

Оригинальная статья / Original article

УДК 538.9

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2024-14-4-115-130>

Магнитоупругие свойства в изотропных магнитных эластомерах

А.Ю. Мусихин¹✉, А.Ю. Зубарев¹

¹ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
ул. Ленина, д. 51, г. Екатеринбург 620002, Российская Федерация

✉ e-mail: Antoniusmagna@yandex.ru

Резюме

Цель. Исследовать влияние магнитного поля на упругие характеристики изотропного магнитного эластомера.

Методы. Поведение магнитных частиц в образце исследовалось на основе идеи иерархической модели формирования цепочек, совмещенной с решеточной моделью расположения частиц. При исследовании систем с цепочечными агрегатами вводилась статистическая функция распределения по числу частиц в цепочке, которая позволила рассчитать количество цепочек в композите с заданной концентрацией частиц. Нелинейная намагниченность частиц в образце моделировалась в виде полуэмпирического закона Фрелиха – Кенели, позволившего с хорошей точностью рассчитать намагниченность материалов, как в слабых, так и в сильных магнитных полях.

Результаты. В работе представлена модель, описывающая упругие свойства изотропного магнитного эластомера, который синтезируется без воздействия магнитного поля. Эластомер состоит из частиц с объемной концентрацией 28,6%, способных к намагничиванию, размер которых составляет 10 мк. Эти частицы внедрены в полимерную матрицу. Под действием магнитного поля в полимере формируются цепочки из магнитных частиц. Предполагается, что длина таких цепочек меньше размеров образца в направлении поля. Определены зависимости модуля сдвига композита от внешнего магнитного поля.

Вывод. Предложена физическая модель, которая успешно предсказывает магнитореологический эффект в исследуемом композитном материале с мягкой матрицей и хаотично распределенными частицами, синтезированном без магнитного поля. Исследования базируются на усовершенствованной решеточной теории, учитывающей вероятностное распределение частиц, обусловленное процессом полимеризации композита. Предложен иерархический принцип формирования цепочек частиц, где их количество удваивается на каждом этапе. Установлено, что именно цепочки такой длины вносят основной вклад в макроскопический модуль сдвига композита. Соответствие теоретических результатов и экспериментальных данных подтверждает адекватность предложенной модели для описания поведения магнитного эластомера во внешнем магнитном поле.

Ключевые слова: магнитоактивные эластомеры; модуль сдвига; магнитореологический эффект.

Финансирование: Работа выполнена в рамках реализации проекта Российского научного фонда (Соглашения № 23-72-01012).

Конфликт интересов: Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

Для цитирования: Мусихин А.Ю., Зубарев А.Ю. Магнитоупругие свойства в изотропных магнитных эластомерах // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2024. Т. 14, № 4. С 115–130. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2024-14-4-115-130>

Поступила в редакцию 03.10.2024

Подписана в печать 01.11.2024

Опубликована 13.12.2024

© Мусихин А.Ю., Зубарев А.Ю., 2024

Magnetoelastic properties in isotropic magnetic elastomers

Anton Yu. Musikhin¹✉, Andrey Yu. Zubarev¹

¹ Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin
51 Lenin Str., Yekaterinburg 620002, Russian Federation

✉ e-mail: Antoniusmagna@yandex.ru

Abstract

Purpose. To investigate the influence of magnetic field on the elastic characteristics of isotropic magnetic elastomer.

Methods. The behavior of magnetic particles in the sample was studied based on the idea of a hierarchical model of chain formation combined with a lattice model of particle arrangement. When studying systems with chain aggregates, a statistical distribution function was introduced for the number of particles in a chain, which made it possible to calculate the number of chains in a composite with a given particle concentration. The nonlinear magnetization of particles in the sample was modeled in the form of the semi-empirical Fröhlich-Kaenely law, which made it possible to calculate the magnetization of materials with good accuracy, both in weak and strong magnetic fields.

Results. The paper presents a model describing the elastic properties of an isotropic magnetic elastomer synthesized without the effect of a magnetic field. The elastomer consists of particles with a volume concentration of 28.6%, capable of magnetization, the size of which is 10 microns. These particles are embedded in a polymer matrix. Under the action of a magnetic field, chains of magnetic particles are formed in the polymer. It is assumed that the length of such chains is less than the size of the sample in the direction of the field. The dependences of the shear modulus of the composite on the external magnetic field are determined.

Conclusion. A physical model is proposed that successfully predicts the magnetorheological effect in the studied composite material with a soft matrix and randomly distributed particles synthesized without a magnetic field. The research is based on an improved lattice theory that takes into account the probabilistic distribution of particles due to the polymerization process of the composite. A hierarchical principle of forming particle chains is proposed, where their number doubles at each stage. It has been established that chains of such length make the main contribution to the macroscopic shear modulus of the composite. The agreement between theoretical results and experimental data confirms the adequacy of the proposed model for describing the behavior of a magnetic elastomer in an external magnetic field.

Keywords: magnetoactive elastomers; shear modulus; magnetorheological effect.

Financing: The work was carried out within the framework of the project of the Russian Scientific Foundation (Agreement No. 23-72-01012).

Conflict of interest: The authors declare no apparent or potential conflicts of interest related to the publication of this article.

For citation: Musikhin A.Yu., Zubarev A.Yu. Magnetoelastic properties in isotropic magnetic elastomers. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2024;14(4):115–130. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2024-14-4-115-130>

Received 03.10.2024

Accepted 01.11.2024

Published 13.12.2024

Введение

Введение магнитных частиц нано- и микронного размера в полимерные матрицы дает начало широкому классу материалов – магнитным нано- и микродисперсным композитам. Этот класс включает в себя такие материалы, как феррогели, магнитные эластомеры и даже биологические ткани с внедренными магнитными частицами. Их многофункциональ-

ность привлекает значительный интерес исследователей и разработчиков, поскольку открывает перспективы для применения в различных высокотехнологичных областях. Среди потенциальных применений: миниатюрные высокочувствительные датчики, экраны для избирательного поглощения электромагнитного излучения [1], а также разнообразные медуко-биологические приложения [2].

Магнитоактивные эластомеры (МАЭ) представляют собой важный класс магнитных композитов. Они состоят из микронных магнитных частиц, распределенных в эластомерной матрице, что наделяет их уникальным сочетанием гибкости полимеров и магнитных свойств наполнителя [3]. Под действием внешнего магнитного поля частицы МАЭ стремятся выстроиться вдоль силовых линий, образуя упорядоченные структуры [4]. Такая перестройка приводит к значительным изменениям свойств материала [5], включая реологические, электрические и даже форму самого образца [6].

Одним из многообещающих направлений в области магнитных эластомеров является разработка композитов с анизотропной магнитной структурой. Достижение такой структуры возможно путем контролируемого расположения магнитных частиц внутри материала, например, посредством вулканизации в присутствии внешнего магнитного поля. В отличие от своих изотропных аналогов, анизотропные МАЭ обладают уникальными свойствами, которые различаются в зависимости от направления. Распределение магнитных частиц в полимерной матрице играет ключевую роль в формировании деформационных характеристик материала. Контролируя ориентацию частиц, можно добиться значительного улучшения свойств сдвига, а также вариативности в упругих модулях в разных направлениях, достигающей десятков процентов. Исследования магнитомеханических свойств при различных концентрациях магнитных частиц показывают, что начальный модуль упругости анизотропных магнитоактивных эластомеров может в несколько раз превышать аналогичный показатель у изотропных материалов [7].

В ряде наших теоретических исследований (например, в [8]) было продемонстрировано, что повышение модуля упру-

гости МАЭ в магнитном поле обусловлено магнитными взаимодействиями между частицами. Эти исследования рассматривали различные модели распределения магнитных частиц как для изотропных, так и для анизотропных образцов. В результате было предсказано, что анизотропные образцы будут демонстрировать более выраженный магнитный отклик, что впоследствии подтвердилось экспериментально [7].

Однако в других работах (например, в [9]), посвященных моделированию, учитывались только взаимодействия между магнитными частицами, без учета изменений в структуре наполнителя под воздействием магнитного поля. Такой подход оправдан для относительно жестких материалов, где перемещение магнитных частиц затруднено из-за высокого упругого сопротивления матрицы. В случае же мягких полимерных матриц, где перегруппировка частиц может быть весьма существенной, магнитоупругие свойства как изотропных, так и анизотропных МАЭ остаются недостаточно изученными.

Настоящее исследование является первым этапом в серии теоретических работ, посвященных МАЭ. *Основная цель* – изучение мягких магнитоактивных эластомеров, синтезированных в отсутствие магнитного поля. В рамках исследования будет проведен анализ магнитомеханического поведения МАЭ с изотропным распределением магнитных частиц в полимерной матрице. Особое внимание будет уделено влиянию межчастичных взаимодействий на модуль упругости при сдвиговой деформации образца.

Материалы и методы

Магнитные эластомеры можно представлять как композиты, в которых упругая сплошная среда наполнена сферическими частицами, обладающими способностью к намагничиванию. В предпо-

жениях модели до воздействия магнитного поля все частицы равномерно размещены в среде без формирования кластеров. Отметим, что такая гипотеза является значительным упрощением, т. к. в процессе формирования магнитных композитов часто возникают агрегаты со случайными и неупорядоченными формами. Однако, как видно из дальнейшего анализа, допущение об однородном распределении частиц по объему позволяет адекватно охарактеризовать магнитореологические эффекты в МАЭ в порядке величины.

На рисунке 1 схематически иллюстрируется рассматриваемая система. В начальной стадии (после полимеризации), в отсутствие магнитного поля, частицы распределены случайным образом по образцу (рис. 1, а). При включении поля формируются цепочки частиц, выстроенные в направлении действия поля (рис. 1, б). На заключительном этапе данная система подвергается макроскопическим сдвиговым деформациям (рис. 1, в), что, в частности, приводит к отклонению цепочек от исходного направления магнитного воздействия.

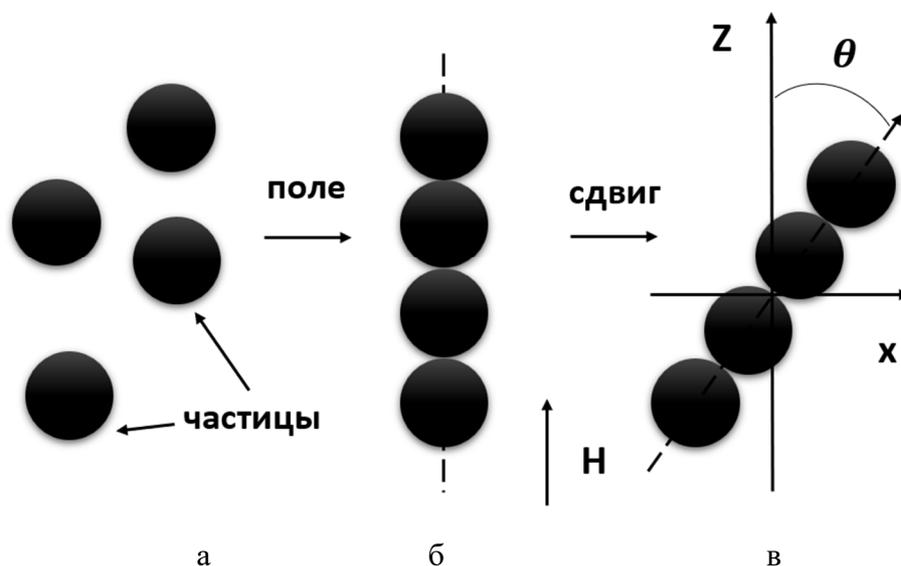


Рис. 1. Иллюстрация расположения одиночных частиц в эластомере до включения магнитного поля (а); цепочки в недеформированном образце (б) и цепочки в образце при деформации сдвига (в)

Fig. 1. Illustration of the arrangement of single particles in an elastomer before the magnetic field is turned on (а); a chain in an undeformed sample (б) and a chain in a sample under shear deformation (в)

Наша первая цель – описать переход системы из состояния (а) в состояние (б) на рисунке 1 и определить среднее число частиц в цепочках при заданном магнитном поле. Для максимального упрощения математической части задачи, как и в [8], мы предполагаем, что частицы представляют собой одинаковые сферы (см. рис. 1, а), т. е. пренебрегаем возможной полидисперсностью системы частиц.

Следуя [8], воспользуемся основными идеями иерархической модели формирования цепочек в магнитореологиче-

ских материалах (эластомерах, гелях и жидкостях), совмещенных с решеточной моделью расположения частиц. Отметим, что решеточный подход часто применяется в статистической физике газов и жидких систем [10].

Рассмотрим кубическую решетку, изображенную на рисунке 2, с длиной ребра l . Эту длину оценим из условия, что отношение объема частицы к объему ячейки равно объемной концентрации частиц Φ в композите:

$$l = d_p \left(\frac{\pi}{6\Phi} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (1)$$

где d_p – диаметр частицы.

Будем считать, что до приложения поля центры всех частиц в системе с равной вероятностью находятся в любой точке внутри линейного сегмента

$S_1 = l - d_p$ ячейки кубической решетки; центр сегмента совпадает с центром ячейки решетки (рис. 2). Обозначим случайное расстояние между центрами соседних частиц как l_r . Расстояние l_r принимает любое значение в пределах отрезка (рис. 2)

$$d_p \leq l_r \leq 2S_1 + d_p. \quad (2)$$

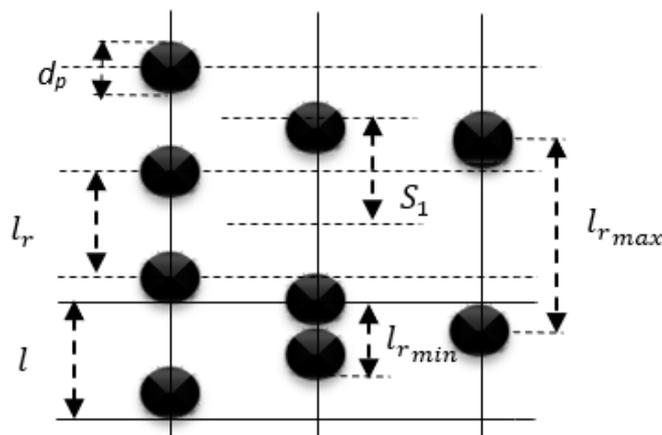


Рис. 2. Иллюстрация кубической решетки. Центры каждой частицы могут располагаться в любой точке внутри своего сегмента S_1

Fig. 2. Illustration of a cubic lattice. The centers of each particle can be located at any point within its segment S_1

Для анализа образования цепочек магнитных частиц в композите применим иерархический подход, который наглядно представлен на рисунке 3. Суть этого подхода заключается в пошаговом объединении частиц: сначала одиночные частицы образуют дублеты, затем дублеты объединяются в квартеты и т. д. На каждом этапе количество частиц в цепочке удваивается, что можно выразить формулой $n = 2k$, где $k = 0, 1, \dots$, где n – количество частиц в цепочке, k – номер этапа объединения. Длина образующихся цепочек определяется балансом сил магнитного притяжения между частицами и силами упругого сопротивления полимерной матрицы, препятствующими смещению частиц. Для

упрощения анализа, как и в работе [8], взаимодействие частиц, расположенных на разных осях решетки, не учитывается.

Рассмотрим процесс объединения частиц на примере произвольной оси решетки, ориентированной параллельно внешнему магнитному полю H_0 (рис. 3). На начальном этапе все частицы находятся в одиночном состоянии (левая ось на рис. 3). Центр каждой частицы может произвольно перемещаться в пределах своего сегмента S_1 . При объединении двух частиц в дублет центр дублета может занимать любое положение внутри сегмента S_2 , длина которого равна сумме длин сегментов одиночных частиц: $S_2 = 2S_1$. Аналогичным образом определяется положение центров кластеров из четырех, восьми

и более частиц. Этот алгоритм можно продолжить для цепочек, состоящих из любого числа n частиц (рис. 3). Длина сегмента для n -частичной цепочки равна

сумме длин сегментов составляющих ее частиц:

$$S_n = nS_1 = n(l - d_p). \quad (3)$$

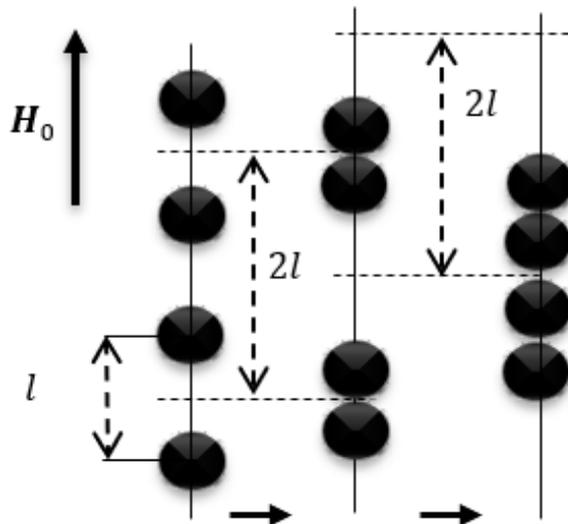


Рис. 3. Эскиз трех первых стадий ($k = 0, 1, 2$) агрегации частиц. Горизонтальные стрелки иллюстрируют эволюцию частиц во времени. Показаны сегменты возможных положений цепочек. Границы сегментов соответствуют полюсам частиц на концах цепочек. Отдельные частицы и цепочки показаны в центрах сегментов их возможных положений

Fig. 3. Sketch of the first three stages ($k = 0, 1, 2$) of particle aggregation. Horizontal arrows illustrate the evolution of particles in time. Segments of possible positions of chains are shown. The boundaries of the segments correspond to the poles of the particles at the ends of the chains. Individual particles and chains are shown in the centers of the segments of their possible positions

Рассмотрим две соседние n -частичные цепочки и обозначим номер частицы в цепочке как j . Предположим, что «самая нижняя» частица в «верхней» n -частичной цепочке и «самая высокая» частица в «нижней» n -частичной цепочке (рис. 4) имеют номер 1. Одиночные частицы должны сместиться таким образом, чтобы образовать n -частичную цепочку. Простые вычисления показывают, что для j -й одиночной частицы такое смещение будет равно

$$\delta z_j^{(0)} = \left(\frac{n+1}{2} - j \right) (l_r - d_p). \quad (4)$$

Предположим теперь, что каждая из этих двух цепочек сместилась (под действием магнитного притяжения) по

направлению к другой на расстояние ΔZ относительно положения формирования этих цепочек. Эта ситуация проиллюстрирована на рисунке 4.

Общее смещение j -х частиц верхней цепочки на рисунке 4 относительно начального их положения, показанного на рисунке 2:

$$\begin{aligned} \delta z_j &= \delta z_j^{(0)} - \Delta Z = \\ &= \left(\frac{n+1}{2} - j \right) (l_r - d_p) - \Delta Z. \end{aligned} \quad (5)$$

Аналогично общее смещение j -й частицы в нижней цепочке

$$\begin{aligned} \delta z_j &= -\delta z_j^{(0)} + \Delta Z = \\ &= -\left(\frac{n+1}{2} - j \right) (l_r - d_p) + \Delta Z. \end{aligned} \quad (6)$$

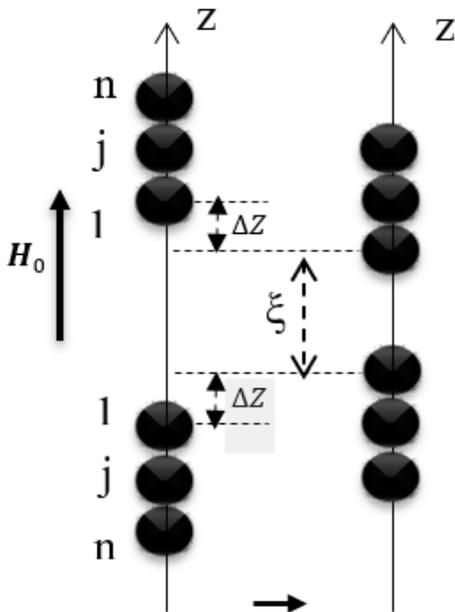


Рис. 4. Иллюстрация смещения цепочек навстречу друг другу: слева – взаимное расположение цепочек сразу после их образования; справа – после смещения. Горизонтальная стрелка – эволюция во времени

Fig. 4. Illustration of the shift of chains towards each other: on the left is the relative position of the chains immediately after their formation; on the right is after the shift. The horizontal arrow is the evolution over time

Удобно ввести расстояние ξ между центрами частиц на ближайших концах цепочек (см. рис. 4). Легко показать, что выполняется следующее соотношение:

$$\xi = L_n - 2\Delta Z; \tag{7}$$

$$L_n = n(l_r - d_p) + d_p,$$

где L_n – расстояние между центрами ближайших частиц соседних устойчивых n -частичных цепочек; это расстояние напрямую зависит от начальных (для одиночных частиц) случайных расстояний l_r . Используя эту формулу и уравнения (2), (3), получаем диапазон значений этого расстояния

$$d_p \leq L_n \leq 2S_n + d_p. \tag{8}$$

Полную энергию деформации матрицы, соответствующую положениям цепочек, показанным на рисунке 4, в приближении Гука можно представить как

$$U_n^{(el)} = \beta \sum_{j=1}^n \left[\left(\delta z_j^{(0)} - \Delta Z \right)^2 + \left(\Delta Z - \delta z_j^{(0)} \right)^2 \right], \tag{9}$$

где $\beta = 3\pi G_0 d_p$, а G_0 – модуль сдвига матрицы [8].

Объединяя уравнения (5), (6), (7) и (9), приходим к следующей оценке для упругой энергии в зависимости от расстояния ξ между центрами частиц на ближайших концах цепочек:

$$U_n^{el}(\xi) = \frac{\beta}{2} \left[\sum_{j=1}^n \left((n+1-2j)(l_r - d_p) + L_n - \xi \right)^2 \right], \tag{10}$$

где n – длина цепочки; d_p – диаметр частицы; L_n – определено в (7), а $l_r = L_1$.

Силу упругости, которая сопротивляется сближению цепочек, можно записать как

$$F_n^{el}(\xi) = - \frac{dU_n^{el}(\xi)}{d\xi} = \frac{\beta n}{2} (L_n - \xi). \tag{11}$$

Теперь оценим магнитную силу взаимодействия между цепочками из n -частиц (см. рис. 2). В рамках простейшего диполь-дипольного приближения эту силу

можно представить в виде [8] суммы диполь-дипольного взаимодействия каждой частицы одной цепочки с каждой частицей другой:

$$F_n^m(\xi) = -\frac{3\mu_0}{2\pi} \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \frac{m_i m_k}{r_{ik}^4}, \quad (12)$$

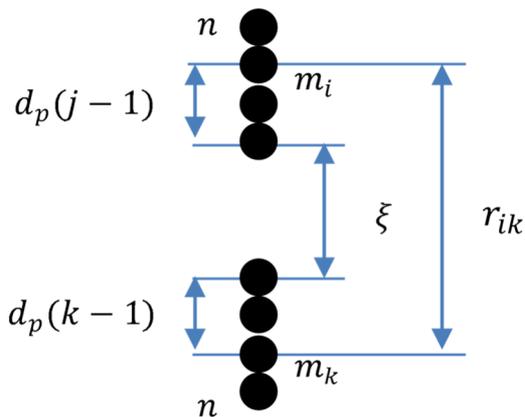


Рис. 5. Иллюстрация расстояния между центрами k -й и i -й частиц, расположенных в соседних двух n -частичных цепочках

Fig. 5. Illustration of the distance between the centers of the k -th and i -th particles located in two adjacent n -particle chains

Предположим, что магнитные моменты всех частиц в цепочках равны. Результаты исследования [11] показывают, что такое упрощение приводит к незначительным расхождениям по сравнению с более точным, но значительно более сложным методом, который учитывает зависимость магнитных моментов частиц от их расположения в цепочке. В уравнении (12) обозначим магнитный момент частицы в n -частичной цепочке как $m_n = V_p M_n$, где V_p – объем частицы, а M_n – ее намагниченность. Подставив это соотношение в (12) с учетом $r_{ik} = \xi + d_p(i + k - 2)$ (см. рис. 5), мы получаем следующее выражение:

$$F_n^m(\xi) = -\frac{3\mu_0 V_p^2 M_n^2}{2\pi} \times \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \frac{1}{(\xi + d_p(i + k - 2))^4}. \quad (13)$$

где μ_0 – магнитная проницаемость вакуума; $m_{i/k}$ – магнитный момент i/k -й частицы в одной из цепочек; r_{ik} – расстояние между центрами этой частицы и k -й частицы другой цепочки (рис. 5).

Из-за сложной формы цепочки математически строгий расчет намагниченности M_n невозможен. Здесь, чтобы получить физически прозрачные результаты, мы оценим M_n для цепочки n -частиц как намагниченность эллипсоида вращения с большой и малой осями, равными nd_p и d_p соответственно. Эллипсоидальная модель цепочки в недеформированном и сдвинутом образцах проиллюстрирована на рисунке 6. Отметим, что такой подход недавно был успешно использован для расчетов реологических свойств жидких альгинатных суспензий с магнитными частицами [12].

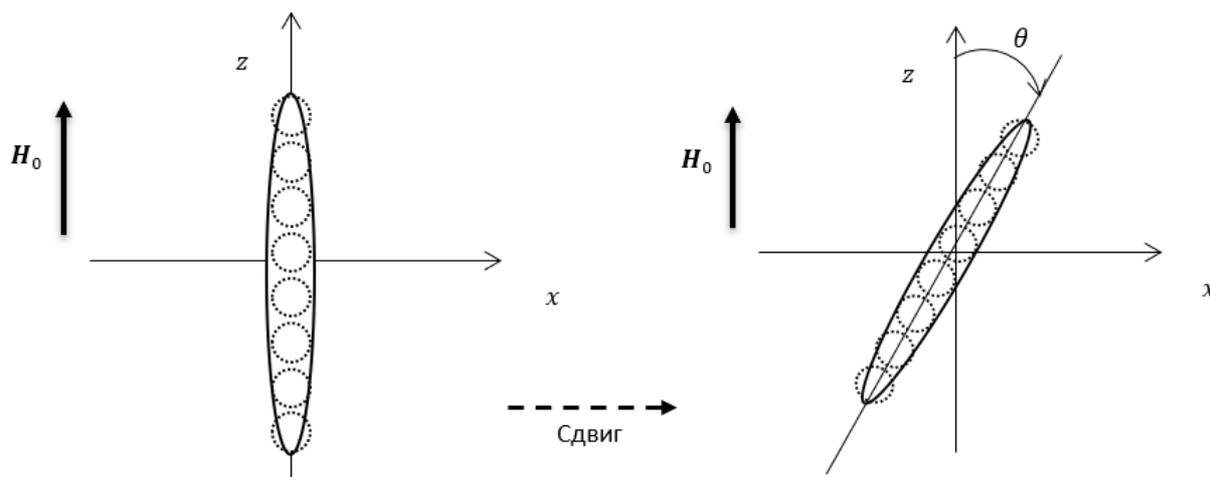


Рис. 6. Иллюстрация моделирования цепочечных частиц как эллипсоидов вращения вдоль оси z. Цепочка, параллельная приложенному полю, соответствует недеформированному образцу, наклоненная цепочка – сдвинутому образцу

Fig. 6. Illustration of modeling chain particles as ellipsoids of rotation along the z-axis. The chain parallel to the applied field corresponds to the undeformed sample, the tilted chain to the shifted sample

В рамках эллипсоидальной модели магнитное поле H_{in} внутри цепочек можно определить с помощью классического соотношения магнитостатической теории [13]:

$$\begin{aligned} H_{in\parallel} &= H_0 \cos \theta - M_{\parallel} N_{\parallel}, \\ H_{in\perp} &= -H_0 \sin \theta - M_{\perp} N_{\perp}, \end{aligned} \quad (14)$$

где θ – угол отклонения оси эллипсоида от оси z (т.е. от внешнего магнитного поля H_0) вследствие макроскопической сдвиговой деформации образца. Символами \parallel и \perp обозначены компоненты векторов, параллельные и перпендикулярные главной оси эллипсоида; N_{\parallel} и N_{\perp} – размагничивающие факторы эллипсоида вдоль и перпендикулярно этой оси [13]:

$$\begin{aligned} N_{\parallel} &= \frac{1}{n^2 - 1} \left[\frac{n}{\sqrt{n^2 - 1}} \ln \left(n + \sqrt{n^2 - 1} \right) - 1 \right], \\ N_{\perp} &= (1 - N_{\parallel}) / 2. \end{aligned} \quad (15)$$

Вообще говоря, намагниченность частицы нелинейно зависит от поля H_0 . Используя полуэмпирическое соотношение Фрелиха – Кеннелли [14], имеем

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}_{in}, \quad \chi = \frac{\chi_0 M_s}{M_s + \chi_0 H_{in}}, \quad (16)$$

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

Сначала мы рассматриваем недеформированный образец и положим угол $\theta = 0$ (см. рис. 6). Объединяя уравнения (14) и (16), получаем

$$\begin{aligned} M_n = M_z &= \frac{\chi_0 H_0 + M_s (1 + \chi_0 N_{\parallel})}{2 N_{\parallel} \chi_0} \cdot \\ &\frac{\sqrt{(\chi_0 H_0 + M_s (1 + \chi_0 N_{\parallel}))^2 - 4 \chi_0^2 M_s H_0 N_{\parallel}}}{2 N_{\parallel} \chi_0}. \end{aligned} \quad (17)$$

Запишем полную силу, действующую на n -частичную цепочку, как

$$F_n(\xi, L_n) = F_n^m(\xi) + F_n^{el}(\xi, L_n). \quad (18)$$

Образование устойчивой цепочки из $2n$ -частиц двумя n -частичными зависит от конкуренции магнитных и упругих сил, действующих на цепочки. Действительно, частицы образуют цепочки из-за магнитного притяжения, однако упругие силы,

возникающие в содержащей их среде вследствие смещения частиц, этому препятствуют. В уравнениях (11), (12) силы магнитного притяжения отрицательны, упругие силы положительны. Для создания новой цепочки общая сила в (18) должна быть отрицательной для всех значений ξ, L_n .

Введем критические значения ξ_{cr}, L_{cn} этих расстояний, соответствующие агрегированию цепочек $2n$ -частиц под действием заданного магнитного поля (см. иллюстрацию на рис. 5). Эти величины можно найти из следующих условий для полной силы (см. подробное объяснение в [8]):

$$F_n(\xi, L_n) = 0, \quad \frac{dF_n(\xi, L_n)}{d\xi} = 0. \quad (19)$$

Обозначим число n -частичных цепочек в единичном объеме системы как g_n . Эта функция распределения удовлетворяет следующему условию нормировки

$$\sum_{i=1}^{\infty} n g_n = \frac{\Phi}{V_p}. \quad (20)$$

Отметим, что отношение $\frac{\Phi}{V_p}$ представляет собой общее число частиц в единице объема композита.

Расстояние $L_1 = l_r$ между отдельными частицами (до их агрегирования) имеет вероятный характер, а расстояние L_n между устойчивыми цепочками n -частиц зависит от l_r (см. (7)). С равной вероятностью L_n может иметь любое значение в пределах неравенства (8). Объединение частиц в цепочки произойдет при выполнении неравенства $L_n < L_{crn}$. Учитывая это, преобразуем неравенство (8) в виде

$$0 \leq \frac{L_{crn} - d_p}{2S_n} \leq 1, \\ P_{2n} = \frac{L_{crn} - d_p}{2S_n}. \quad (21)$$

Величина $\frac{L_{crn} - d_p}{2S_n}$ представляет собой вероятность P_{2n} образования $2n$ -частичной цепочки в результате объединения двух n -частичных цепочек. Функция распределения g_n может быть определена через вероятность P_{2n} следующим образом. Предположим, что n -частичная цепочка образована путем объединения двух $n/2$ -частичных цепочек. В свою очередь, $n/2$ -частичная цепочка образована в результате объединения двух $n/4$ -частичных цепочек и так далее вплоть до одиночных частиц (см. рис. 3). Таким образом, для определения g_n необходимо учесть все вероятности $P_n, P_{n/2}, P_{n/4}, \dots, P_2, P_1$, тогда

$$g_n = \frac{\Phi}{nV_p} (1 - P_{2n}) P_n P_{n/2} P_{n/4} \dots P_2 P_1 = \\ = \frac{\Phi}{nV_p} (1 - P_{2n}) \prod_{i=1}^n P_i, \quad (22) \\ g_1 = \frac{\Phi}{V_p} (1 - P_2),$$

где множитель $\frac{\Phi}{nV_p}$ – число n -агломератных цепочек в единице объема. Математически это означает, что произведение всех вероятностей до $i = n$ равно единице (т. е. $P_n P_{n/2} P_{n/4} \dots P_2 P_1 = 1$ и $P_{2n} = 0$). При определении количества n -частичных цепочек в единичном объеме системы необходимо учитывать тот факт, что $2n$ -частичная цепочка не должна образовываться, поэтому запишем в этой формуле множитель $(1 - P_{2n})$.

Напомним, что g_n – число n -частичных цепочек в единичном объеме системы. Используя (20), можно определить среднее число частиц $\langle n \rangle$ в цепочках:

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n g_n}{\sum_{i=1}^{\infty} g_n} = \frac{\Phi}{V_p} \frac{1}{\sum_{i=1}^{\infty} g_n}. \quad (23)$$

Мы решили систему (19) численно и, объединив (22) и (23), определили среднее число $\langle n \rangle$ частиц в цепочке. Некоторые

результаты наших расчетов представлены на рисунке 7.

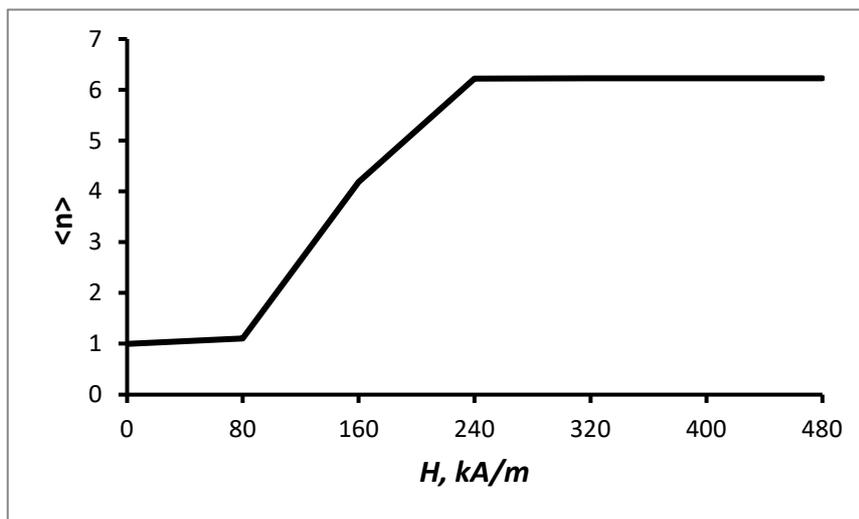


Рис. 7. Среднее число $\langle n \rangle$ частиц в цепочках в зависимости от индукции приложенного магнитного поля B . Параметры системы: $\chi_0 = 10000$. $G_0 = 20,1$ кПа; $M_s = 2000$ кА/м, $d_p = 10$ мкм, $\Phi = 0,286$

Fig. 7. Average number $\langle n \rangle$ of particles in chains depending on the induction of the applied magnetic field B . System parameters: $\chi_0 = 10000$, $G_0 = 20,1$ kPa; $M_s = 2000$ kA/m, $d_p = 10$ μm , $\Phi = 0,286$

Рассмотрим образец как композит, состоящий из упругой матрицы и одинаковых удлиненных намагничивающихся цепочек; число частиц в цепочке равно среднему числу $\langle n \rangle$, определенному в уравнении (23). Пусть композит испытывает малый макроскопический сдвиг перпендикулярно полю (как показано на рис. 1, в). Следуя [8] и общей теории механики полярных сред (см., например, [15]), модуль сдвига композита можно представить в виде

$$G = G_s + G_a, \quad (24)$$

где первый член соответствует симметричному напряжению, которое возникает из-за упругих деформаций в матрице; второй – антисимметричному напряжению, вызванному магнитными моментами, действующими на цепочки.

Для оценки G_s мы моделируем, подобно [8], цепочечные агрегаты как эллипсоиды вращения, показанные на рисунке 6, с малой и большой осями, равными

d_p и nd_p соответственно. В результате приходим к соотношению

$$G_s = \alpha(n) + \frac{\zeta(n) + \beta(n)\lambda(n) + \beta(n)\cos(2\theta)}{2} + \frac{\chi(n) - 2\beta(n)\lambda(n)}{4} \sin^2(2\theta), \quad (26)$$

где $\alpha(n), \dots, \lambda(n)$ – коэффициенты формы эллипсоида;

$$\alpha = \frac{1}{n\alpha'_0};$$

$$\beta = \frac{2(n^2 - 1)}{n(n^2\alpha'_0 + \beta'_0)};$$

$$\zeta = \frac{4}{n(n^2 + 1)\beta'_0} - \frac{2}{n\alpha'_0};$$

$$\chi = \frac{2\alpha''_0}{n\alpha'_0\beta''_0} - \frac{8}{n\beta'_0(n^2 + 1)} + \frac{2}{n\alpha'_0};$$

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

где

$$\begin{aligned}\alpha_0 &= -\frac{1}{n^2-1} \left[\frac{2}{n} + \frac{1}{\sqrt{n^2-1}} \ln(2n^2-1-2n\sqrt{n^2-1}) \right]; \\ \beta_0 &= \frac{1}{n^2-1} \left[n - \frac{1}{2\sqrt{n^2-1}} \ln(2n^2-1+2n\sqrt{n^2-1}) \right]; \\ \alpha_0' &= \frac{1}{4(n^2-1)^2} \left[\frac{n(2n^2-5)}{2\sqrt{n^2-1}} - \frac{3}{2\sqrt{n^2-1}} \ln(2n^2-1-2n\sqrt{n^2-1}) \right]; \\ \beta_0' &= \frac{1}{(n^2-1)^2} \left[\frac{n^2+2}{n} - \frac{3}{2\sqrt{n^2-1}} \ln(2n^2-1+2n\sqrt{n^2-1}) \right]; \\ \alpha_0'' &= \frac{1}{4(n^2-1)^2} \left[n(2n^2+1) - \frac{4n^2-1}{2\sqrt{n^2-1}} \ln(2n^2-1+2n\sqrt{n^2-1}) \right]; \\ \beta_0'' &= -\frac{1}{(n^2-1)^2} \left[3n + \frac{2n^2+1}{2\sqrt{n^2-1}} \ln(2n^2-1-2n\sqrt{n^2-1}) \right].\end{aligned}$$

В [15] показано, что влияние отдельных цепочек на макроскопические свойства композитов доминирует над влиянием межцепочечного взаимодействия. Это позволяет применять уравнение (26) для всех представляющих интерес объемных долей частиц.

Рассмотрим эллипсоид, отклоненный от направления приложенного магнитного поля на угол θ (см. рис. 6). Антисимметричную часть G_a в уравнении (24) можно оценить как (см. также [8]):

$$G_a = \frac{\gamma\Phi}{2V_{el}} \Gamma_m(\theta), \quad (27)$$

где γ – величина макроскопической сдвиговой деформации; $V_{el} = V_p n$ – объем эллипсоида; $\Gamma_m(\theta)$ – момент силы, действующий на эллипсоид со стороны внешнего магнитного поля H_0 , который равен [13]

$$\Gamma_m(\theta) = \mu_0 V_{el} \int_0^{H_0} M_x(H, \theta) dH, \quad (28)$$

где $M_x(H)$ – намагниченность эллипсоида в поле H (играющем роль H_0).

Декартовы составляющие намагниченности связаны с параллельными и перпендикулярными, относительно главной оси эллипсоида, компонентами следующим образом:

$$\begin{aligned}M_z &= M_{\parallel} \cos\theta - M_{\perp} \sin\theta; \\ M_x &= M_{\perp} \cos\theta + M_{\parallel} \sin\theta.\end{aligned} \quad (29)$$

Компоненту M_x можно найти, объединив уравнения (14), (16) и (29) как функцию от H и θ . Напомним, что здесь θ – угол отклонения эллипсоида от его первоначального направления в результате макроскопического смещения $u_x = \gamma z$ в образце. Тогда этот угол можно оценить в линейном приближении относительно величины макроскопической сдвиговой деформации γ как [16]:

$$\theta = \gamma - \frac{\Gamma_m(\theta)}{4G_0(1+\langle n^2 \rangle)} \left(1 - N_{\parallel} + 2\langle n \rangle^2 N_{\parallel} \right). \quad (30)$$

Результаты и их обсуждение

Подставляя в уравнение (30) $\Gamma_m(\theta)$ из (28), получаем трансцендентное уравнение для θ , которое было рассчитано численно относительно γ .

Ниже приведены результаты сравнения обобщенной теоретической модели с

экспериментальными данными [7] для конечных деформаций. Подставляя θ , полученное как решение уравнения (30), в уравнения (24)–(26) и (28), определяем модуль упругости G композита при заданном сдвиге γ . Сравнение расчетов с экспериментальными данными для нескольких значений γ показано на рисунке 8.

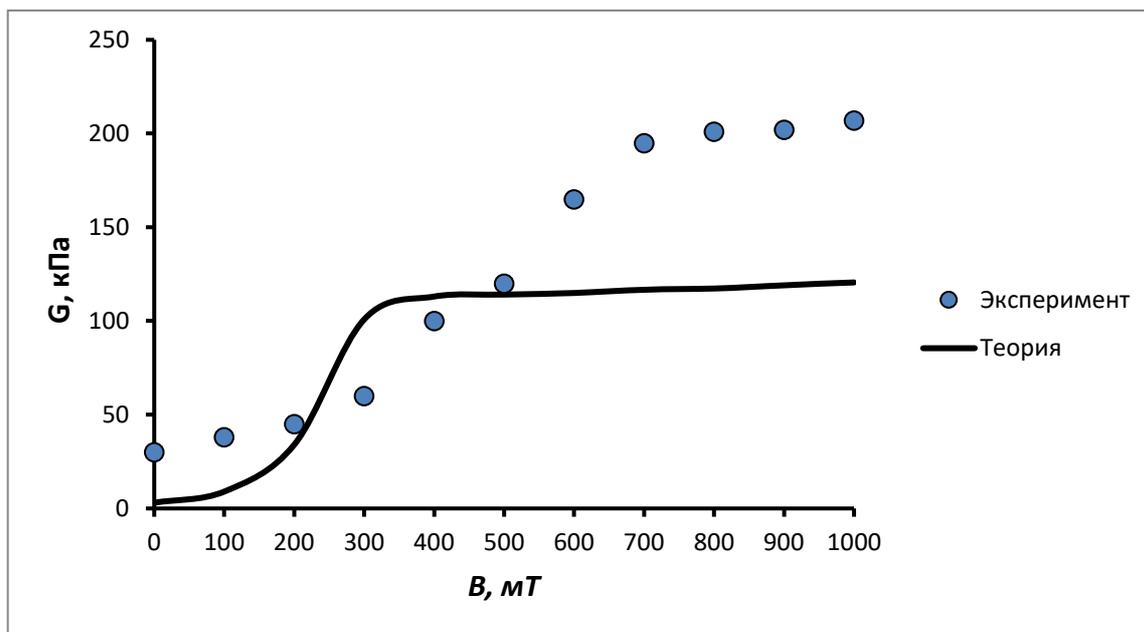


Рис. 8. Модуль сдвига в зависимости от приложенного магнитного поля. Параметры системы: $\gamma = 0,001$; $\chi_0 = 10000$; $G_0 = 20,1$ кПа; $M_s = 2000$ кА/м; $d_p = 10$ мкм, $\Phi = 0,286$. Линия – теория, точки – экспериментальные данные [7]

Fig. 8. Shear modulus depending on the applied magnetic field. System parameters: $\gamma = 0,001$; $\chi_0 = 10000$; $G_0 = 20,1$ kPa; $M_s = 2000$ kA/m; $d_p = 10$ μm ; $\Phi = 0,286$. Line – theory, dots – experimental data [7]

Рисунок 8 показывает, что предложенная модель, по крайней мере по порядку величины, соответствует экспериментальным данным, приведенным в работе [7]. Различия между теорией и экспериментальными результатами могут быть обусловлены образованием агломератов частиц на этапе синтеза композита, тогда как в модели предполагалось равномерное распределение частиц. Таким образом, можно сделать вывод о том, что согласие теоретических данных с экспериментальными является обоснованным.

Выводы

В представленной работе предложена физическая модель для описания магнито-реологического эффекта в композитных материалах с мягкой матрицей и хаотично распределенными магнитными частицами. Особенностью исследуемых композитов является их синтез в отсутствие магнитного поля, что обуславливает случайное распределение частиц. Разработанная модель базируется на усовершенствованной решеточной теории, которая учитывает не жесткую фиксацию частиц в узлах полимерной матрицы, а их вероятностное

распределение, определяемое условиями полимеризации.

Ключевым элементом модели является предложенный иерархический принцип объединения частиц в цепочки. Согласно этому принципу на каждом этапе объединения количество частиц в цепочке увеличивается вдвое. Результаты моделирования показывают, что именно такие цепочки вносят определяющий вклад в формирование макроскопического модуля сдвига композита. Получено хорошее со-

гласие между теоретическими предсказаниями и экспериментальными данными, что подтверждает адекватность разработанной модели и ее способность корректно описывать физические процессы, происходящие в магнитном эластомере, помещенном во внешнее поле. Дальнейшие исследования будут направлены на развитие предложенной модели с целью описания упругих свойств анизотропных мягких композитов.

Список литературы

1. Advances in magnetic materials / G.V. Kurlyandskaya, F.A. Blyakhman, E.B. Makarova, E.B. Buznikov, N.A. Safronov, A.P. Fadeyev [et al.] // AIP Advances. 2020. Vol. 10, no. 12. P. 125128. <https://doi.org/10.1063/9.0000021>
2. Sung B., Kim M.-H., Abelman L. Magnetic microgels and nanogels: Physical mechanisms and biomedical applications // Bioengineering & Translational Medicine. 2020. Vol. 6. P. e10190. <https://doi.org/10.1002/btm2.10190>
3. Magnetic field-responsive smart polymer composites / G. Filipcsei, I. Csetneki, A. Szilagy, M. Zrinyi // Advances in Polymer Science. 2007. Vol. 206. P. 137. https://doi.org/10.1007/12_2006_104.
4. Effect of a homogeneous magnetic field on the viscoelastic behavior of magnetic elastomers / G.V. Stepanov, S.S. Abramchuk, D.A. Grishin, L.V. Nikitin, E.Y. Kramarenko, A.R. Khokhlov // Polymer. 2007. Vol. 48. P. 488. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.11.044>
5. Galipeau E., Ponte Castañeda P. Giant field-induced strains in magnetoactive elastomer composites // Proceedings of the Royal Society A. 2013. Vol. 469. P. 20130385. <https://doi.org/10.1098/rspa.2013.0385>
6. Stress relaxation behavior of magnetorheological elastomer: Experimental and modeling study / M. Yu, H. Luo, J. Fu, M. Zhu // Journal of Intelligent Material Systems and Structures. 2018. Vol. 29. P. 205–213. <https://doi.org/10.1177/1045389X17730913>
7. Сравнительный анализ магнитореологического эффекта в мягких изотропных и анизотропных магнитоактивных эластомерах / С.А. Костров, В.В. Городов, А.М. Музафаров, Е.Ю. Крамаренко // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2022. Т. 62, № 6. С. 471–480. <https://doi.org/10.31857/S2308113922700231>
8. Magnetorheological effect of magnetoactive elastomer with a permalloy filler / D. Borin, G. Stepanov, A. Musikhin, A. Zubarev, A. Bakhtiarov, P. Storozhenko // Polymers. 2020. Vol. 12, no. 10. P. 2371. <https://doi.org/10.3390/polym12102371>
9. Microstructures and viscoelastic properties of anisotropic magnetorheological elastomers / L. Chen, X. L. Gong, W. H. Li // Smart Materials and Structures. 2007. Vol. 16. P. 2645. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/16/6/069>
10. See H., Doi M. Aggregation kinetics in electro-rheological fluids // Journal of the Physical Society of Japan. 1991. Vol. 60. P. 2778. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.60.2778>
11. Hysteresis of the magnetic properties of soft magnetic gels. / A.Yu. Zubarev, D.N. Chirikov, D.Yu. Borin, G.V. Stepanov // Soft Matter. 2016. Vol. 12, no. 30. P. 6473–6480. <https://doi.org/10.1039/c6sm01257d>

12. Magnetorheology of alginate ferrogels / C. Gila-Vilchez, J.D.G. Duran, F. Gonzalez-Caballero, A. Zubarev, M. T. Lopez-Lopez // *Smart Materials and Structures*. 2019. Vol. 28, no. 3. P. 035018. <https://doi.org/10.1088/1361-665X/aafeac>
13. Landau L.D., Lifshitz E.M. *Electrodynamics of continuous media*. Oxford; London; New York; Paris: Pergamon Press, 1960. 418 p.
14. Bozorth R.M. *Ferromagnetism*. Wiley ed by – IEEE Press. 1993. 992 p.
15. Batchelor G. The stress generated in a non-dilute suspension of elongated particles by pure straining motion. // *Journal of Fluid Mechanics*. 1971. Vol. 46. P. 813–829. <https://doi.org/10.1017/S0022112071000879>
16. Покровский В.Н. *Статистическая механика разбавленных суспензий*. М.: Наука, 1978. 136 с.

References

1. Kurlyandskaya G.V., Blyakhman F.A., Makarova E.B., Buznikov E.B., Safronov N.A., Fadeyev A.P., et al. *Advances in magnetic materials*. *AIP Advances*. 2020;10(12):125128.
2. Sung B., Kim M-H, Abelman L. Magnetic microgels and nanogels: Physical mechanisms and biomedical applications. *Bioengineering & Translational Medicine*. 2020;(6):e10190. <https://doi.org/10.1002/btm2.10190>
3. Filipcsei G., Csetneki I., Szilagyai A., Zrínyi M. Magnetic field-responsive smart polymer composites. *Advances in Polymer Science*. 2007;206:137. https://doi.org/10.1007/12_2006_104
4. Stepanov G.V., Abramchuk S.S., Grishin D.A., Nikitin L. V., Kramarenko E.Y., Khokhlov A.R. Effect of a homogeneous magnetic field on the viscoelastic behavior of magnetic elastomers. *Polymer*. 2007;48:488. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.11.044>
5. Galipeau E., Ponte Castañeda P. Giant field-induced strains in magnetoactive elastomer composites. *Proceedings of the Royal Society A*. 2013;469:20130385. <https://doi.org/10.1098/rspa.2013.0385>
6. Yu M., Luo H., Fu J., Zhu M. Stress relaxation behavior of magnetorheological elastomer: Experimental and modeling study. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 2018; 29:205–213. <https://doi.org/10.1177/1045389X17730913>
7. Kostrov S.A., Gorodov V.V., Muzafarov A.M., Kramarenko E.Yu. Comparative analysis of the magnetorheological effect in soft isotropic and anisotropic magnetoactive elastomers. *High-molecular compounds. Series B*. 2022;62(6):471-480. (In Russ.) <https://doi.org/10.31857/S2308113922700231>
8. Borin D., Stepanov G., Musikhin A., Zubarev A., Bakhtiiarov A., Storozhenko P. Magnetorheological effect of magnetoactive elastomer with a permalloy filler. *Polymers*. 2020;12(10):1-25. <https://doi.org/10.3390/polym12102371>
9. Chen L., Gong X.L., Li W.H. Microstructures and viscoelastic properties of anisotropic magnetorheological elastomers. *Smart Materials and Structures*. 2007;16:2645. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/16/6/069>
10. See H., Doi M. Aggregation kinetics in electro-rheological fluids. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1991;60:2778. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.60.2778>
11. Zubarev A.Yu., Chirikov D.N., Borin D.Yu., Stepanov G.V. Hysteresis of the magnetic properties of soft magnetic gels. *Soft Matter*. 2016;12(30):6473-6480. <https://doi.org/10.1039/c6sm01257d>
12. Gila-Vilchez C., Duran J.D.G., Gonzalez-Caballero F., Zubarev A., Lopez-Lopez M.T. Magnetorheology of alginate ferrogels. *Smart Materials and Structures*. 2019;28(3):035018. <https://doi.org/10.1088/1361-665X/aafeac>

13. Landau L.D., Lifshitz E.M. *Electrodynamics of Continuous Media*. Oxford; London; New York; Paris: Pergamon Press; 1960. 418 p.
14. Bozorth R.M. *Ferromagnetism*. Wiley ed by – IEEE Press, 1993. 992 p.
15. Batchelor G. The stress generated in a non-dilute suspension of elongated particles by pure straining motion. *Journal of Fluid Mechanics*. 1971;46:813-829. <https://doi.org/10.1017/S0022112071000879>
16. Pokrovskii V.N. *Statistical Mechanics of Dilute Suspensions*. Moscow: Nauka; 1978. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the Authors

Мусихин Антон Юрьевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической и математической физики, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Российская Федерация, e-mail: Antoniusmagna@yandex.ru.

Anton Y. Musikhin, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department of Theoretical and Mathematical Physics, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russian Federation, e-mail: Antoniusmagna@yandex.ru.

Зубарев Андрей Юрьевич, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры теоретической и математической физики, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Российская Федерация, e-mail: A.J.Zubarev@urfu.ru

Andrey Y. Zubarev, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor, Professor of the Department of Theoretical and Mathematical Physics, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russian Federation, e-mail: A.J.Zubarev@urfu.ru