

Умные полимеры



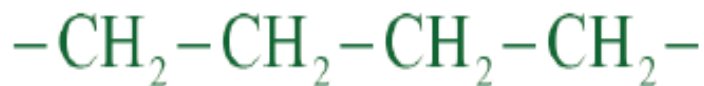
академик А.Р. Хохлов

Что такое полимер?

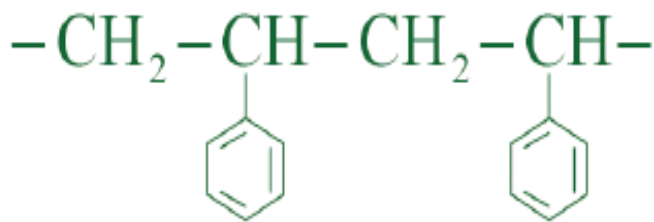
Полимеры - длинные линейные цепи, состоящие из большого ($N \gg 1$) числа одинаковых звеньев.

Для синтетических полимеров, как правило, $N \sim 10^2 - 10^4$;

Для ДНК $N \sim 10^9 - 10^{10}$.



полиэтилен

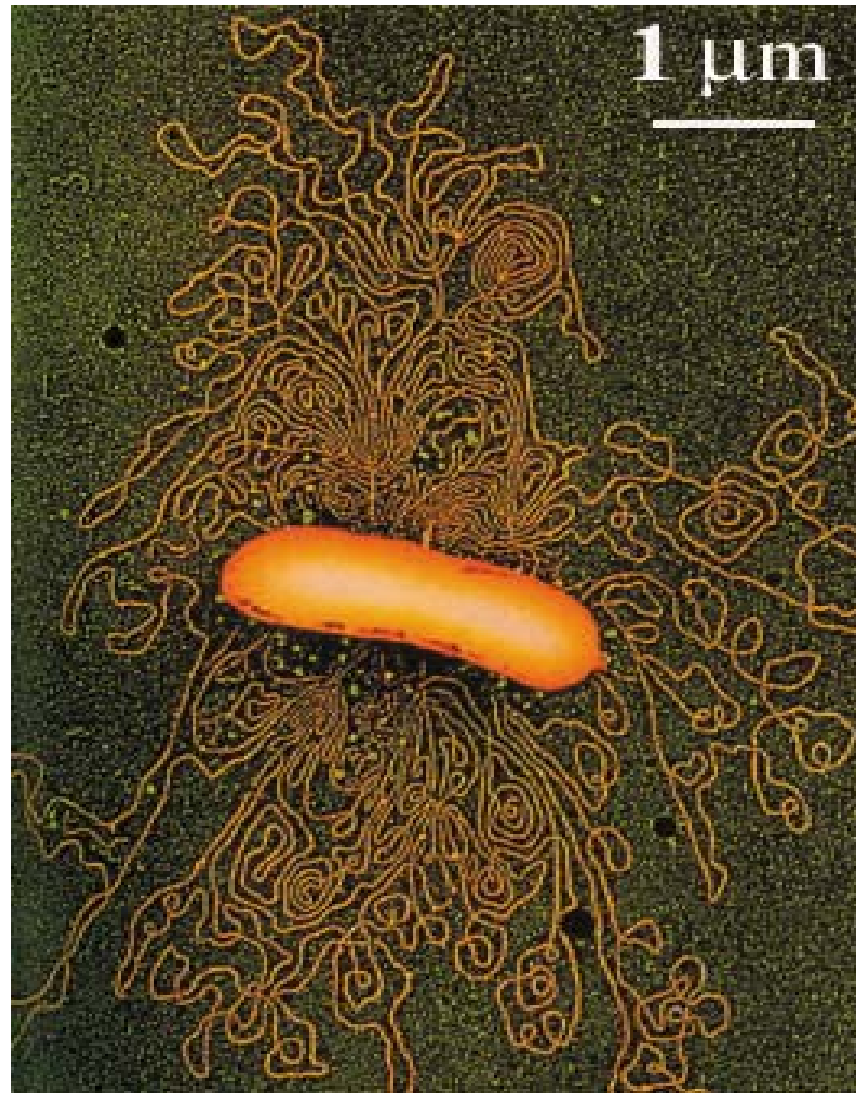


полистирол



поливинилхлорид

Полимеры как длинные молекулярные цепи



Электронная микрофотография макромолекулы ДНК, частично высвобожденной через дефекты мембраны

Полимеры вокруг нас



Пластмассы



Резины



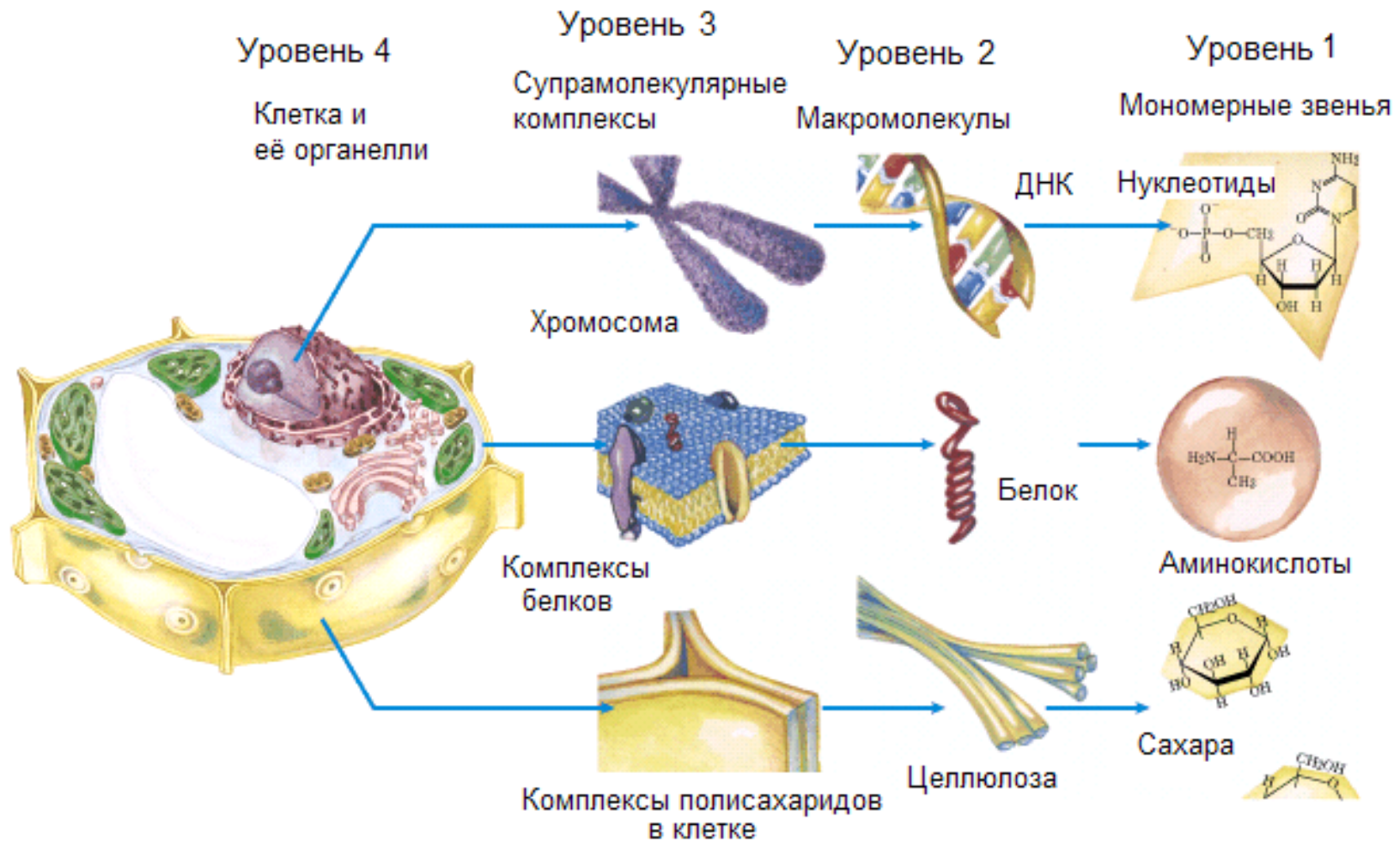
Волокна



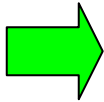
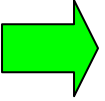
Пленки

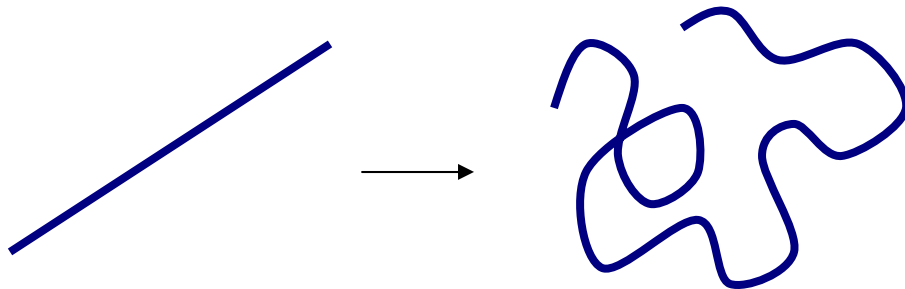
Полимеры вокруг нас

Живые системы



Физические свойства полимеров определяются тремя основными факторами:

1. Мономерные единицы связаны в **длинные цепи** 
У них нет свободы независимого **трансляционного движения**  Полимерные системы бедны энтропией.
2. Число мономерных единиц в цепи велико, $N \gg 1$.
3. Полимерные цепи **гибкие**.



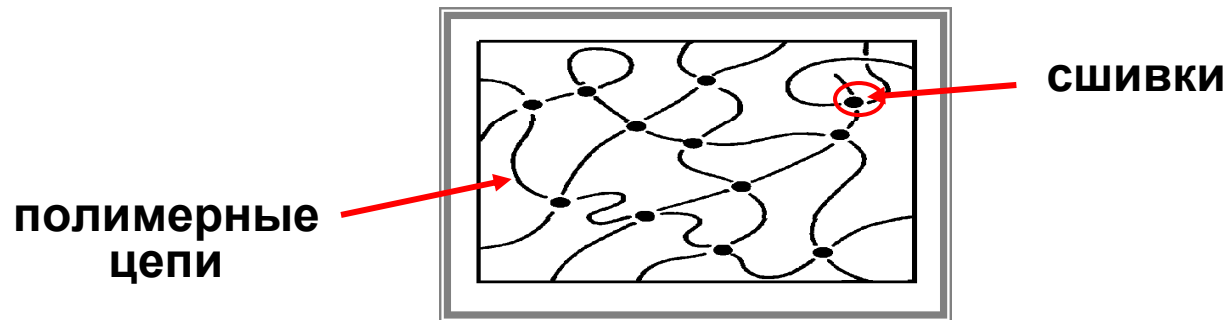
Изменение основной проблематики при исследованиях полимеров

До 1980: полимеры как **конструкционные** материалы (пластмассы, резины, волокна, пленки, клеи).

После 1980: полимеры как **функциональные** материалы (суперабсорбенты, проводящие полимеры, полимеры для оптики, полимеры для медицины).

После 2000: **умные** полимеры (разные функции в различных условиях)

Гели – суперабсорбенты



Гель, набухший в растворителе



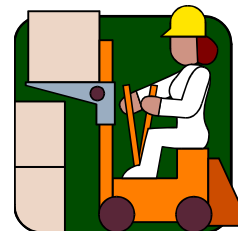
Применение гелей-суперабсорбентов



подгузники

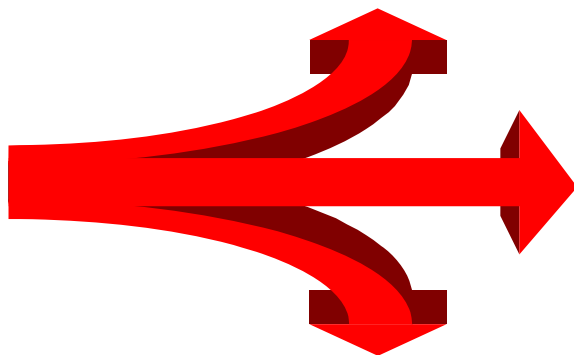


сельское хозяйство



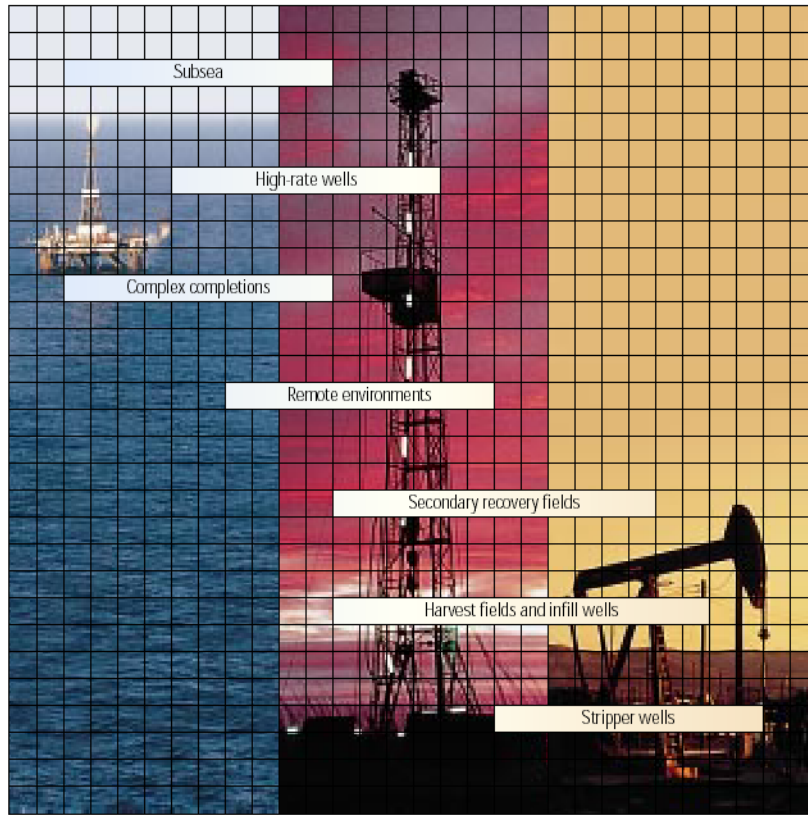
строительство

Гели



упаковочный материал

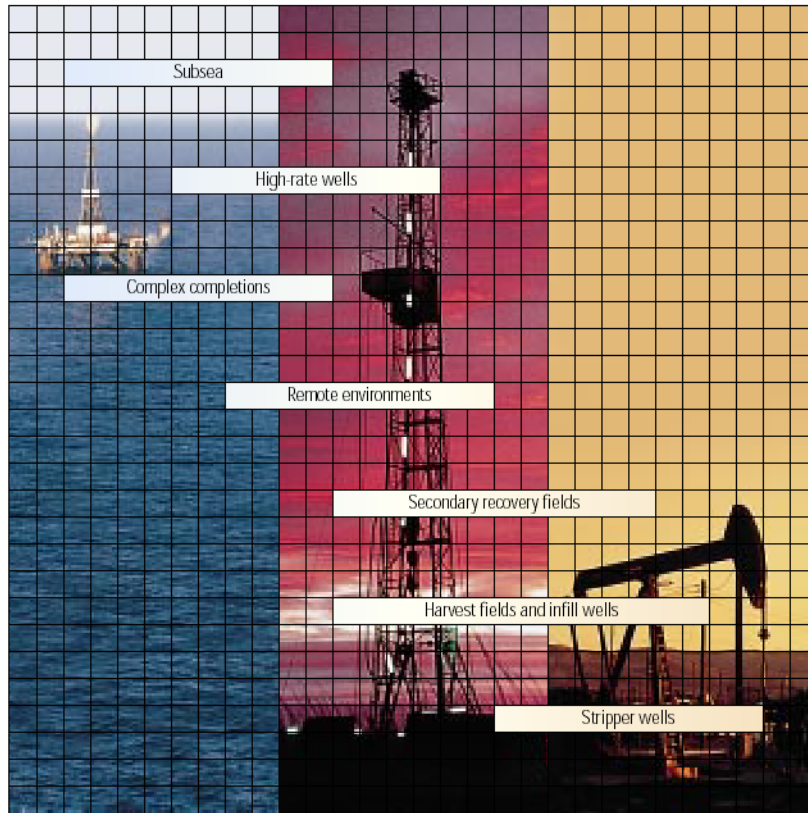
Дизайн «умных» полимерных систем для нефтедобычи



Два направления использования в нефтедобыче:

- Блокирование водопритокков в скважине;
- Гидроразрыв пласта.

Дизайн «умных» полимерных систем для нефтедобычи

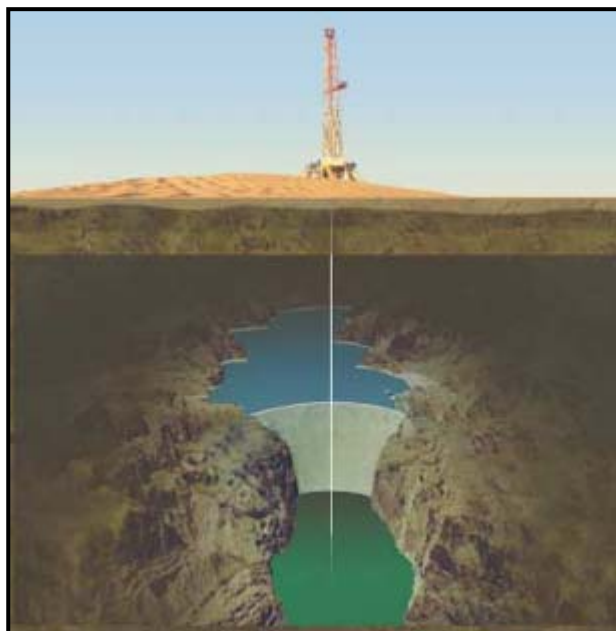


Два направления использования в нефтедобыче:

- Блокирование водопритоков в скважине;
- Гидроразрыв пласта.

Важность ограничения водопритокков

В мире в среднем добывается:



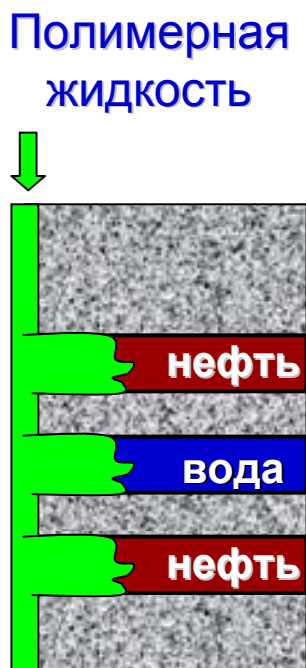
**3 тонны воды
на
1 тонну нефти**



Ежегодно более **40 млрд. долларов** расходуется на отделение и регенерацию никому не нужной воды

«Умные» полимеры для ограничения водопритокков

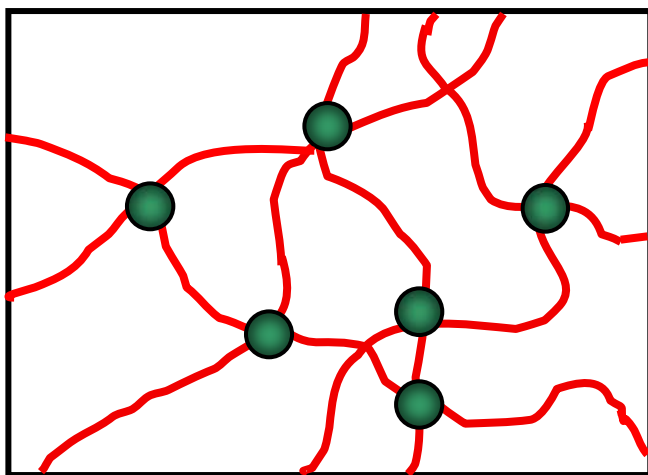
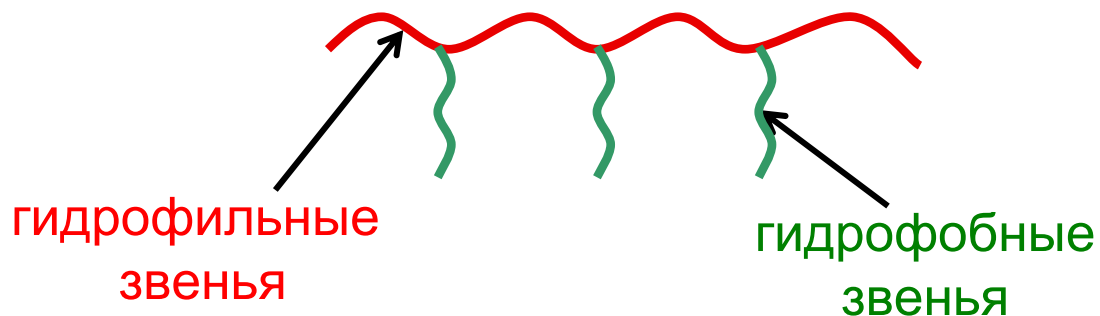
Задача: найти систему, которая находит приток воды и блокирует его, но не препятствует течению нефти



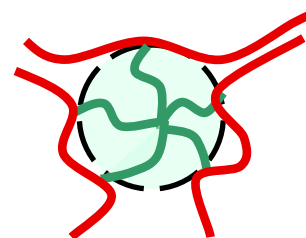
Требования к полимерам:

- низкая вязкость при закачивании
- образование геля при контакте с водой
- сохранение низкой вязкости при контакте с нефтью

Гидрофобно ассоциирующие полимеры



Физический гель

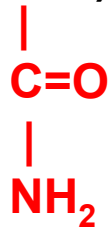


Гидрофобный агрегат

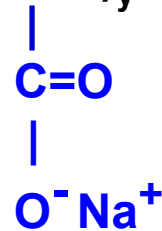
Состав полимера

3 типа мономерных единиц $-(\text{CH}_2-\text{CH})_x- (\text{CH}_2-\text{CH})_y- (\text{CH}_2-\text{CH})_z-$

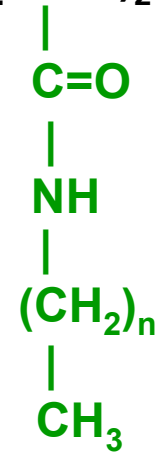
$M_w = 1\,000\,000$



гидрофильные
незаряженные
единицы



гидрофильные
заряженные
единицы



гидрофобные
единицы

0-20 mol. %

0-3 mol. %

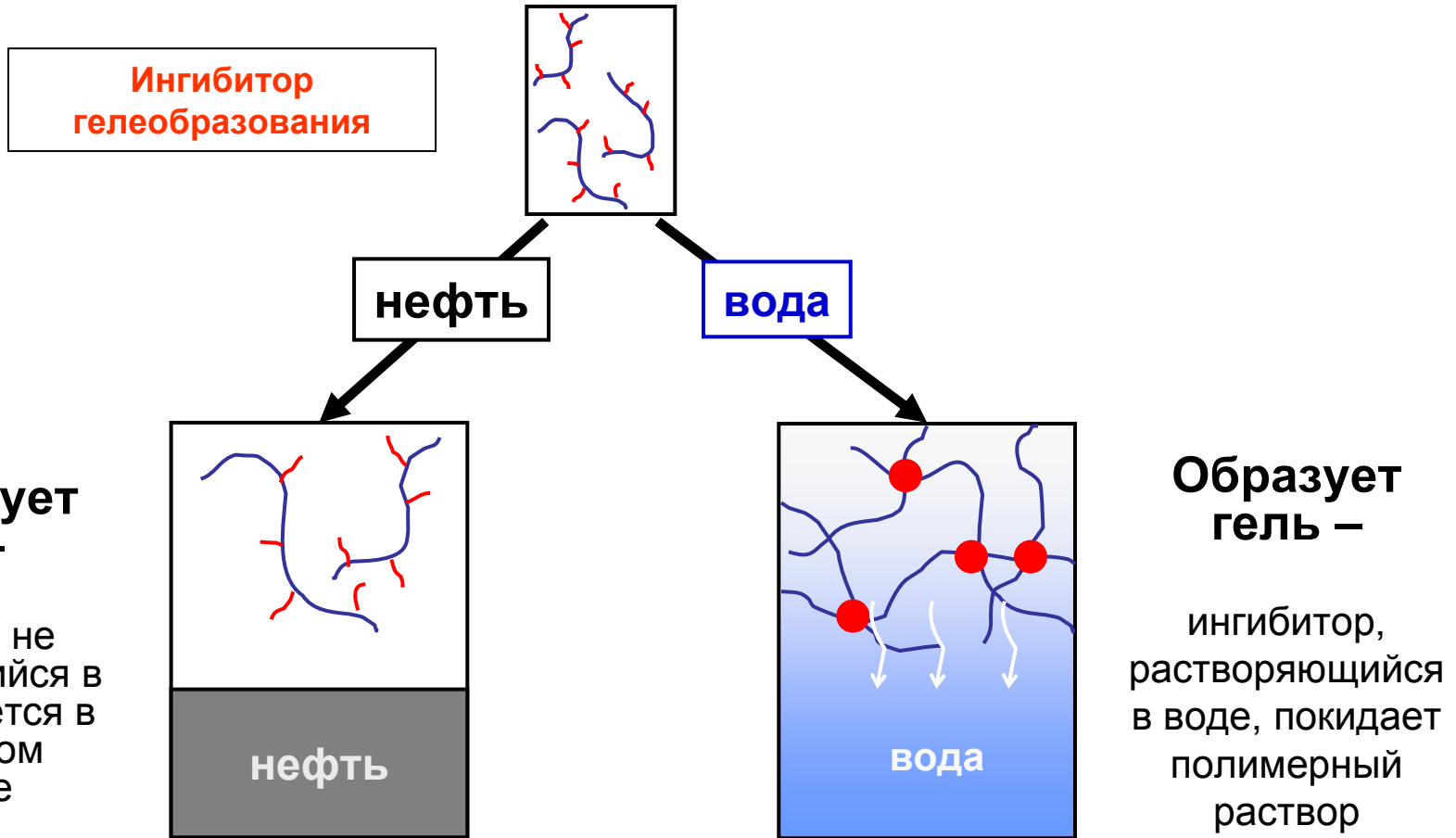
$n = 8, 11$

Как использовать такие полимеры для ограничения водопритокков?

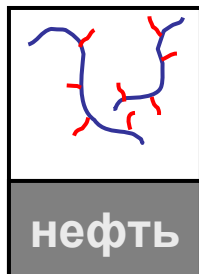


- Если закачать в скважину водный раствор гидрофобно ассоциирующего полимера, он образует физический гель во всем объеме скважины
- **Гель заблокирует течение не только воды, но и нефти**

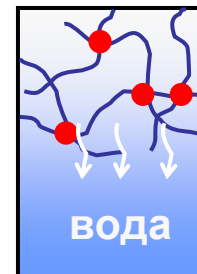
Как сделать систему «умной»?



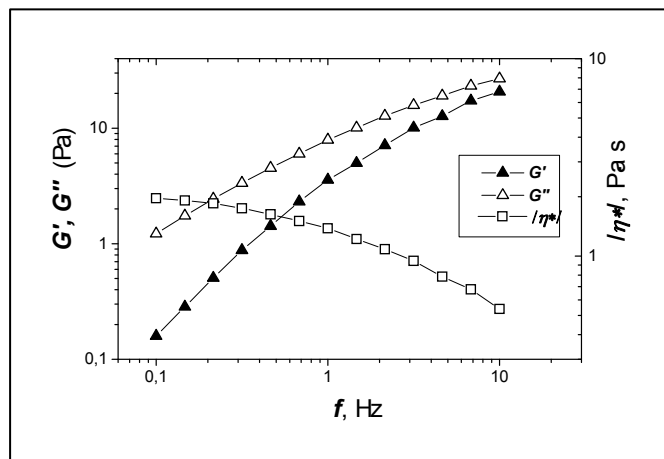
Избирательное гелеобразование



Ассоциирующий
полимер :
amide 1.5-C12/15AA

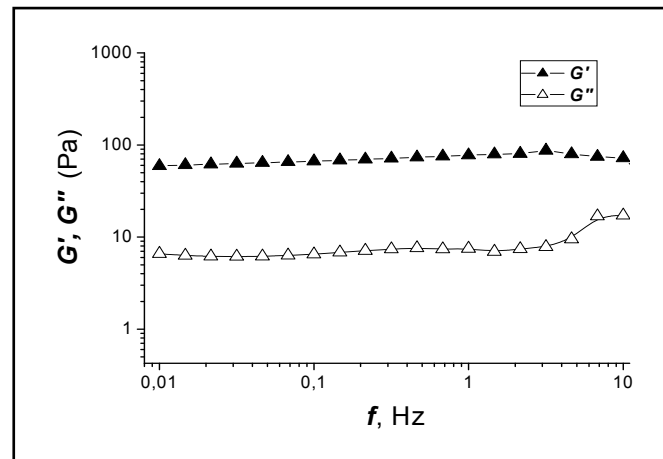


Раствор с низкой вязкостью



$G'=0.16$ Pa

Гель



$G'=67$ Pa

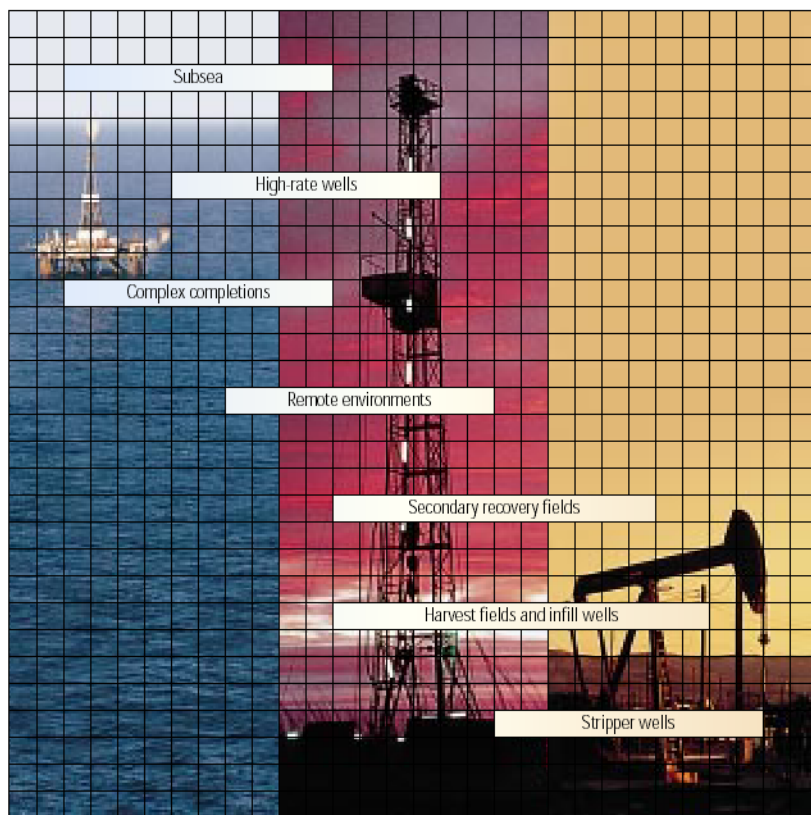
Вывод

- Разработана «умная» полимерная система для контроля водоприток в нефтедобывающей скважине. Она **сама находит** место притока воды и блокирует его.

Публикации

- 1) Zaroslov Yu.D., Filippova O.E., Blagodatskikh I.V., Khokhlov A.R. **Patent GB** № 2393962 A (2004)
- 2) Зарослов Ю.Д., Филиппова О.Е., Благодатских И.В., Хохлов А.Р. Патент Российской Федерации № RU 2276675 (2006)
- 3) Zaroslov Yu.D., Filippova O.E., Blagodatskikh I.V., Khokhlov A.R. **US patents** № 7151078 (2006) and № 7287588 (2007)
- 4) Shashkina Yu.A., Zaroslov Yu.D., Smirnov V.A., Philippova O.E., Khokhlov A.R., Pryakhina T.A., Churochkina N.A. **Polymer**, 2003, v.44, N 8, pp.2289 – 2293.

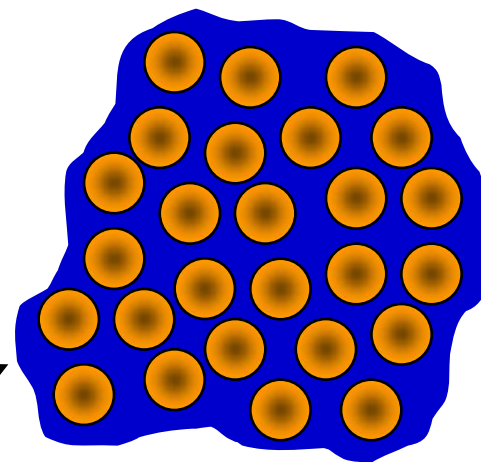
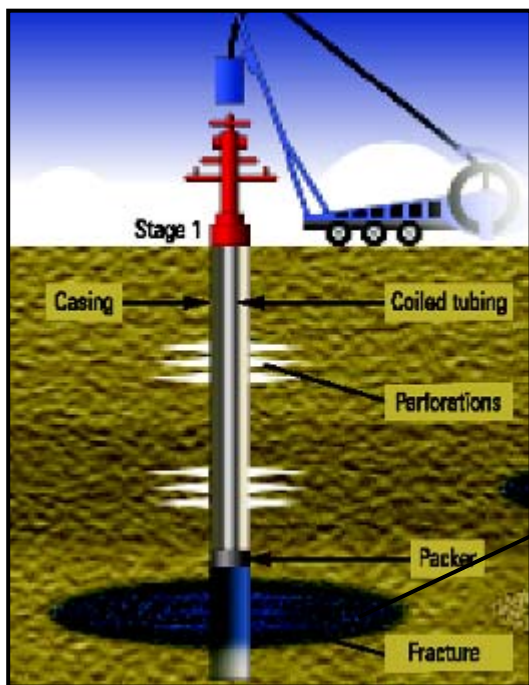
Дизайн «умных» полимерных систем для нефтедобычи



Два направления использования в нефтедобыче:

- Блокирование водопритокков в скважине;
- Гидроразрыв пласта.

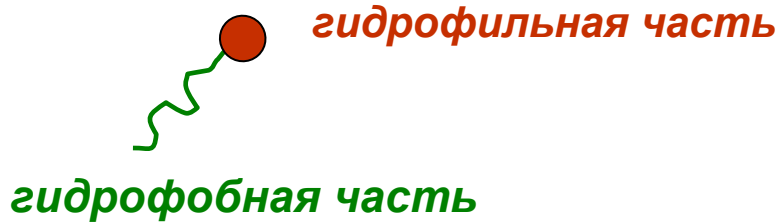
Жидкости для гидроразрыва пласта



Твердые частицы пропанта (песка или керамики), взвешенные в высоковязкой среде

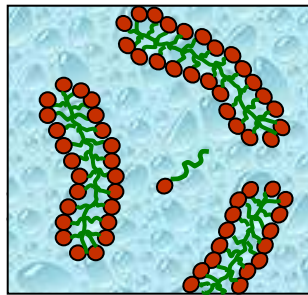
- Жидкости для гидроразрыва пласта используют для создания и заполнения искусственных трещин в нефтеносном пласте (их длина может достигать нескольких км.). Эта искусственная система имеет более высокую проницаемость по отношению к нефти по сравнению с породой.

Вязкоупругие ПАВ

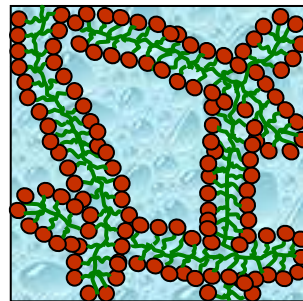
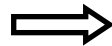


Сryo-ТЕМ изображения 4.5 вес.% водного раствора олеата калия в присутствии 2% KCl

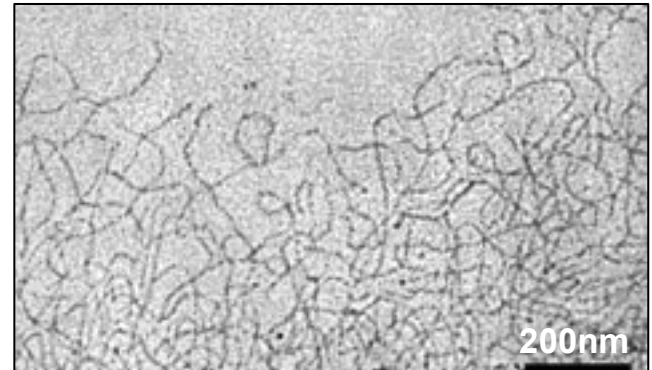
C. Flood, C.A. Dreiss et al. // Langmuir. 2005, v.21, p.7646.



**цилиндрические
мицеллы**



сетка



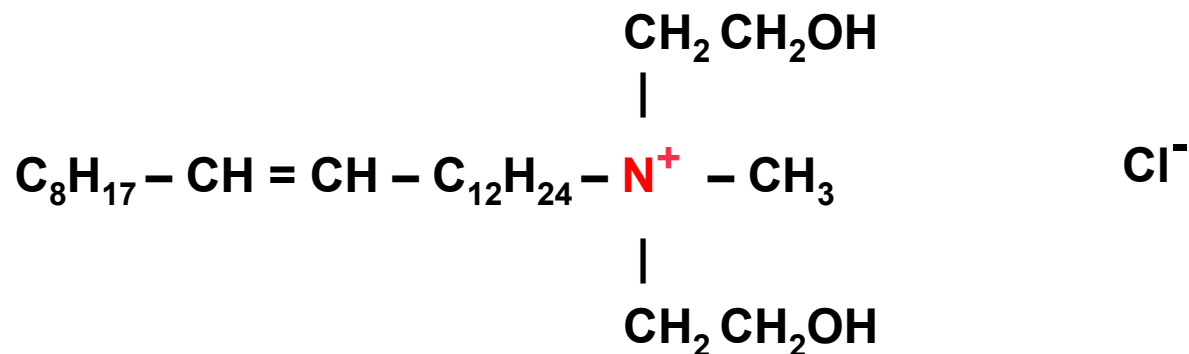
Вязкоупругие ПАВ в воде образуют очень длинные цилиндрические мицеллы.

Эти мицеллы могут перепутываться друг с другом, образуя сетку, обладающую вязкоупругими свойствами.

Вязкоупругие ПАВ

Катионный ПАВ J508

Erucyl bis(2-hydroxyethyl)methylammonium chloride



Анионные ПАВ

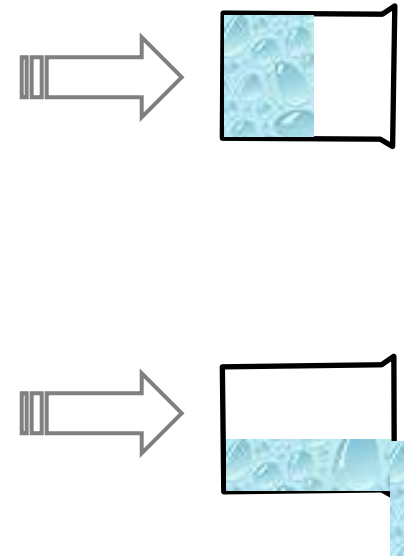
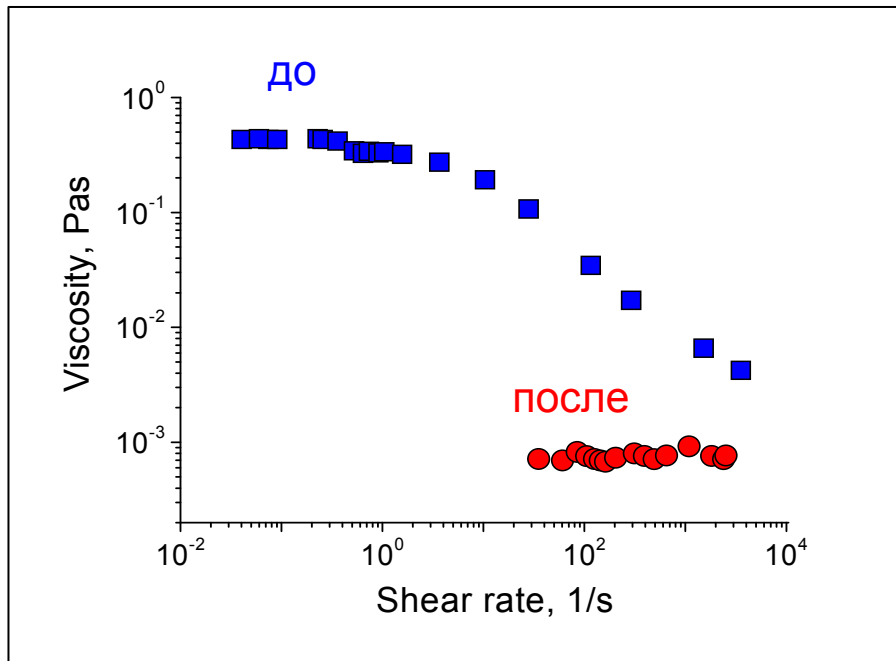
Олеат калия



Влияние углеводородов Реология

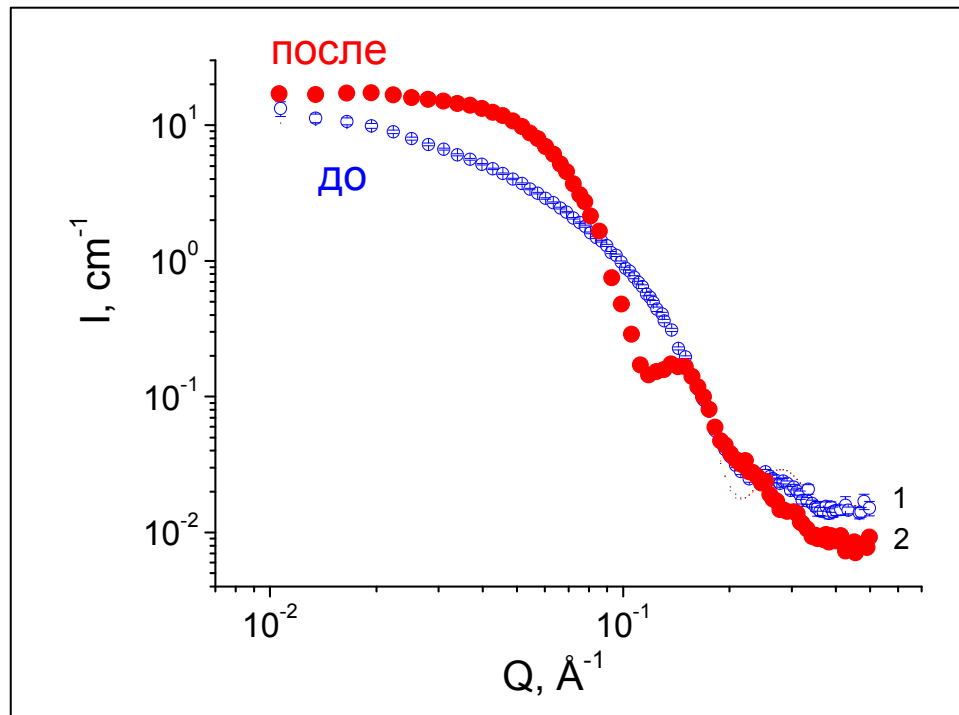
Олеат калия: 0,4 вес.%

Раствор: 6 вес.% KCl в воде 20°C

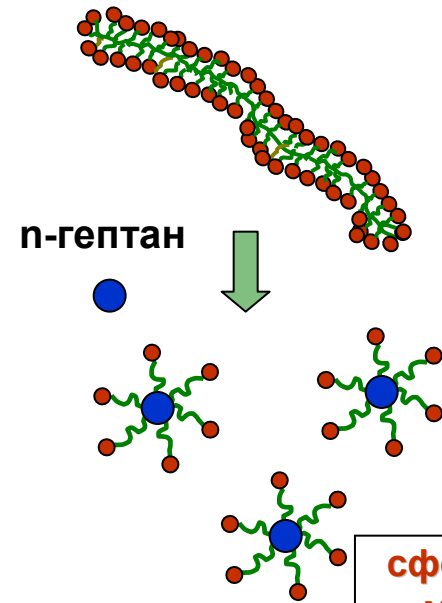


- Взаимодействие с углеводородами приводит к уменьшению вязкости на 5 порядков.

Влияние углеводов SANS



Цилиндрические мицеллы

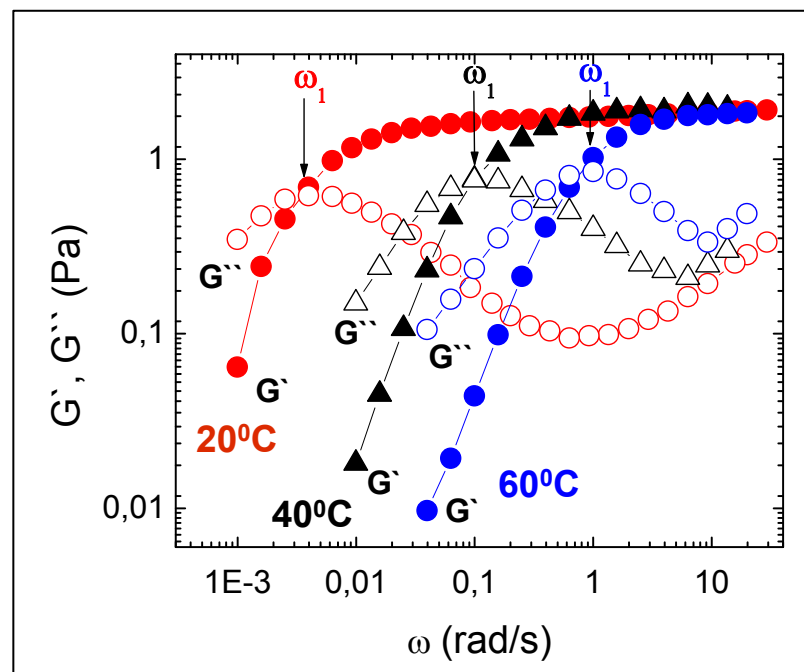
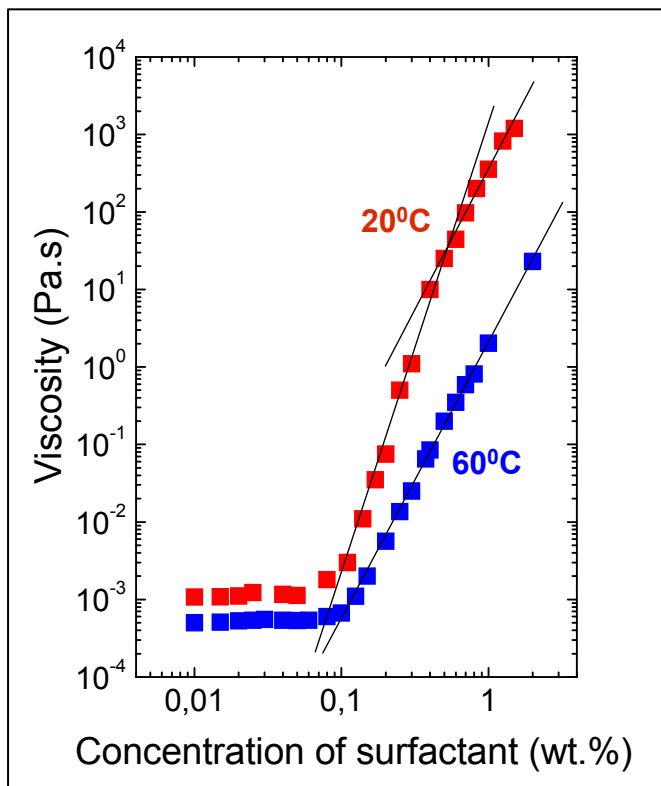


сферические
мицеллы

- Взаимодействие с углеводородами вызывает переход мицелл из цилиндрической в сферическую форму, приводит к разрушению сетки.

Влияние температуры

Раствор: 3 вес.% KCl в воде



$$\eta = G_0 \cdot \tau$$

$$\tau = 1/\omega$$

$$G''_{\min} / G_0 \approx l / \bar{L}$$

- Нагревание от 20 до 60°C приводит к снижению вязкости на 2 порядка, которое происходит в результате укорачивания мицеллярных цепей

Вязкоупругие ПАВ для гидроразрыва пласта

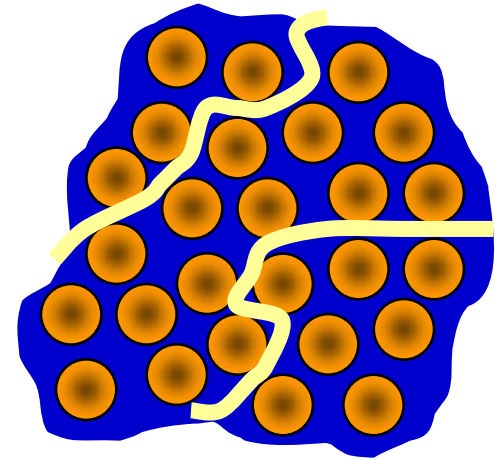
Преимущества вязкоупругих ПАВ:

- чувствительны к углеводородам

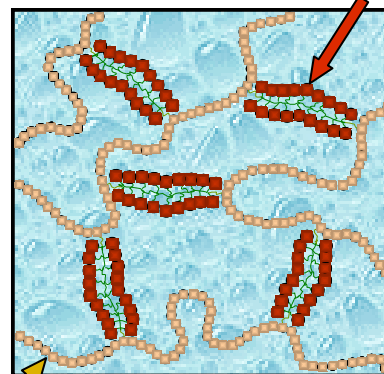
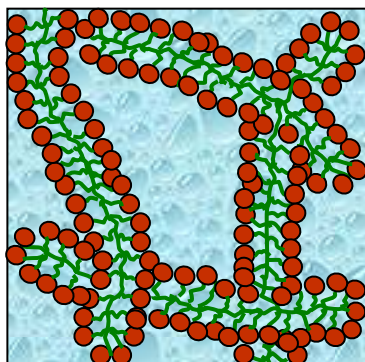
Это особенно важно на этапе, когда пространство в порах между частицами пропанта должно быть очищено для прокачки нефти.

Недостатки вязкоупругих ПАВ в качестве модификаторов вязкости:

- высокая стоимость,
- уменьшение вязкости при повышенных температурах характерных для подземных приложений.



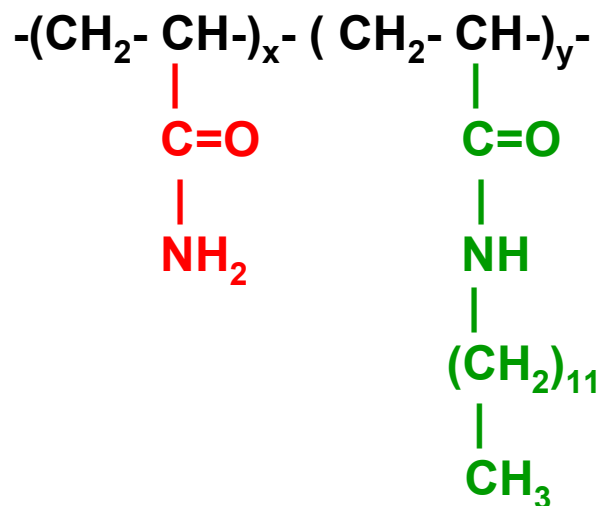
Упрочнение сетки при добавлении полимера



мицеллярные
цепи

полимерные
цепи

Полимер



гидрофильные
незаряженные
единицы

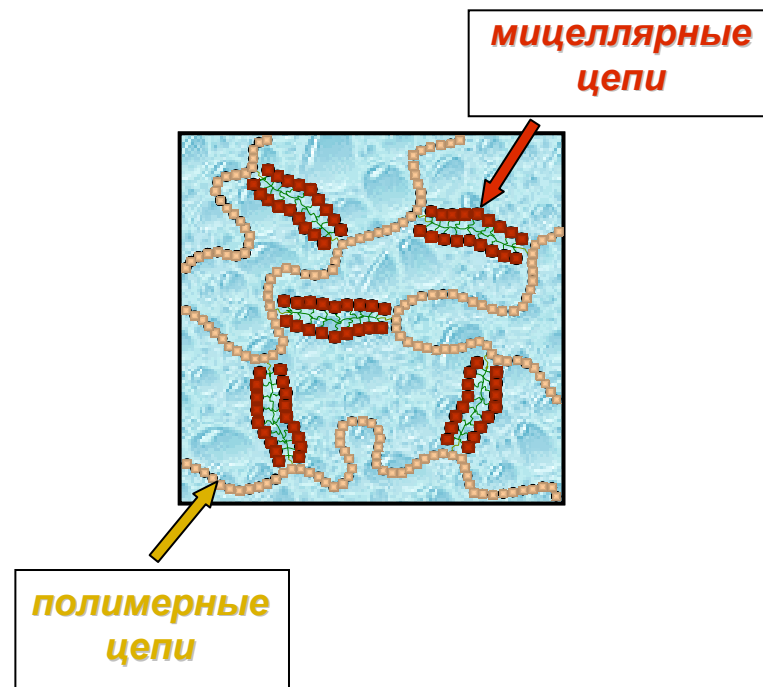
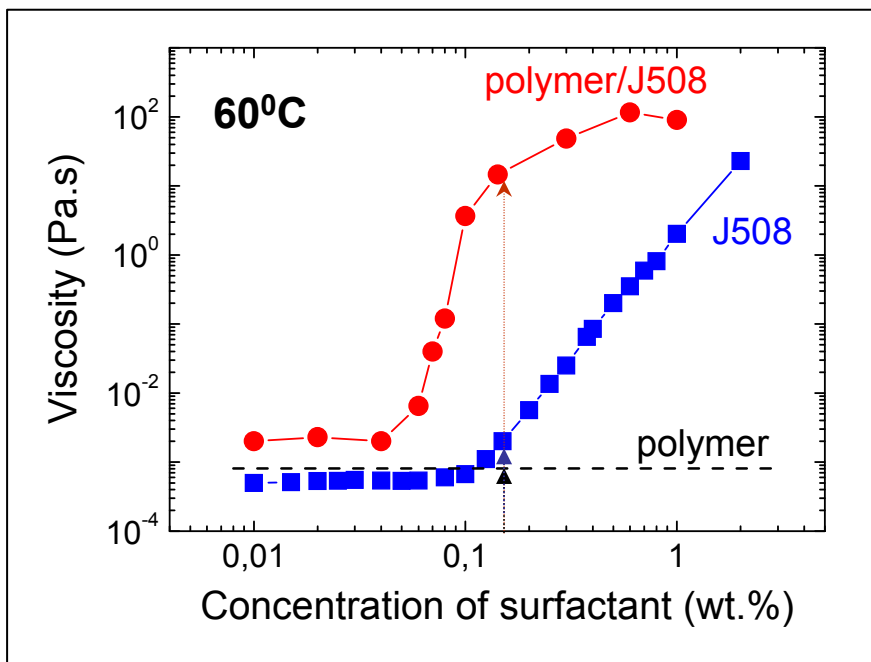
гидрофобные
единицы

0.1-0.2 mol.%

$M_w = 800\,000 \text{ g/mol}$

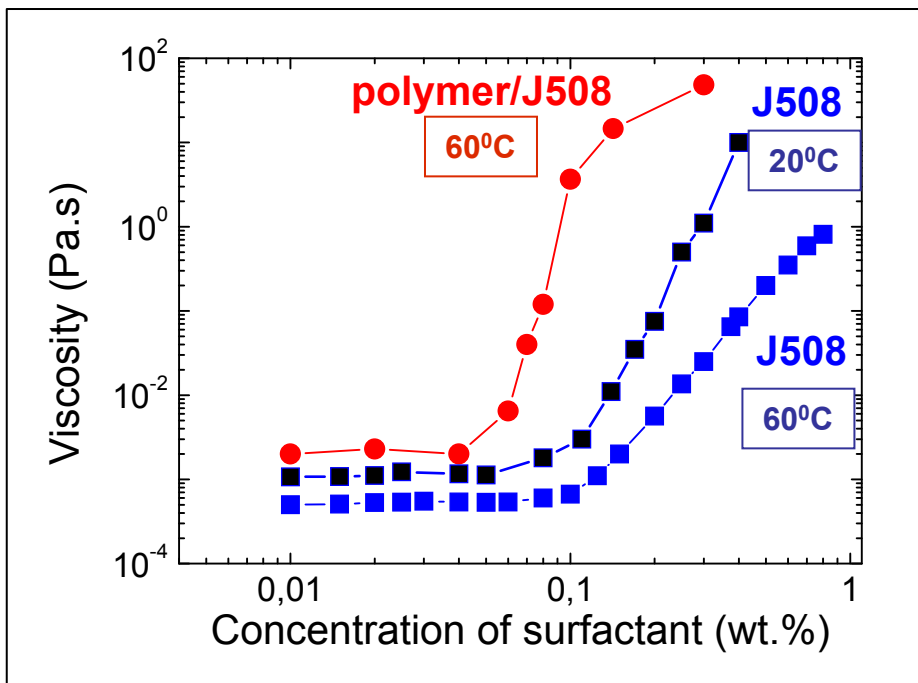
Увеличение вязкости

полимер **0,2-C12**, концентрация: 0,5 вес. %
раствор: 3 вес. % KCl в воде



- Вязкость системы полимер/ПАВ на 4 порядка больше чем вязкость полимера и ПАВ, рассматриваемых отдельно.

Влияние температуры



Полимер **0,2-C12**,
концентрация: 0,5 wt. %
раствор: 3 wt. % KCl в воде

- Система полимер/ПАВ более устойчива к нагреванию, и при 60 °C она обладает намного более высокой вязкостью чем ПАВ при 20 °C. Это происходит благодаря тому, что полимерные цепи не разрушаются и рекомбинируют подобно мицеллам вязкоупругого ПАВ.

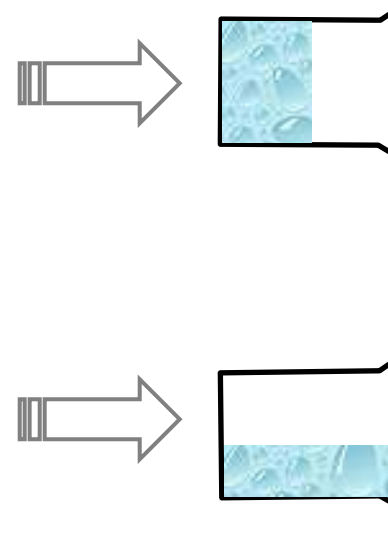
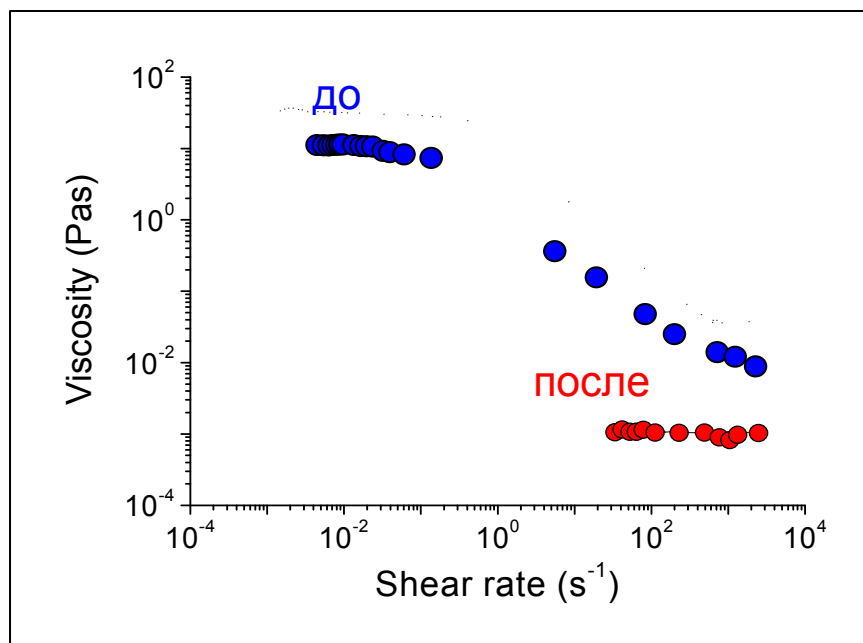
Чувствительность к углеводородам

Реология

Полимер **0,2-С12** : 0,5 вес. %

Олеат калия : 0,4 вес. %

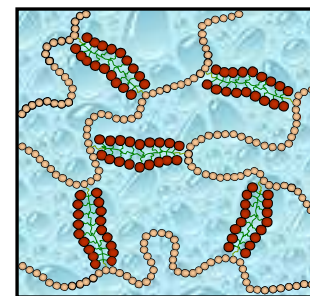
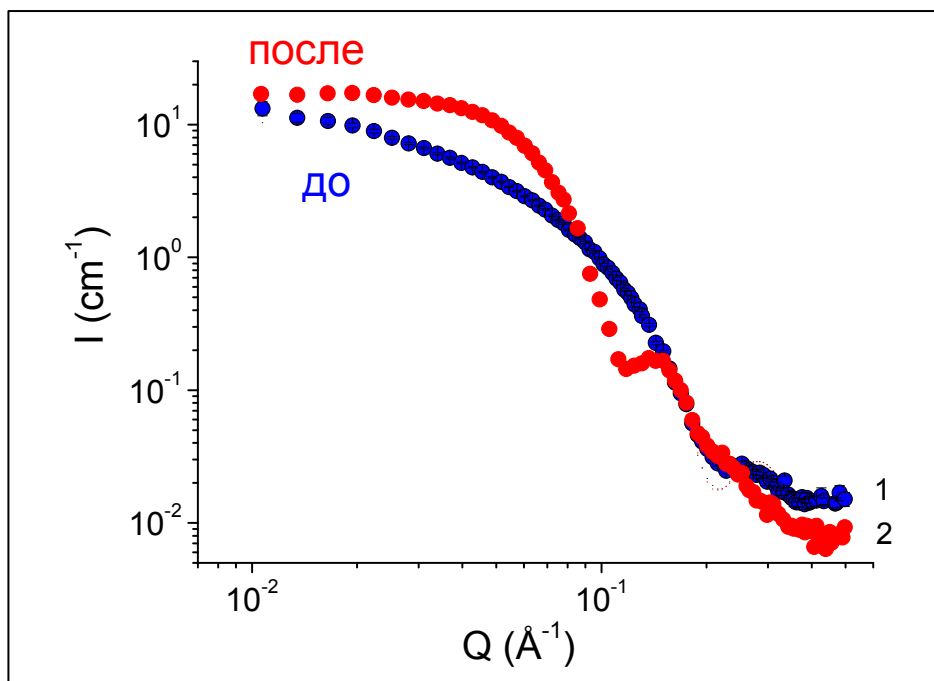
Раствор: 6 вес. % KCl в воде



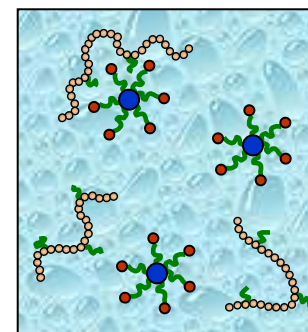
- Углеводороды вызывают понижение вязкости на 3-4 порядка.

Чувствительность к углеводородам SANS

Полимер **0,2-С12** : 0,5 вес. %
Олеат калия : 3 вес. %
Раствор: 6 вес. % KCl в воде



hydrocarbon



- Взаимодействие с углеводородом приводит к переходу мицеллы из червеобразной формы в сферическую и к полному разрушению сетки.

Вывод

- Добавление полимера существенно увеличивает вязкость ПАВ особенно при повышении температуры (60° С), в тоже время не оказывает влияние на основное преимущество систем с ПАВ –уменьшение вязкости при взаимодействии с углеводородами.

Публикации

- 1) Shashkina J.A., Philippova O.E., Zaroslov Yu.D., Khokhlov A.R., Priakhina T.A., Blagodatskikh I.V. **Langmuir** 2005, v.21, N4, pp.1524-1530.
- 2) Molchanov V.S., Philippova O.E., Khokhlov A.R., Kovalev Yu.A., Kuklin A.I. **Langmuir** 2007, v.23, N1, pp.105-111.

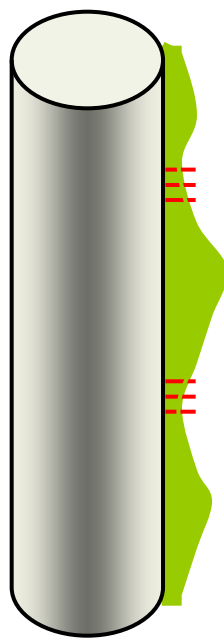
Полимерные жидкости, чувствительные к магнитному полю

Цель работы – изучить **магнитные полимерные жидкости** с важными и инновационными физико-реологическими свойствами для применения в нефтяной и газовой промышленности.

Применение :

- **направленный транспорт** жидкости в скважине под действием магнитного поля
- **изменение реологии** жидкости в скважине под действием магнитного поля

Метод



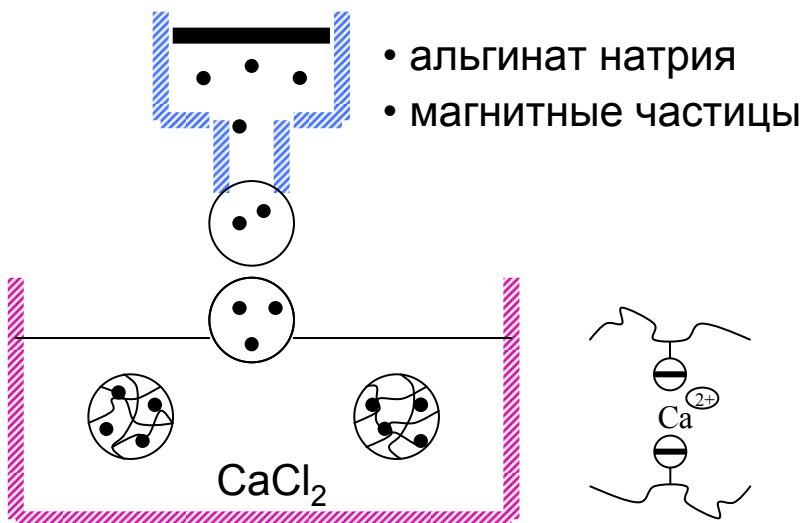
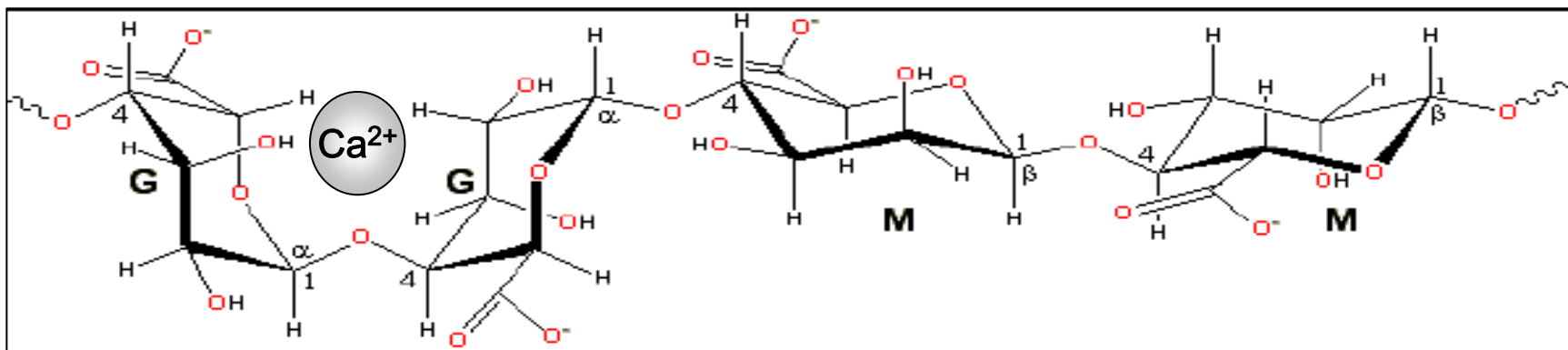
зональная
изоляция под
действием
магнитного поля

Полимер: 0.14-0.3 вес.% (С*)

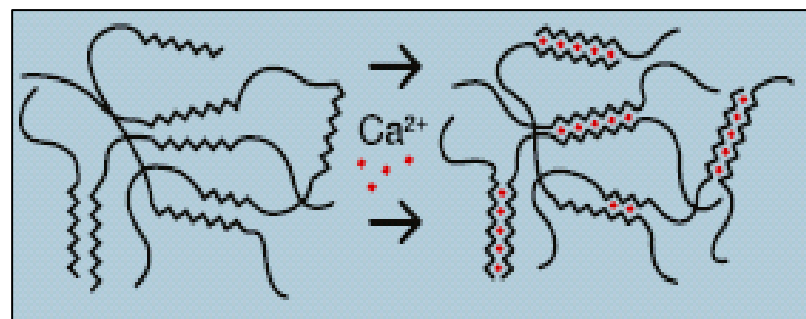
Раствор: вода

Приготовление магнитных гранул

альгинат = линейный мультиблок-сополимер β -D-mannuronate (M) and α -L-guluronate (G)

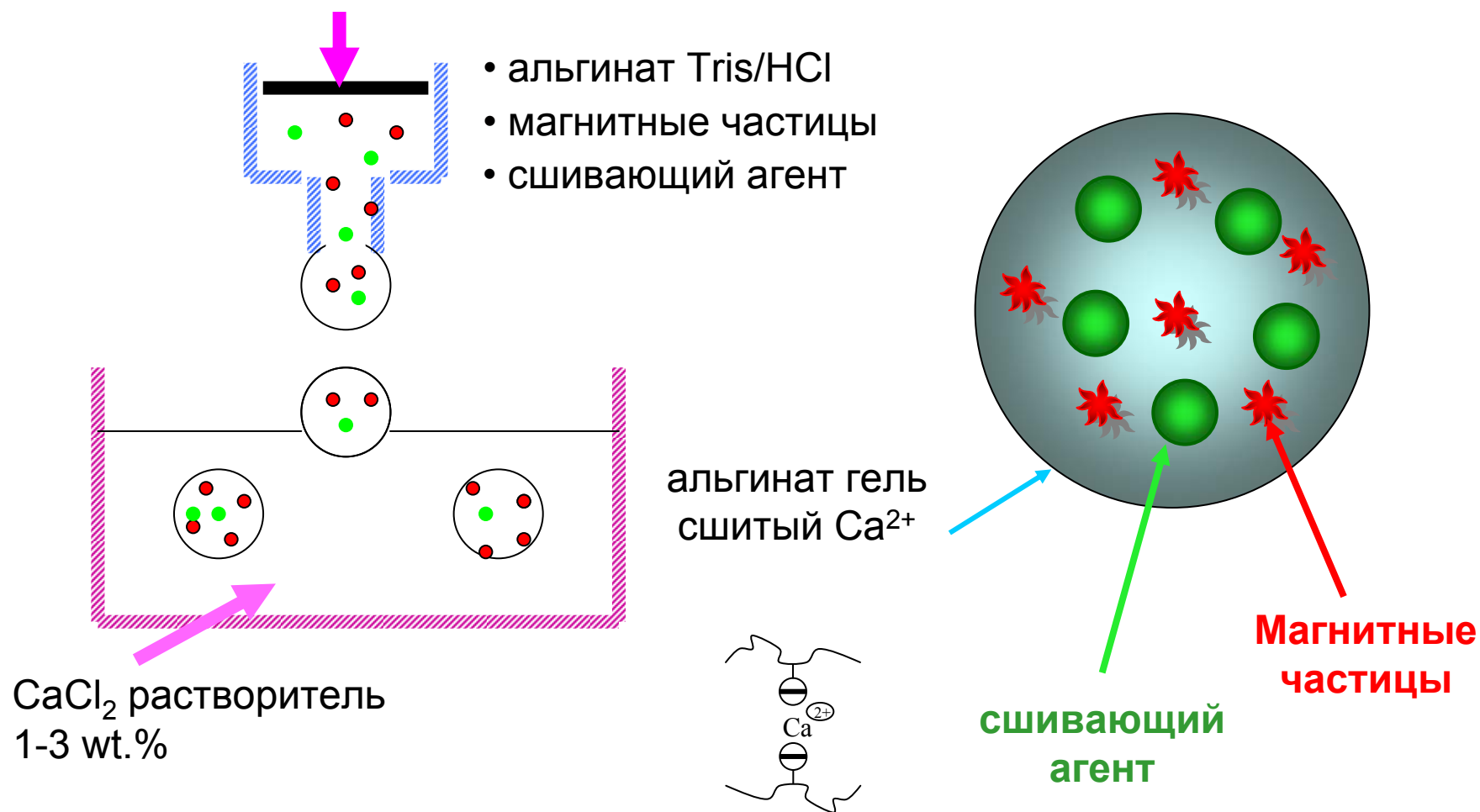


альгинат микрогели
сшитые Ca²⁺



Подобные сшивки можно образовать с помощью ионов Ba²⁺

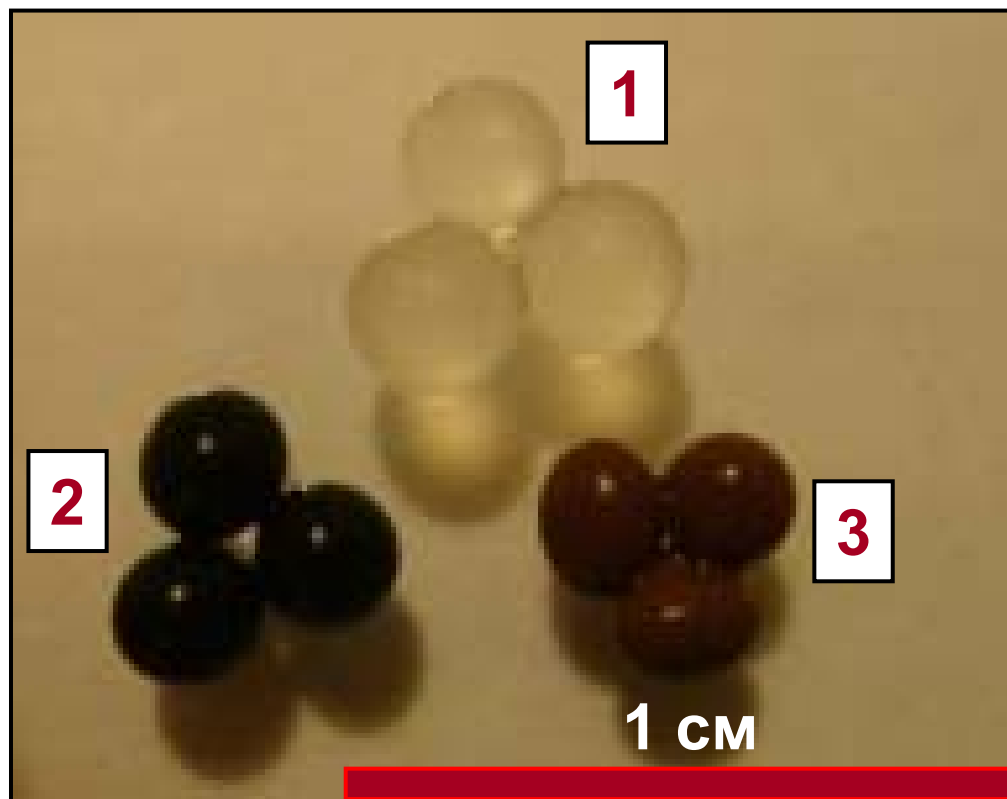
Приготовление магнитных гранул



Магнитные частицы

Хим. формула	Производитель	Размер частиц, нм	Намагниченность насыщения, ему/г	Остаточная намагниченность, ему/г	Коэрцитивная сила, Ое
Fe_3O_4	Aldrich	0.31	100	19.7	95
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	GNIKTEOS	0.8 (anisometry 1/20)	80	40	320
$\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	GNIKTEOS	0.5	80	60	670

Магнитные гранулы

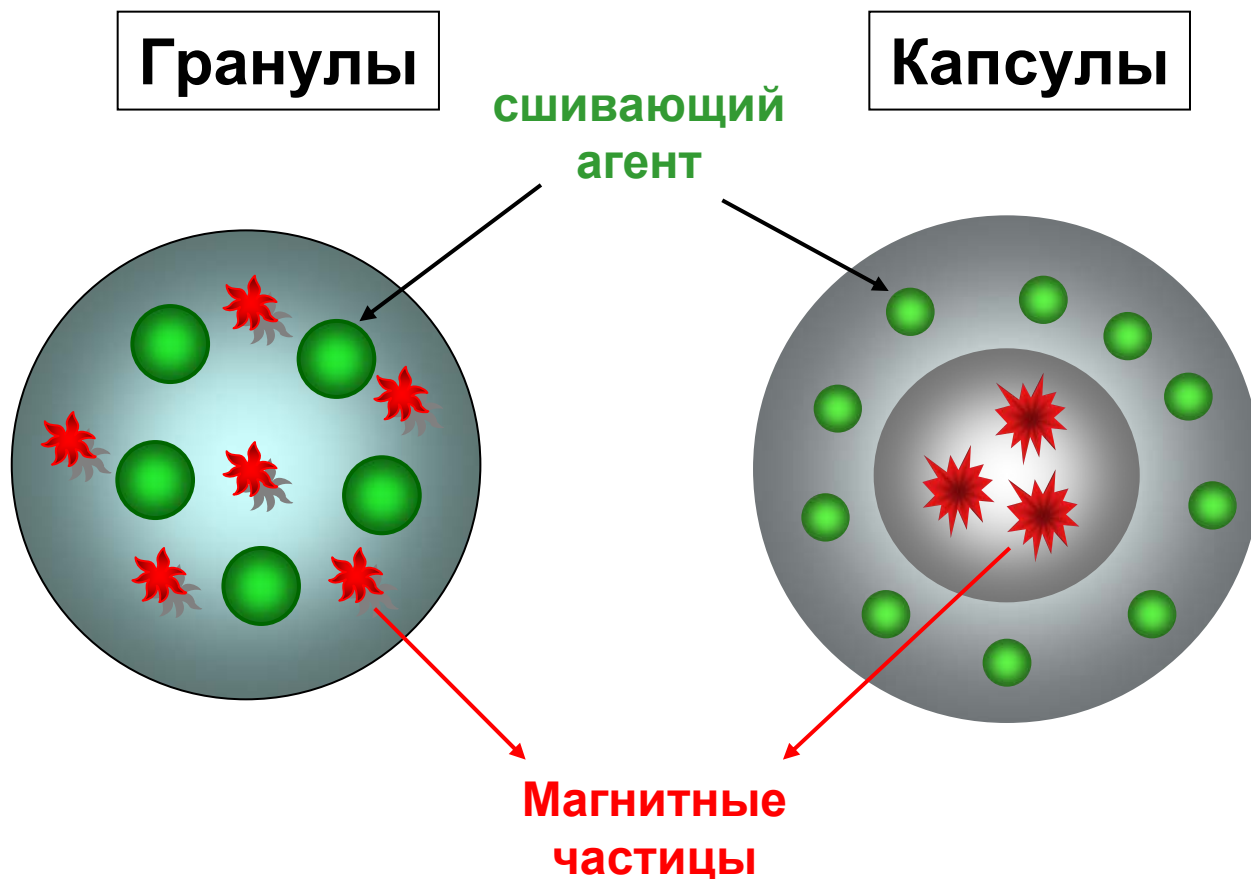


(1) Гранулы без
наполнителя

(2) Магнитные гранулы,
содержащие Fe_3O_4

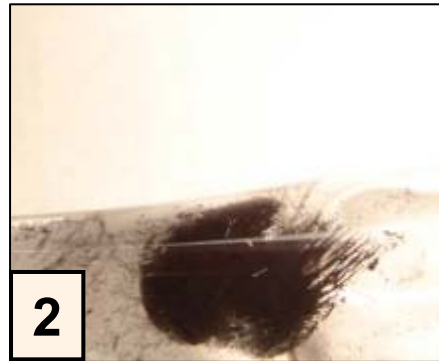
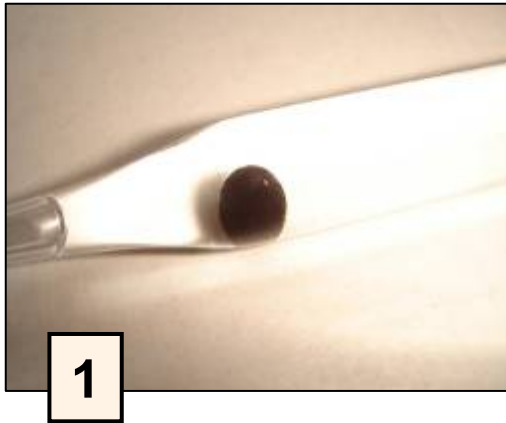
(3) Магнитные гранулы,
содержащие $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Метод: инкапсулирование сшивающего агента



- Выделение сшивающего агента с помощью магнитного поля

Сшивание поливинилового спирта, вызванное магнитным полем



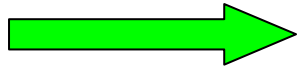
1 – гранула в растворе поливинилового спирта

2 – разрушение гранулы в магнитном поле

3 – образование геля в результате выделения сшивающего агента из гранулы

Магнитное поле вызывает ориентацию частиц магнитного наполнителя и, соответственно, деформацию и разрушение гранул. Сшивающий агент из разрушенных гранул попадает в раствор полимера, там растворяется и вызывает образование геля.

Какие полимеры самые умные?



Живые системы

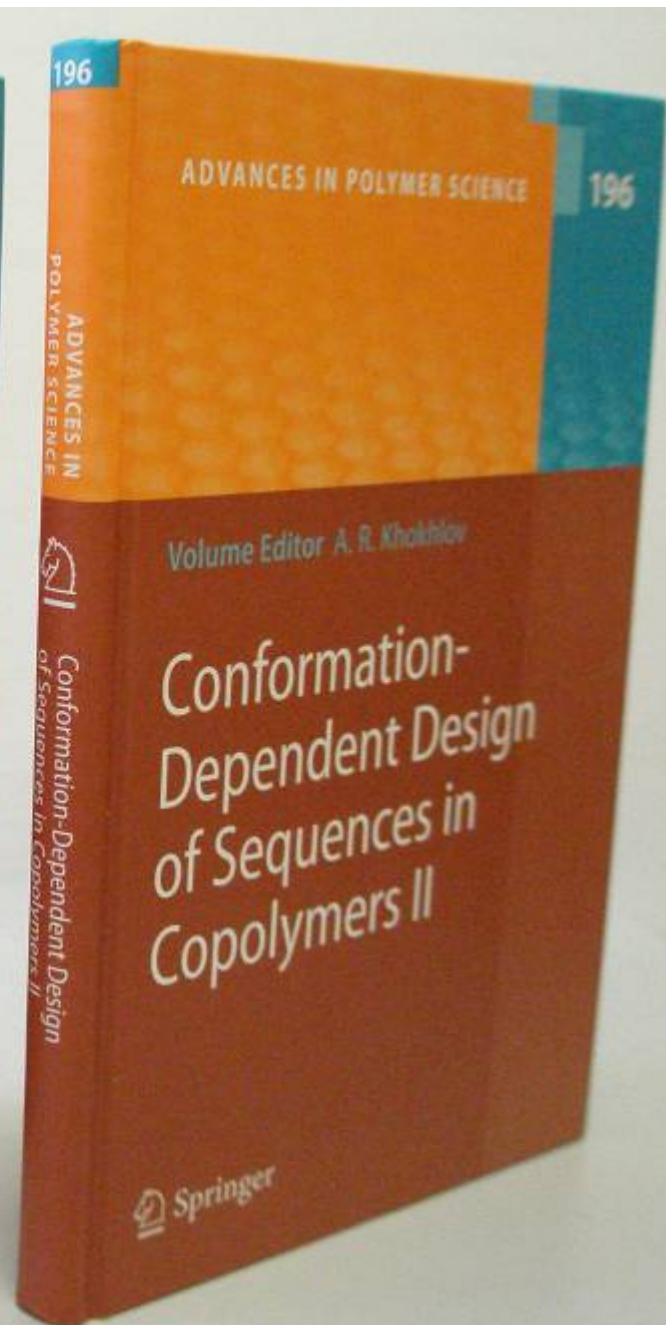
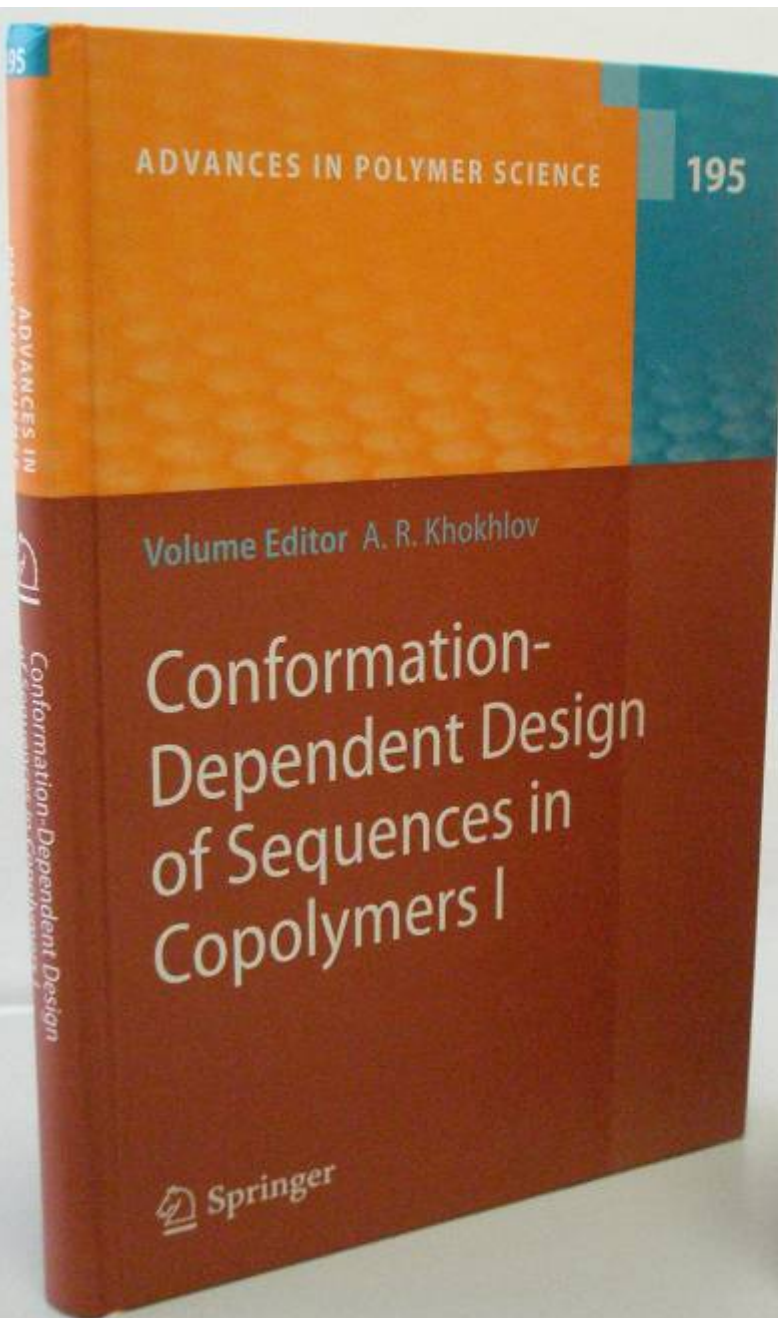
Они могут выполнять **несравненно более сложные и разнообразные функции**, чем любые системы, искусственно созданные человеком.

Биомиметический подход: изучить как устроены **биополимерные** структуры в живых системах, и реализовать аналогичные типы самоорганизации для **синтетических полимерных** систем

Дизайн последовательностей в сополимерах

Уникальная пространственная структура многих **биополимеров** (например, глобулярных белков) определяется **последовательностью звеньев в цепи**.

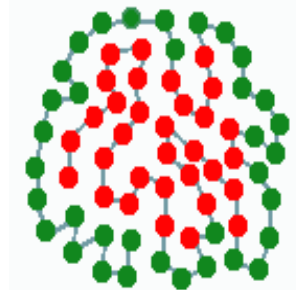
Можно ли добиться аналогичной самоорганизации для **синтетических полимеров**, «регулируя» в них последовательность звеньев?



Глобулярные белки-ферменты

1. **Растворимы** в водных средах.
2. Находятся в водных средах в **глобулярном состоянии**

Для **гомополимеров** и **случайных сополимеров** эти два условия противоречат друг другу



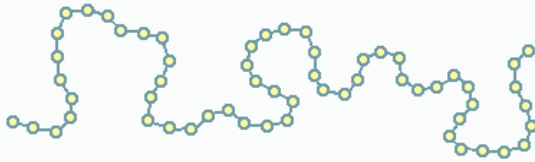
Гидрофобные А-звенья формируют плотное ядро глобулы, а **гидрофильные В-звенья** образуют стабилизирующую оболочку для этого ядра.

Вопрос: можно ли сконструировать такую **АВ**-последовательность в синтетических сополимерах, чтобы в наиболее плотной глобулярной конформации все **А-звенья** были бы в ядре глобулы, а все **В-звенья** составляли бы оболочку этого ядра ?

➡ белковоподобные **АВ**-сополимеры

Компьютерная реализация белковоподобных АВ-сополимеров

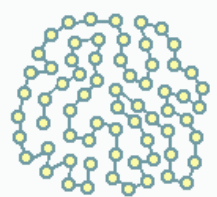
Стадия 1



Гомополимерный клубок с
исключенным объемом.

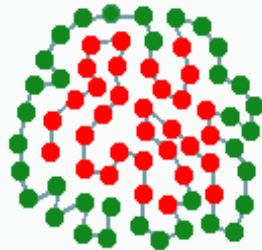
Стадия 2

Включаем сильное
притяжение между
звеньями. Формируется
гомополимерная глобула.



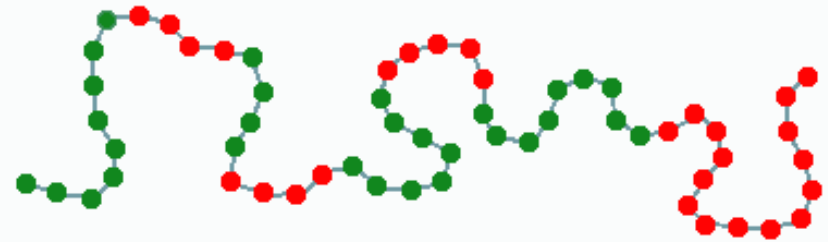
Стадия 3

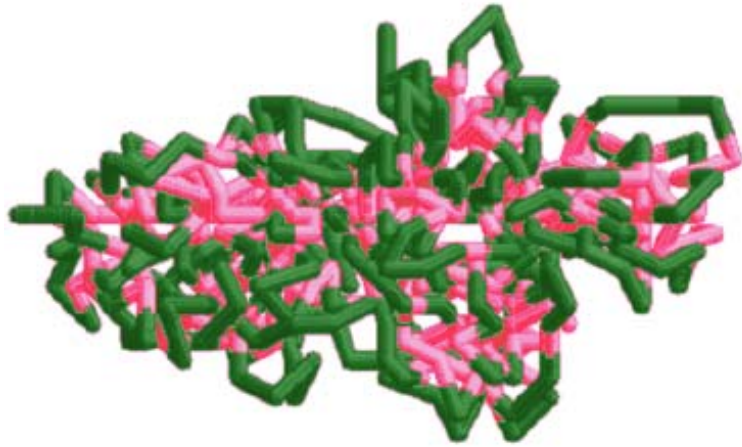
Рассматривается
“мгновенная
фотография” глобулы.
Звенья на поверхности красятся
зеленым и называются гидрофиль-
ными. Звенья в ядре отмечаются
красным и называются гидрофоб-
ными. После этого первичная
структура цепи фиксируется.



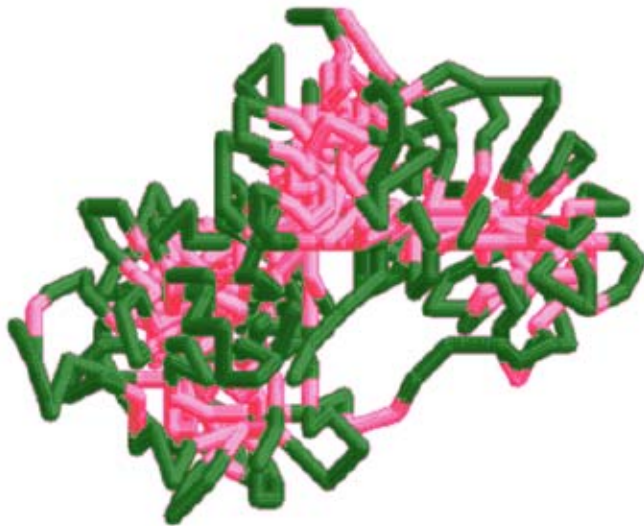
Стадия 4

Убираем равномерное сильное
притяжение и включаем
потенциалы взаимодействия,
различные для **зеленых** и **красных**
звеньев. Белковоподобный
сополимер готов.





Случайный сополимер $\langle R_g^2 \rangle_{\text{core}} = 106.6$

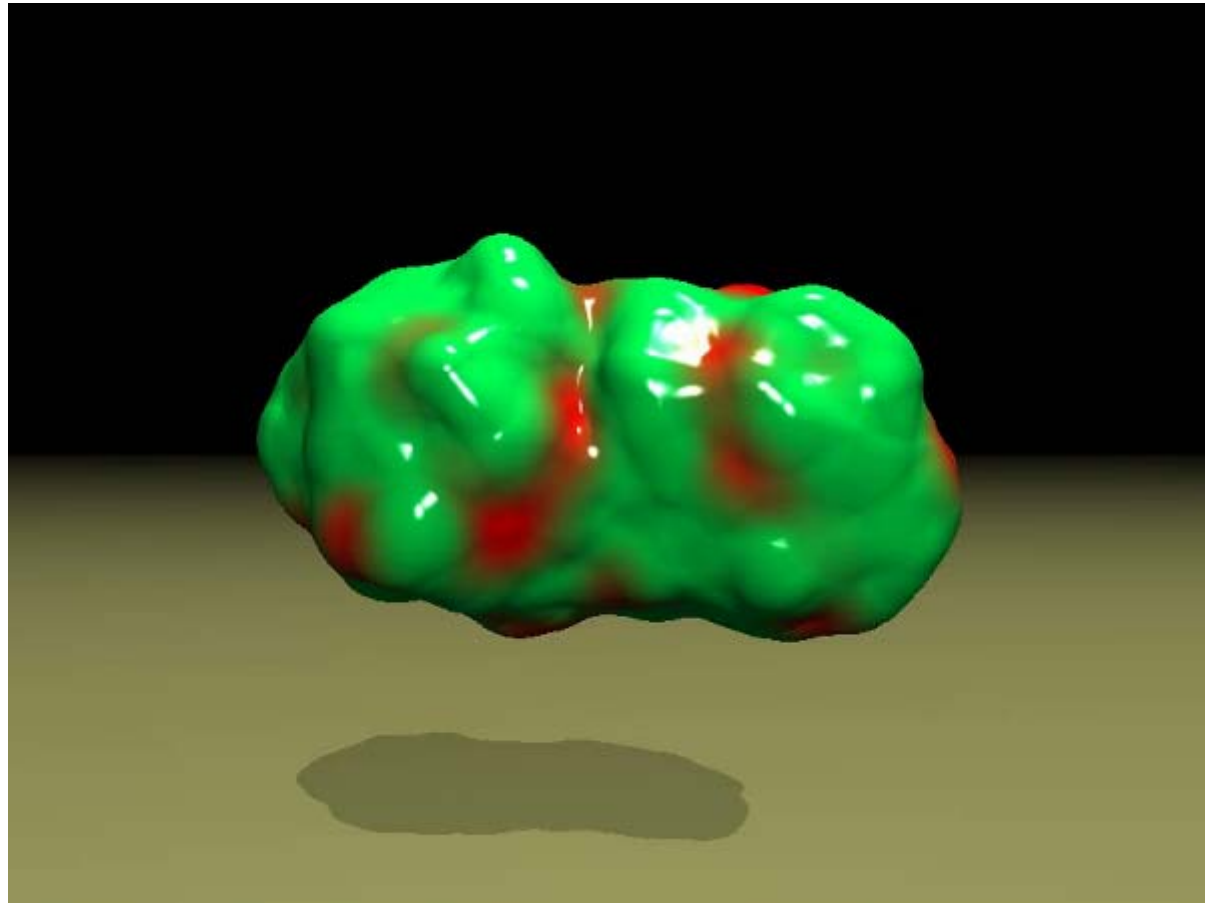
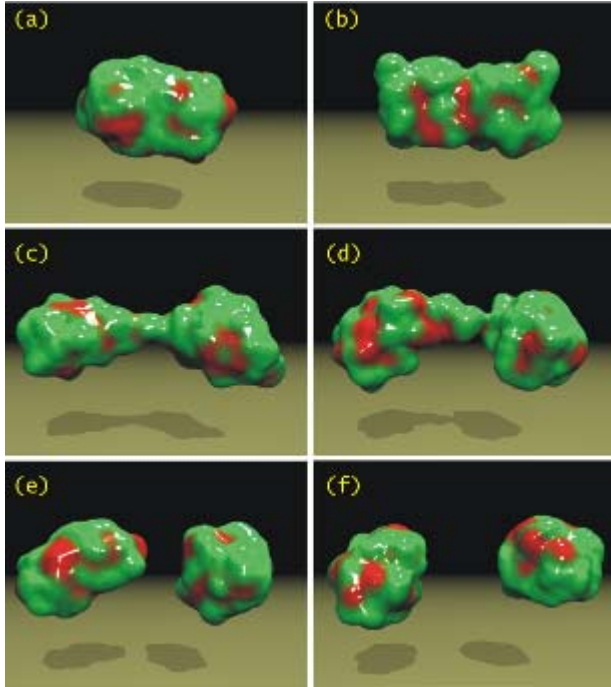


Случайно-блочный сополимер
 $\langle R_g^2 \rangle_{\text{core}} = 99.4$

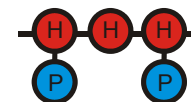
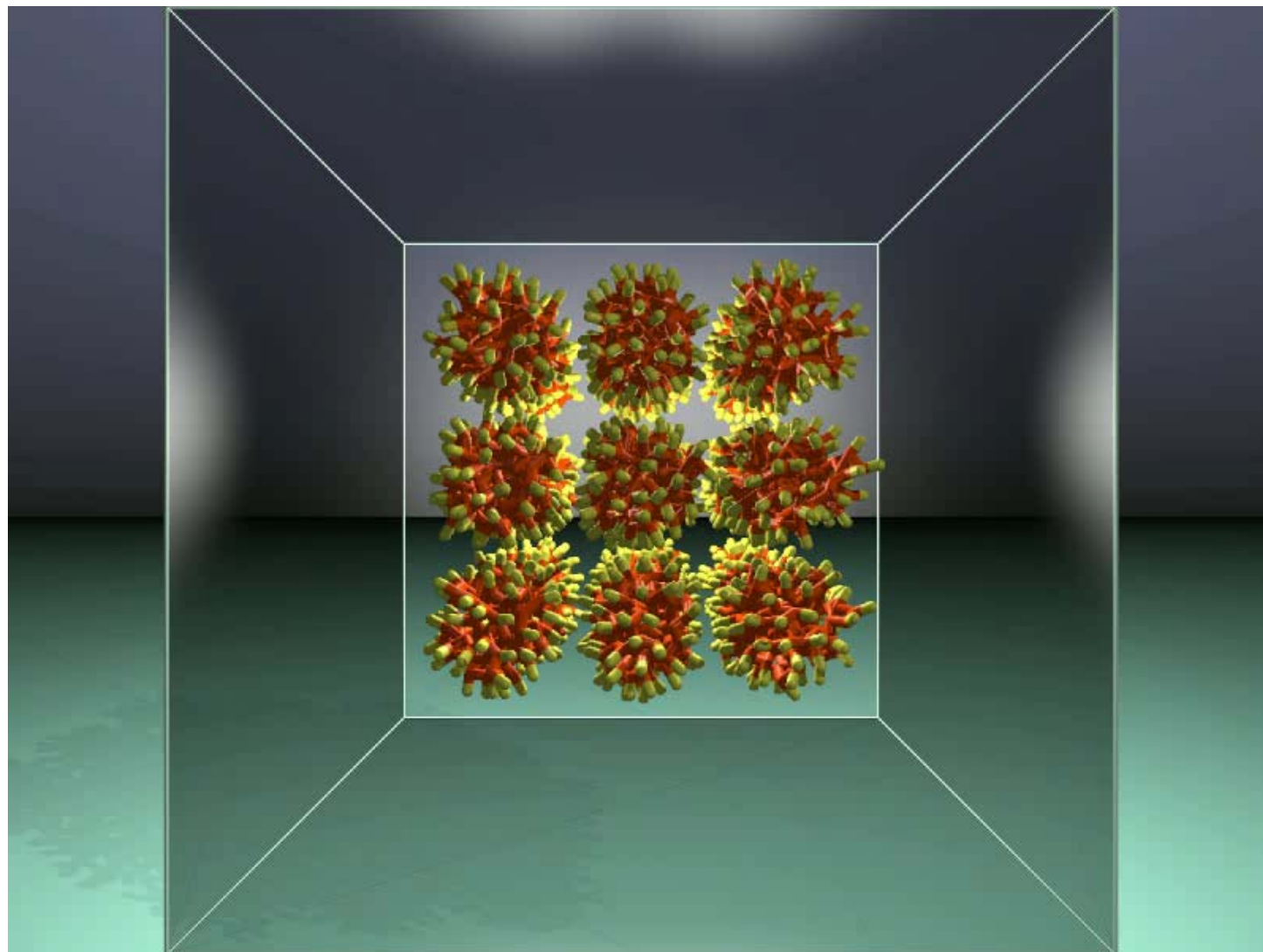
- Белковоподобный
- сополимер
- $\langle R_g^2 \rangle_{\text{core}} = 74.1$

Распутывание двух «слепленных» белковоподобных глобул

Две белковоподобные
глобулы в условиях
плохого растворителя

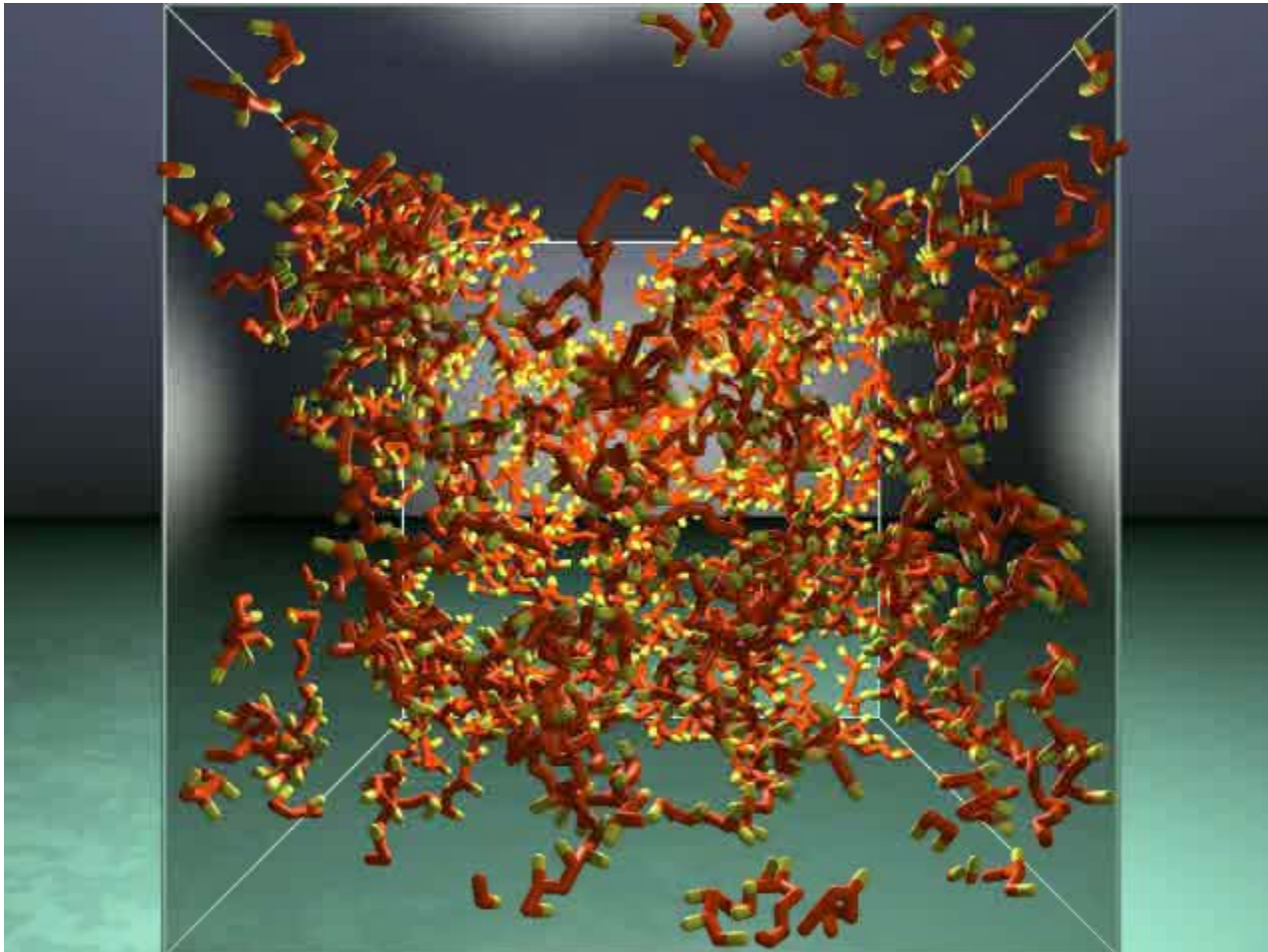
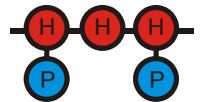


27 белковоподобных глобул в концентрированном
растворе **не агрегируют**



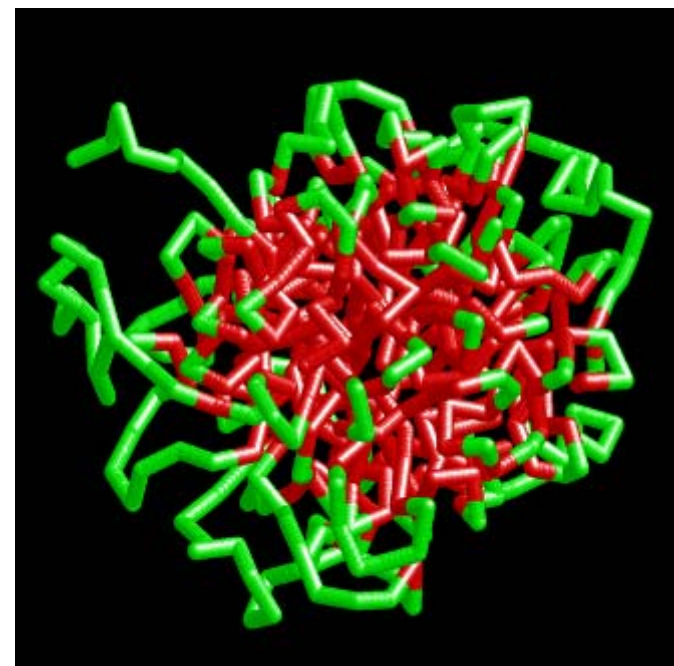
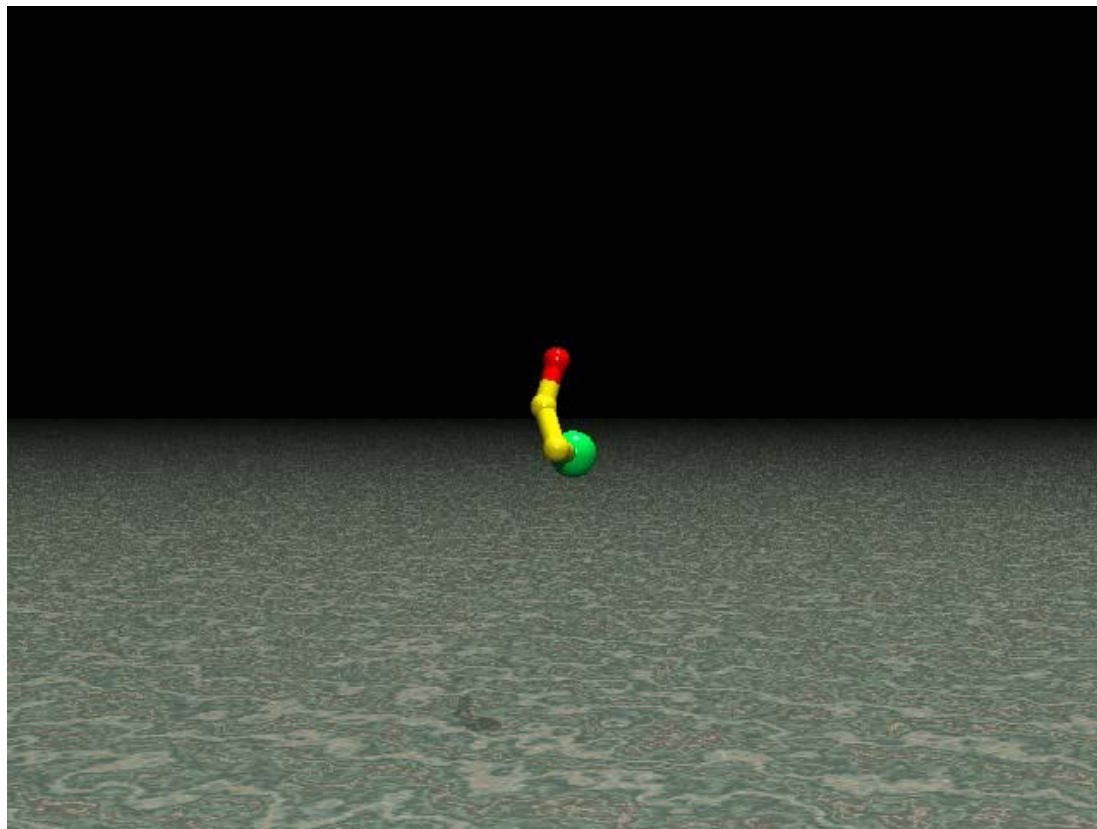
ТЕРМООБРАТИМОСТЬ образования стабильного раствора белковоподобных глобул

Нагревание до $T=4$ и охлаждение до $T=1$



Около 20% глобул образуют агрегаты

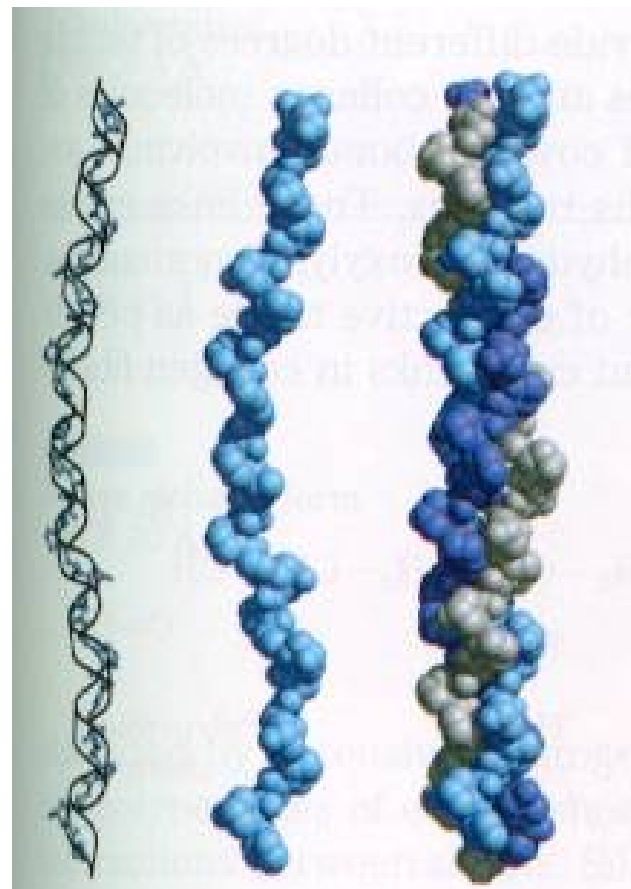
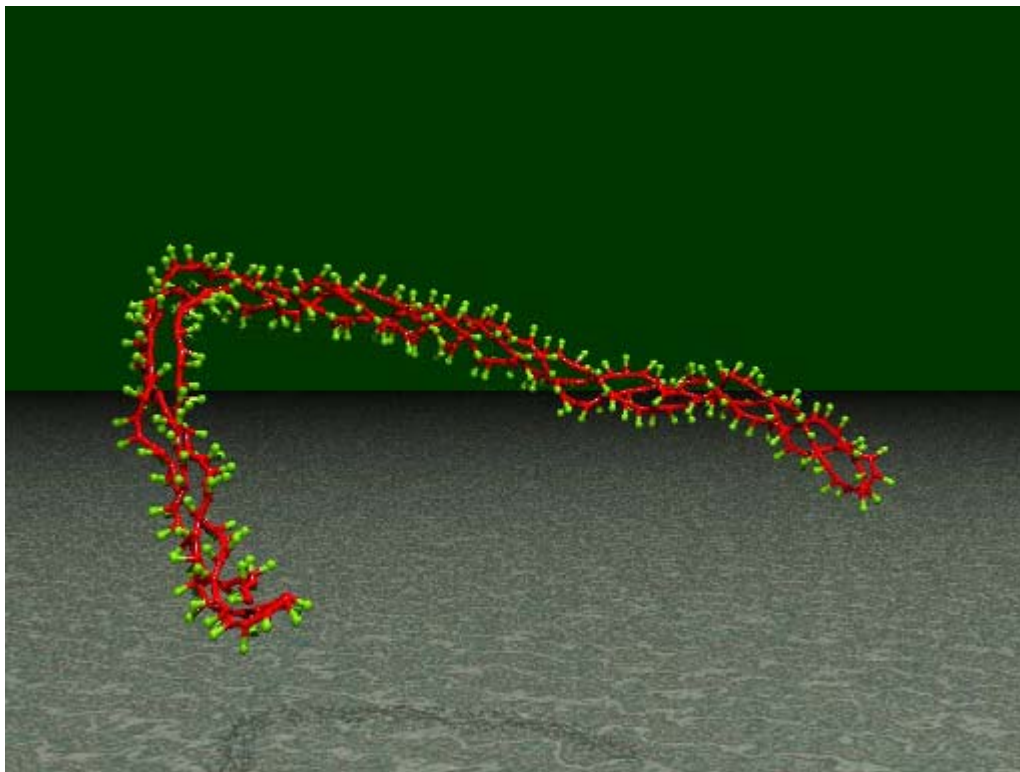
ТЕРМООБРАТИМОСТЬ образования стабильного раствора белковоподобных глобул



Сополимеризация с одновременным образованием глобулы: экспериментальная реализация

- I.V. Lozinsky, A.R. Khokhlov et.al,
 - Доклады АН (серия химическая), 2000, v.375, p.273
 - Macromolecules, 2003, v.36, p.7308
- N-винилкапролактam + N-винилимидазол
- Chi Wu et.al, Macromolecules, 2002, v.35, p.2723
- N-изопропилакриламид + N-винилпирролидон
- I.Yu. Galaev, B. Mattiasson et.al, Macromol. Biosci., 2002, v.2, p.33
- N-изопропилакриламид + N-винилимидазол

Коллагеноподобная глобула



Концепция эволюции в науке о полимерах

- Биополимеры (белки, ДНК, РНК) обладают **сложными последовательностями** мономерных звеньев, кодирующими их **функции** и/или **структуру**.
- Эти последовательности должны статистически отличаться от **случайных**, главным образом с точки зрения **информационного наполнения**.
- С другой стороны, в самом начале эволюции первые сополимеры могут быть только случайными (нулевая информационная наполненность).

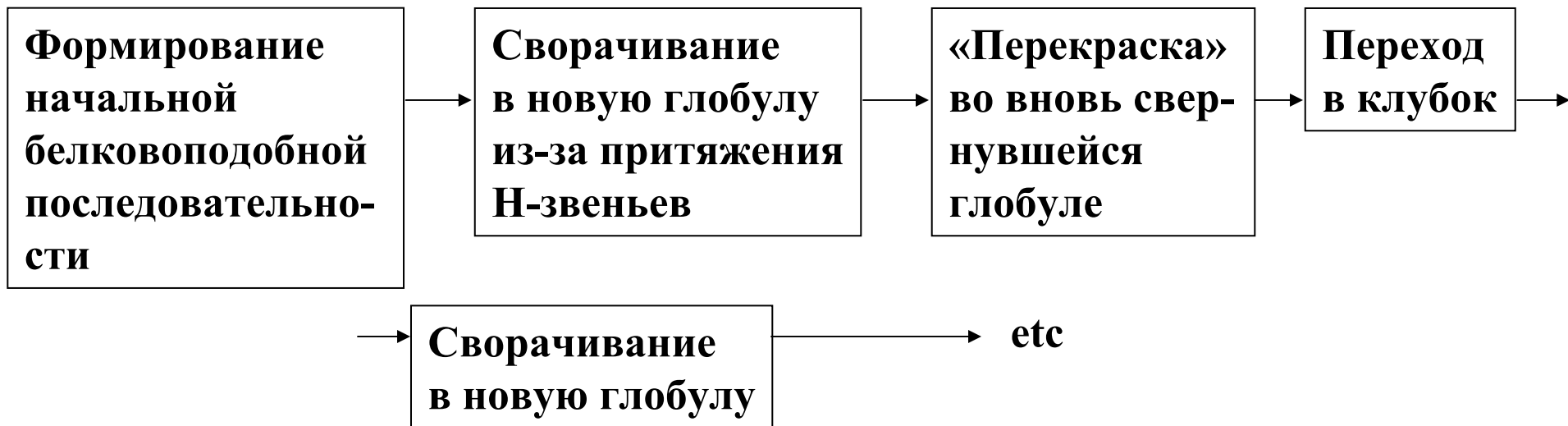
Вопрос: как можно описать увеличение информационной сложности последовательностей сополимеров в ходе молекулярной эволюции?

Поскольку информационная наполненность – математически определяемая величина, этот вопрос количественный.

В виду недостатка информации о ранней предбиологической эволюции, этот вопрос чрезвычайно сложен. Следовательно, особый интерес представляют «игрушечные модели» эволюции последовательностей, демонстрирующие различные возможности возникновения статистической сложности в последовательностях.

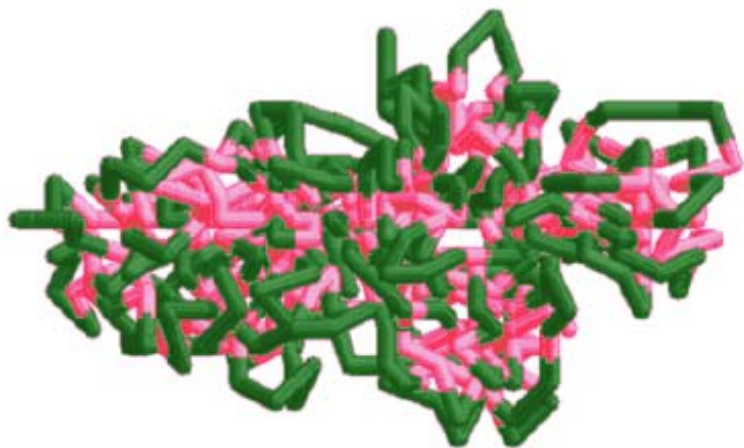
Этого достигается введением взаимосвязи конформаций полимерных цепей и эволюции последовательностей.

Как ввести явно концепцию **эволюции последовательностей** в схему генерации **белковоподобных сополимеров**?



В результате мы получим некоторую **эволюцию последовательностей**, которая зависит от **параметров взаимодействий** процесса сворачивания.

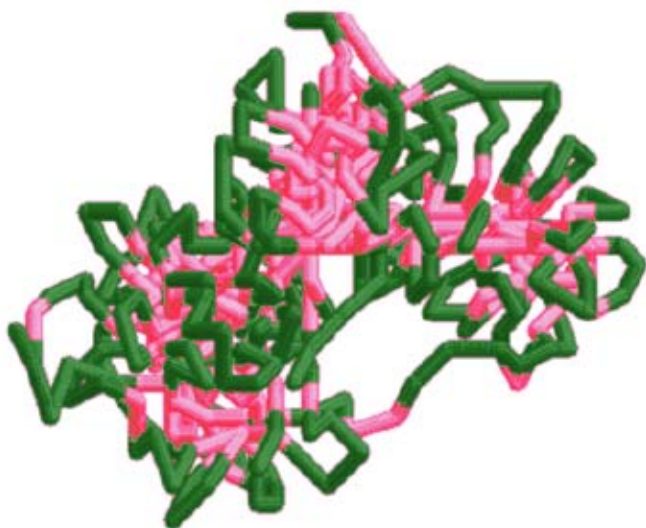
Вопрос: ведет ли эта эволюция к увеличению **сложности** (**восходящая ветвь эволюции**) или мы закончим на некоторой **тривиальной последовательности** (**нисходящая ветвь эволюции**)?



Случайный сополимер $\langle R_g^2 \rangle_{\text{core}} = 106.6$



Белковоподобный
сополимер
 $\langle R_g^2 \rangle_{\text{core}} = 74.1$



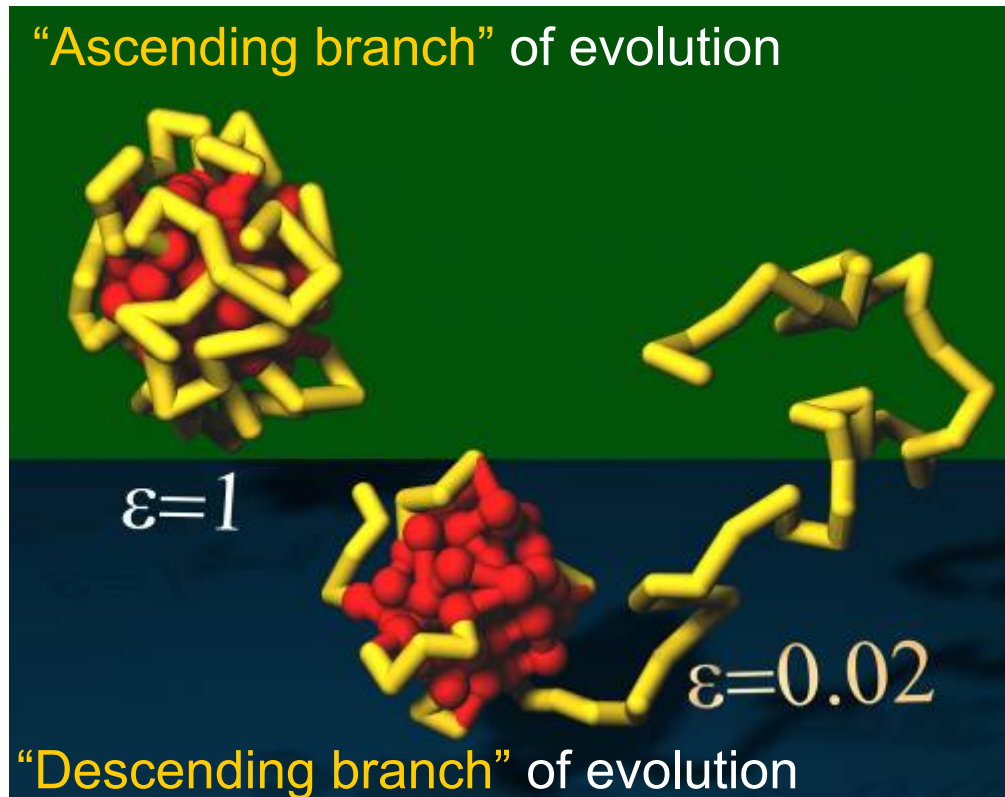
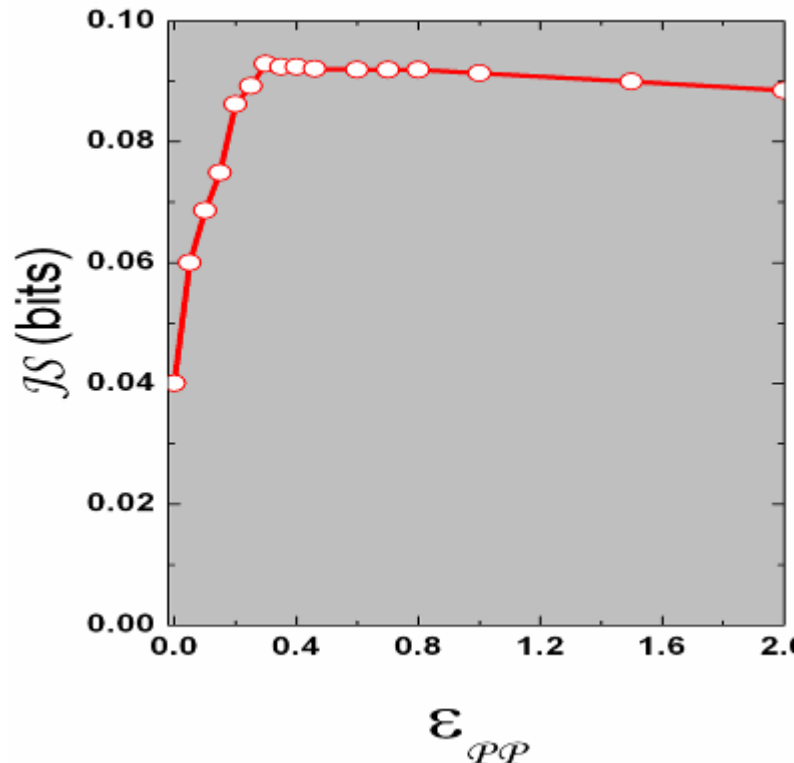
Случайно-блочный сополимер
 $\langle R_g^2 \rangle_{\text{core}} = 99.4$

“МНОГОКРАТНАЯ ПОКРАСКА ГЛОБУЛЫ” =

покраска + уравнивание (Молекулярная динамика) +

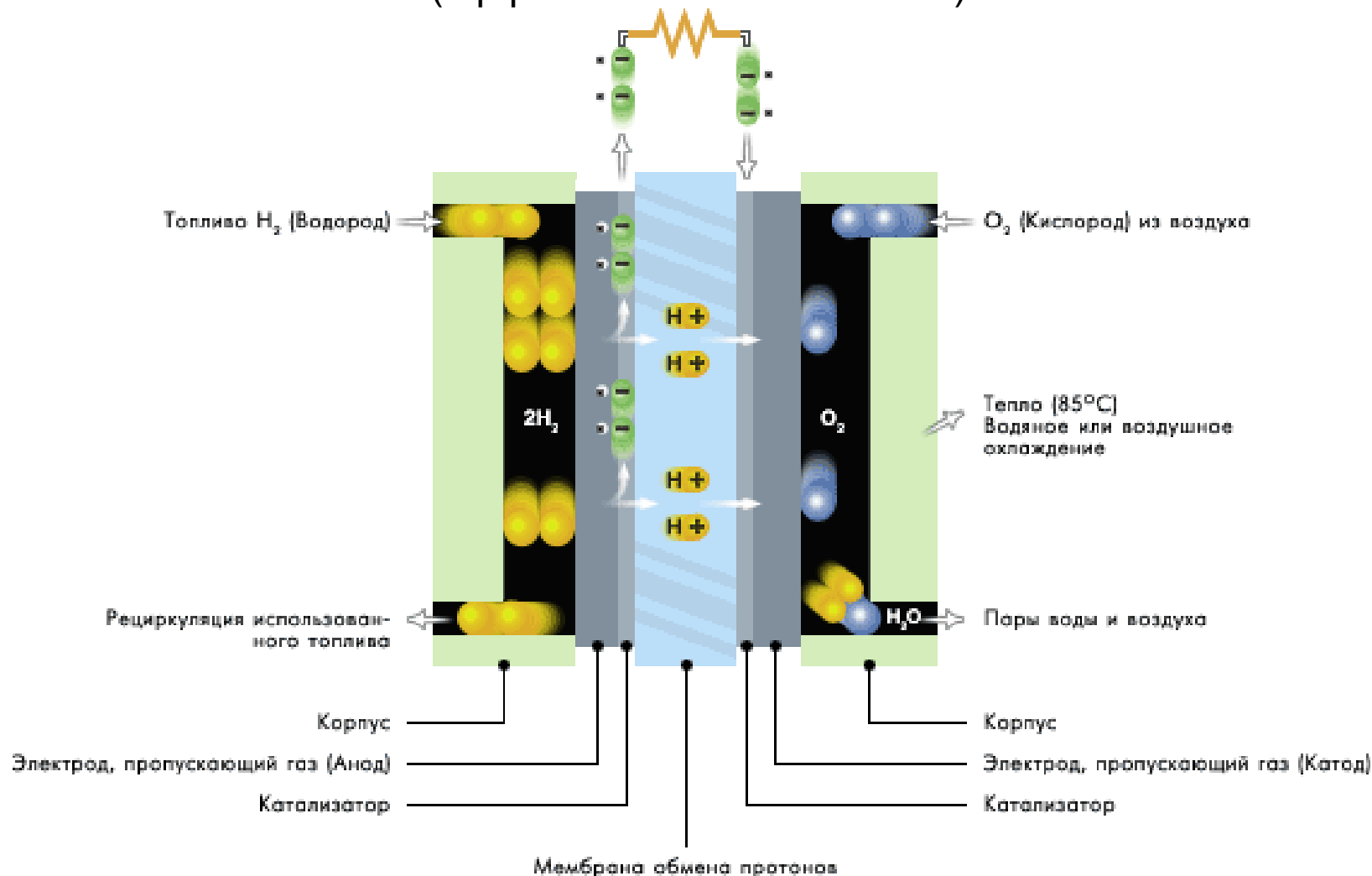
новая покраска + ... и т.д.

$$\varepsilon_{HH} = 2kT; \quad \varepsilon_{PP} = \varepsilon \text{ переменная (в единицах } kT)$$

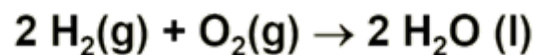
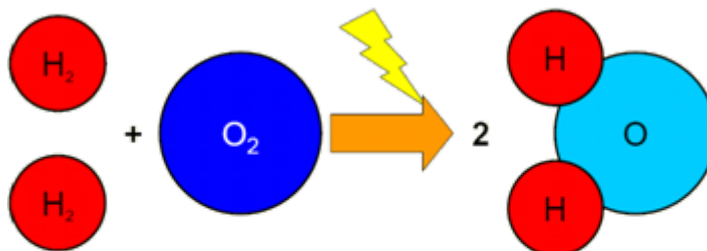


Топливные элементы: устройство и принцип действия

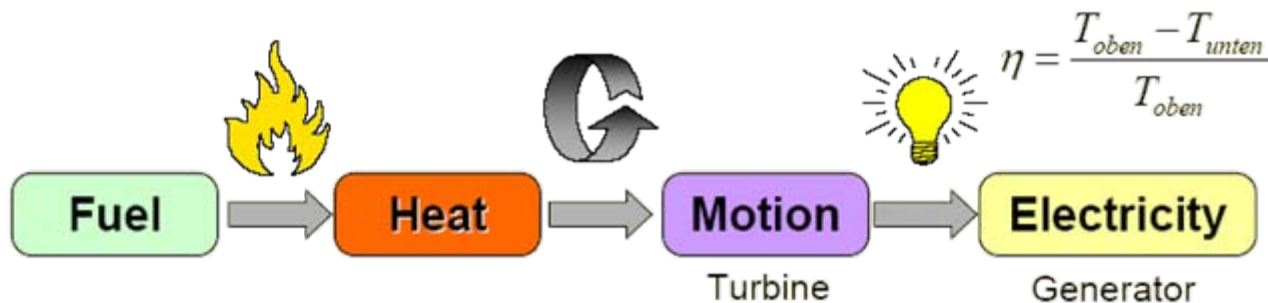
Электрическая схема
(эффективность 40% – 60%)



Электрохимический процесс и прямое сгорание топлива



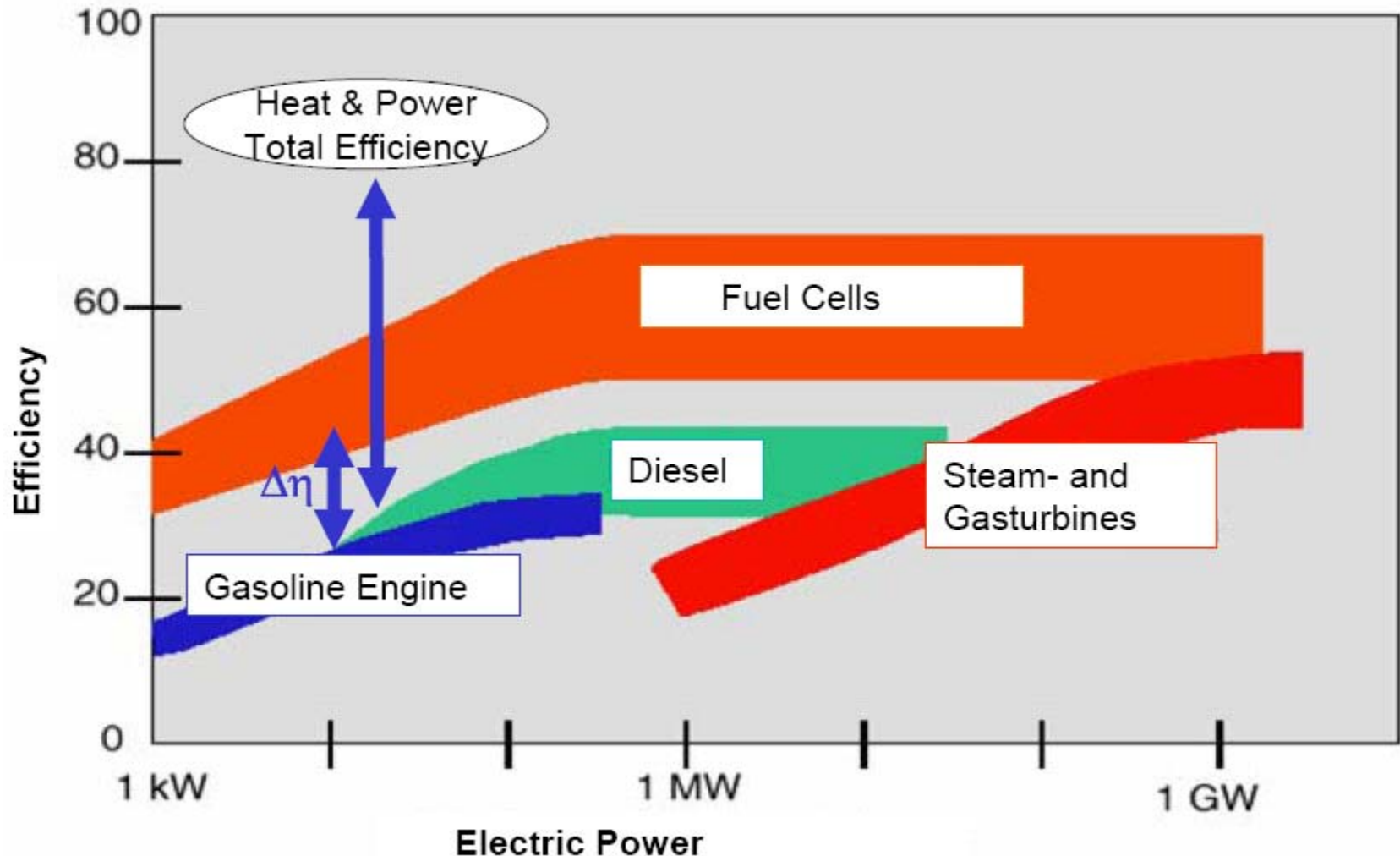
$$Q = \Delta_R H_o = -286 \text{ kJ/mole}$$



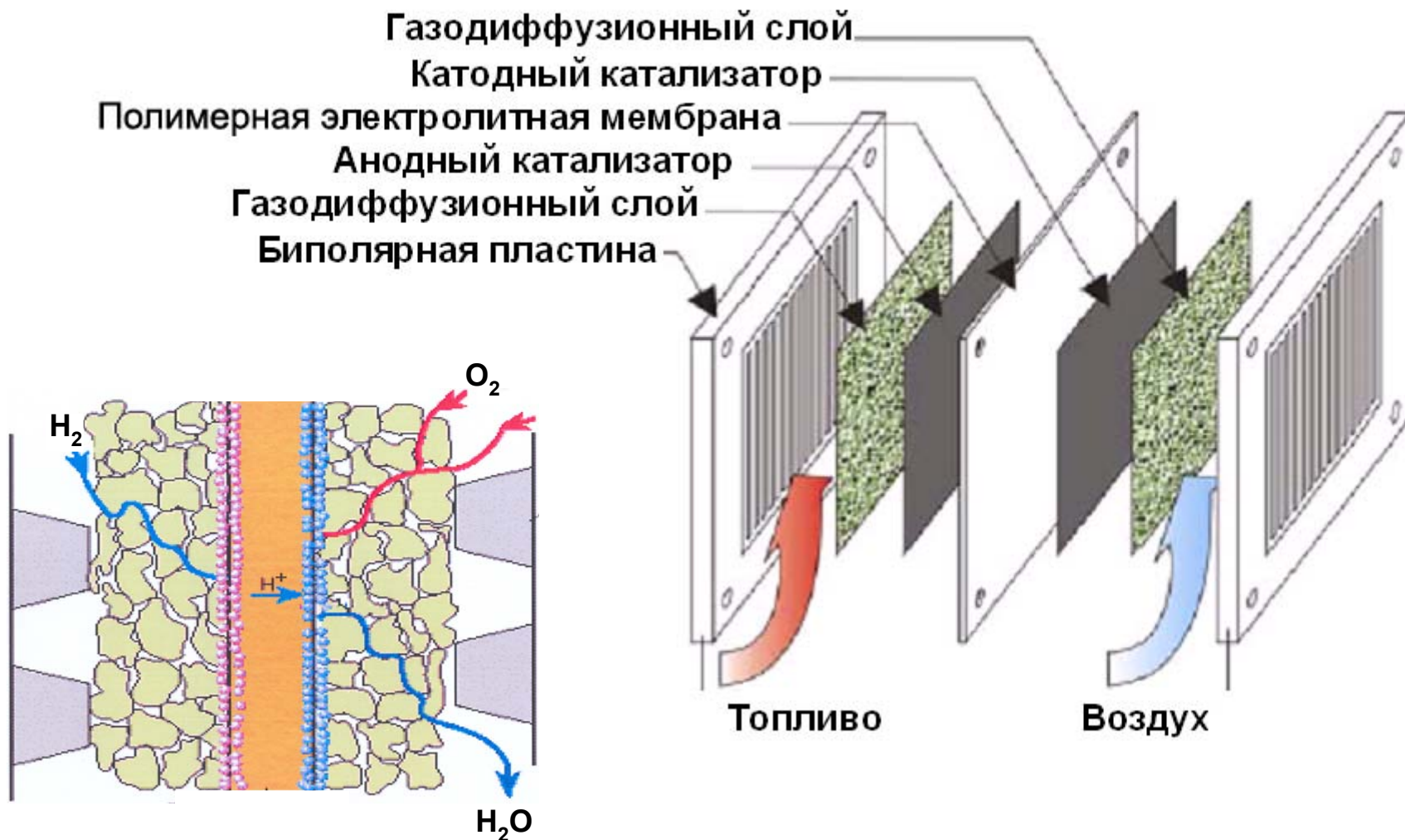
Losses caused
by entropy term
 $T\Delta S$



Сравнение эффективности различных способов генерации электричества



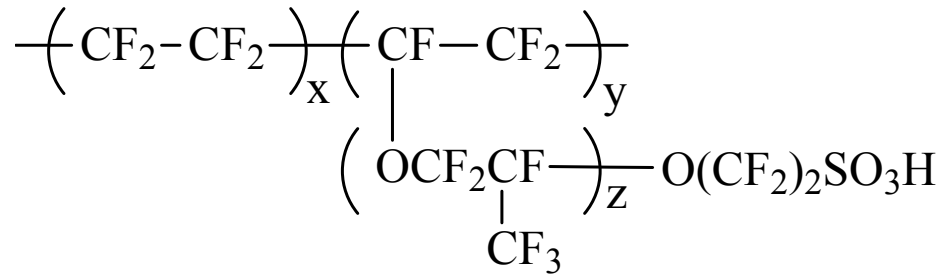
Ключевая составляющая топливных элементов: полимерная мембрана



Требования к полимерной мембране ТЭ

- Хорошая протонная проводимость
- Отсутствие электронной проводимости
- Низкая газопроницаемость по водороду и кислороду (для эффективного разделения реагентов)
- Достаточная механическая прочность и химическая стабильность

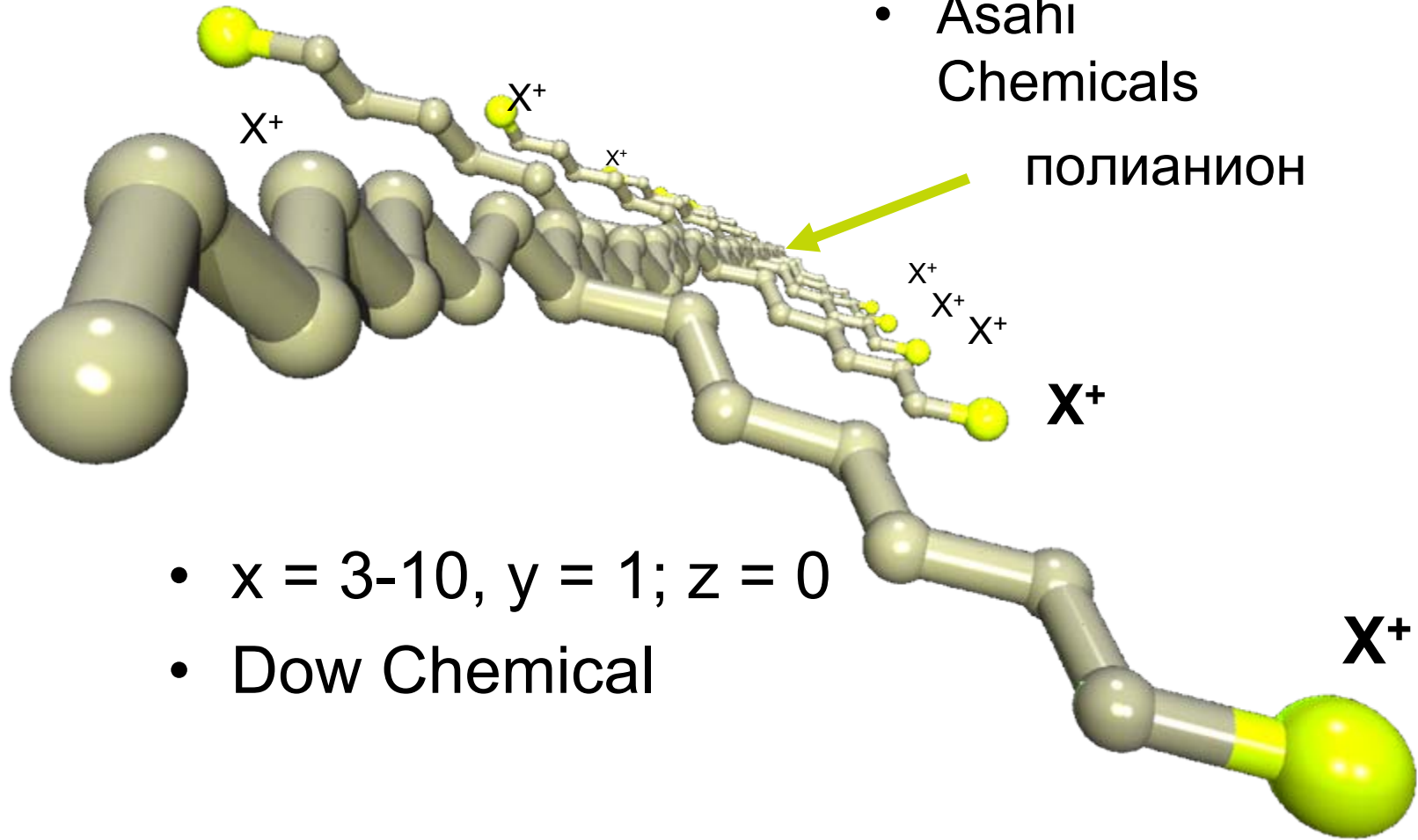
Химическая структура (Nafion и аналоги)



$$x = 6-10, y = z = 1$$

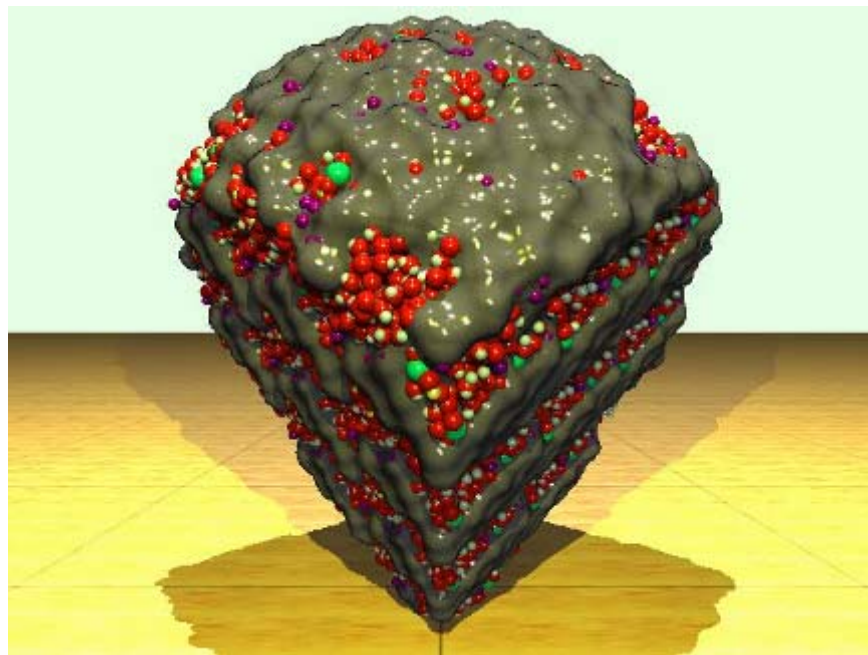
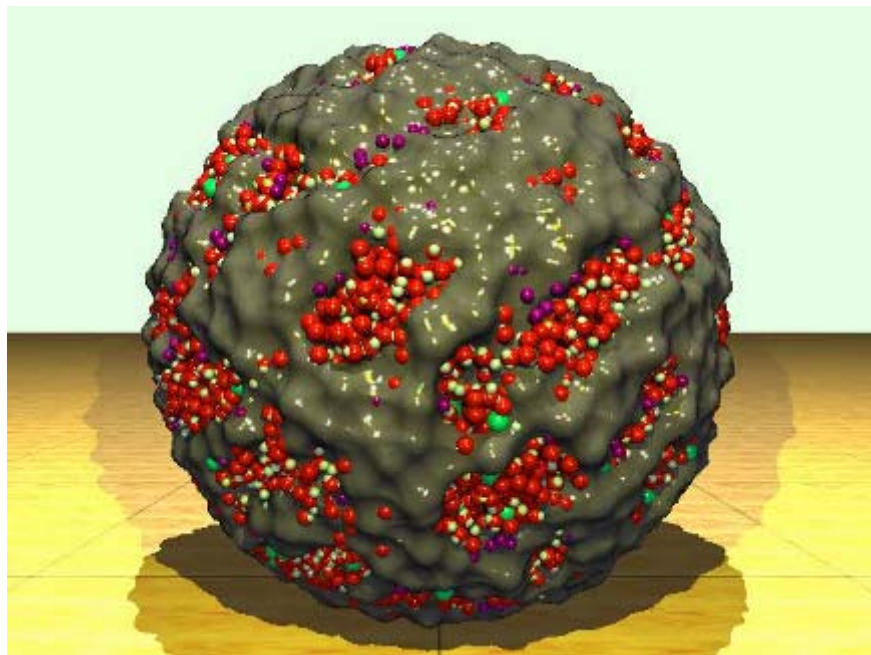
- DuPont
- Asahi Glas
- Asahi Chemicals

полианион



- $x = 3-10, y = 1; z = 0$
- Dow Chemical

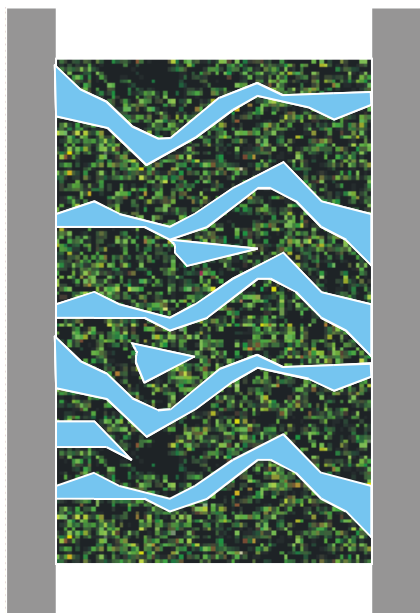
Морфология мембран из Нафiona



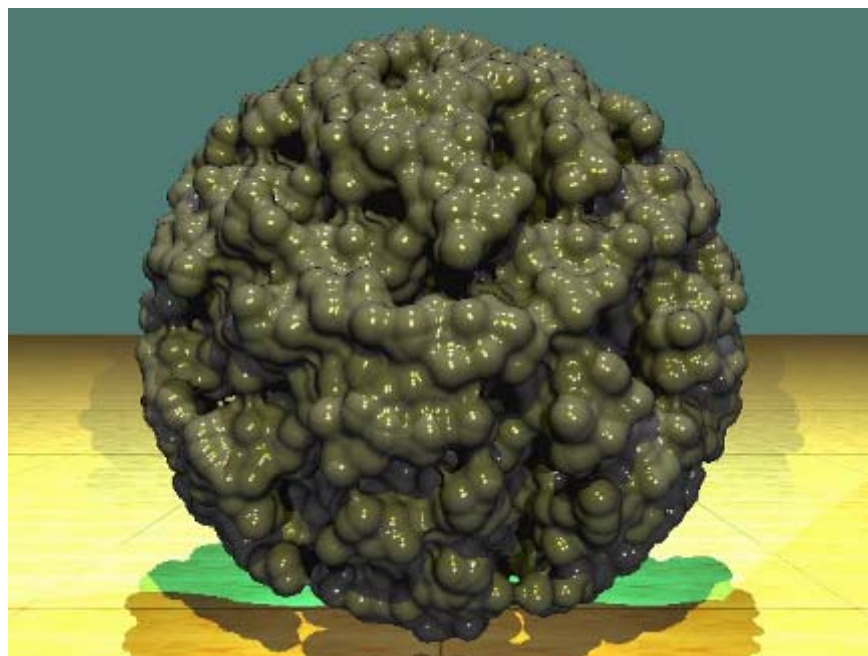
Микрофазное расслоение

Микрофазное расслоение

Образование гидрофильных кластеров (размер $\approx 35 \text{ \AA}$)
Водные каналы ($\approx 10 \text{ \AA}$),
окруженные SO_3 группами



Огибающая гидрофобной части



Преимущества и недостатки классических перфторсульфоновых мембран

Преимущества

- хорошая протонная проводимость,
- достаточная механическая прочность и химическая стабильность,
- низкая газопроницаемость

Недостатки

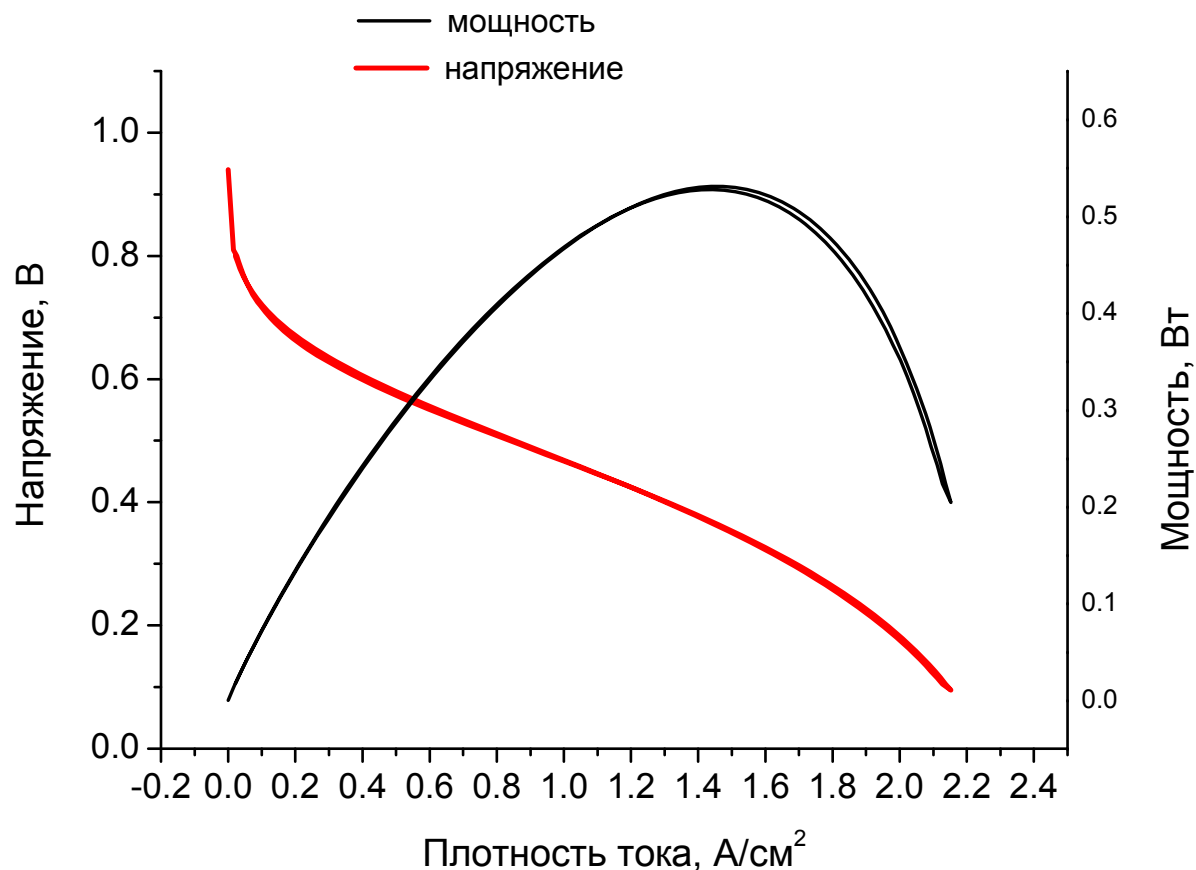
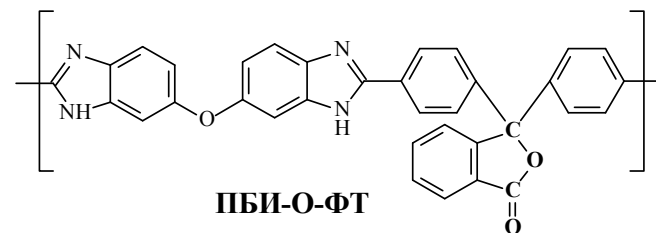
- проводимость определяется наличием воды (невозможность работы при повышенных температурах, необходимость работы с увлажненными газами)
- высокая стоимость

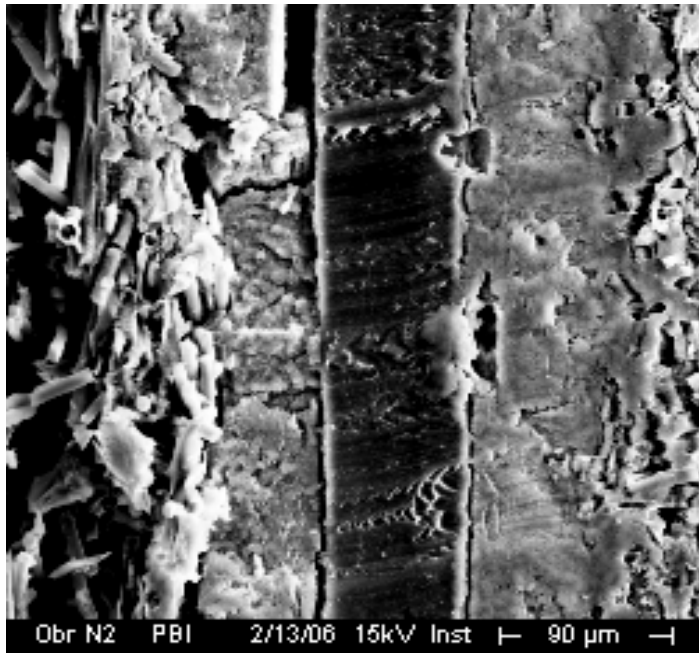
Преимущества ТЭ, работающих в среднетемпературном интервале (140 – 180°C).

1. Повышение эффективности всех электрокаталитических процессов
2. Возможность использования в качестве топлива технического водорода с примесями окислов углерода $\leq 50\ 000\ \text{ppm}$ (1%CO)
3. Вода всегда в состоянии водяного пара, который можно использовать для когенерации тепла
4. Упрощение систем охлаждения

Новые мембраны для топливных элементов:

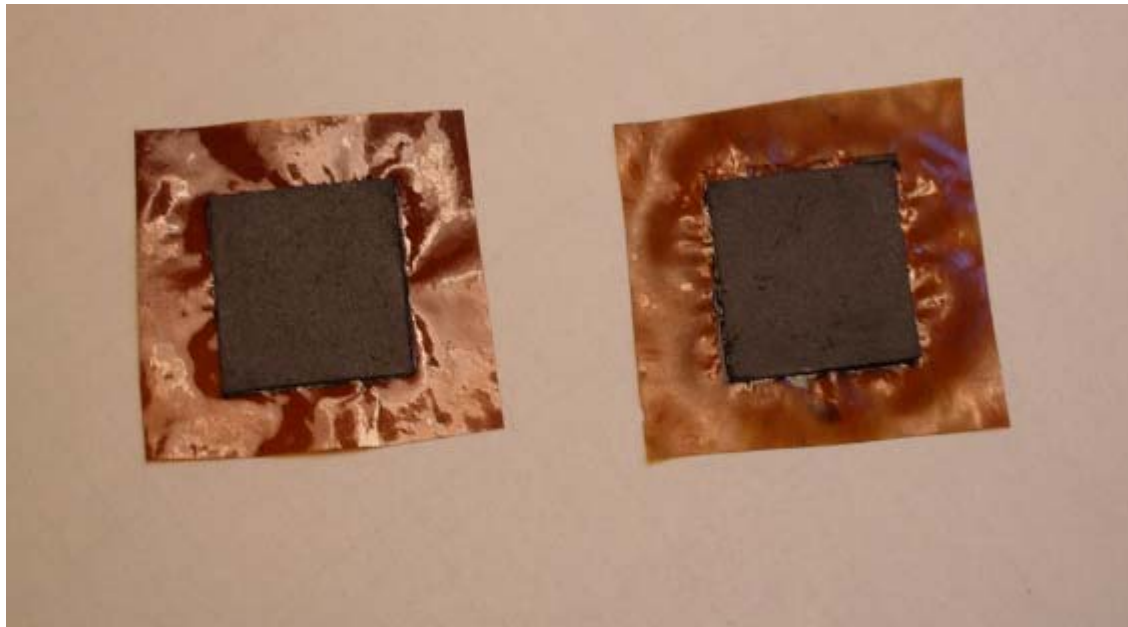
Полибензимидазол на основе 4,4'-дифенилфталиддикарбоновой кислоты и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира (ПБИ-О-ФТ)





Микрофотография поперечного среза МЭБ.

В центральной части фотографии отчетливо видна ПБИ мембрана и активные слои по обе стороны от нее. Вблизи правой и левой границ фотографии видна структура бумаги TORAY. Толщина активных слоев ~50мкм.



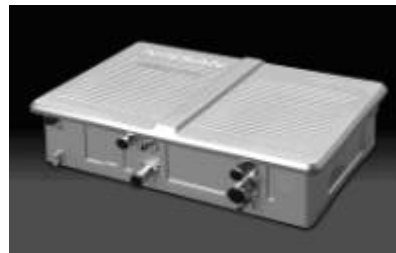
Фотография двух мембранно-электродных блоков изготовленных с использованием ПБИ мембраны.

Размер активной поверхности
22*22мм.

Применение топливных элементов

- Электрогенерация в сложных условиях
 - Подводные лодки
 - Космические корабли
 - Военное применение
- Автомобилестроение
- Энергоустановки для ЖКХ
- Портативные устройства
- Электростанции на ТЭ

Пример современного автомобиля на ТЭ: NISSAN X-TRAIL FCV



Curve Weight	1790
Seating capacity	5
Top speed (km/h)	150
Cruising range (km)	370
Max. power (kW)	90

Энергоустановки на ТЭ для ЖКХ

- Децентрализованное электро- и теплоснабжения объектов ЖКХ
- Интегрированные электрохимические энергоустановки с использованием возобновляемых источников энергии



Портативные устройства

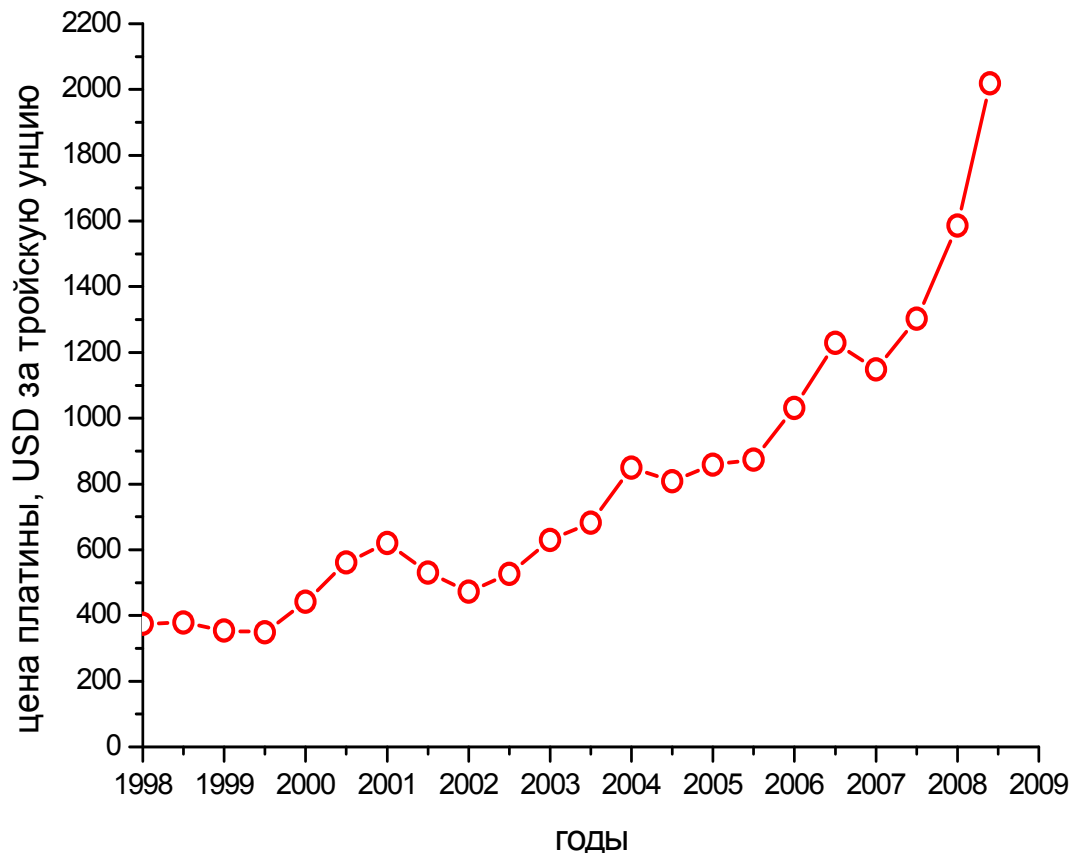
Наименее всего требовательны к стоимости за кВт.

Но:

Наиболее требовательны к удобству пользования, инфраструктуре и габаритам



Рост мировых цен на платину – катализатор для топливных элементов



За последние 10 лет платина подорожала более чем в 5 раз.

В основном спрос формируется:

- Украшения (более 65%).
- Автомобильные фильтры-нейтрализаторы выхлопных газов (особенно с введением Евро-4 и Евро-5).

Украшения из платины

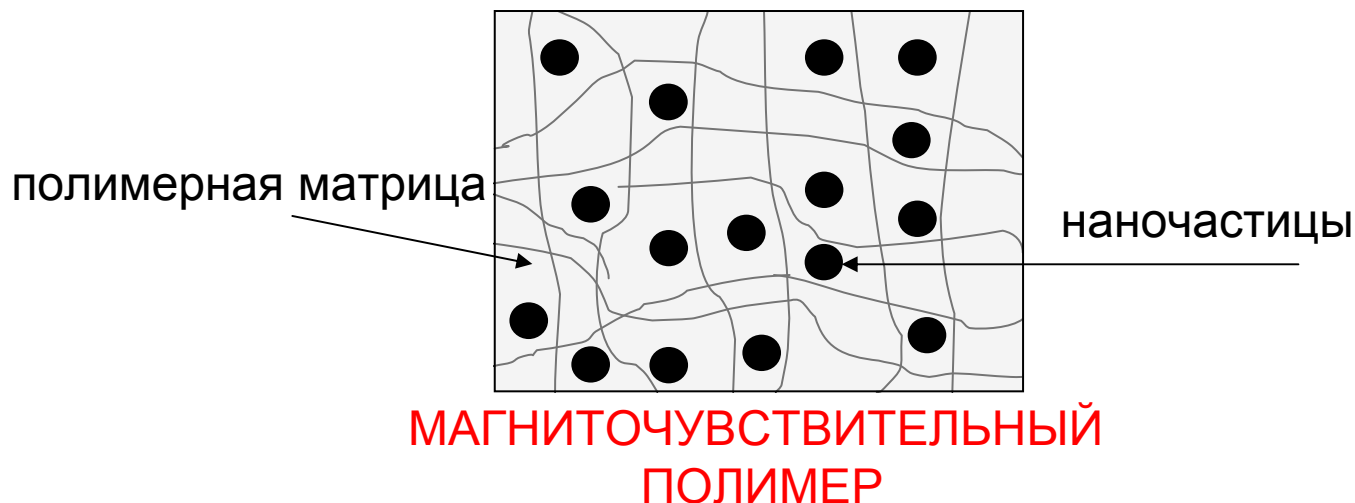
- Растущий доход населения в Китае и Индии



- Сейчас самой многонаселенной страной является **Китай**, где живут **1,3** млрд человек. В 2050 году его опередит **Индия**, население которой достигнет **1,6** млрд человек.

Новый класс магнитных эластомеров

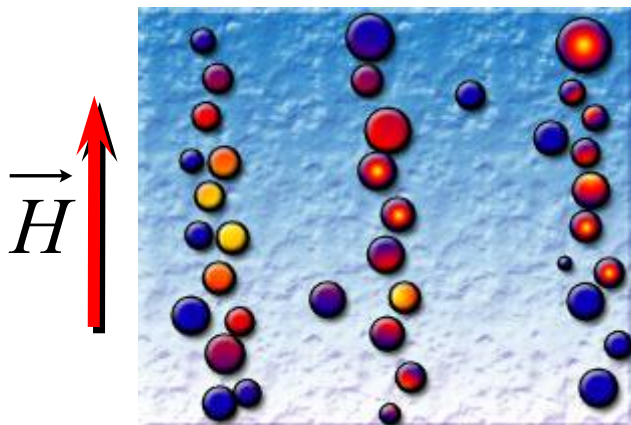
Новый тип **композита**, представляющего собой **высокоэластичную полимерную матрицу** с диспергированными в ней **магнитными частицами** нано- или микронного размера



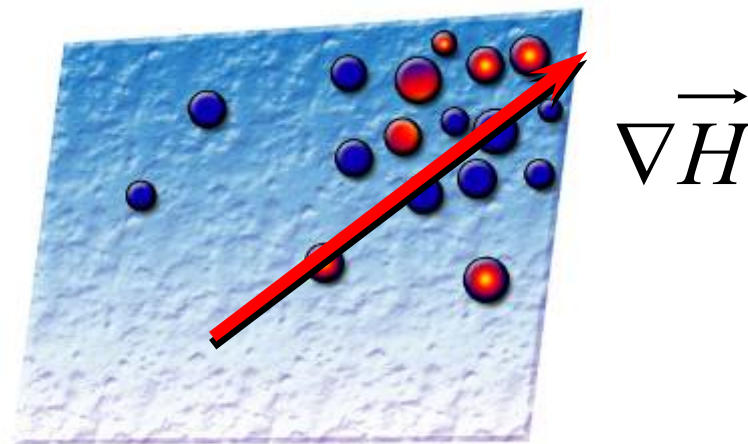
Сочетание магнитных и упругих свойств приводит к появлению уникальной способности материала к обратимому **изменению размера и вязкоупругих свойств** во внешнем магнитном поле.

Влияние магнитных полей

в однородных полях



в неоднородных полях



магнитоконтролируемый модуль
упругости

гигантская
магнитострикция



Широкие возможности
практического применения новых материалов

Магнитоуправляемые эластомеры

- Синтез магнитных эластомеров.
- Вязкоупругое поведение магнитоуправляемых эластомеров в магнитных полях.
- Возможные области применения.

Синтез магнитных эластомеров

Силиконовые полимерные матрицы марки СИЭЛ
(ГНИИХТЭОС)

А: силиконовый олигомер с винильными группами;

В: силиконовый олигомер с гидридными группами +
платиновый катализатор

Реакция: $\equiv \text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HSi} \equiv \rightarrow [\equiv \text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si} \equiv]_n$

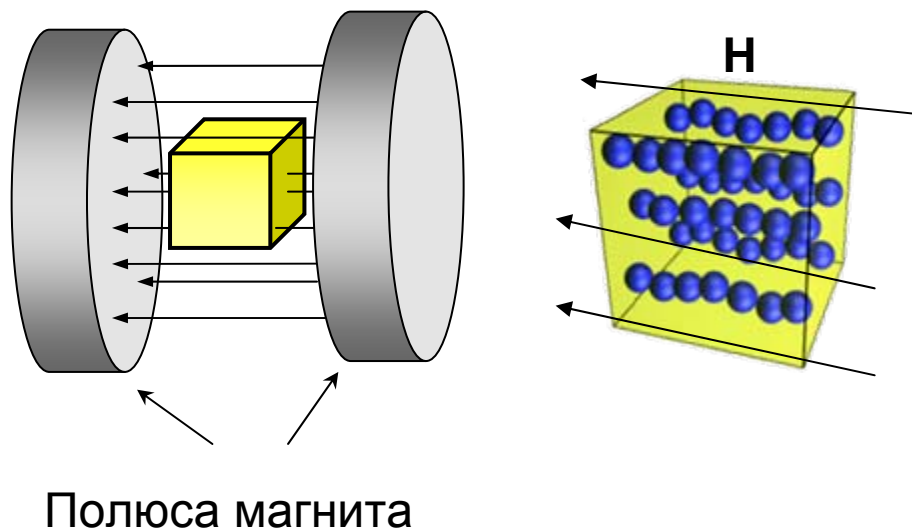
Магнитные частицы: Fe 2 мкм; 3 – 40 мкм
Fe₃O₄ 0.2 – 0.5 мкм



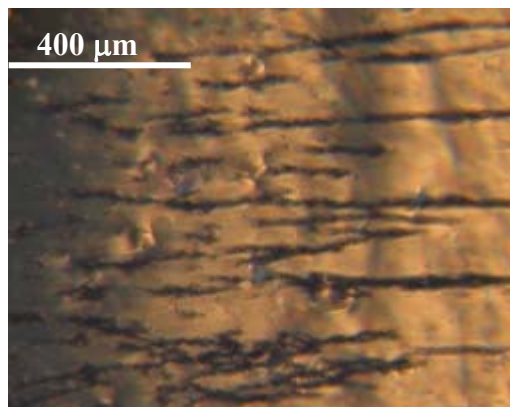
Полимеризация
композиции
при 100 – 150°C
+ SHF 2.4 ГГц



Синтез структурированных магнитных эластомеров

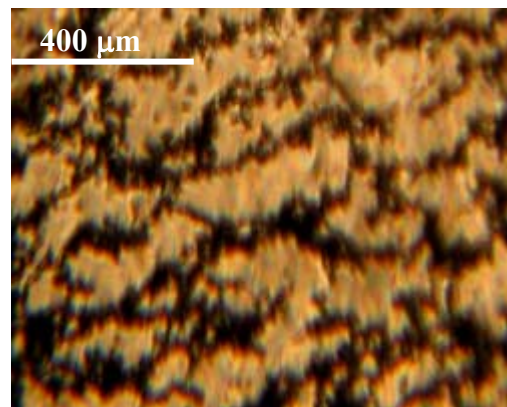


a



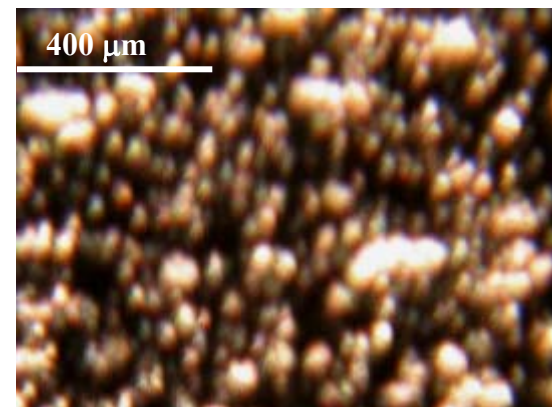
5 об% Fe

b



12 об% Fe

c



25 об% Fe

Вязкоупругое поведение

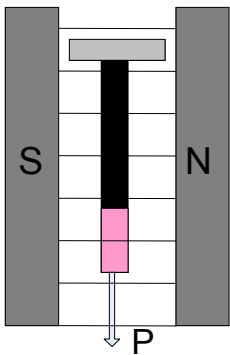
Вязкоупругое поведение в однородных магнитных полях:

при растяжении (A)

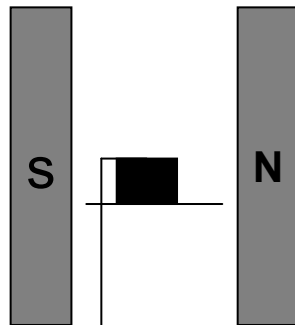
при сжатии (B)

при статическом сдвиге (C)

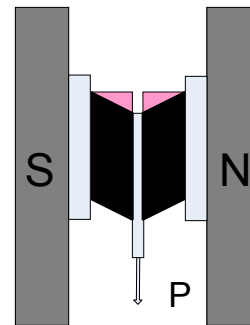
при динамическом сдвиге (D)



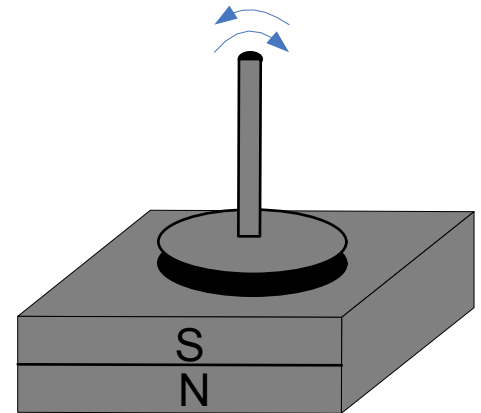
A)



B)

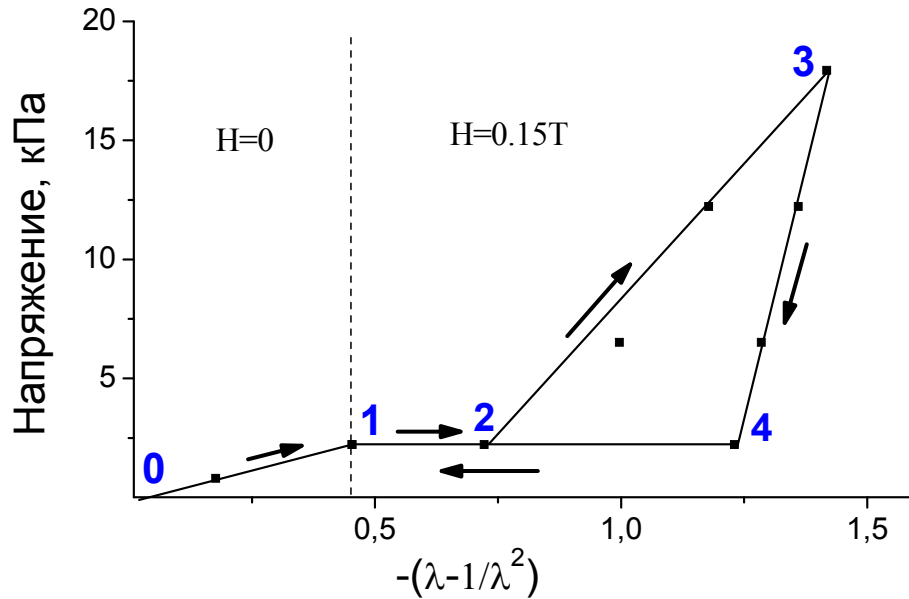


C)

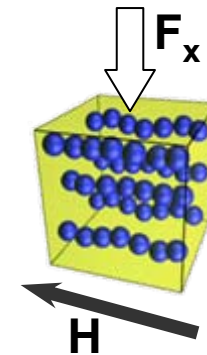


D)

Статические измерения модуля упругости в однородном магнитном поле

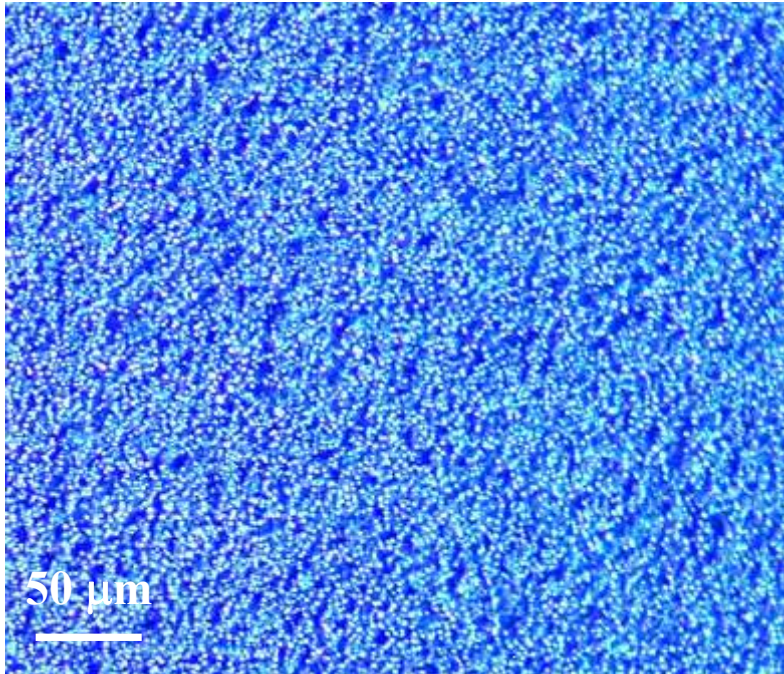


Типичная зависимость напряжения от деформации при сжатии в магнитном поле.

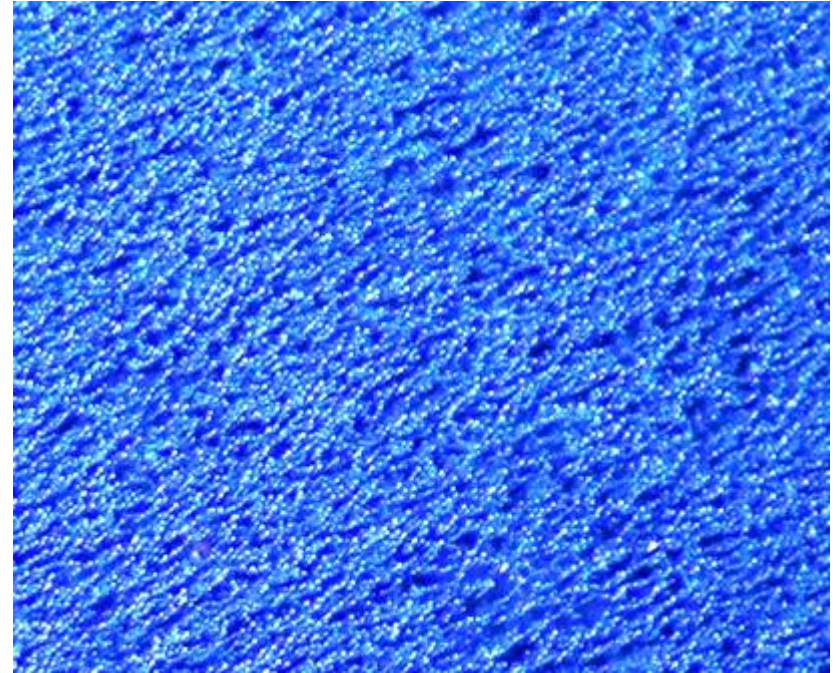


- **1-2:** гигантская **магнитострикция**;
- **2-3-4:** нагрузка-разгрузка: **ярко выраженный гистерезис** зависимостей напряжение-нагрузка в магнитном поле;
- **4-1:** наличие больших остаточных деформаций – появление **свойства пластичности (или эффекта памяти)**.

Структура поверхности в отраженном свете



$H = 0$

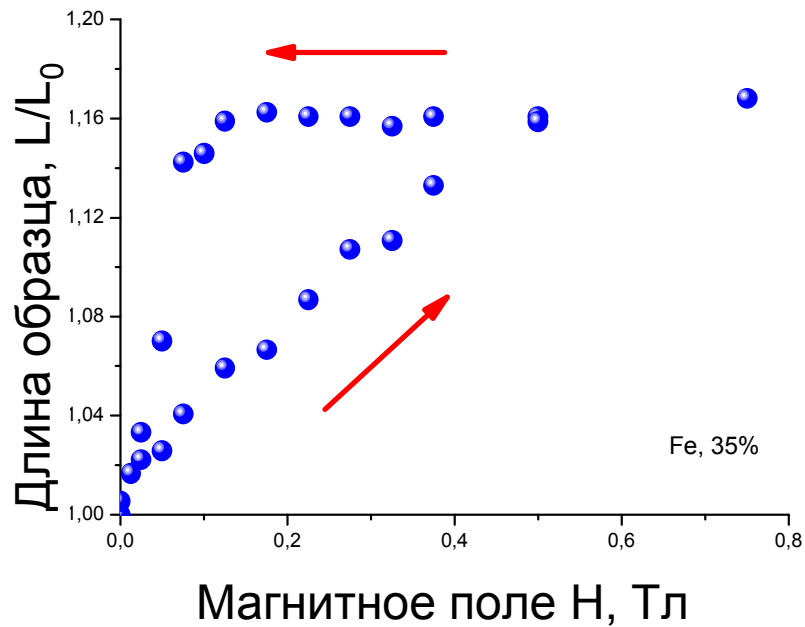


$H = 2 \text{ kOe}$

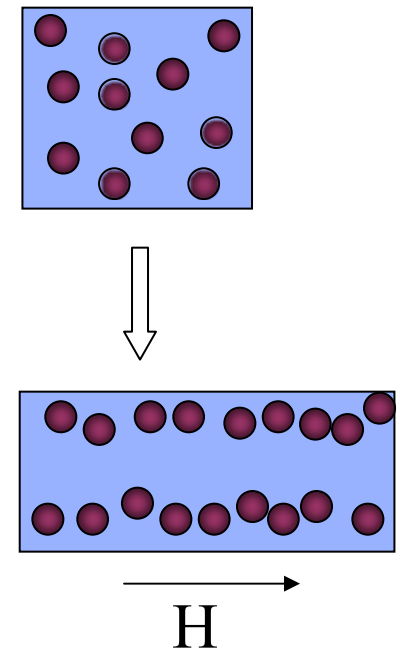
Структурирование поверхности происходит в однородном магнитном поле.

Гигантская магнитострикция

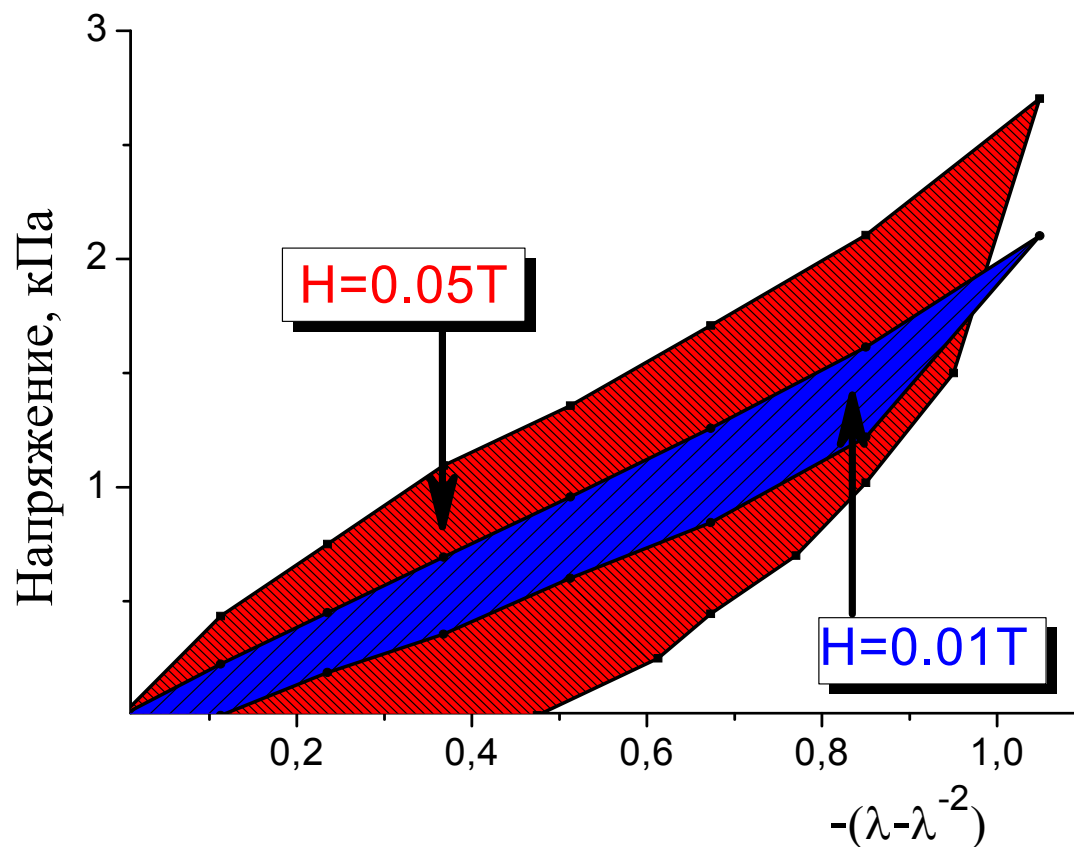
Зависимость отношения начальной длины образца и длины в магнитном поле от величины магнитного поля.



существенный гистерезис

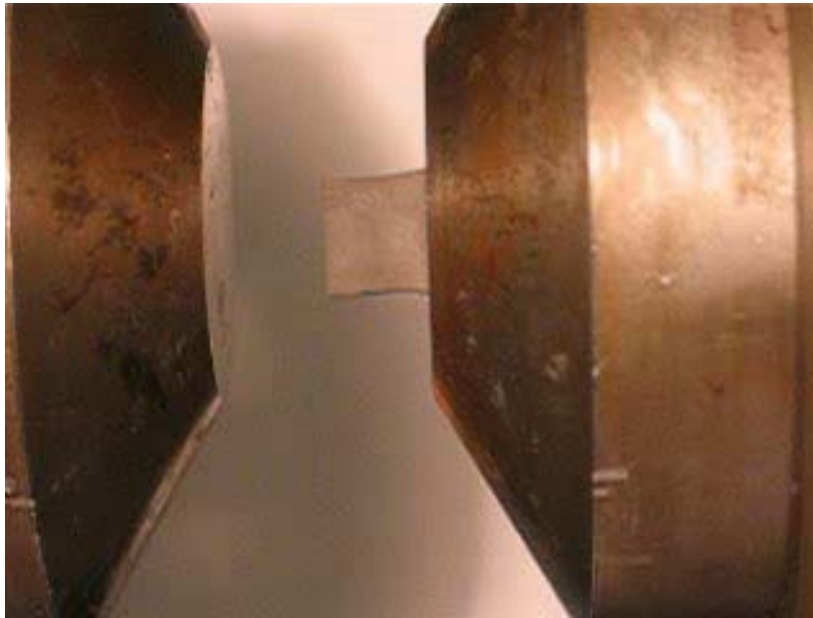


Ярко выраженный гистерезис зависимостей напряжение-нагрузка в магнитном поле

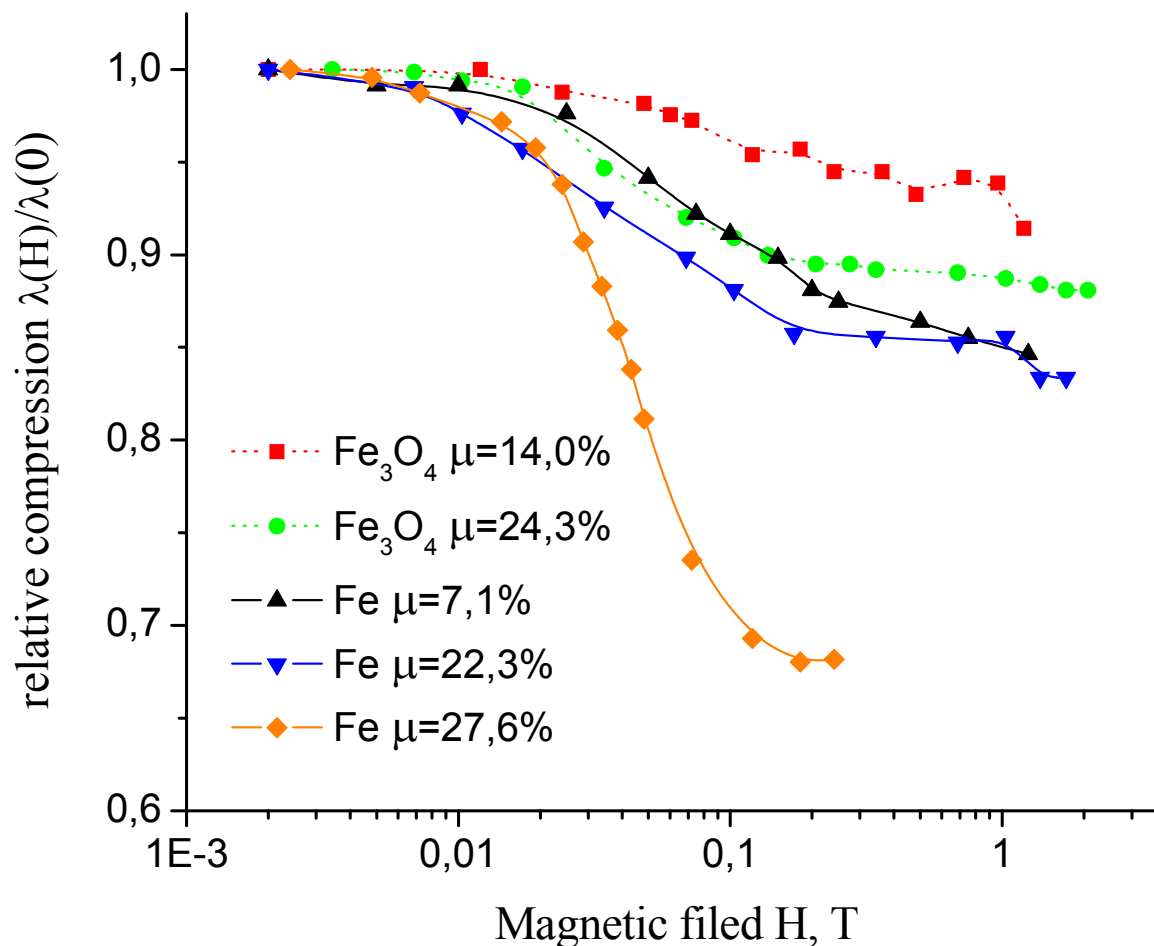


Площадь гистерезиса растет с ростом интенсивности магнитного поля.

Эффект пластичности (или эффект памяти), индуцированный магнитным полем

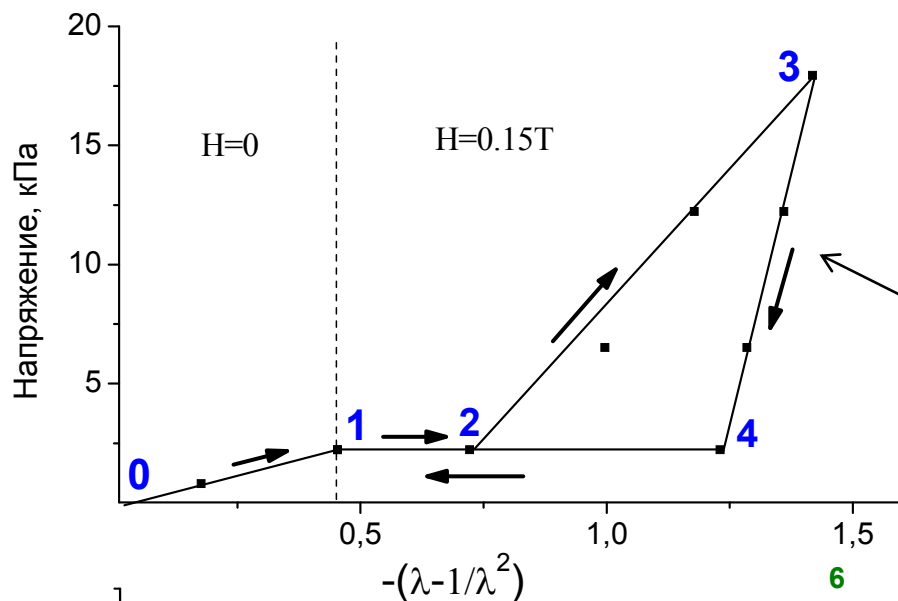


Остаточная деформация в однородном магнитном поле

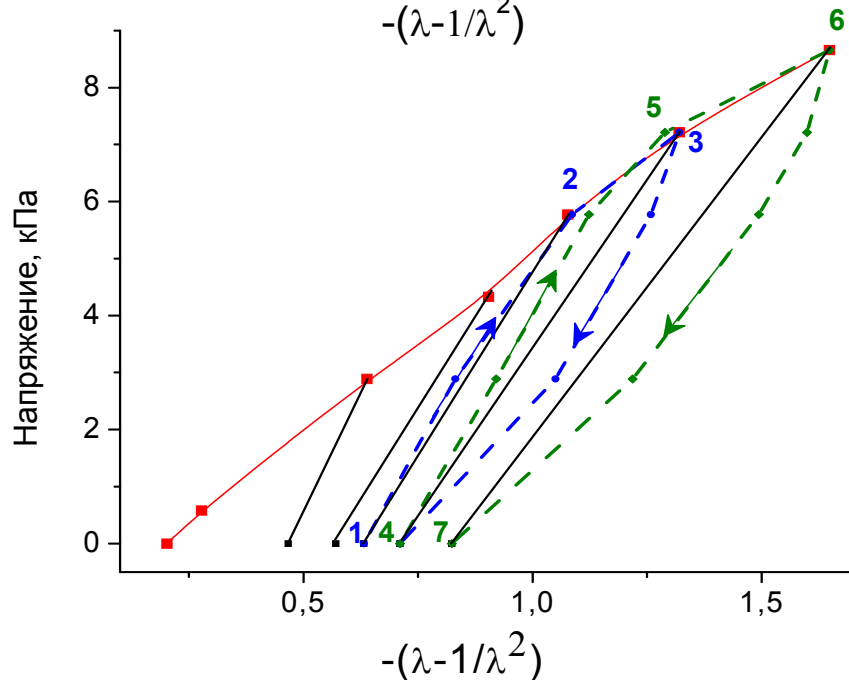


- Зависит от типа магнитных частиц.
- Возрастает с увеличением содержания магнитных частиц.

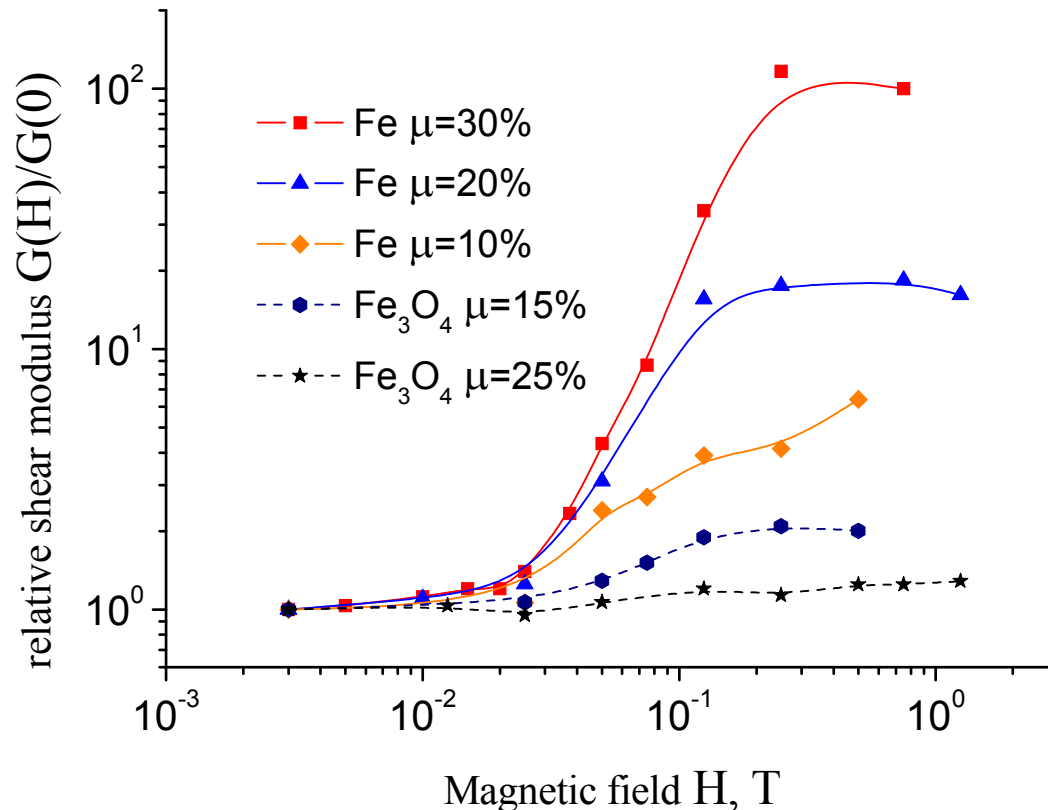
Статические измерения модуля упругости



Модуль упругости определяется наклоном этой части кривой

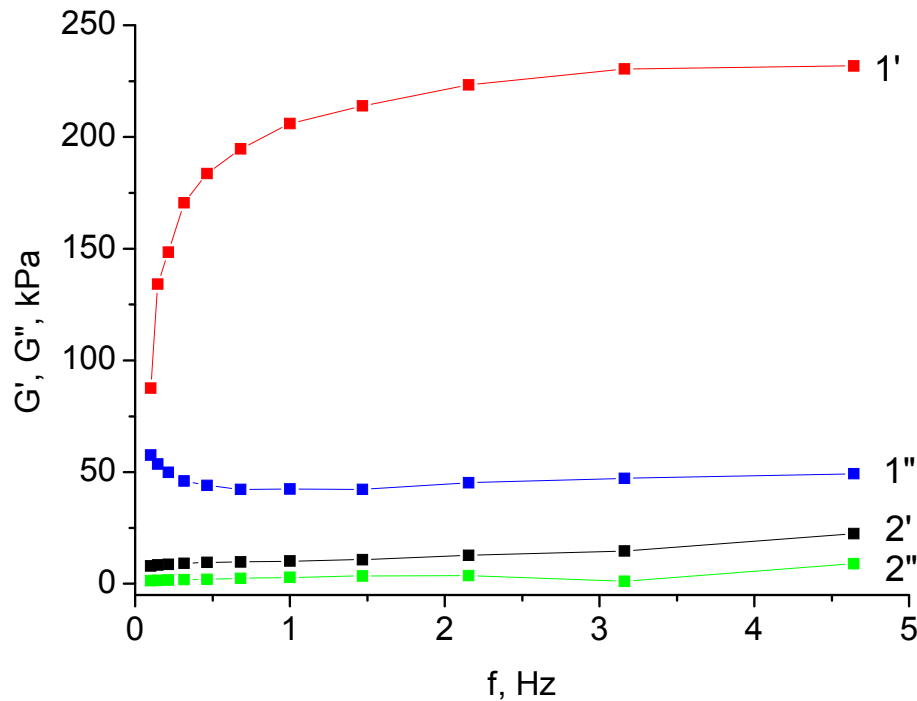


Модуль упругости магнитоуправляемых эластомеров в однородных магнитных полях

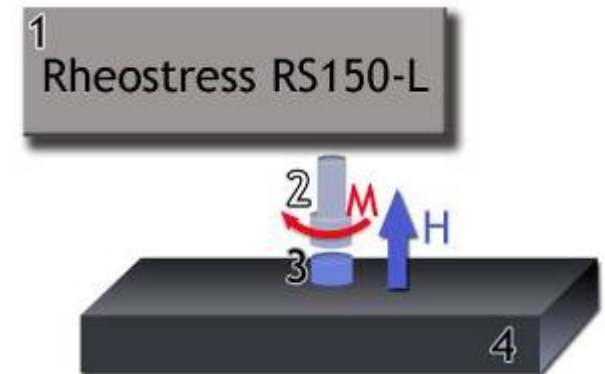


- Модуль упругости G возрастает с ростом напряженности магнитного поля.
- **Наблюдается возрастание модуля упругости на два порядка!**
- Насыщение зависимостей $G(H)$ при некотором значении поля H_{cr} .
- Значение G зависит от типа и количества магнитного наполнителя.

Динамические измерения модуля упругости

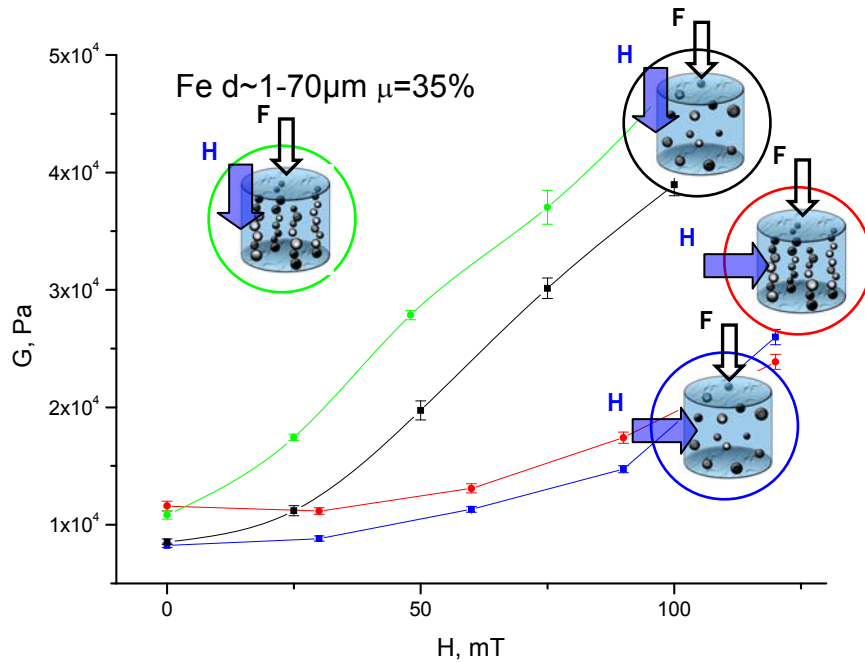


Динамический модуль упругости и модуль потерь возрастают на 2 порядка.



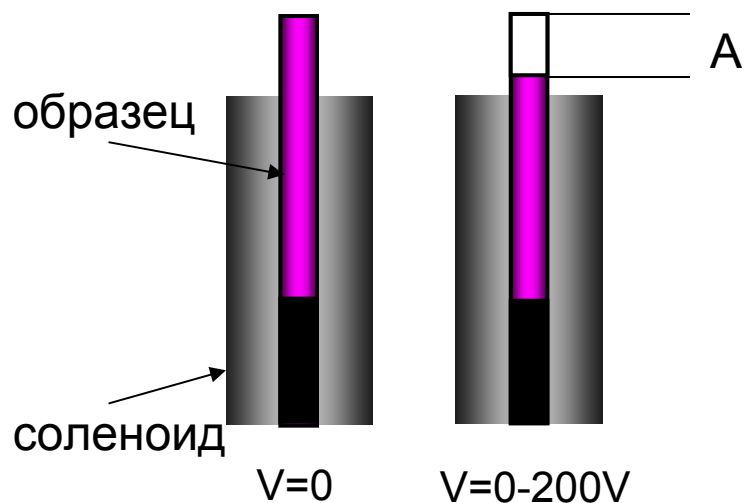
Зависимость динамического модуля упругости G' ($1'$, $2'$) и модуля потерь G'' ($1''$, $2''$) от частоты осцилляций в магнитном поле ($1'$, $2'$) и в отсутствие поля ($1''$, $2''$).

Структурированные композиты

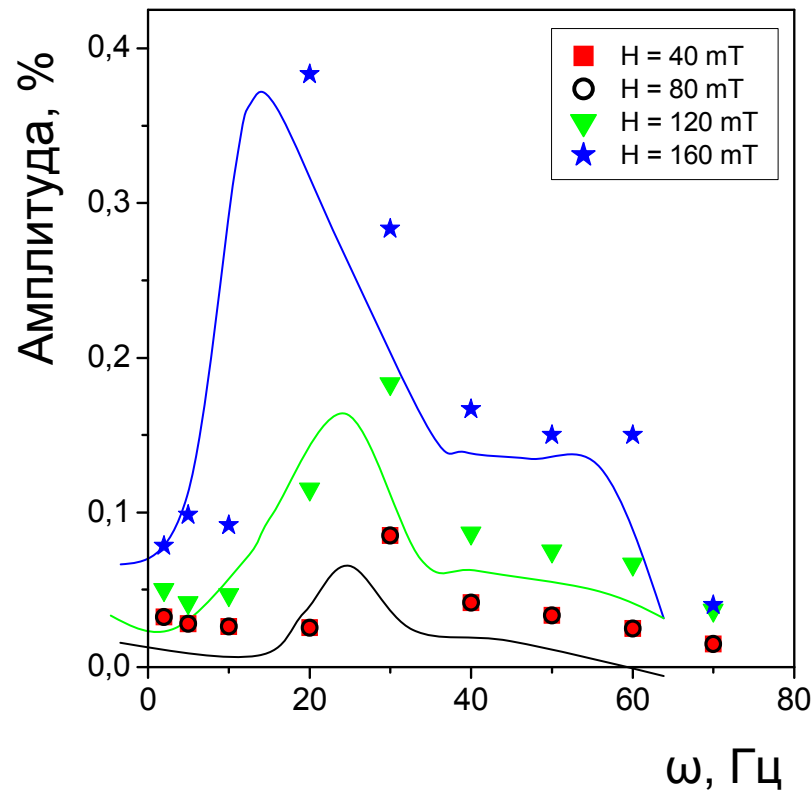


Наибольшее значение G наблюдается при параллельно ориентированных F и H

Поведение материалов в переменном магнитном поле



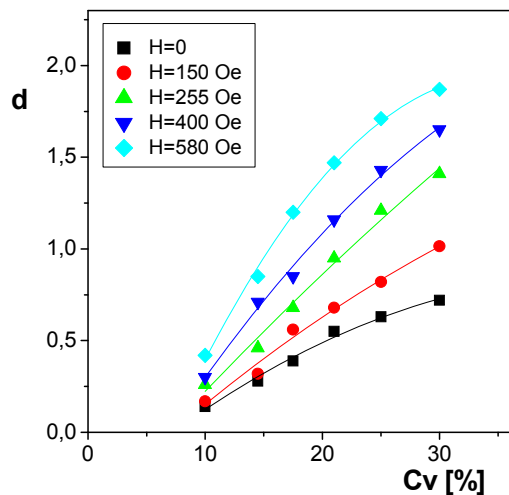
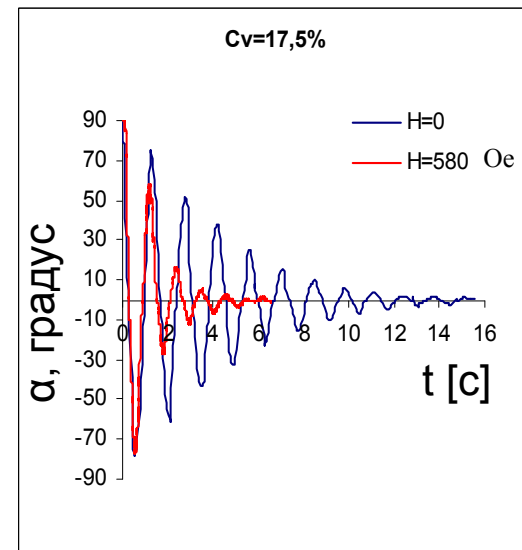
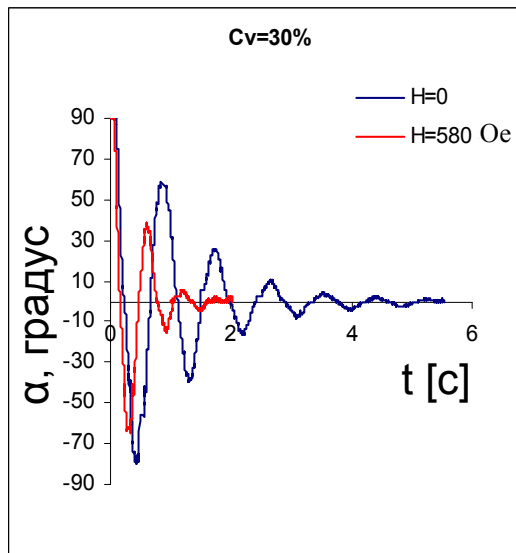
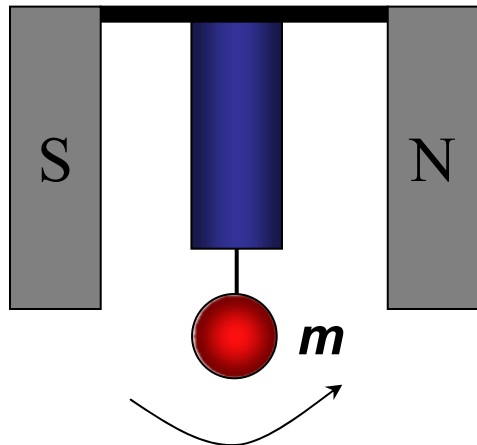
Деформация образца внутри соленоида под действием магнитного поля.



Амплитуда колебаний как функция частоты магнитного поля для разных значений H .

Эксперименты по демпфированию

Временные зависимости угла вращения, α , для образцов с различным содержанием магнитного наполнителя, C_v



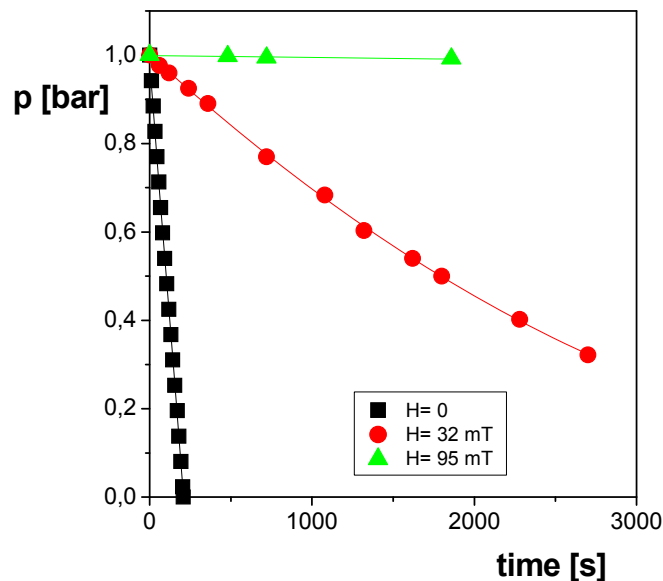
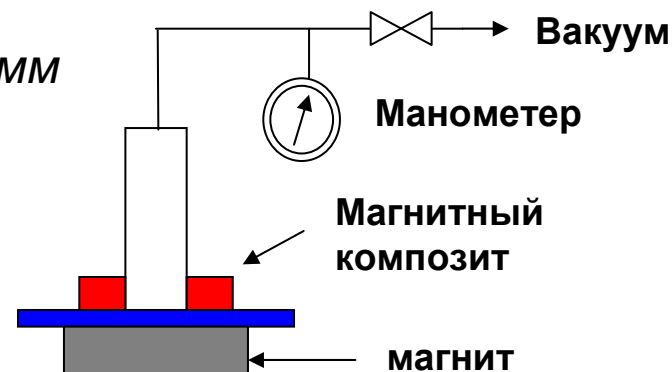
Увеличение содержания магнитных частиц и напряженности магнитного поля приводит к уменьшению периода осцилляций и росту декремента затухания $d=\ln(A_1/A_2)$

Уплотнение больших поверхностей

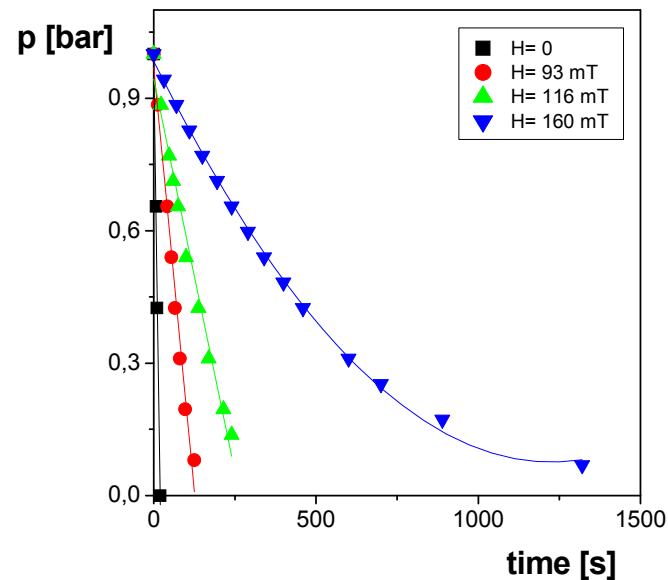
Уплотняемые поверхности

Мелкомасштабный рельеф: $a=0.16$ мм, $b=0.6$ мм

Грубый рельеф: $a=0.3$ мм, $b=1.4$ мм



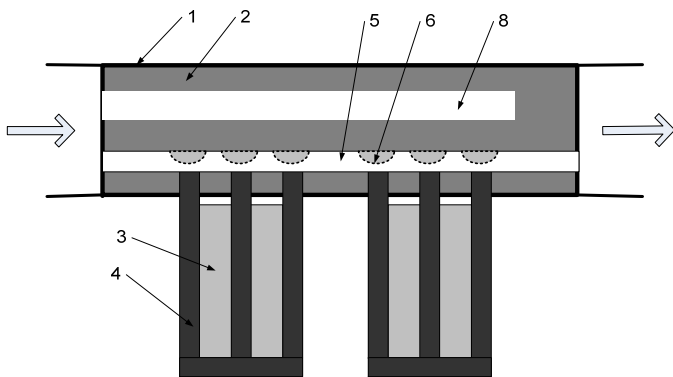
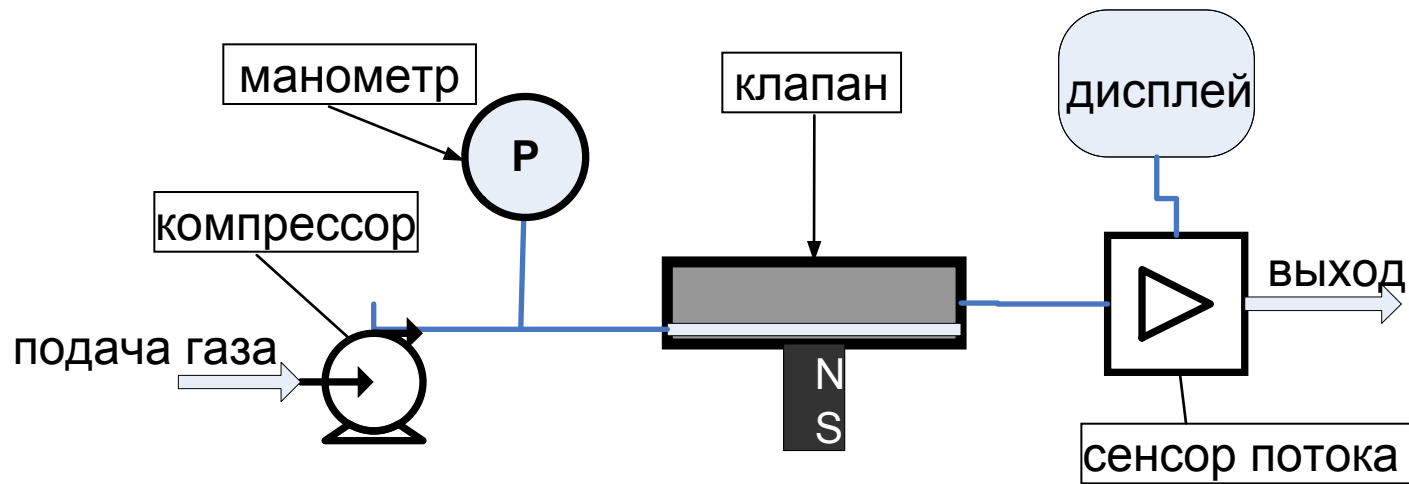
Поверхность с мелким рельефом



Поверхность с грубым рельефом

Временные зависимости разницы между атмосферным давлением и давлением в трубке для различных значений напряженности магнитного поля.

Электромагнитный клапан



Электромагнитный клапан
(патент РФ)

