



Исследование методом МУРН магнитных эластомеров синтезированных в поперечном и продольном магнитных полях

<u>Балашою М.А.^{1, 2},</u> Лебедев В.Т.³, Бика И.⁴, Абрамчук С.С.⁵, Райхер Ю.Л.⁶

¹ Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия ² Национальный институт ядерной физики и инженерии им. Хория Хулубей, Бухарест, Румыния ³ Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, Гатчина, Россия ⁴ Западный университет Тимишоара, Тимишоара, Румыния ⁵ Центр перспективных технологий, Москва, Россия ⁶ Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Россия





План

- 1. Введение
- 2. Общая задача
- 3. Малоугловое рассеяние нейтронов на магнитных эластомеров, синтезированных в магнитным поле, перпендикулярном плоскости пленки.
- 4. Малоугловое рассеяние нейтронов на магнитных эластомеров, синтезированных в магнитным поле, ориентированном параллельно плоскости пленки.
- 5. Магнитные измерения и изображения ТЕМ магнитных эластомеров.
- 6. Выводы



1. Введение





















2. Общая задача

Определение корреляций между макроскопическими свойствами и микроструктурными изменениями.





Small angle scattering method application







Magnetic elastomer preparation

Composition

Composed from (in mass. %):

□ 60%-70% silicone rubber (SR) (RTV 3325PC-Bluestar

Silicones SAS);

 \Box 1% silicone oil (SO), Merk type, with viscosity of ~200 mP and density of

~ 1040 kg . m-3 ;

- □ 5% catalyst (C), 60R (Rhone-Poulenc) type;
- \Box 34%-24% Fe₃O₄ ferrofluid based on transformer oil.

Preparation

- a mixture composed of SR and SO is homogenized for 600s with the Silent Crusher apparatus (Heidolph Instruments GmbH and CoKG) at 5000 rpm;
- at the chamber temperature the ferrofluid is introduced into the mixture and is homogenized for 120 s;
- the catalyst (C) is introduced and the homogenization continues for 60 s, at 6000 rpm.

Polymerization

➢ B=0.0 T; B=28 mT; B=56 mT; B=112 mT

(polymerization in a magnetic field transversal to the sample surface);

➢ B=0.0 T; B=110mT; B=550mT; B=1100mT; B=2200mT; B=4400mT

(polymerization in a magnetic field parallel to the sample surface)

I. Bica, Mater. Lett. 63, 2230 (2009) D. Bica, RO Patent 90078 (1985)





Small angle neutron scattering in magnetic elastomers, synthetized in magnetic field oriented transversal to the sample surface

Nº of sample	Concentration Fe_3O_4 , C, mass %	Concentration Fe_3O_4 , ϕ , vol. %	Field induction, B, 10 ⁻³ Tes	Field orientation la
Р ₁ , эласт.	-	-	0	-
P ₁₂	5.88	1.15	0	-
P ₁₃	5.88	1.15	28	Orthogonal
P ₁₄	5.88	1.15	56	Orthogonal
P ₁₅	5.88	1.15	112	Orthogonal
Nº of sample	Concentration Fe ₃ O ₄ , C, mass %	Concentration Fe_3O_4 , ϕ , vol. %	Field induction, B, 10 ⁻³ Tesla	Field orientation
P ₂₂	3.9	0.75	0	-
P ₂₃	3.9	0.75	28	Orthogonal
P ₂₄	3.9	0.75	56	Orthogonal
P ₂₅	3.9	0.75	112	Orthogonal

Q = q=(4π/λ)sin(θ/2) = 0.03-0.8 nm⁻¹

№ of sample	Concentration Fe_3O_4 , C, mass %	Concentration Fe_3O_4 , ϕ , vol. %	Field induction, B, 10 ⁻³ Tesla	Field orientation
P ₃₂	1.27	0.24	0	-
P ₃₃	1.27	0.24	28	Orthogonal
P ₃₄	1.27	0.24	56	Orthogonal
P ₃₅	1.27	0.24	112	Orthogonal







M. Balasoiu, V.T.Lebedev, D.N.Orlova, I.Bica, Crystallography Reports 56(7)(2011) 93-96 M. Balasoiu, V.T. Lebedev, D.N. Orlova, I. Bica and Yu.L.Raikher, *Journal of Physics: Conference Series* 351(1) (2012) 012014(9)







$$I(q) = I_{01} \exp[-(qR_G)^2/3] + I_{02}[1 + (qR_C)^2]^{-2}$$
(1)





$$I(q) = I_{01} \exp[-(qR_G)^2/3] + I_{02}[1 + (qr_C)^2]^{-2}[1 + n\sin(qL)/(qL)]$$

L~2Rc



 $\mathbf{r}_{\mathbf{C}}$











Parameters of functions (1), (2) for matrix and ferroelastomers.

Sample N	B, Gauss	I ₀₁ , arb.un.	R_{G} , nm	$I_{02} \times 10^5$, arb.un.	$R_c, r_c,$ nm	n	L, nm
P ₁	0	0.487±0.002	39.3±0.1	4590 ±60	6.37±0.04	-	-
P12	0	0.249±0.001	38.1±0.1	617±3	2.33±0.01	1.21 ± 0.01	15.6±0.1
P13	280	0.273±0.001	38.8±0.1	563±5	2.35±0.01	1.30±0.02	15.4 ± 0.1
P14	560	0.436±0.001	39.2±0.1	895±5	2.43±0.01	1.26 ± 0.01	15.9 ± 0.1
P15	1120	0.363±0.002	38.8±0.1	762±8	2.35±0.02	1.27±0.02	15.5 ± 0.1
P ₂₂	0	0.490±0.002	39.0±0.1	1160±19	3.42±0.03	1.30±0.03	15.7±0.1
P23	280	0.448±0.001	38.9±0.1	1007±7	3.21±0.01	1.32 ± 0.02	15.6 ± 0.1
P24	560	0.399±0.001	38.6±0.1	985±10	3.19±0.02	1.33±0.02	15.6 ± 0.1
P ₂₅	1120	0.603±0.001	39.9±0.1	1406±11	3.71±0.02	1.22±0.01	16.2 ± 0.1
P ₃₂	0	0.353±0.002	39.6±0.1	1993±32	4.95±0.04	0.76±0.02	18.4±0.2
P33	280	0.422±0.001	39.4±0.1	2146±24	4.77±0.02	0.78±0.01	17.6 ± 0.1
P35	1120	0.440±0.001	40.0±0.1	2242±26	4.94±0.03	0.74±0.01	17.8 ± 0.1



Log I

2.5

2.0

1.5

1.0











M. Balasoiu, L.A. Loginova, L. Almasy, I. Bica, Yu.L. Raikher, "On the magnetic structure of polydimetylsiloxane based elastomers polymerized with Fe_3O_4 ferrofluid", MISM (2014) 418







Sample	Content of Fe ₃ O ₄ , % mass.	B, Gauss
P12	5.88	0







FITTER Program







FITTER Program







Small angle neutron scattering in magnetic elastomers, synthetized in magnetic field oriented parallel to the sample surface

Magnetic elastomer samples B1-B4 polymerized in parallel to surface magnetic field orientation.

Sample	Part conc.	Part. conc.	Field	Field
	Fe ₃ O ₄ ,	Fe ₃ O ₄ ,	induction	orientation
	% mass.	% vol.	B, 10 ⁻³	
			Tesla	
B ₁	-	-	0	-
B ₂	1.64	0.31	0	parallel
B ₃	1.64	0.31	37.7	parallel
B ₄	1.64	0.31	113.1	parallel







Horizontal orientation of the sample

Vertical orientation of the sample

IFIN-HH



Horizontal orientation of the sample



Sampl	I _{F0} ·10 ^{5,} ,	r _q , nm
e	arb.unit.	5
B ₂	1.8 ± 1.7	2.6 ± 2.0
B ₃	34.6 ± 6.1	3.46 ± 0.20
B ₄	16.7 ± 3.2	3.43 ± 0.25

27-31 октября 2014, Старый Петергоф

 $I_{F}(q) = I(q) - I_{M}(q)$

$$I_{F}(q) = I_{F0} \cdot exp[-(qr_{g})^{2}/3]$$

Vertical orientation of the sample









 $\rho(q) = I_g(q)/I_v(q)$



- No magnetic field during polymerization: the intensities ratio is ρ (q) ~ 0.9 <1.

Magnetic field is applied, the parameter ρ (q)> 1

increases with decreasing of momentum transfer.

A change of the shape (anisotropy) of large polymer clusters, scattering at small momenta transfer $q \le 0.4 \text{ nm}^{-1}$ is detected.





В

In the original matrix clusters extend along a short side of the sample, in the samples of magnetic elastomer synthesized in field, these structures elongated along the long side of the sample.





TEM

B2 (B=0)



B4 (B=113.1 10-3 T)







Выводы

1. Феррочастицы малого диаметра (~ 7 нм) взаимодействуют между собой через дипольные силы, энергии которых не превосходят теплового фактора kT. Поэтому не наблюдается сильное агрегирования феррочастиц. Преимущественно имеет место образование пар частиц, коррелирующих в пространстве на характерных расстояниях масштаба диаметра полимерного домена (макромолекула, ассоциат из нескольких цепей).

2. Наличие феррочастиц в среде полимеризующегося мономера и включение внешнего поля приводит к структурным изменениям в полимерной матрице. Если сами по себе <u>феррочастицы</u> действуют как дефекты, разрыхляющие матрицу, то ансамбль частиц, ориентированные полем, наоборот, способен усиливать ближний молекулярный порядок (образование крупных кластеров из полимерных доменов, включающих феррочастицы).

3. Исходная полимерная матрица уже является анизотропной (полимерные кластеры типа разветвленных цепей являются более протяженными в направлении, поперечном плоскости пленки). Магнитное поле, приложенное в том же поперечном направлении, действует как фактор, вызывающий взаимное притяжение и сближение феррочастиц вдоль линий поля. Тем самым, происходит выдавливание полимера из зазоров между частицами, и анизотропия полимерных кластеров меняется (размер кластера в плоскости пленки увеличивается, в поперечном направлении – сокращается).

В итоге проведенных исследований установлено, что использование вариации концентрации феррочастиц и магнитной индукции внешнего поля позволяет регулировать структуру полимерной подсистемы, воздействовать на плотность упаковки макромолекул и характер анизотропии надмолекулярной структуры эластомера.





Большое спасибо за внимание!