МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Наджарьян Тимур Артемович

Теория объёмных и поверхностных свойств магнитоактивных эластомеров во внешних магнитных полях

Специальность 02.00.06 - высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ диссертации на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

Москва - 2020

Работа выполнена на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

Научный руководитель	_	Крамаренко Елена Юльевна, доктор физико-математических наук, доцент, профессор РАН			
Официальные оппоненты	_	Криксин Юрий Анатольевич, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша Российской академии наук, ведущий научный сотрудник Субботин Андрей Валентинович, доктор физико-математических наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, ведущий научный сотрудник			

Тощевиков Владимир Петрович,

кандидат физико-математических наук, Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, старший научный сотрудник

Защита диссертации состоится «17» декабря 2020 г. в 17 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета МГУ.01.01 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, физический факультет.

e-mail: laptin@polly.phys.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27). Со сведениями о регистрации участия в защите в удалённом интерактивном режиме и с диссертацией в электронном виде можно ознакомиться на сайте ИАС «ИСТИНА»: <u>https://istina.msu.ru/dissertations/331199391/</u>

Автореферат разослан «___» ноября 2020 г.

Учёный секретарь диссертационного совета, кандидат физ.-мат. наук

Т.В. Лаптинская

Магнитоактивные эластомеры (МАЭ) – это полимерные композитные материалы, состоящие из полимерной сетки и внедрённых в неё частиц ферромагнитного наполнителя различной природы и геометрии. Благодаря наличию ферромагнитного наполнения МАЭ чувствительны к внешним магнитным полям. Физические свойства МАЭ, зависящие от образуемой частицами наполнителя структуры, изменяются во внешнем магнитном поле. Контролируя состав композита и конфигурацию внешнего поля, становится возможным управлять свойствами материала. По этой причине МАЭ относят к так называемым «умным» полимерным материала. В основе эффектов, проявляющихся в МАЭ в присутствии магнитных полей, лежит явление магнитомеханического сцепления. Конкуренция процессов движения наполнителя, вызванного индуцированным полем межчастичным магнитным взаимодействием, и сопротивления окружающей полимерной матрицы этому движению определяет поведение материала как на микроскопическом, так и на макроскопическом масштабах. В данной работе с различных углов исследуется поведение магнитоактивных эластомеров и их отдельных элементов в магнитных полях: их свойства и отклик на внешнее возбуждение.

Актуальность темы исследования. Наполненные каучуки и магнитореологические жидкости привлекают внимание учёных ещё с середины XX века. Магнитоактивные полимерные композиты являются более новыми материалами и активно исследуются с 90ых годов XX века. В настоящее время интерес к магнитополимерным материалам крайне высок: каждый год публикуется более сотни работ, посвящённых исследованиям в этой области. Вызван этот интерес многообразием свойств магнитоактивных полимерных композитов и возможностью управлять ими с помощью приложения внешних магнитных полей.

Механические, магнитные и диэлектрические свойства МАЭ в значительной степени могут определяться внешними стимулами: механической нагрузкой, магнитным полем и т.д. МАЭ также проявляют эффекты памяти формы и нагрузки, обладают как механическим, так и магнитным гистерезисом, демонстрируют зависимость всех характерных для наполненных каучуков свойств от приложенного магнитного поля. Благодаря этому МАЭ являются перспективными материалами с точки зрения

применения в медицине и инженерии. На основе МАЭ создаются адаптивные вибрационные поглотители, актуаторы, демпферы, пломбы и покрытия.

Однако, несмотря на активные исследования свойств МАЭ, достаточно полной и строгой физической картины процессов, происходящих в таких материалах при перестройке наполнителя в магнитном поле, до сих пор не существует. Связано это со сложностью аналитического описания движения большой системы частиц в нелинейной среде при наличии магнитомеханического спаривания определяющих физических величин. Как следствие, для численных расчётов также доступны лишь простые модели, не учитывающие многих аспектов характерных для таких систем процессов и явлений. Важным фактором также является то, что в большинстве интересных для практических применений случаев концентрация ферромагнитного наполнителя в композите является достаточно высокой (порядка 27% по объёму), что приводит к необходимости учитывать форму частиц наполнителя и несостоятельности часто используемого при описании магнитной части задачи дипольного приближения.

Для углубления понимания процессов, лежащих в основе всех присущих МАЭ эффектов, и успешной разработки теоретического их описания проблему предлагается рассматривать последовательно, с точки зрения различных базисных явлений и на различных пространственных масштабах. В данной работе закладывается основа комплексного описания структуры и свойств магнитоактивных эластомеров в присутствии магнитных полей при помощи решения круга основополагающих задач, демонстрирующих различные особенности этих материалов. При этом используются как современные математические методы, так и компьютерное моделирование с опорой на экспериментальные исследования. Это позволяет рассмотреть объект исследования со всех сторон и предложить гармоничное его описание, непосредственно связанное с физической реальностью.

Таким образом, актуальность работы состоит в объекте исследования – магнитоактивных эластомерах, для которых отсутствует последовательное и строгое теоретическое описание, и методах исследования – использовании дробнодифференциального анализа и сочетании аналитических рассуждений с численным моделированием и опорой на экспериментальные данные.

Цель работы. Целью работы является создание теоретических моделей объёмных и поверхностных эффектов, возникающих при помещении магнитоактивных эластомеров в магнитное поле.

Задачи:

- Построить и проанализировать модель отклика магнитоактивного эластомера на механическую нагрузку в магнитном поле, позволяющую удовлетворительно описывать экспериментальные данные для достаточно широкого интервала магнитных полей.
- Провести моделирование взаимодействия образца магнитоактивного эластомера с внешним магнитным полем. Вычислить силу взаимодействия и магнитное давление на поверхность образца, рассмотреть зависимости этих величин от геометрии системы, конфигурации поля и концентрации наполнителя.
- 3. Построить модель процесса возникновения рельефа на поверхности слоя магнитоактивного эластомера в присутствии внешнего магнитного поля для композита, содержащего анизотропный наполнитель. Рассчитать характеристики рельефа и их зависимость от магнитного поля и геометрических параметров частиц наполнителя.

Методы исследования. Для построения реологических моделей в работе использовался метод дробно-дифференциального анализа. Для решения определяющего дробного дифференциального уравнения модели использовался метод конечных разностей. При моделировании взаимодействия образца магнитоактивного эластомера с магнитным полем применялся метод конечных элементов. При моделировании слоя магнитоактивного эластомера и возникающего на поверхности рельефа использовался метод конечных элементов, а также метод градиентного спуска для минимизации энергетического функционала.

Научная новизна. Впервые построена и исследована дробная реологическая обобщённая модель Максвелла для описания поведения магнитоактивных эластомеров в магнитном поле. Прослежена связь между параметрами дробности модели и

индуцированными полем изменениями во внутренней структуре и геометрии композита. Проведены расчёты взаимодействия фиксатора сетчатки глаза, представляющего собой пломбу из магнитоактивного эластомера, с магнитным полем, создаваемым системой постоянных магнитов малых размеров. Продемонстрирована важность учёта неоднородности намагниченности источника поля, взаимного расположения магнитов в системе, размеров пломбы И источников. Впервые построена модель слоя магнитоактивного эластомера и возникающего в магнитном поле на поверхности рельефа для случая анизотропных частиц ферромагнитного наполнителя. Создан оригинальный программный комплекс для расчёта поверхностного рельефа в магнитном поле на языке программирования Python.

Личный вклад автора. Личный вклад автора заключается в проведении аналитических расчётов методом дробного дифференцирования, написании программного обеспечения для проведения компьютерного моделирования, планировании и постановке численных расчётов, обработке и описании полученных результатов.

Достоверность. Основные результаты диссертации опубликованы в высокорейтинговых международных научных журналах, докладывались на многочисленных научных конференциях, а также соответствуют экспериментальным данным, полученным коллегами автора при изучении магнитоактивных эластомеров.

Практическая и теоретическая значимость работы. Результаты, полученные в данной работе, позволяют углубить понимание магнитомеханических явлений, характерных для магнитоактивных эластомеров, и проследить их связь с откликом таких материалов на магнитное поле. Предложенные модели и подходы позволяют предсказать отклик магнитоактивного эластомера на внешнее магнитное поле и демонстрируют состоятельность идеи о применении изучаемых материалов в медицине, в частности, в глазной хирургии.

Положения, выносимые на защиту:

- Дробная обобщённая модель Максвелла с двумя ветвями, описывающая частотные зависимости динамического модуля сдвига материала как стандартная модель для описания вязкоупругих свойств МАЭ в магнитных полях. Зависимости параметров дробности обобщённой модели Максвелла от приложенного магнитного поля отражают изменения структуры композита с магнитным полем.
- 2. Макроскопическая модель взаимодействия МАЭ с магнитным полем, учитывающая неоднородность намагниченности источника поля и нелинейную зависимость восприимчивости МАЭ от магнитного поля с поправкой на размагничивание. Зависимости силы взаимодействия МАЭ с системой дискретных источников магнитного поля от толщины образца МАЭ, характерного размера источников в перпендикулярном полю направлении и взаимной ориентации магнитных моментов источников магнитного поля.
- 3. Теория, описывающая изменения рельефа поверхности слоя МАЭ с анизотропным наполнителем в магнитном поле на основе статистического ансамбля одночастичных ячеек. Шероховатость поверхности МАЭ нелинейным образом растёт с увеличением средней анизотропии частиц наполнителя, уменьшается с увеличением средней глубины залегания частиц, уменьшается с увеличением ориентированности частиц в пространстве. Характеристики рельефа масштабируемы относительно геометрических параметров частиц наполнителя.

Структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка цитируемой литературы (111 наименований). Она изложена на 135 страницах и содержит 42 рисунка и 4 таблицы.

Апробация работы. Представленные в диссертации результаты опубликованы в 13 работах, из которых 6 статей в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, и 7 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Список работ приведен в конце автореферата.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов.

Первая глава представляет собой литературный обзор основных аспектов проведённых в области физики магнитоактивных эластомеров исследований. Обсуждаются особенности МАЭ как физических объектов и существующие на данный момент подходы к теоретическому описанию их свойств и происходящих в таких материалах процессов. Глава состоит из четырёх разделов и заключения.

Отмечено, что несмотря на многообразие работ, посвящённых изучению МАЭ, до сих пор не создано единой и последовательной теоретической картины процессов, происходящих в МАЭ, и являющихся их следствиями свойств. Область исследования является достаточно «молодой», и многие аспекты возникающих при изучении МАЭ задач всё ещё не рассмотрены.

Вторая глава посвящена описанию свойств МАЭ с точки зрения дробнодифференциальных реологических схем. В данной главе предлагается строить динамические модели с использованием дробно-дифференциальных элементов, конститутивные законы которых содержат операторы дифференцирования нецелого порядка [1]. Такие модели способны описывать вязкоупругие свойства МАЭ и улавливать особенности их поведения в различных магнитных полях и при этом имеют достаточно простую форму. Глава состоит из пяти основных разделов и заключения.

В первом разделе содержатся обзор литературы по теме дробного дифференцирования и применения этого математического аппарата в науках о материалах. Приведены базовые математические свойства дробно-дифференциальных операторов. Демонстрируется их связь с нелокальными во времени и пространстве физическими процессами, в частности, с явлением вязкоупругости.

Во втором разделе описываются свойства вязкоупругих (Абелевых) реологических элементов, на основе которых и строятся дробные реологические схемы. В данном разделе изложена основная идея вычисления динамических характеристик материала в реологическом подходе: переход к частотному пространству при помощи интегральных

преобразований. Также представлены простейшие дробные реологические схемы, которые не могут предоставить нужной точности при описании вязкоупругих свойств МАЭ в произвольном диапазоне значений напряжённости/индукции внешнего магнитного поля.

Третий раздел посвящён построению и описанию более точной дробной реологической модели, пригодной для описания реальных экспериментальных данных о поведении МАЭ в достаточно широких диапазонах магнитных полей. В качестве такой модели предлагается построить продолжение классической обобщённой модели Максвелла на случай дробных реологических элементов (рис. 1). В данной работе используются две ветви дробной модели Максвелла. Предполагается, что каждая из них соответствует одной компоненте материала. Используя аналоги правил Кирхгофа и правила дифференцирования дробного порядка, получено конститутивное уравнение для дробной обобщённой схемы Максвелла:

$$\frac{1}{G_2}\sigma^{(\alpha+\beta)} + \frac{1}{c}\sigma^{(\beta)} + \frac{G_m}{c_m G_2}\sigma^{(\alpha)} + \frac{G_m}{c_m c}\sigma = = \left(1 + \frac{G_1 + G_m}{G_2}\right)\varepsilon^{(\alpha+\beta)} + \frac{G_1 + G_m}{c}\varepsilon^{(\beta)} + \frac{G_m}{c_m}\left(1 + \frac{G_1}{G_2}\right)\varepsilon^{(\alpha)} + \frac{G_1 G_m}{c_m c}$$

Здесь все обозначения соответствуют рис. 1. Напряжение σ и деформация ε являются функциями времени. Наличие слагаемых, зависящих одновременно от α и β , в рамках обозначенной выше интерпретации реологической модели свидетельствует об учёте в модели магнито-механического сцепления.



Рисунок 1. Дробная реологическая обобщённая модель Максвелла с двумя ветвями. G_i соответствуют упругим модулям пружин, c_i – это коэффициенты вязкоупругости, а α и β – порядки дробного дифференцирования для соответствующих вязкоупругих элементов.

При помощи преобразования Лапласа из полученного уравнения рассчитываются динамические модули материала (модуль накопления и модуль потерь) как функции

частоты прикладываемой к материалу нагрузки и параметров модели: $G'(\omega, p)$ и $G''(\omega, p)$ соответственно.

В четвёртом разделе проводится моделирование магнитореологического эффекта для МАЭ с тремя различными концентрациями магнитомягкого наполнителя (карбонильного железа) при помощи различных дробных реологических моделей. Затем проводится сравнение полученных результатов при аппроксимации реальных частотных зависимостей динамических модулей. Основным критерием сравнения является точность (погрешность) аппроксимации экспериментальных зависимостей $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$. Исследуемые модели представлены на рис. 2. Для каждой из этих шести моделей получено конститутивное уравнение, а также выражения $G'(\omega, p_i)$ и $G''(\omega, p_i)$. Параметры модели зависят от концентрации в композите ферромагнитного наполнителя φ и от приложенного магнитного поля \vec{H} , то есть $p_i = p_i(\varphi, \vec{H})$.

Для динамического анализа Степановым Г.В. (ГНИИХТЭОС, Москва, Россия) были синтезированы образцы МАЭ на основе силиконового компаунда СИЭЛ [2] и сферических частиц карбонильного железа диаметром в 3-5 мкм. Синтезированные образцы содержали 70 (МАЕ70), 75 (МАЕ75) и 80 (МАЕ80) процентов наполнителя по массе. Это приблизительно соответствует объёмным долям в 22, 28 и 34 процента. Динамический механический анализ проводился Костровым С.А. (МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия) На рис. 3 показаны результаты измерений частотных зависимостей динамических модулей и аппроксимирующие эти зависимости модельные кривые для образца МАЕ80. Представлены частотные кривые для трёх дробных реологических моделей: модели Зенера, обобщённой модели Кельвина-Фойта и обобщённой модели Максвелла. В таблице 1 представлены относительные стандартные отклонения модельных кривых от экспериментальных для всех шести рассматриваемых моделей и трёх значений магнитного поля для образца МАЕ80.



Рисунок 2. Дробные реологические модели: (а) Максвелла; (б) Кельвина-Фойта; (в) Зенера; (г) обобщённая модель Кельвина-Фойта; (д) гибридная; (е) обобщённая модель Максвелла.

По изменению формы кривых, описывающих частотные и временные зависимости динамических модулей, а также по скорости изменения магнитореологического эффекта можно выделить следующие три стадии эволюции материала с увеличением внешнего магнитного поля: (I) область слабых магнитных полей, при которых изменения происходят достаточно медленно с ростом поля; (II) область средних магнитных полей, в которой изменения приобретают резкий характер; (III) область сильных магнитных полей, при которых изменения вновь становятся медленными.



Рисунок 3. Экспериментальные данные и фитирующие модельные кривые для частотных зависимостей модуля накопления (а,б,в) и модуля потерь (г,д,е) образца МАЕ-80 для трёх значений силы магнитного поля: 40 мТл (а,г), 200 мТл (б,д) и 800 мТл (г,е).

Магнитная	Максвелл	Кельвин	Зенер	Обобщ.	Гибридная	Обобщ.
индукция				Кельвин		Максвелл
40 мТл	25.8%,	9.3%,	9.1%,	9.2%,	9%,	6.9%,
	44.2%	10.2%	9.9%	9.9%	9.4%	5.8%
200 мТл	38.8%,	38.8%,	37.1%,	37%,	26.3%,	5.7%,
	42.6%	62.2%	40.2%	62.2%	13.6%	13.4%
800 мТл	3.7%,	4.2%,	3.7%,	3.4%,	3%,	2.6%,
	32.8%	113.9%	32.2%	113.1%	8.6%	8.4%

Таблица 1. Относительные погрешности аппроксимации с помощью различных дробных реологических моделей экспериментальных данных для модуля накопления и модуля потерь (образец MAE-80).

Можно предположить, что в области (I) магнитное взаимодействие между частицами наполнителя, а также между частицами и магнитным полем не способно преодолеть упругое сопротивление матрицы; в области (II) магнитное взаимодействие начинает доминировать над механическими силами, происходит реструктурирование наполнителя; в области (III) поведение системы фактически полностью определяется магнитными взаимодействиями. Наибольшие ошибки при использовании реологических схем возникают в области (II), поэтому лишь адекватно описывающую материал в области средних полей модель можно назвать пригодной для описания поведения МАЭ в целом. Даже если стандартное отклонение получается относительно невысоким, можно увидеть, что только гибридная модель и обобщённая модель Максвелла при этом обладает большей точностью аппроксимации.

Для дробной обобщённой модели Максвелла в работе также рассматривается поведение параметров дробности α и β при изменении внешнего магнитного поля. Касательно двух дробных максвелловских ветвей этой модели было выдвинуто предположение о их связи с двумя компонентами композита и их эволюцией с изменением магнитного поля. Можно далее предположить, что порядки дробности α и β отражают особенности структуры материала. Так как структура материала претерпевает значительные изменения под действием магнитного поля, зависимости $\alpha = \alpha(H)$ и $\beta = \beta(H)$ имеют переходный характер, соответствующий эволюции композита. Ширина этого

перехода уменьшается с увеличением концентрации наполнителя. На рис. 4 представлены полученные для образца МАЕ80 зависимости параметров дробности модели от приложенного внешнего магнитного поля.



Рисунок 4. Зависимость параметров дробности *α* и *β* дробной обобщённой модели Максвелла от магнитного поля для образца МАЕ-80.

Таким образом, можно действительно говорить о связи параметров дробности обобщённой модели Максвелла с внутренней структурой МАЭ и её изменениями под действием внешнего магнитного поля.

В пятом разделе получено решение конститутивного дробно-дифференциального уравнения для дробной обобщённой модели Максвелла. Для этого уравнения поставлена и решена задача Коши с однородными начальными условиями. Аналитическое решение выражено через функцию Грина линейного дробно-дифференциального уравнения с постоянными коэффициентами относительно функций времени. В связи с тем, что аналитическое решение имеет достаточно сложный для анализа вид, также проведено численное решение задачи с использованием разностной аппроксимации дробных производных. Получена и разрешена явная разностная схема рассматриваемой задачи. Решение $\sigma(\varepsilon)$ имеет характерный для механического гистерезиса вид эллипса.

Третья глава посвящена исследованию взаимодействия МАЭ с внешним магнитным полем, создаваемым системой источников. Как и во второй главе, материал принимается за некий целостный физический объект с распределёнными свойствами и характеристиками. Для данной работы основной мотивацией для изучения

взаимодействия МАЭ с полем является применение их в глазной хирургии, а именно при оперативном лечении тяжёлых случаев отслоения сетчатки глаза. Работа была выполнена в сотрудничестве с кафедрой магнетизма физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова и исследовательским центром МНТК «Микрохирургия глаза» имени С.Н. Фёдорова. Данная глава состоит из шести разделов и заключения.

В первом разделе приведены модельные положения, на основе которых строится решение задачи. Образец МАЭ представляется как магнитный материал с некоторой магнитной проницаемостью μ_e , зависящей, вообще говоря, от приложенного к образцу магнитного поля. Система источников магнитного поля состоит из N_m одинаковых цилиндрических постоянных магнитов, обладающих остаточной намагниченностью $\vec{M}_{f,i}$, где $i = \overline{1, N_m}$. Магниты при этом образуют упорядоченную периодическую структуру с расстоянием между ближайшими источниками d_m . Исследуемая система изображена на рис. 5. Задача решается как для случая плоской геометрии, так и для криволинейного случая, соответствующего человеческому глазу. Для расчёта взаимодействия образца МАЭ с системой источников магнитного поля используется метод конечных элементов, реализованный в коммерчески доступном программном пакете COMSOL Multiphysics. Основной задачей является расчёт силы взаимодействия МАЭ с магнитным полем и зависимостей этой силы от конфигурации системы.



Рисунок 5. Образцы исследуемых систем: (а) плоский образец МАЭ и система постоянных магнитов с одинаковым направлением магнитных моментов; (b) плоский образец МАЭ и система постоянных магнитов с антипараллельным направлением магнитных моментов; (c) система образца МАЭ и постоянных магнитов, помещённых на концентрические сферы.

Во втором разделе приведены основные математические соотношения, используемые при изучении взаимодействия МАЭ с магнитным полем. Взаимодействие рассматривается в приближении классической магнитостатики с использованием

уравнений Максвелла и простейших материальных соотношений для полей H-B. Магнитное поле в таком случае можно считать потенциальным. В данном разделе ставится краевая задача для уравнения относительно магнитного потенциала с условиями типа Неймана.

В третьем разделе описаны магнитные свойства объектов рассматриваемой системы: образца МАЭ и постоянных магнитов. В данной работе основное внимание уделяется двум факторам: зависимости магнитной проницаемости МАЭ от магнитного поля (и его пространственного распределения) и пространственной неоднородности намагниченности постоянного магнита. Для учёта обоих этих факторов рассматривается размагничивающее поле, связанное с формой изучаемых объектов. Для моделирования магнитных свойств в задаче были проведены экспериментальные измерения кривых намагничивания и средних магнитных моментов синтезированных Г.В. Степановым на основе силиконового компаунда СИЭЛ и порошка карбонильного железа (52, 62, 70 и 76 процентов по массе) образцов МАЭ и набора коммерчески доступных постоянных магнитов из сплава NdFeB. Все экспериментальные измерения, необходимые для решения рассматриваемой задачи, выполнены Л.А. Макаровой и Ю.А. Алёхиной под руководством Н.С. Перова (МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия). На основе результатов измерений для описания зависимости магнитной восприимчивости магнитоактивного эластомера от магнитного поля была выбрана функция Ланжевена. Для получения распределения намагниченности в используемых магнитах методом конечных элементов решалась дополнительная задача о намагничивании во внешнем поле тела с соответствующими рассматриваемому магниту формой и размерами.

В четвёртом разделе приведены выражения, необходимые для расчёта силы взаимодействия образца с полем. В данной работе используется метод расчёта силы взаимодействия имеющего заданные магнитные свойства объекта с внешним магнитным полем, основанный на интегрировании тензора напряжений Максвелла:

$$\vec{F} = \oint_{\partial V} \vec{n}_1 \hat{\sigma}_2 dS$$
$$\hat{\sigma}_2 = -\left(p + \frac{1}{2}\mu_0 \mu H^2\right) \hat{I} + \mu_0 \mu \vec{H} \otimes \vec{H}$$

Здесь \vec{n}_1 – внешняя нормаль для образца, $\hat{\sigma}_2$ – тензор напряжений Максвелла, p – атмосферное давление, \hat{l} – единичный тензор.

В пятом разделе приведены результаты конечноэлементных расчётов искомой силы взаимодействия (давления на поверхность образца) для различных геометрических конфигураций системы и случая плоской геометрии. В качестве теста модели были рассмотрены системы с магнитами больших размеров (порядка 1 см). Экспериментальные измерения для таких систем значительно точнее. Было показано, что модель, учитывающая как неоднородность намагниченности в магните, так и зависимость магнитных свойств образца от поля позволяет аппроксимировать экспериментальные зависимости силы взаимодействия от расстояния между образцом и магнитами с достаточной точностью, в то время как отсутствие учёта этих факторов приводит к заметным ошибкам.

Далее были рассмотрены системы, приближенные к практически допустимым для задач глазной хирургии. Характерная толщина склеры вместе с сетчаткой и сосудистой оболочкой составляет порядка 0.7 мм, поэтому именно такое расстояние является рабочим для исследуемых систем. При малых расстояниях между образцом и магнитами поле является сильно неоднородным, поэтому изменения в геометрической конфигурации системы приводят к заметным изменениям результатов расчёта. Для различных рабочих расстояний (0.3 мм, 0.7 мм, 1.3 мм и 2 мм) были получены картины распределения тензора напряжений Максвелла на поверхности образца, а также зависимости силы взаимодействия от взаимной ориентации магнитных моментов магнитов, расстояния между магнитами, размеров магнитов, а также от толщины образца магнитоактивного эластомера. Значение силы во многом определяется степенью однородности магнитного поля, а также объёмами взаимодействующих тел. Наиболее заметно различие между случаями параллельной и антипараллельной конфигураций системы магнитов (см. рис. 5): взаимная ориентация средних магнитных моментов источников может очень сильно изменять однородность результирующего поля.

Все зависимости имеют нелинейный характер и демонстрируют насыщение с масштабированием. Построенная модель позволяет определить параметры системы источники-пломба при заданном необходимом давлении.

В шестом разделе рассматривается случай криволинейной геометрии, то есть ситуация, с которой имеем дело в глазной хирургии (рис. 5с). Свободное расстояние между магнитами при этом рассчитывается как расстояние между ближайшими друг к другу точками центральных сечений цилиндров. Радиус кривизны R_c сферы, на которой находится образец МАЭ, по умолчанию составляет 12 мм. Это значение соответствует средней кривизне человеческого глаза. Основное рабочее расстояние всё так же составляет 0.7 мм. Для такой системы рассчитана конфигурация магнитного поля в рабочей области, значение силы взаимодействия, а также возникающие в образце механические напряжения (рис. 6) в приближении модели линейной упругости для эластомера с мягкой матрицей в магнитном поле порядка 25 кА/м и содержанием карбонильного железа в 76% по массе. Распределение напряжения соответствует картине магнитного поля и создаваемым им силам $\vec{n}_1 \hat{\sigma}_2 dS$ (с поправкой на краевые эффекты).

Также для криволинейного случая рассчитана зависимость силы взаимодействия от рабочего расстояния и зависимость силы взаимодействия от радиуса кривизны R_c . Расчёт показал, что с уменьшением радиуса кривизны (то есть с увеличением степени кривизны) силы взаимодействия также уменьшается. Вид этой зависимости нелинейный, присутствует насыщение при высоких значениях R_c . Различие между плоским случаем и $R_c = 12$ мм составляет порядка 19%.



Рисунок 6. Зависимость напряжения вблизи поверхности образца МАЭ от координат. Параметры системы магнитов: R = 1.5 мм, $h_m = 1$ мм и $d_m = 0.4$ мм в среднем. Параметры плоского образца: $l_x = 6.8$ мм, $l_y = 3$ мм и $l_z = 0.2$ мм. Рабочее расстояние между образцом и магнитами соответствует 0.7 мм.

В отличие от второй и третьей глав, четвёртая глава посвящена рассмотрению не объёмных, а поверхностных явлений, связанных с магнитоактивными эластомерами. Поверхностные явления принципиально отличаются от объёмных по причине асимметрии системы, проявляющейся в наличии свободной границы. Перестройка наполнителя, приводящая к возникновению удлинённых (в направлении внешнего поля) пространственных структур деформирует поверхность: случайно распределённые в нулевом поле частицы ферромагнетика разделяются на некоторое количество условных цепочек, длина которых превышает соответствующий размер исходного образца эластомера. На поверхности магнитоактивного эластомера возникает рельеф [3]. Четвёртая глава посвящена теоретическому описанию и моделированию такого рельефа для тонкого приповерхностного слоя МАЭ, содержащего анизотропный ферромагнитный наполнитель. Глава состоит из семи разделов и заключения.

B первом разделе изложены основные модельные предположения. Приповерхностный слой материала рассматривается как совокупность элементарных ячеек, каждая из которых содержит лишь одну анизотропную частицу ферромагнитного наполнителя. В однородном магнитном поле частица будет совершать вращательное движение (рис. 7). Магнитный момент частицы \vec{m} будет стремиться ориентироваться как по внешнему полю, так и по оси лёгкого намагничивания, так как частица обладает магнитной анизотропией. Положение равновесия частицы определяется балансом момента силы магнитной природы, действующего на вектор магнитного момента частицы, и момента сил упругости, действующего на геометрическую ось частицы. Вращение частицы возмущает полимерную среду и создаёт на поверхности соответствующий рельеф.



Рисунок 7. Вращение анизотропной частицы в магнитном поле.

Во втором разделе описывается подход к моделированию полимерной части композита. Масштаб исследования в данном случае мезоскопический, поэтому полимерная сетка представляется в виде сплошной среды. Поскольку при достаточно сильных магнитных полях деформации при вращении могут быть значительными, полимер не может быть рассмотрен как линейно упругая среда. В данной работе для определения плотности энергии деформации в элементарной ячейке используется модель гиперупругой среды, а именно модель нео-Гука [4, 5].

В третьем разделе элементарная одночастичная ячейки описывается с энергетической точки зрения. Энергия ячейки представляет собой сумму энергии Зеемана взаимодействия с внешним полем, энергии магнитной анизотропии и механической энергии, запасаемой в ячейке при деформации. Для получения явного выражения для упругой энергии ячейки была решена вариационная задача о смещении частицы наполнителя в ячейке. Используя действующую на частицу внешнюю силу \vec{f} как параметр, была получена зависимость упругой энергии от угла поворота частицы $E_E(\alpha)$. Для вычисления этой зависимости при различных значениях геометрических параметров системы при помощи языка программирования Python и библиотек конечноэлементных вычислений FEniCS был создан программный комплекс, реализующий вращение уединённой частицы в ячейке. Для магнитной части функционала энергии была использована модель Стонера-Вольфарта [6] в предположении однодоменности ферромагнитной частицы. Выражение для энергии ячейки выглядит следующим образом:

$E_{single-particle} = -MVH\cos\beta - KV\sin^2(\alpha_0 + \alpha + \beta) + C(G_m, \nu_m, d, r, V, \alpha_0)\alpha^2$

Здесь M – намагниченность насыщения для материала, из которого изготовлена частица, V – объём частицы, K – константа анизотропии материала частицы, имеющая смысл плотности энергии, α_0 – начальный угол поворота частицы, C – коэффициент, зависящий от свойств матрицы и геометрии системы, G_m – модуль упругости полимерной матрицы, ν_m – коэффициент Пуассона полимерной матрицы, d – расстояние от центра частицы до поверхности, r – параметр геометрической анизотропии частицы (соотношение осей), H, α и β соответствуют обозначениям рис. 7. Для нахождения положения равновесия энергия ячейки минимизируется относительно параметров α и β . Остальные параметры считаются заданными. При вычислениях используются безразмерные величины, поэтому магнитное поле обезразмеривается на величину $\sqrt{G_m}$, а все геометрические параметры обезразмериваются на величину малой оси частицы, то есть 2*b*.

B четвёртом разделе рассматривается возникающий В элементарной приповерхностной ячейке рельеф. При помощи конечноэлементного рассмотрения одночастичной ячейки и зависимости её отклика на внешнее возбуждение от величины этого возбуждения, а также при помощи минимизации энергии ячейки мы получаем параметрическое семейство решений для деформации в системе. Параметрами являются геометрические характеристики системы. При этом возникающий на поверхности рельеф математически описывается как кусочно-заданная функция, состоящая из центральной области и «хвостов». Центральная область – это область наиболее интенсивной деформации, поверхность в этой области аппроксимируется с помощью полиномиальной функции. Деформация спадает при приближении к краям ячейки. Экспоненциальные функции аппроксимируют такое поведение с достаточной точностью. При этом коэффициенты полинома в центральной области зависят от параметров геометрии ячейки, а именно от d, r, α_0 . Для получения этой зависимости осуществляется прогонка по всем трём параметрам. Пример получаемого в данной модели профиля поверхности приведён на рис. 8. Ошибка предложенной аппроксимации относительно прямых конечноэлементных вычислений составляет не более 4%, поэтому модель можно назвать состоятельной.



Рисунок 8. Одночастичные профили рельефа при варьировании параметра анизотропии. Фиксированные параметры: d = 6, $\alpha_0 = 0$, H = 1.0.

В пятом разделе описывается система элементарных ячеек. В данном разделе получена оценка границ применимости модели путём рассмотрения двухчастичной ячейки с диполь-дипольным взаимодействием частиц наполнителя между собой. Из сравнения энергетической картины для случая простой двухчастичной ячейки и суперпозиции двух одночастичных ячеек получено, что для выполнения условий применимости модели средняя объёмная концентрация наполнителя не должна превышать 4%. Далее с учётом этих ограничений энергетический функционал поверхностного слоя магнитоактивного эластомера записывается как сумма энергий отдельных элементарных ячеек. Функция, описывающая рельеф на поверхности, также записывается как линейная комбинация «базисных» функций, соответствующих различным элементарным профилям.

В шестом разделе рассмотрена репрезентативная статистическая система элементарных ячеек. Даже для низких концентраций наполнителя число частиц в реальном изготовленном на основе магнитоактивного эластомера покрытии очень велико. В данном разделе изложена процедура получения эффективного периода структуры поверхности. Репрезентативный элемент строится в данной работе при помощи итеративного процесса, в котором на каждом шаге генерируется новая частица, параметры которой соответствуют заданным распределениям. Если дисперсии характеристик рельефа оказываются достаточно малы, то процесс обрывается. Эта процедура повторяется нужное количество раз для создания выборки. Затем из этой выборки рассчитывается наиболее вероятное число частиц в репрезентативном элементе при заданных распределениях параметров задачи. Пример полученного репрезентативного профиля поверхности представлен на рис. 9. Репрезентативный элемент имеет три основных характеристики: число частиц, характерную высоту рельефа и шероховатость поверхности. В работе рассчитаны зависимости этих характеристик от средних значений геометрических параметров d, r, α_0 , а также от магнитного поля H. В качестве примера на рис. 10 приведены полученные зависимости шероховатости поверхности от средней глубины залегания частиц и от внешнего магнитного поля.



Рисунок 9. Пример профиля поверхностного рельефа для репрезентативного элементов с параметрами $\langle d \rangle = 5$, $\Delta d = 1$, $\langle r \rangle = 4$, $\Delta r = 0$, $\langle \alpha_0 \rangle = 0$, $\Delta \alpha_0 = 45^\circ$. Здесь $\langle d, r, \alpha_0 \rangle$ обозначает среднее по ансамблю значение, а Δ - максимально возможное отклонение от среднего.



Рисунок 10. Примеры полученных зависимостей шероховатости поверхности от средней глубины залегания частиц (а) и внешнего магнитного поля (б). Фиксированные параметры: (а) $\Delta d = 0, \langle r \rangle = 8 \Delta r = 2, \langle \alpha_0 \rangle = 0, \Delta \alpha_0 = 40^\circ$; (б) $\langle d \rangle = 5, \Delta d = 1, \Delta r = 0, \langle \alpha_0 \rangle = 0$.

Для случая равномерного распределения параметров основное влияние на шероховатость поверхности оказывают именно средние значения геометрических параметров. На характерную высоту рельефа влияют как средние значения параметров, так и их относительные отклонения. Самым влиятельным является параметр глубины залегания частиц d, параметр анизотропии r влияет на характерную высоту рельефа сильнее, чем на шероховатость поверхности. Дисперсии ($\Delta d, \Delta r, \Delta \alpha_0$) влияют на

отклонение характерной высоты рельефа от среднего, а также оказывают значительное влияние на число частиц в элементе \overline{N} . Последнее легко объяснить: более широкий интервал изменения геометрических параметров приводит к возникновению более неоднородной поверхности, а значит, увеличивает эффективный период поверхностной структуры. Необходимо также отметить, что характеристики поверхностного рельефа выходят на насыщение при увеличении силы внешнего магнитного поля, чего и следовало ожидать.

В седьмом разделе исследованы закономерности, которым подчиняются модельные зависимости характеристик рельефа от магнитного поля, а именно скейлинговые законы. В процессе исследования было отмечено, что получаемые зависимости шероховатости поверхности от поля имеют геометрически регулярный вид относительно различных значений параметров d, r, α_0 . Исходя из этого, предложено рассмотреть масштабирование зависимости шероховатости поверхности от магнитного поля с изменением средних значений геометрических параметров. В частности, рассмотрен скейлинг шероховатости $\sigma_S(H)$ с параметром анизотропии r. На основе вида рассчётных зависимостей $\sigma_S(H)$ предложена следующая функция скейлинга:

$$\sigma_S(r,H) = \sigma_* f(r) \frac{H/H_*}{\sqrt{1 + (H/H_*)^2}}$$

 $f(r) = (r - r_0)^{\nu}$

Здесь σ_* – нормировочное значение шероховатости насыщения, f(r) – скейлинговый фактор, связанный с масштабированием по параметру анизотропии r, а H_* – параметр скорости насыщения. На рис. 11 это масштабирование проиллюстрировано в виде мастер-кривой. Предложенное аналитическое выражение для $\sigma_s(r, H)$ со скейлингом соответствует данным расчётов с точностью порядка 97%.



Рисунок 11. Мастер-кривая для зависимости нормированной шероховатости поверхности $\sigma_S/(\sigma_*f(r))$ от магнитного поля. Параметром скейлинга является параметр анизотропии частиц r. Параметры распределения: $\langle d \rangle = 5$, $\Delta d = 1$, $\Delta r = 0$, $\langle \alpha_0 \rangle = 0$, $\Delta \alpha_0 = 5^\circ$.

выводы

- Для описания динамического поведения МАЭ в широком диапазоне магнитных полей, включая поля, соответствующие перестройке наполнителя, в рамках дробного реологического подхода необходимо использовать реологические модели с двумя дробными элементами.
- 2. Дробная обобщённая модель Максвелла с двумя ветвями может быть использована как стандартная модель для МАЭ в магнитном поле, так как эта модель описывает динамические кривые, измеренные в магнитных полях от 0 до 1 Тл с точностью, не меньшей 90%.
- 3. Можно высказать предположение о связи параметров дробности обобщённой модели Максвелла с микроструктурой обеих компонент МАЭ, а также о том, что зависимости этих параметров от магнитного поля отражают изменения структуры с магнитным полем.
- 4. Для получения соответствующих экспериментальным измерениям результатов при построении макроскопической модели взаимодействия МАЭ с магнитным полем в рамках классической магнитостатики необходимо учитывать неоднородность намагниченности источника поля

и нелинейную зависимость восприимчивости МАЭ от магнитного поля с поправкой на размагничивание.

- 5. Геометрические параметры в макроскопической системе, состоящей из МАЭ и дискретной подсистемы источников поля, оказывающие наибольшее влияние на значение силы взаимодействия: толщина образца МАЭ, характерный размер источника в перпендикулярном полю направлении и взаимная ориентация магнитных моментов источников магнитного поля.
- 6. При низких концентрациях наполнителя (~5% по объёму) приповерхностный слой МАЭ может быть представлен как система невзаимодействующих одночастичных ячеек. В этом приближении при использовании модели Стонера-Вольфарта для частиц наполнителя и модели Нео-Гука для полимерной среды зависимости характеристик рельефа поверхности МАЭ для материала с анизотропным наполнителем от магнитного поля имеют вид сигмоид.
- 7. Шероховатость поверхности МАЭ растёт с увеличением средней анизотропии частиц наполнителя, уменьшается с увеличением средней глубины залегания частиц, уменьшается с увеличением ориентированности частиц в пространстве.
- 8. Для равномерного распределения геометрических параметров частиц наполнителя в заданных интервалах отклонение параметров от среднего оказывает пренебрежимо малое влияние на средние характеристики рельефа, но полностью определяет число частиц в репрезентативном элементе.
- **9.** Характеристики рельефа масштабируемы относительно геометрических параметров частиц наполнителя. Функция масштабирования имеет степенной вид.

Основные публикации по теме диссертации

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

- Nadzharyan T.A., Sorokin V.V., Stepanov G.V., Bogolyubov A.N., Kramarenko E.Yu. A fractional calculus approach to modeling rheological behavior of soft magnetic elastomers // Polymer. — 2016. — Vol. 92. — Р. 179. <u>Импакт-фактор 4.231 (Web of Science/Scopus)</u>
- Makarova L.A., Nadzharyan T.A., Alekhina Yu.A., Stepanov G.V., Kazimirova E.G., Perov N.S., Kramarenko E.Yu. Magnetoactive elastomer as an element of a magnetic retina fixator // Smart Mater. Struct. — 2017. — Vol. 26 — P. 095054-1. <u>Импакт-фактор</u> <u>3.613 (Web of Science/Scopus)</u>
- Nadzharyan T.A., Kostrov S.A., Stepanov G.V., Kramarenko E.Yu. Fractional rheological models of dynamic mechanical behavior of magnetoactive elastomers in magnetic fields // Polymer. — 2018. — Vol. 142. — P. 316. <u>Импакт-фактор 4.231 (Web of Science/Scopus)</u>
- Nadzharyan T.A., Makarova L.A., Kazimirova E.G., Perov N.S., Kramarenko E.Yu. Influence of the geometry on magnetic interactions in a retina fixator based on a magnetoactive elastomer seal // J. Phys.: Conf. Ser. — 2018. — Vol. 994. — P. 012002. <u>Импакт-фактор 0.540 (Scopus)</u>
- 5. Алехина Ю.А., Макарова Л.А., Наджарьян Т.А., Перов Н.С., Степанов Г.В., Крамаренко Е.Ю. Исследование взаимодействия магнитоактивных эластомеров с магнитно-твердыми композитными пломбами для создания магнитного фиксатора сетчатки глаза // Изв. РАН, сер. физ. — 2019. — Т. 83. — С. 882. Alekhina Yu A., Makarova L.A., Nadzharyan T.A., Perov N.S., Stepanov G.V.,

Kramarenko E.Yu. Investigation of the interaction between magnetoactive elastomers and hard magnetic composite seals for a magnetic retina fixator // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. — 2019. — Vol. 83, no. 7. — P. 801–803. <u>Импакт-фактор 0.370 (Scopus)</u>

6. Nadzharyan T.A., Stolbov O.V., Raikher Yu.L., Kramarenko E.Yu. Field-induced surface deformation of a magnetoactive elastomer with anisometric filler: a single-particle model

// Soft Matter. — 2019. — Vol. 15. — Р. 9507. <u>Импакт-фактор 3.140 (Web of Science/Scopus)</u>

Тезисы конференций:

- Наджарьян Т.А., Алехина Ю.А., Макарова Л.А., Степанов Г.В., Перов Н.С., Крамаренко Е.Ю. Компьютерное моделирование взаимодействия системы постоянных магнитов с образцом магнитоактивного эластомера // Сборник тезисов Седьмая Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры — 2017», 13–17 июня 2017 г., Москва, Россия, Сборник тезисов, с. 684.
- Nadzharyan T.A., Alekhina Yu A., Makarova L.A., Stepanov G.V., Perov N.S., Kramarenko E.Yu. Modeling of the interation between a magnetoactive elastomer sample and a system of magnets // 3rd International Summer School and Workshop "Complex and Magnetic soft matter systems: physico-mechanical properties and structure", 28–30 June 2017, Dubna, Russia, Book of Abstracts, P. 53.
- Nadzharyan T.A., Alekhina Yu A., Makarova L.A., Stepanov G.V., Perov N.S., Kramarenko E.Yu. Interaction parameters computation for a system of permanent magnets and magnetoactive elastomer sample // Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2017), 1–5 July 2017, Moscow, Russia, Book of Abstracts, P. 509.
- Наджарьян Т.А., Макарова Л.А., Алёхина Ю.А., Степанов Г.В., Перов Н.С., Крамаренко Е.Ю. Моделирование поведения магнитоактивных эластомеров в магнитном поле постоянных магнитов методом конечных элементов // XXIII Международная конференция "Новое в Магнетизме и Магнитных Материалах", 30 июня – 5 июля 2018, Москва, Россия, Сборник тезисов, С. 119.
- Nadzharyan T.A, Kostrov S.A, Stepanov G.V, Kramarenko E.Yu. Comparative analysis of fractional rheological models for the purposes of describing the mechanical response of magnetoactive elastomers in magnetic fields // Третья Российская конференция по магнитной гидродинамике, 18–21 июня 2018, Пермь, Россия, Сборник тезисов, С. 92.
- 6. Nadzharyan T.A., Stolbov O.V., Raikher Yu L., Kramarenko E.Yu. Modeling of the magnetoactive elastomer surface relief in the presence of external magnetic fields // 15th

International Saint Petersburg Conference of Young Scientists, 28–31 October 2019, Saint-Petersburg, Russia, Book of Abstracts, P. 256.

 Наджарьян Т.А. Исследование индуцированных магнитным полем свойств магнитоактивных эластомеров // Открытый конкурс-конференция научноисследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров, 16–19 декабря 2019, Москва, Россия, Сборник кратких сообщений «ИНЭОС Open Select», С. 253.

Цитированная литература

- 1. Самко С.Г., Килбас А.А., Маричев О.И. Интегралы и производные дробного порядка и некоторые их приложения // Минск, издательство «Наука и техника». 1987.
- Alekseeva E.I., Nanush'yan S.R., Ruskol I.Y., Sokolyuk E.V. Silicone compounds and sealants and their application in various branches of industry // Polym. Sci. Ser. D. 2010.
 Vol. 3, no. 4. P. 244–248.
- Lee S., Yim C., Kim W., Jeon S. Magnetorheological elastomer films with tunable wetting and adhesion properties // ACS Appl. Mater. Interfaces. — 2015. — Vol. 7. — P. 19853–19856.
- Mooney M. A theory of large elastic deformation // J. Appl. Phys. 1940. Vol. 11, no.
 9. P. 582–592.
- Rivlin R.S. Large elastic deformations of isotropic materials. IV. Further developments of the general theory // Philos. Trans. R. Soc. A. — 1948. — Vol. 241, no. 835. — P. 379– 397.
- Stoner E.C., Wohlfarth E.P. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys // Phil. Trans. A. — 1948. — Vol. 240. — P. 599.