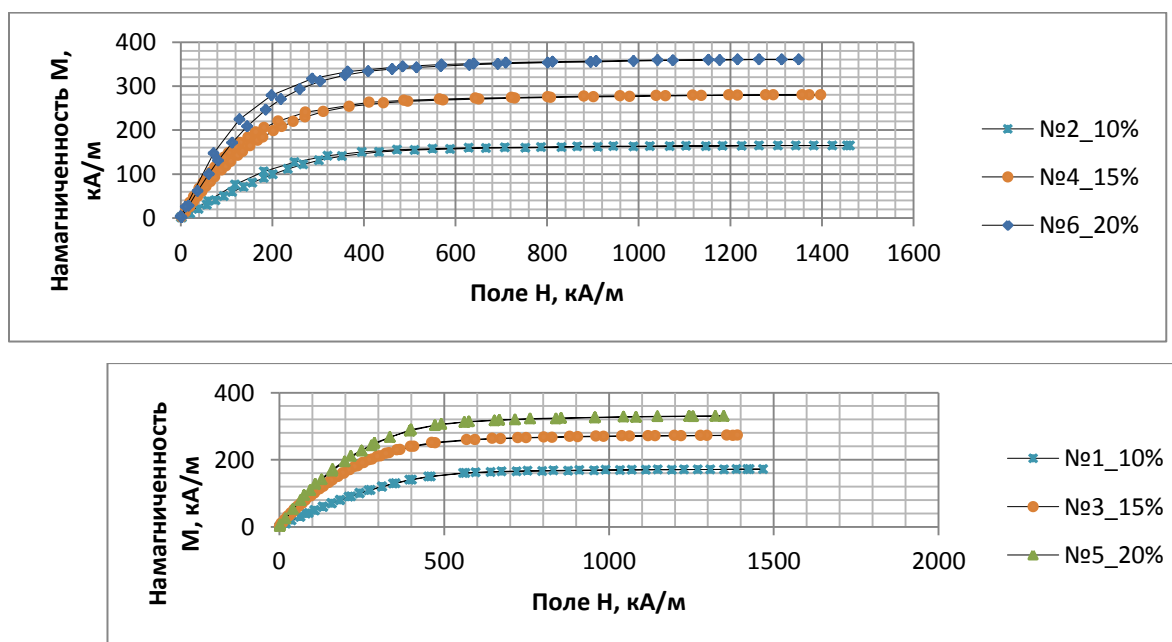


Рисунок 12 – Результаты измерений намагниченности относительно эффективного поля. Образцы имеют одинаковую жесткость матрицы при различной концентрации магнитного наполнителя на верхнем графике А:С=1:0 и А:С=1:1 на нижнем. Сплошная линия приведена для зрительного восприятия.

Последним этапом экспериментов были измерения напряжений при растяжении образцов. Форма образцов имела форму цилиндра шприца с постоянным диаметром $d = 4.65$ мм и начальной высотой L_0 . Необходимые параметры образцов указаны в таблице 1, где в последней колонке записаны результаты «графического» вычисления модуля упругости матрицы G_0 .

Образцы помещались в тензомер (Dyna Mess, Германия. Ячейка с максимальной нагрузкой 1кН; максимальная возможная разрешающая способность датчика силы: 0.01 Н и датчика перемещений: 0.01 мм.), в котором они растягивались на величину $\Delta L = 0 \dots 2$ мм с очень медленной скоростью. Относительное изменение длины образца (или величина деформации) считалось как $\varepsilon = \Delta L/L_0$.

Поскольку тензомер измеряет силу упругости F , которая возникает в образце при его растяжении, то напряжение растяжения рассчитывалось как $\sigma = F/S$, где $S = \pi d^2/4$ – площадь поперечного сечения образца.

Результаты измерений напряжения для некоторых образцов от величины деформации представлены на рисунке 13. Деформация увеличивается от 0 до 0.05, при этом напряжение на всех графиках растет линейно. Наблюдается магнитореологический эффект, то есть при увеличении магнитного поля кривые напряжения поднимаются выше. Причем можно заметить, сравнивая два графика, что для более жесткого образца Sn этот эффект слабее, чем для более мягкого Sr.

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

Таблица 1 – Список образцов магнитных полимеров Sg,..., Sr в форме цилиндров с диаметром 4.65 мм и длинами L_0 .

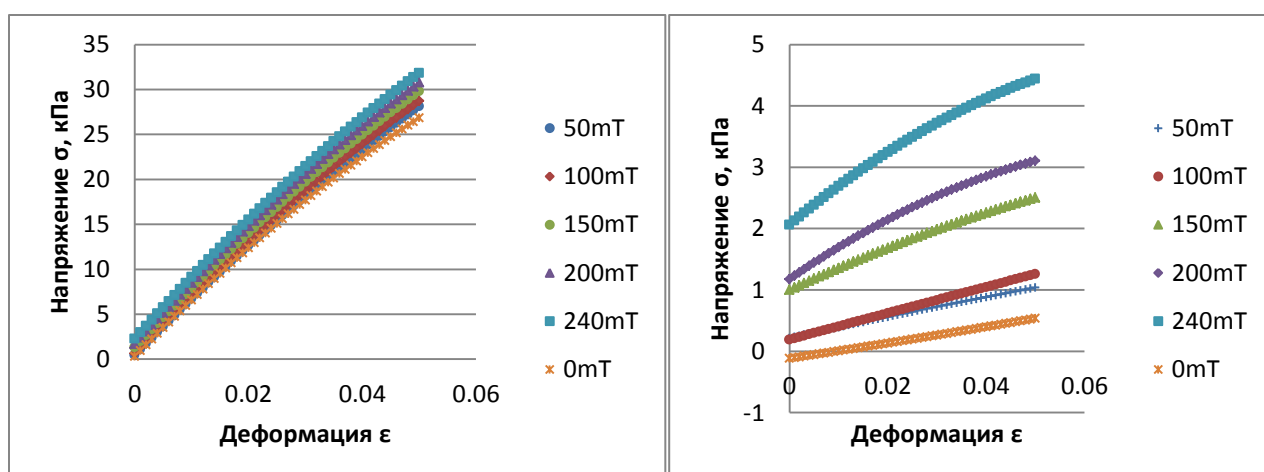


Рис. 13 – Результаты измерений напряжения относительно величины продольной деформации. Кривые построены при разных значениях приложенного поля для образца Sn: $\varphi = 0.2$, $A:S=1:0$ (верхний график) и Sr: $\varphi = 0.2$, $A:S=1:1$ и (нижний график).

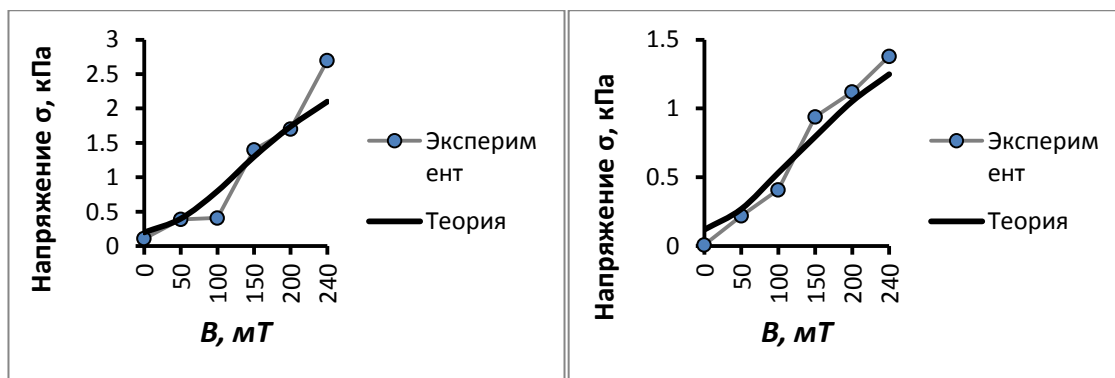


Рисунок 14 – Сравнение теории и эксперимента: зависимости напряжения растяжения от приложенного магнитного поля. Параметры системы: $n = 10$, $\gamma = 0.01$, $\chi_0 = 1000$, $G_0 = 12.2$ кПа, $M_s = 1700$ к $\frac{A}{м}$, $d_p = 2$ мкм, $\varphi = 0.15$, $G_1 = 0.5 G_0$, $\alpha = \beta = 0.1 d_p G_0$, для верхнего графика объемная концентрация частиц $\varphi = 0.15$; для нижнего: $\varphi = 0.2$. Линия – теория, точки – экспериментальные данные.

На рисунке 14 представлено сравнение экспериментальных кривых напряжения растяжения и теоретических в зависимости от магнитного поля. Экспериментальные данные брались для более мягких образцов Sг и Sl, поскольку в таких образцах магнитореологический эффект выражен сильнее, чем для жестких. Теоретические кривые напряжения были получены из модели (Глава 3) и рассчитаны по формуле (8).

В шестой главе предлагается 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.

Основная проблема лечения инсультов и тромбозов связана с очень медленной диффузией тромболитических препаратов в тромбированных сосудах головного мозга. Американская компания Pulse Therapeutics предложила решение этой проблемы, основанное на инъектировании магнитных нано-размерных частиц в тромбированный сосуд и вовлечение их во вращательное движение переменным магнитным полем. Вращение большого числа наночастиц способно создавать циркуляционные потоки в тромбированных сосудах [1]. Эти потоки значительно усиливают конвективный транспорт лекарств к тромбам. По этой теме было опубликовано всего несколько работ [20-22], поэтому физическое понимание происхождения циркуляционных или колебательных потоков, создаваемых движущимися и вращающимися магнитными частицами, отсутствует.

В диссертации кровеносный сосуд моделируется бесконечной плоской щелью толщиной l , заполненной немагнитной жидкостью, содержащей каплю феррожидкости, состоящей из одинаковых сферических феррочастиц. Вращающееся магнитное поле $\mathbf{H}$ создается четырьмя

соленоидами, расположенными так, как показано на рисунке 15, с одинаковой угловой частотой ω . Компоненты $\mathbf{H}$ представимы в следующем виде:

$$\begin{aligned} H_x &= (H_{01x}(x, z) + H_{04x}(x, z))\cos\omega t + (H_{02x}(x, z) + H_{03x}(x, z))\sin\omega t, \\ H_z &= (H_{01z}(x, z) - H_{04z}(x, z))\cos\omega t + (-H_{02z}(x, z) + H_{03z}(x, z))\sin\omega t. \end{aligned} \quad (23)$$

Здесь H_{01} , H_{02} , H_{03} и H_{04} – амплитуды полей, создаваемых соленоидами соответственно с номерами 1–4. Данные соотношения означают, что северный полюс соленоида 1 на рисунке 15 расположен перед южным полюсом соленоида 2. А соленоиды с номерами 3 и 4 повернуты друг к другу одинаковыми полюсами.

В окрестности середины зазора находится плотное облако феррожидкости, пространственное распределение частиц которой подчиняется гауссовскому распределению. Пусть частицы сделаны из магнетита, их намагниченность насыщения $M_s \approx 500$ кА/м; диаметр частицы $d \approx 15 - 20$ нм; объемная концентрация частиц $\Phi \sim 0.01 - 0.05$; угловая частота переменного поля,

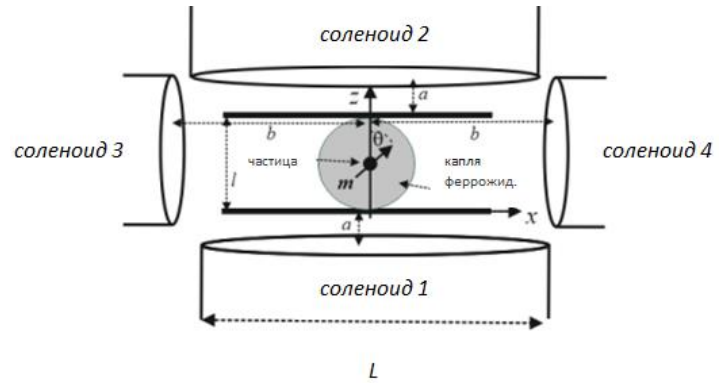


Рисунок 15 – Иллюстрация моделируемой системы.

создаваемого соленоидом, примерно равна $\omega \sim \text{рад/с}$; 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. Приведенные в диссертации оценки, показывают, что при таких параметрах в первом приближении можно считать, что форма капли не меняется ни за счет магнитофоретического смещения феррочастиц, ни за счет конвективных эффектов.

Уравнения течения намагничивающейся жидкости при малом числе Рейнольдса можно представить в виде (см. [3]):

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial v_x}{\partial t} &= -\frac{\partial p}{\partial x} + \eta \Delta \mathbf{v} + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial z} \Gamma + \mu_0 M_s \Phi \left[\cos \theta \frac{\partial}{\partial z} + \sin \theta \frac{\partial}{\partial x} \right] H_x, \\ \rho \frac{\partial v_z}{\partial t} &= -\frac{\partial p}{\partial z} + \eta \Delta \mathbf{v} + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} \Gamma + \mu_0 M_s \Phi \left[\cos \theta \frac{\partial}{\partial z} + \sin \theta \frac{\partial}{\partial x} \right] H_z, \\ \frac{\partial}{\partial x} v_x + \frac{\partial}{\partial z} v_z &= 0. \end{aligned} \quad (24)$$

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 15). Третьи слагаемые в первых двух

уравнениях (24) представляют напряжение, возникающее из-за магнитного момента Γ ; четвертые – компоненты пондеромоторной силы, действующей на жидкость со стороны неоднородного поля $\mathbf{H}$.

Граничные условия для (24) запишем следующим образом:

$$\begin{aligned} v_x = v_z = 0 \text{ при } z = 0, l; \\ v_x, v_z \rightarrow 0 \text{ при } x \rightarrow \infty. \end{aligned} \quad (25)$$

В неброуновском приближении уравнение для угла θ имеет вид [23]

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} - \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) - \frac{1}{6\eta\Phi} \Gamma. \quad (26)$$

Уравнение непрерывности для концентрации частиц можно записать как:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \Phi + \operatorname{div} \left[\Phi \left(\mathbf{v} - \frac{1}{3\pi\eta d} \nabla U \right) \right] &= D \Delta \Phi, \\ U &= -\mu_0 M V_p (H_z \cos \theta + H_x \sin \theta). \end{aligned} \quad (27)$$

Здесь V_p – ее объем; D – коэффициент диффузии; U – потенциальная энергия частицы в поле $\mathbf{H}$.

Система (24-27) для компонент скорости течения феррожидкости была решена численно при помощи преобразования Фурье, в результате чего были найдены компоненты продольной скорости v_x . Некоторые результаты расчетов показаны на рисунке 16.

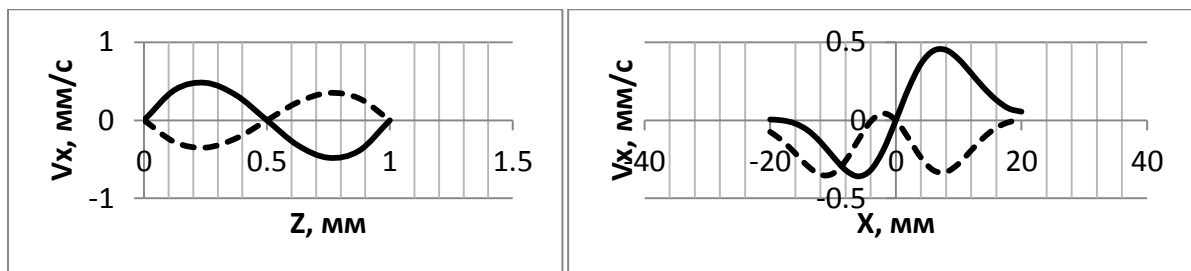


Рисунок 16 – Зависимость продольной компоненты скорости v_x от координаты z (слева) при фиксированном $x = 10$ мм и координаты x при фиксированном $z = l/8$ (справа). Пунктирная линия: в момент времени $t = 0.5$ с; сплошная линия: $t = 1$ с. Угловая частота поля $\omega = 10$ рад/с. Объемная концентрация 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 15: $a = b = 5$ см; толщина зазора $l = 1$ мм.

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, что представляется приемлемым с точки зрения транспорта лекарства.

В **заключении** приведены основные результаты проведенного теоретического и экспериментального исследования магнитореологических свойств мягких и жидких магнитных полимеров.

1. Построена теоретическая модель магнитореологического эффекта в феррогелях с намагничивающимися сферическими частицами, хаотично распределенными в образце феррогеля. Результаты продемонстрировали немонотонную зависимость поперечной компоненты намагниченности и модуля сдвига композита от приложенного магнитного поля.

2. Проведено теоретическое исследование упругих свойств феррогелей, заполненных намагничивающимися частицами, объединенными в линейные цепочки, перколирующие весь образец. Результаты моделирования вскрыли интересный эффект: при определенном пороговом значении деформации композита, цепочки, находящиеся в нем, разрываются, и, в результате, этот разрыв приводит к резкому уменьшению макроскопического напряжения. Этот эффект наблюдался как при растяжении, так и при сдвиге. Результаты расчетов сравнивались с экспериментальными данными и хорошо с ними согласовались.

3. Представлено теоретическое исследование, в результате которого удалось объяснить сильный магнитореологический эффект, наблюдаемый в феррогелях на основе пермаллоя, где модуль сдвига достигает абсолютного значения 8 МПа. 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.

4. В ходе экспериментального исследования были синтезированы образцы магнитных полимеров, которые испытывались на упругие и магнитные свойства. При анализе результатов, полученных во время испытаний с образцами на магнитометре, был обнаружен гистерезисный эффект, то есть зависимость намагниченности от приложенного поля имела гистерезисный характер, который проявляет себя сильнее для более мягких образцов, чем для более жестких. Также наблюдался магнитореологический эффект во время испытаний образцов на тензомере с магнитной катушкой, то есть зависимость упругих свойств образцов от приложенного магнитного поля. Экспериментальные кривые хорошо согласуются с теоретической моделью напряжения растяжения, представленной в Главе 3.

5. Получены результаты теоретического исследования циркуляционного течения в феррожидкостях под действием переменного неоднородного магнитного поля. Было

обнаружено, что неоднородность внешнего поля (15 кА/м) может провоцировать значительное увеличение скорости порядка 0.5 мм/с течения феррожидкости. 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 в развитии модели циркуляционных течений в феррожидкости как научной основы магнитной интенсификации транспорта лекарств в тромбированных кровеносных сосудах. Развита 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.

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.

Перспективы. 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 магнитоиндуцированной 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, 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. Однако при синтезе композита частицы могут формировать агрегаты более

сложной геометрии. Учет этого обстоятельства может быть важным для физического понимания и развития теоретических моделей мягких и жидких магнитных полимеров.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ОТРАЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

**Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных
ВАК и Аттестационным советом УрФУ:**

- [1] 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; 0,5 п.л. / 0,188 п.л. (Scopus / WoS).
- [2] Zubarev A. Y., **Musikhin A. Y.**, Lopez-Lopez M. T., Iskakova L. Y. & Bulytcheva S. V. Shear modulus of isotropic ferrogels. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. —2019. — V. 477. — P. 136 – 141; 0,375 п.л. / 0,125 п.л. (Scopus / WoS).
- [3] 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; 1,563 п.л. / 0,375 п.л. (Scopus, WoS).
- [4] **Musickhin A.**, Zubarev A. Y., Raboisson-Michel M., Verger-Dubois G. & Kuzhir P. Field-induced circulation flow in magnetic fluids. // Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. —2020. — V. 378. — P. 0250; 0,5 п.л. / 0,125 п.л. (Scopus, WoS).
- [5] Zubarev A., **Musikhin A.**, Chirikov, D. & Borin D. Elastic stress in ferrogels with chain aggregates. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. —2020. — V. 498. — P. 166 – 126; 0,188 п.л. / 0,063 п.л. (Scopus, WoS).

Свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ:

- [6] **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.
- [7] **Мусихин А. Ю.**, Зубарев А. Ю. — Модуль сдвига изотропных феррогелей (Shear modulus). Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ №2019617091 от 03.06.2019.
- [8] **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.
- [9] **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.

Другие публикации:

- [10] Зубарев А. Ю., **Мусихин А. Ю.** Модуль сдвига изотропных феррогелей // 18-ая Международная Плесская научная конференция по нанодисперсным магнитным жидкостям: сборник научных трудов. ИГЭУ, Плес, 2018. – С. 101–106; 0,313 п.л. / 0,156 п.л.
- [11] **Мусихин А. Ю.**, Зубарев А. Ю. Полеиндуцированный циркуляционный поток в феррожидкостях // 19-ая Международная Плесская научная конференция по нанодисперсным магнитным жидкостям: сборник научных трудов. ИГЭУ, Плес, 2020. – С. 157–162; 0,313 п.л. / 0,156 п.л.
- [12] **Musikhin A. Yu.** Ferrogels stress of chain-like aggregates // Приложение математики в экономических и технических исследованиях. – 2019. – Т. 1, № 9, – С. 102–112; 0,813 п.л.
- [13] **Musikhin A. Yu.**, Zubarev A. Yu. Magnetic field-induced circulation flow in ferrofluids // Пермские гидродинамические научные чтения: сборник научных трудов. ПГНИУ – Пермь, 2020. – С. 295–299; 0,25 п.л. / 0,125 п.л.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Creighton F. M. — Magnetic-based systems for treating occluded vessels. U.S. Patent №8308628 от 13.11.2012.
- [2] G.K. Batchelor, J.T. Green, J. Fluid Mechanics 56(3) (1972) 4101.
- [3] L.D. Landau, E.M. Lifshits, Electrodynamics of Continuous Media, Pergamon Press, 1984.
- [4] R.M. Bozorth, Ferromagnetism, Wiley-IEEE Press, 1993.
- [5] Shkel Y., Klingenberg D. Electrostriction of polarizable materials: Comparison of models with experimental data. // J. Appl. Phys. —1998. — V. 83, N. 2. — P. 7834.
- [6] Bellan C., Bossis G. Field dependence of viscoelastic properties of MR elastomers // International Journal of Modern Physics B. — 2002. — V. 16. — P. 2447–2453.
- [7] Cremer P., Lowen H., Menzel A. Tailoring superelasticity of soft magnetic materials. // Appl. Phys. Letters. —2015. — V. 107. — P. 171903.
- [8] R. Cristensen, Mechanics of Composite Materials, Wiley, New York, 1979.
- [9] M. Doi and S. F. Edwards, The Theory of Polymer Dynamics, Oxford University Press, New York, 1986.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] The Magnetoviscoelastic Response of Elastomer Composites Consisting of Ferrous Particles Embedded in a Polymer Matrix / Jolly M.R., Carlson J., Muñoz B. C., Bullions T. A. // Journal of Intelligent Material Systems and Structures. —1996. — V. 7. — P. 613 — 622.

- [13] Rheology of magnetic alginate hydrogels. / Gila-Vilchez C., Bonhome-Espinosa A. B., Kuzhir P., Zubarev A., Duran J. D.G., Lopez-Lopez M. T. // J. Rheol. —2018. — V. 62, N. 5. — P. 1083—1096.
- [14] Hysteresis of the magnetic properties of soft magnetic gels. / Zubarev A. Yu., Chirikov D. N., Borin D. Yu., Stepanov G. V. // Soft Matter. —2016. — V. 12, N. 30. — P. 6473—6480.
- [15] See H., Doi M. Aggregation Kinetics in Electro-Rheological Fluids. // J. Phys. Soc. Jpn. — 1991. — V. 60. — P. 2778.
- [16] Pokrovskii V N 1978 Statistical Mechanics of Dilute Suspensions (Moscow: Nauka).
- [17] 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.
- [18] Magnetorheology of alginate ferrogels / Gila-Vilchez C., Duran J. D. G., Gonzalez-Caballero F., Zubarev A., Lopez-Lopez M. T. // Smart Materials and Structures. —2019. — V. 28, N. 3. — P. 035018.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] R. Rosensweig, Ferrohydrodynamics, Cambridge University Press, Cambridge, 1985.

Мусихин Антон Юрьевич

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ И МЯГКИХ МАГНИТНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук

Подписано в печать _____._____._____. Заказ № _____

Формат 60×90/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Типография _____