



# ***Структурирование ферроэластомеров по данным рассеяния поляризованных нейтронов***

**Балашою М.<sup>1</sup>, Лебедев В.Т.<sup>2</sup>, Рунов В.В.<sup>2</sup>**

*<sup>1</sup>Лаборатория нейтронной физики им. И.М.Франка Объединенного института ядерных исследований, г. Дубна Московской обл., Россия*

*<sup>2</sup> ФГБУ Петербургский институт ядерной физики им. Б.П.Константинова, НИЦ Курчатовский институт, г. Гатчина Ленинградской обл., Россия*

# Ферроэластомеры

*Проблемы получения магнитных полимерных композитов*

*Структурирование ансамблей феррочастиц*

*Спонтанная агрегация*

- ❖ *Цепи*
- ❖ *Разветвленные агрегаты*
- ❖ *Замкнутые циклы*

*Синтез (сшивание) в магнитном поле\**

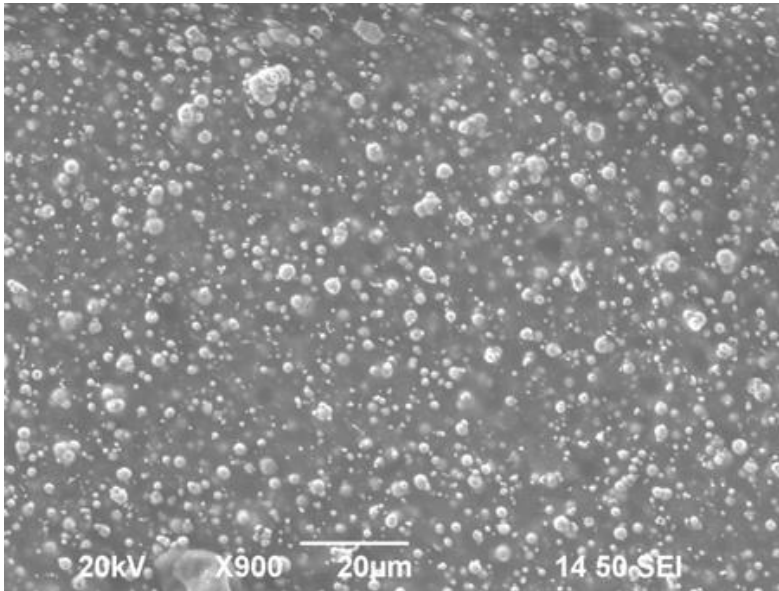
*- Фиксация возникших структур*

*Матрица эластомера и распределение частиц*

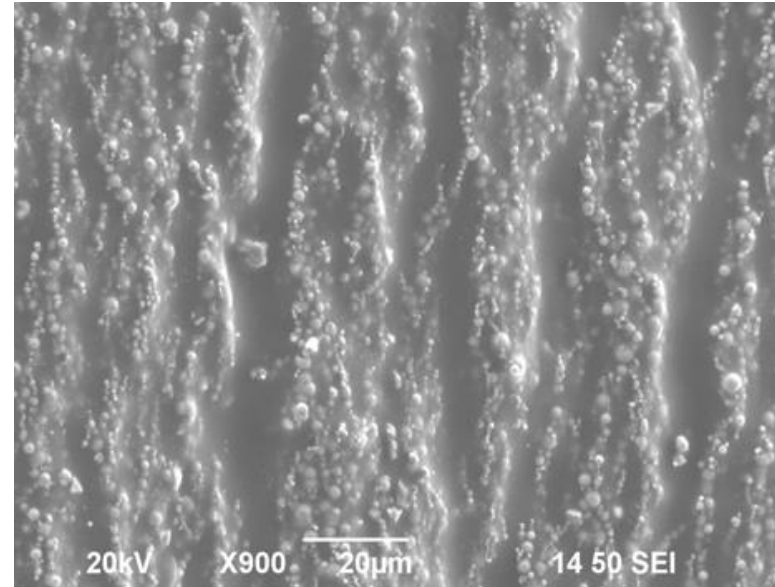
- Деформации и смещения феррочастиц*
- Действие градиентов поля*
- Дипольные силы между частицами*

\*M.Balasoiu, V.T.Lebedev, Yu.L.Raikher, I.Bica, M.Bunoiu. The implicit effect of texturing field on the elastic properties of magnetic elastomers revealed by SANS. // J. Magn. Magn. Materials. 431 (2017) 126-129.

# **Fabrication of isotropic and anisotropic elastomers**



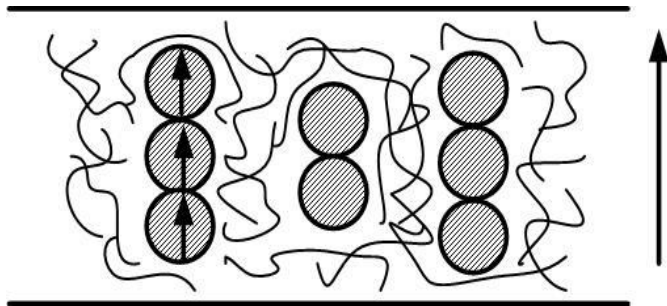
No field



Field applied, Pre-structured elastomer and then cured Structures are locked in the matrix

Tian T.F., Li W.H., Alici G., et al., Microstructure and magnetorheology of graphite based MR elastomers, *Rheologica Acta*, print online, DOI: DOI) 10.1007/s00397-011-0567-9.

1. Z. Varga, G. Filipcsei, M. Zrínyi. Magnetic field sensitive functional elastomers with tunable elastic modulus. // *Polymer*, 47 (2006), pp. 227-233
2. W. H. Li, X. Z. Zhang, H. Du , (2013). Magnetorheological elastomers and their applications. In P. M. Visakh, S. Thomas, A. K. Chandra & A. P. Mathew (Eds.), *Advances in Elastomers I: Blends and Interpenetrating Networks* (pp. 357-374). Berlin, Germany: Springer.
3. A.K. Bastola, V.T Hoang, L. Lin. A novel hybrid magnetorheological elastomer developed by 3D printing. *Materials and Design* 114, 391–397 (2017).
4. A.V. Chertovich, G.V. Stepanov, E.Y. Kramarenko, A.R. Khokhlov. New composite elastomers with giant magnetic response. // *Macromol. Mater. Eng.*, 295 (2010), P. 336-341.
5. O.V. Stolbov, Y.L. Raikher, M. Balasoiu. Modeling of magnetodipolar striction in soft magnetic elastomers. // *Soft Matter*, 7 (2011), pp. 8484-8487.



## Синтез композитов с феррочастицами

$B_s$

Поле  $B_s$  ортогонально плоскости пленки

Намагничивание частиц в смеси с мономером при полимеризации

Однодоменные суперпарамагнитные частицы диаметром  $d_p \sim 10 \text{ нм}$

Энергии дипольного взаимодействия моментов  $\mu$  при контакте

$$E_D \sim \mu^2/d_p^3 \sim k_B T$$

Управление структурой композитов при полимеризации

Ориентация моментов частиц полями  $B_s = 0.03-0.11 \text{ Тл}$

Сдвиг равновесие сил притяжения и отталкивания частиц

Образование агрегатов, фиксируемых матрицей полимера

***Аналогия с упорядочением феррожидкостей в магнитных полях\****

\*Авдеев М. В., Аксенов В. Л. Малоугловое рассеяние нейтронов в структурных исследованиях магнитных жидкостей. // УФН, 180 (2010) 1009–1034.

## Магнитно-упорядоченные эластомеры

Полидиметилсилоксан,  $[\text{C}_2\text{H}_6\text{OSi}]_n$ , + частицы магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , диаметр  $d_p \sim 10$  нм, содержание 5.88 % масс.

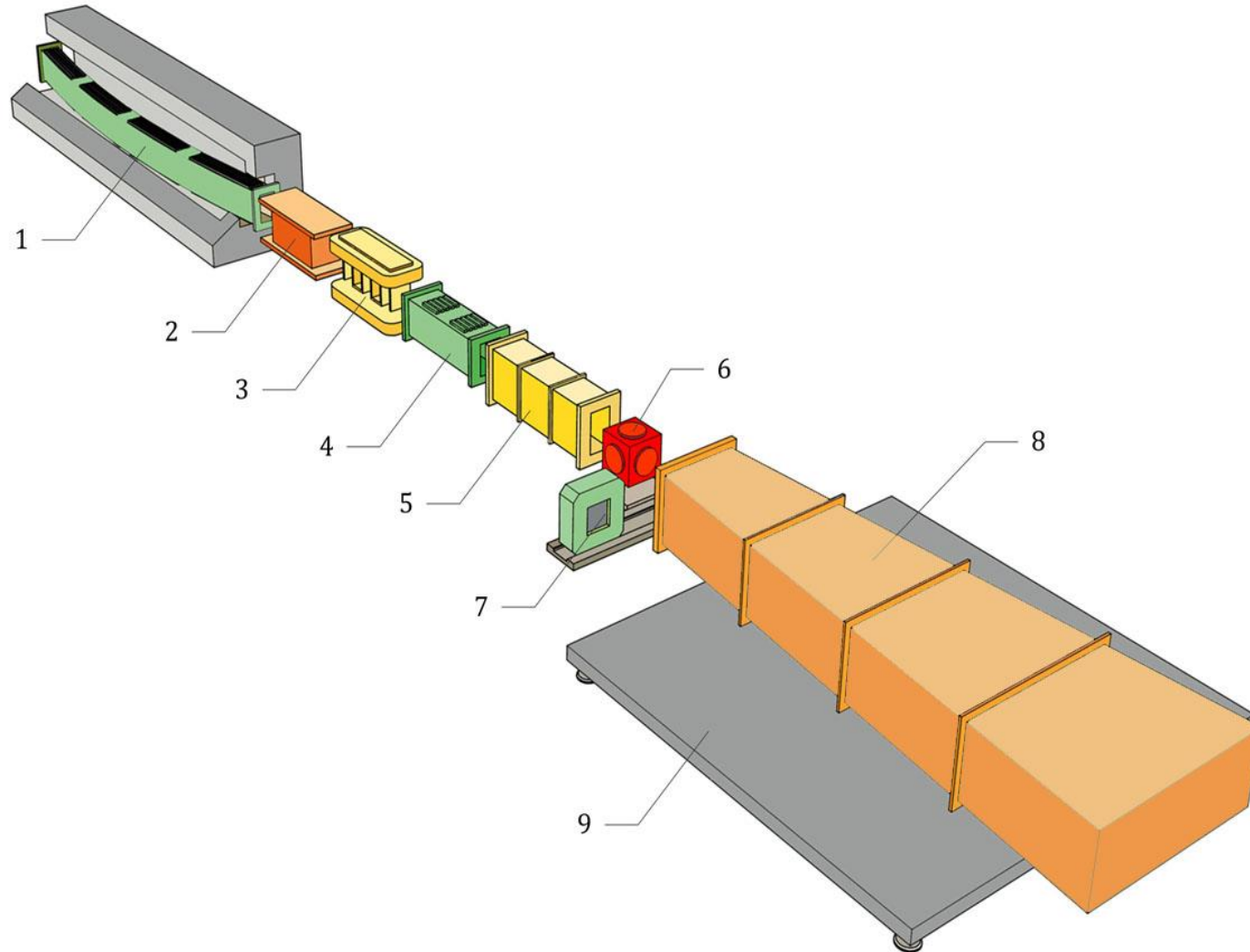
Матрица  $P_1$

Композит  $P_{12}$  (полимеризация без поля)

$P_{13}-P_{15}$  - полимеризация мономера в смеси с частицами в поле  $B_s = 0.03-0.11$  Тл перпендикулярного пленке

№ обр.	C, % масс.	$\varphi$ , % объем.	$B_s$ , Тл	Tr, $B_1$	Tr, $B_2$
$P_1$	-	-	0	0.541	0.540
$P_{12}$	5.88	1.15	0	0.637	0.638
$P_{13}$	5.88	1.15	<b>0.028</b>	0.822	0.823
$P_{14}$	5.88	1.15	<b>0.056</b>	0.594	0.593
$P_{15}$	5.88	1.15	<b>0.112</b>	0.577	0.575

# SANS “Membrane-2”



1 – polarizing neutron guide, 2 – flipper, 3 – magnetic resonator (wiggler), 4 – analyser, 5 – vacuum tube, 6 – sample holder, 7 – 2D-detector, 8 – vacuum tube with linear detector unit, 9 – platform

Thermal & Cold Neutrons

Wavelengths

$\lambda = 0.2 \div 0.5 \text{ nm}$   
 $\Delta\lambda/\lambda = 10 \div 25 \%$

Intensity  
at the sample  
 $\sim 10^4 \text{ n/s}$

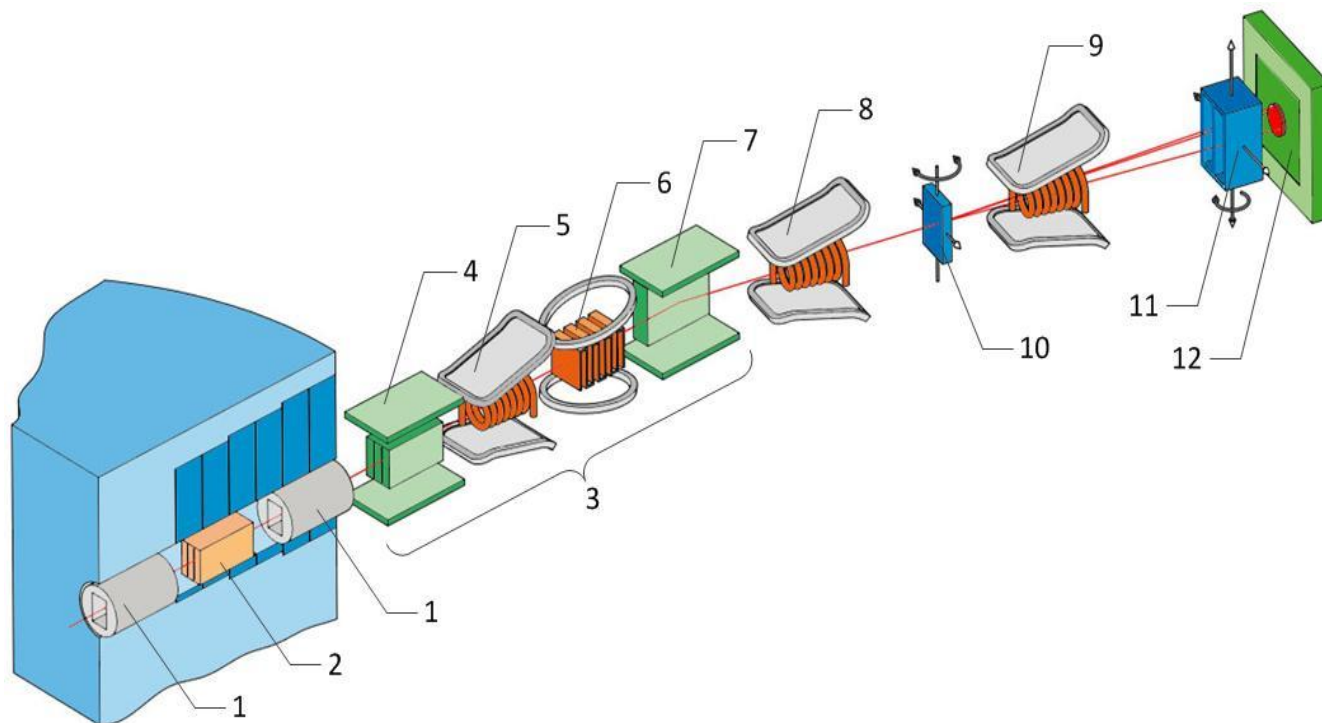
Polarization  
can be used

$q = 0,04 - 2,0 \text{ nm}^{-1}$

Spatial Scales

$R \sim 10^0 - 10^2 \text{ nm}$

# Polarized neutrons - small-angle scattering facility "Vector"



Cold Neutrons

Wavelengths

$\lambda = 0.7 \div 1.2 \text{ nm}$   
 $\Delta\lambda/\lambda = 10 \div 25 \%$

Intensity at the  
sample  $\sim 10^5 \text{ n/s}$

Polarization  $\sim 95 \%$

1 – collimator, 2 – mirror-filter, 3 – magnetic monochromator, 4 – polarizer, 5 – adiabatic flipper, 6 – resonant flipper (wiggler), 7 – analyser, 8, 9 – adiabatic flippers, 10 – sample unit, 11 – analyzer, 12 – 2D-detector

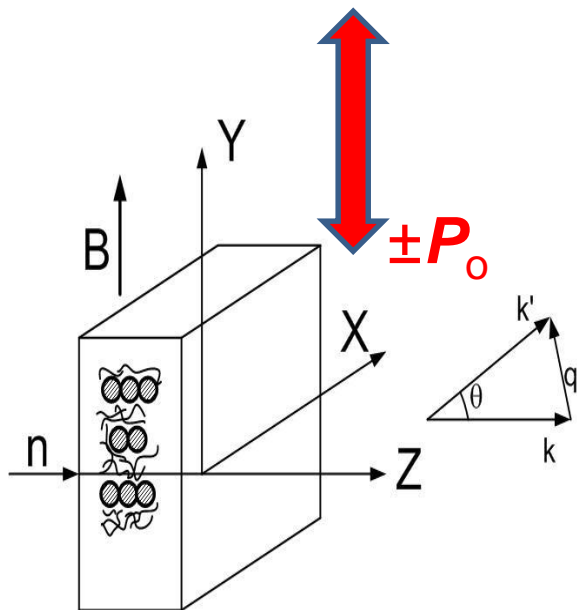
**Scattering vectors:  $3 \cdot 10^{-2} < q < 0.4 \text{ nm}^{-1}$**

**Spatial Scales  $\sim 2\pi/q \sim 10^1 - 10^2 \text{ nm}$**



# Спектрометр «Вектор»

## Рассеяние поляризованных нейтронов в пленках в вертикальном поле



Измерения (**20°C**)

периодически в слабом и сильном поле:

$$B_1 = 0.02 \text{ Тл}, B_2 = 0.95 \text{ Тл}$$

$$q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2) = 0.02 - 0.4 \text{ нм}^{-1}$$

$$\lambda = 0.92 \text{ нм}, \Delta\lambda/\lambda = 0.25, 0 \leq \theta \leq 3^\circ, P_0 \approx 0.94$$

Изотропные картины рассеяния на детекторе  $I_E^\pm(X, Y)$

**2D**-дет. ( $^3\text{He}$ , 300x300 мм<sup>2</sup>), разреш.  $\delta \sim 2 \text{ мм}$ , эфф.  $\sim 70 \%$ ,  
 $\Delta q_x \approx \delta q_y \approx 2\pi\delta/\lambda L \approx 4.5 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^{-1}$ ,  $L \sim 3 \text{ м}$  – база обр.-дет.

Данные интегрировали в интервале  $\Delta q_y = \pm 2.3 \cdot 10^{-2} \text{ нм}^{-1}$

Интенсивности рассеяния - функции  $q \equiv q_x$

**Переключение  $\pm P_0$  - суммы интенсивностей**

$$I_E(q) = I_E^+ + I_E^- = I_S(q) + I_B + I_D \cdot Tr, \text{ когерентный вклад } I_S(q) = (I_N + I_M)$$

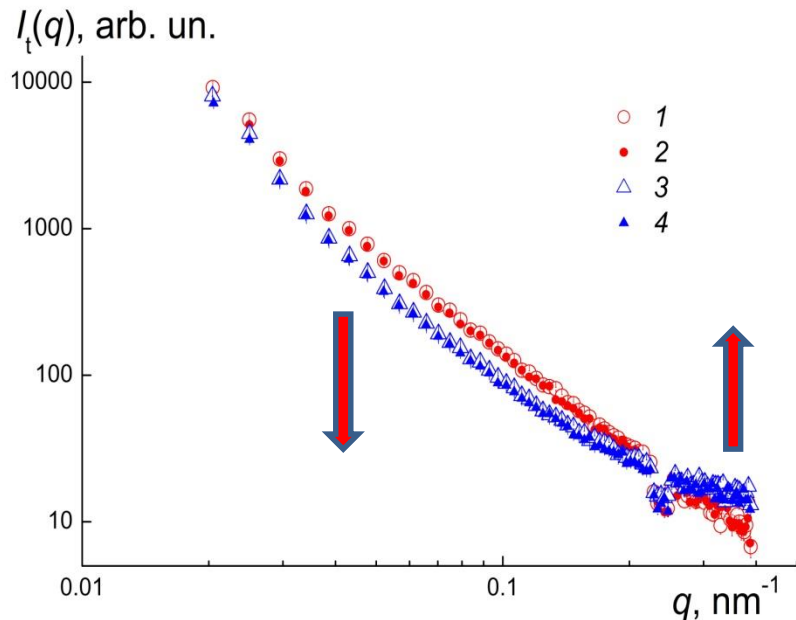
$Tr = \exp(-\Sigma d_S)$  - трансмиссии образцов толщиной  $d_S = 1.6; 1.2; 0.5; 1.4; 1.4 \text{ мм}$

$\Sigma = N_p \sigma_p$ , где  $N_p$  - концентрация,  $\sigma_p = 82 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$  - интегральное сечение протона

Данные приводили к единой толщине образца,  $I_t(q) = I_S(q)/\xi$ , нормируя на коэффициенты  $\xi = -Tr[\ln(Tr)]$



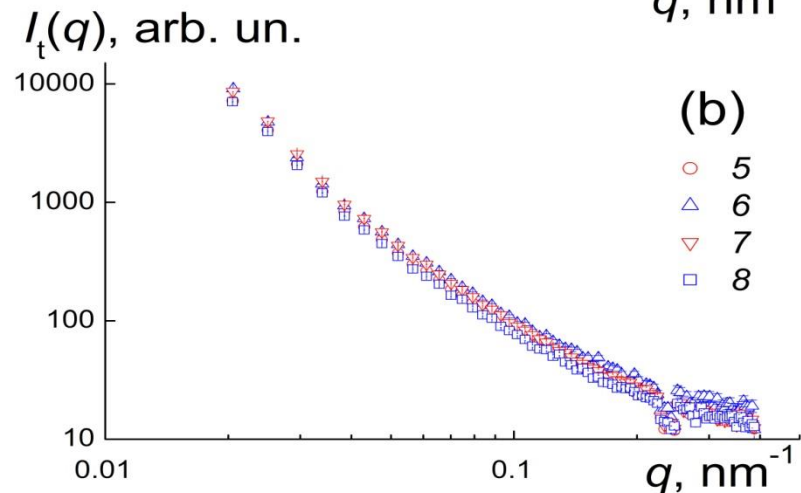
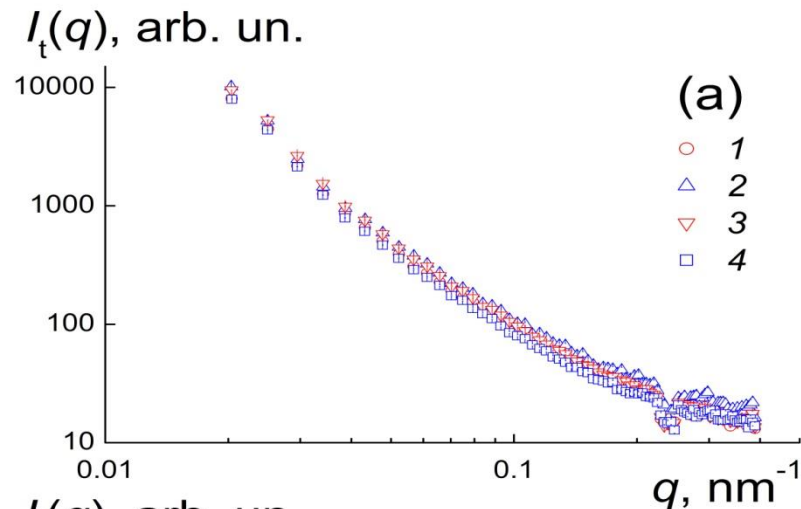
# SANS – матрица и композиты, суммарные интенсивности $I_t(q) = (I_N + I_M)$



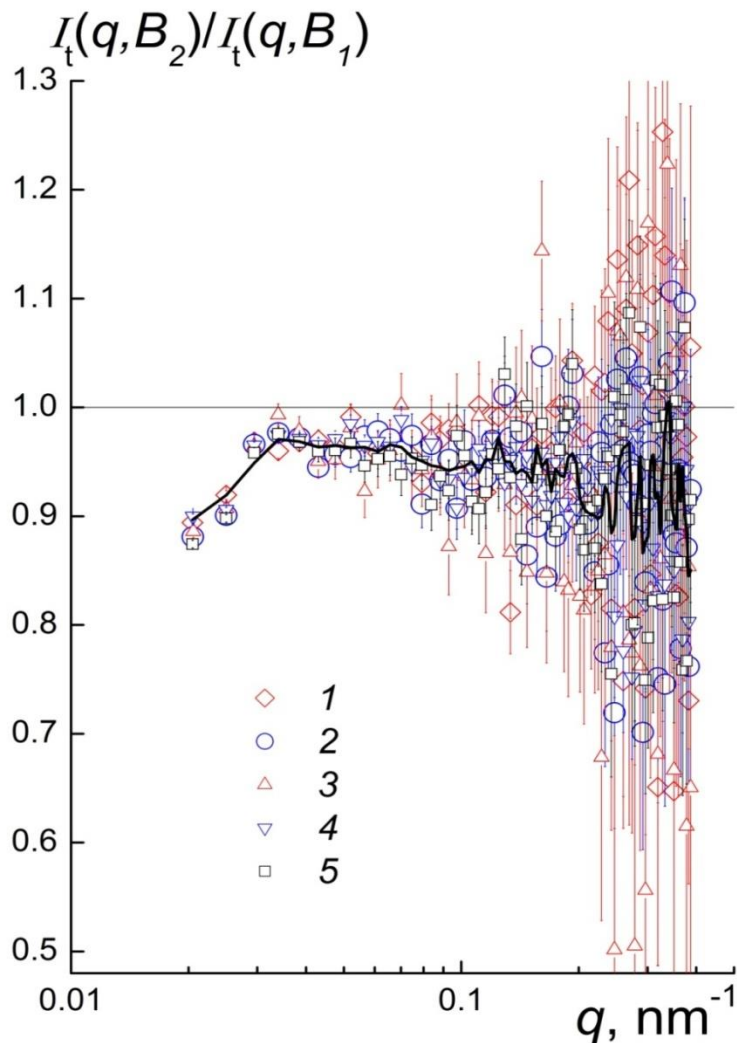
Эластомер  $P_1$  (1,2), композит  $P_{12}$  (3,4) - синтез при  $B_S = 0$ , измерения в полях  $B_1 = 0.02$  Тл,  $B_2 = 0.95$  Тл (1,3; 2,4)

$P_{12}$  при  $q \sim 0.02-0.2$  нм<sup>-1</sup> рассеивает слабее матрицы  $P_1$  без частиц

На масштабах  $\sim 2\pi/q \sim 30-300$  нм **изотропный композит однороднее** по плотности длины рассеяния, чем исходная матрица



Сравнение данных (a,b) для  $P_{12}-P_{15}$   
 Синтез при  $B_S = 0.028-0.112$  Тл  
 Измерения в полях  $B_1, B_2$  (1-4; 5-8)



## Действие поля на образцы

Намагничивание в поле  $B_2 = 0.95$  Тл

Нормировка  $I_t(q, B_2) / I_t(q, B_1)$

Матрица  $P_1$  (1)

Композиты  $P_{12}-P_{15}$  (2-5)

### Изменение структурных факторов

образцов в поле  $B_2$

- ❖ Намагничивание частиц
- ❖ Диамагнетизм эластомера

$P_1, P_{12} - P_{15}$  - общий широкий пик !

Позиция вершины  $q^* \sim 0.3 \text{ nm}^{-1}$

Расстояние между рассеивающими объектами  
 $\sim 2\pi/q^* \sim 200 \text{ nm}$

**Почти нет разницы в данных для эластомера и композитов !**

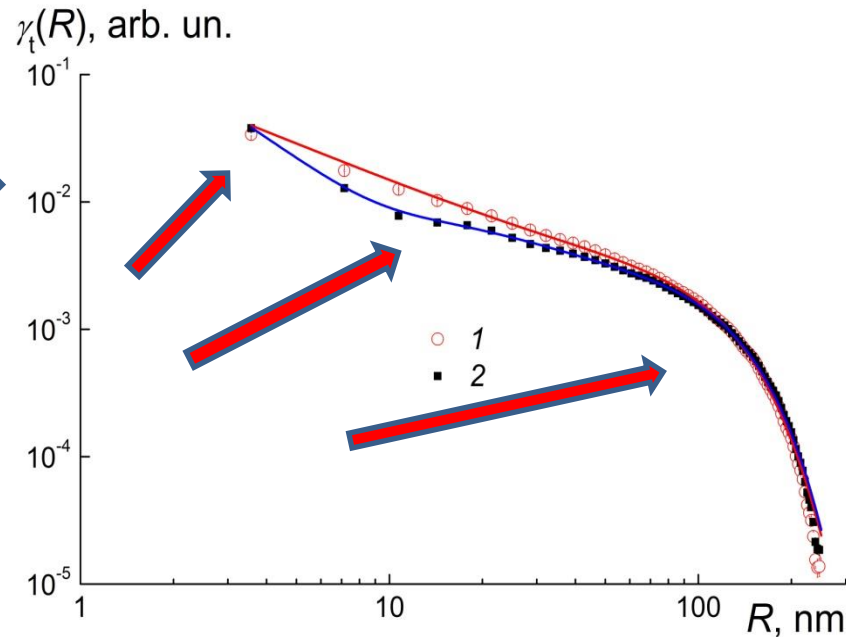
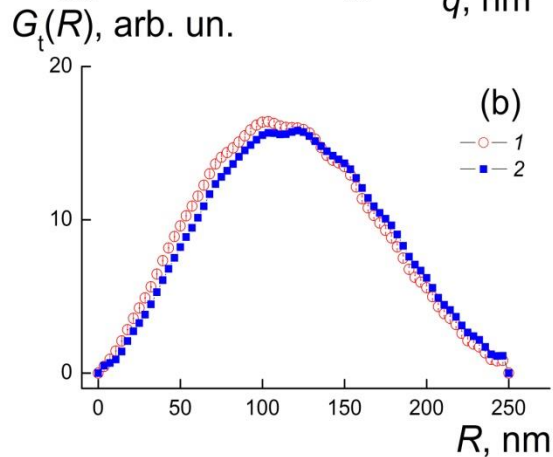
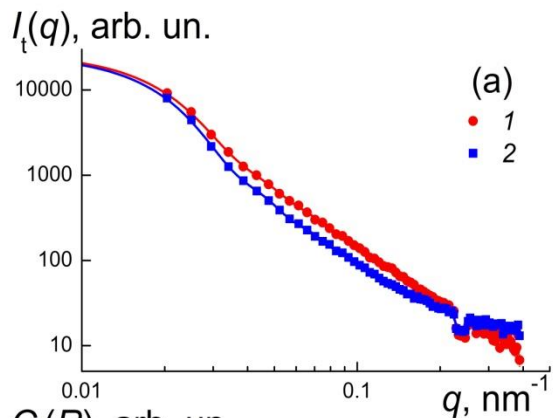
Поле  $B_2$  - видна упаковка субмикронных областей эластомера  $\sim 200 \text{ nm}$

Взаимодействие через диамагнитные моменты - упорядочение эластомера

Упорядочение частиц в композитах?

# Спонтанное упорядочение матрицы и частиц - синтез без поля

Изотропные образцы  $P_1, P_{12}$  - **SANS** в слабом поле  $B_1$  (1,2)



$$G_t(R) = R^2 \gamma_t(R)$$

## Матрица

$$\gamma_t(R) = (g_{1M}/R) \cdot \exp(-R/R_{C1M}) + g_{2M} \cdot \exp[-(R/L_M)^2]$$

Взаимопроникающие цепи – клубки,  $R_{C1M} = 57 \pm 1$  нм,  
образуют глобулы,  $L_M = 109.2 \pm 0.1$  нм

## Композит

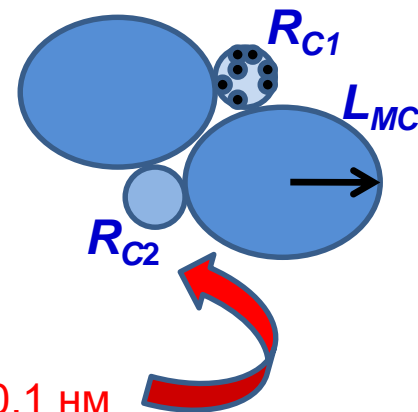
$$\gamma_t(R) = g_1 \cdot \exp(-R/R_{C1}) + g_2 \cdot \exp(-R/R_{C2}) + g_3 \cdot \exp[-(R/L_C)^2]$$

$R_{C1} = 1.7 \pm 0.1$  нм – частицы, радиус инерции  $r_{gp} = R_{C1} \sqrt{6} \approx 4.2$  нм

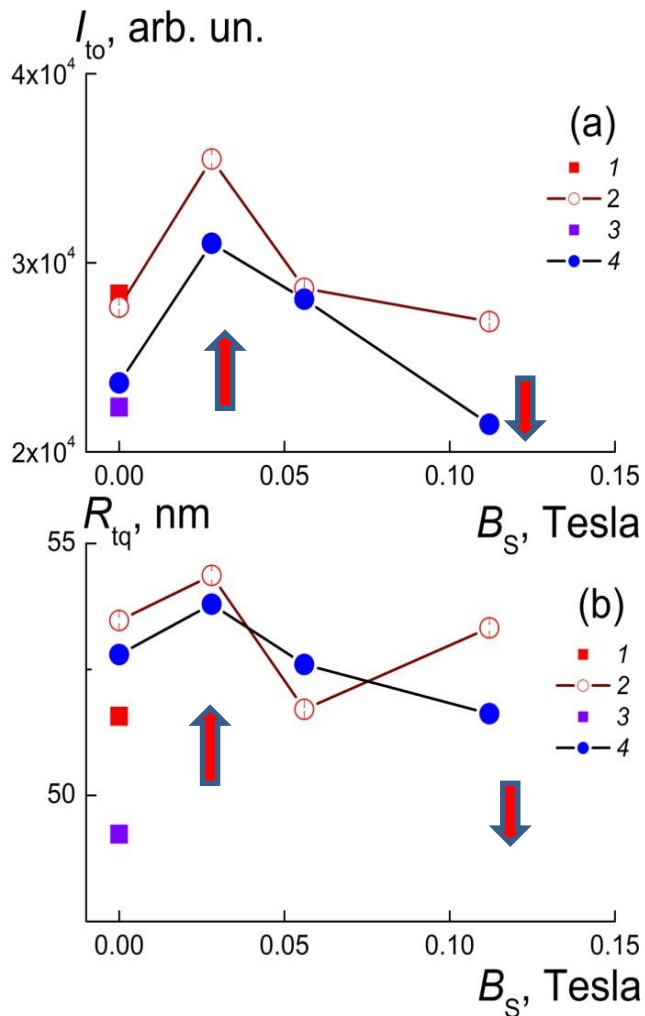
$R_{C2} = 18$  нм  $\pm 0.2$  – агрегаты, число частиц  $m_p = (g_2/g_1)(R_{C2}/R_{C1})^3 \approx 42$

Область агрегата  $V_A = 8\pi R_{C2}^3$  заполнение частицами  $\sim 19\%$

Агрегаты - между глобулярными областями матрицы,  $L_{MC} = 113.9 \pm 0.1$  нм



# SANS - Интегральные параметры структур



Данные в сильном поле  $B_2$   
Матрица  $P_1$  (3), комп.  $P_{12}$ - $P_{15}$  (4)

Намагничивание полем  $B_2$  - поведение параметров  $I_{ot}(B_S)$ ,  $R_{qt}(B_S)$  мало изменилось  
**Подтверждена устойчивость структур, образованных в ходе синтеза !**

## Действие индукции при синтезе

Интенс.  $I_{ot}(B_S)$ , размер структур  $R_{qt}(B_S) = R_{qt} / \sqrt{3}$  вдоль  $q = q_x$

## Данные измерений в слабом поле $B_1$

Матрица  $P_1$  (1), композиты  $P_{12}$ - $P_{15}$  (2)

Включение индукции при синтезе  $B_S = 0$   $\rightarrow$  **0.028 Тл**

Агрегация  $\sim I_{ot}$  выше на  $\sim 30\%$ , Упорядочение вдоль  $B_S$  !

Поперечный размер  $R_{qt}$  - прирост лишь на  $\sim 2\%$

## Низкая индукция $B_S = 0.028$ Тл

- ❖ Не ориентировала моменты
- ❖ Но стимулировала агрегацию частиц, связанных случайными дипольными силами

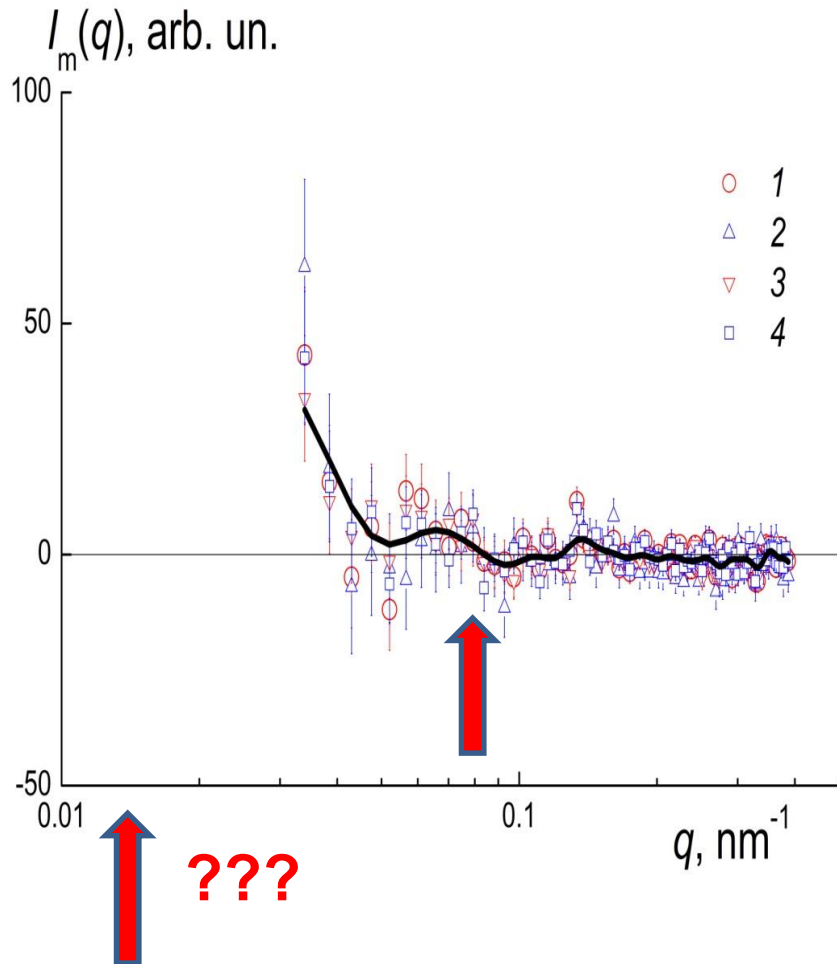
## Повышенная индукция $B_S = 0.056$ Тл

- ❖ Частичная ориентация моментов
- ❖ Нарушение исходных форм агрегации (разветвленных, замкнутых), снижение  $I_{ot}$ ,  $R_{qt}$

## $B_S = 0.112$ Тл

- ❖ Ассоциация частиц вдоль  $B_S$
- ❖ Взаимное отталкивание поперек  $B_S$
- ❖ Ослабление агрегации
- ❖ Поперечное расширение структур, понижение  $I_{ot}$  и рост  $R_{qt}$

# Магнитное рассеяние



## Намагничивание в поле $B_2 = 0.95$ Тл

Магнитное рассеяние - разность

$$I_m(q) = [I_t(q, B_2) - I_t(q, B_1)] - \Delta I_{matr}(q)$$

вычет аналогичной величины для матрицы

Усредненные данные,  $P_{12} - P_{15}$  (1-4)

Максимум,  $q^* \sim 0.06-0.07$  нм

Дистанция между магнитными объектами

$$\sim 2\pi/q^* \sim 90 \text{ нм} \sim 2R_{qt} \sim 100 \text{ нм}$$

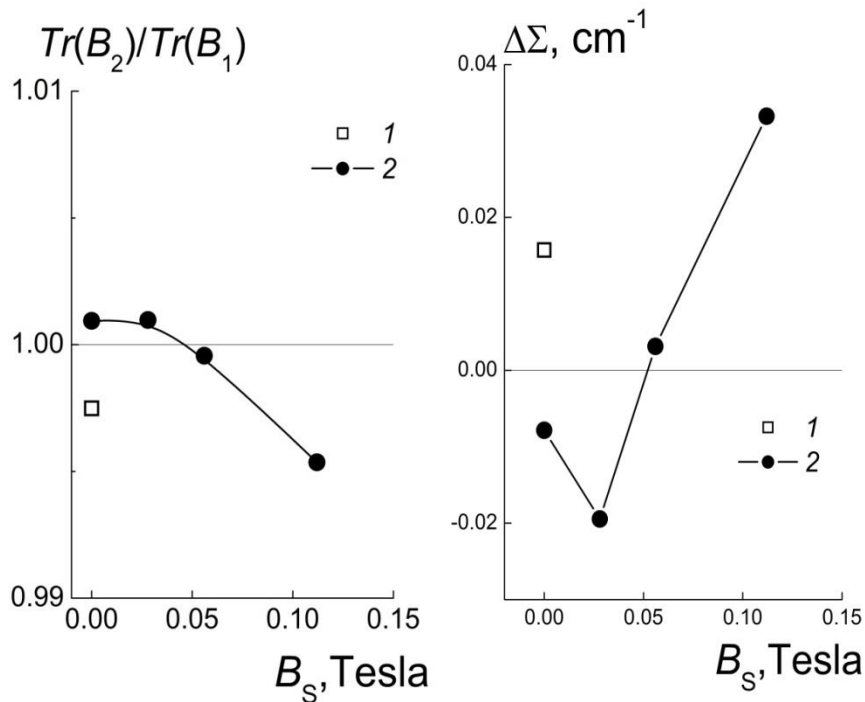
$\sim$  диаметра областей матрицы

Ограниченный диапазон импульсов,  $q = 0.03-0.4$  нм<sup>-1</sup>

Намагничивание и Упорядочение на масштабах  $> 10^2$  нм ?

Отношения трансмиссий  $Tr(B_2)/Tr(B_1)$  ?

## Намагничивание и вариация трансмиссии



1 – матрица, 2 – композиты

Матрица  $P_1$  - прирост рассеяния  
(**0.25 %**) за пределы центр. каналов дет.  
( $\Delta\Omega \leq 10^{-5}$  ст. рад.)

Поле ориентирует подвижные цепи  
Сокращение поперечного размера  
упаковок цепей  
Уширение кривой рассеяния

### Композиты в поле $B_2$

Изменение трансмиссии? Перегруппировка частиц (агрегатов) за счет дипольных сил

$P_{12}, P_{13}$  - синтез при  $B_S \leq 0.03$  Тл

Прирост  $Tr$  - рассеяние в меньшие углы –  
упорядочение агрегатов вдоль  $B_2$

$P_{14}, P_{15}$  – синтез при повышенной индукции

$B_S = 0.06 - 0.11$  Тл

- ❖ Нарушение форм спонтанной организации
- ❖ Связывание частиц вдоль  $B_S$
- ❖ Взаимное отталкивание агрегатов поперек  $B_S$
- ❖ Агрегация ослабляется с ростом  $B_S$

### Интегральные сечения

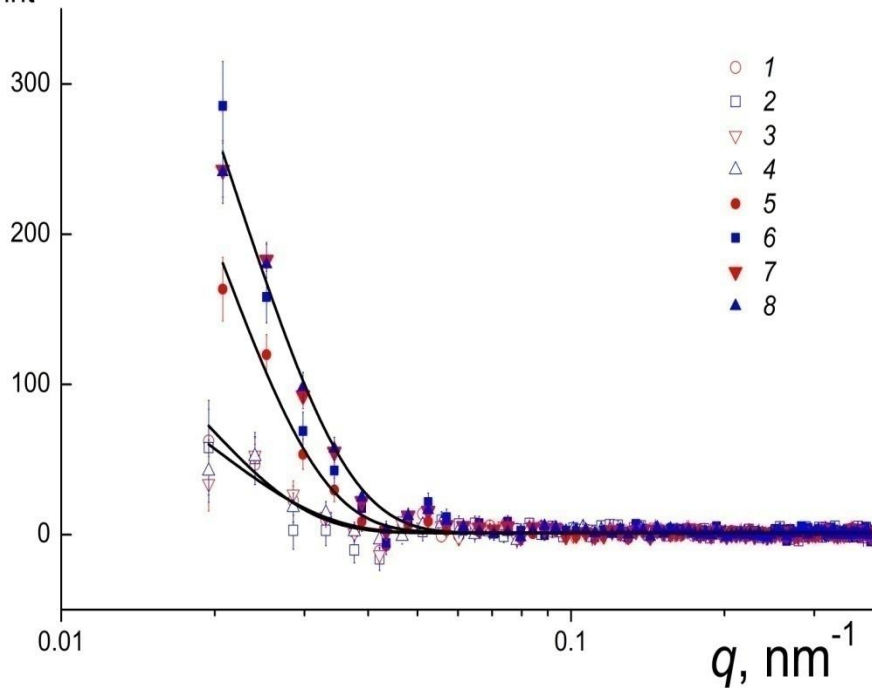
$$Tr(B_{1,2}) = \exp[-\Sigma(B_{1,2})d_S]$$

Разность сечений

$$\Delta\Sigma = \Sigma(B_2) - \Sigma(B_1) = -\ln[Tr(B_2)/Tr(B_1)]/d_S$$

# Ядерно-магнитная интерференция

$I_{int}(q)$ , arb.un.



Интерференционная часть рассеяния,

$P_{12}-P_{15}$  в полях  $B_1$  (1-4),  $B_2$  (5-8)

$R_{qint}$  - размер наблюдаемых объектов вдоль импульса

Сферическая симметрия,  $R_G = \sqrt{3}R_{qint}$

Анизотропия формы, например, у длинных цилиндров

$R_{qint} = r_{GTR}/\sqrt{2}$  задан радиусом инерции  $r_{GTR}$  поперечного сечения

Рассеяние поляризованных нейтронов

$$I_S^\pm = (I_N + I_M) + I_{int}$$

Ядерная и магнитная части  $I_N$ ,  $I_M$   
Интерференционная часть

$$I_{int} \sim \pm P_o(\Delta K_N \Delta K_M) F_N(q) F_M(q)$$

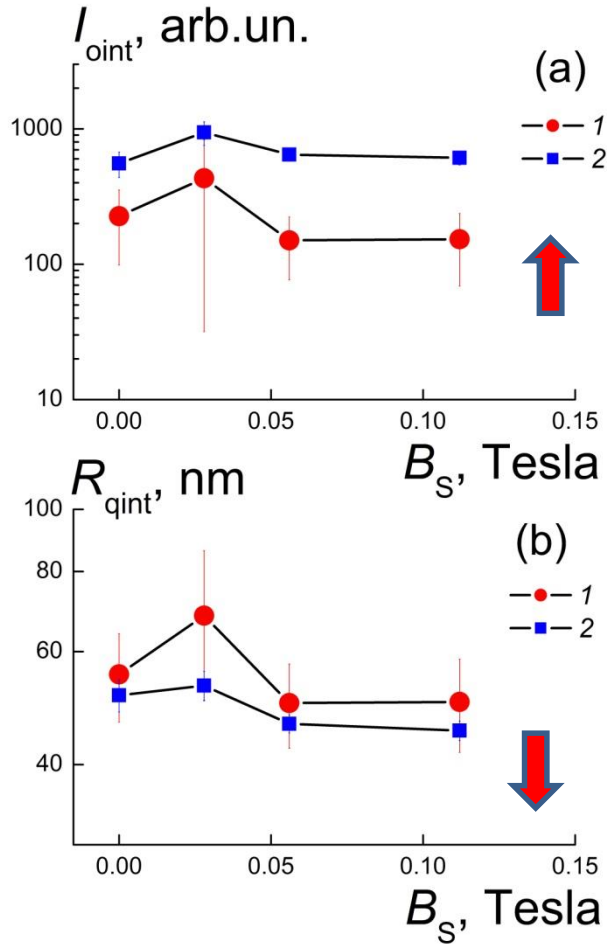
$\Delta K_N, \Delta K_M$  - ядерный и магнитный контрасты

$F_N(q)$ ,  $F_M(q)$  - форм-факторы неоднородностей плотностей ядерной и магнитной длин рассеяния

$$I_{int}(q) = I_{oint} \exp[-(qR_{qint})^2] + Bg$$



# Параметры ядерно-магнитной интерференции

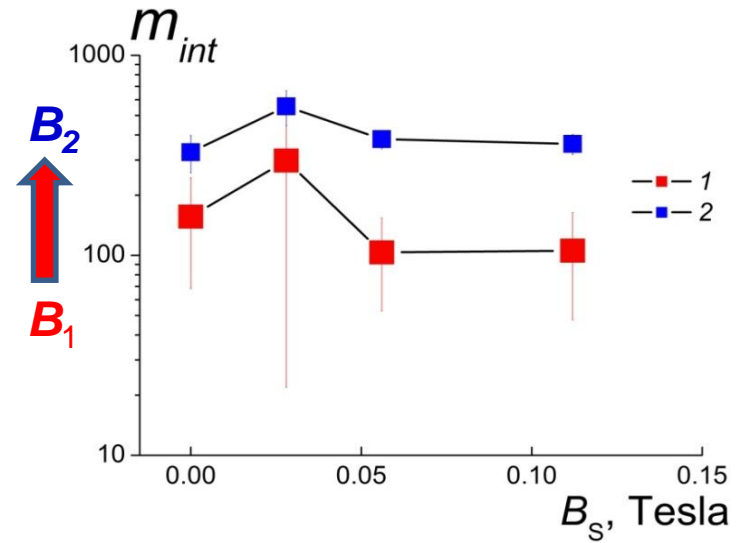


- Не наблюдается радикального изменения
- Поведение коррелирует с динамикой  $I_{ot}$ ,  $R_{qt}$  для суммарных интенсивностей  $I_t(q)$

Поле  $B_1$

смешанные числа агрегации

$m_{int}(B_S) \sim 100-300$



$P_{12} - P_{15}$  в полях  $B_1, B_2$  (1,2)

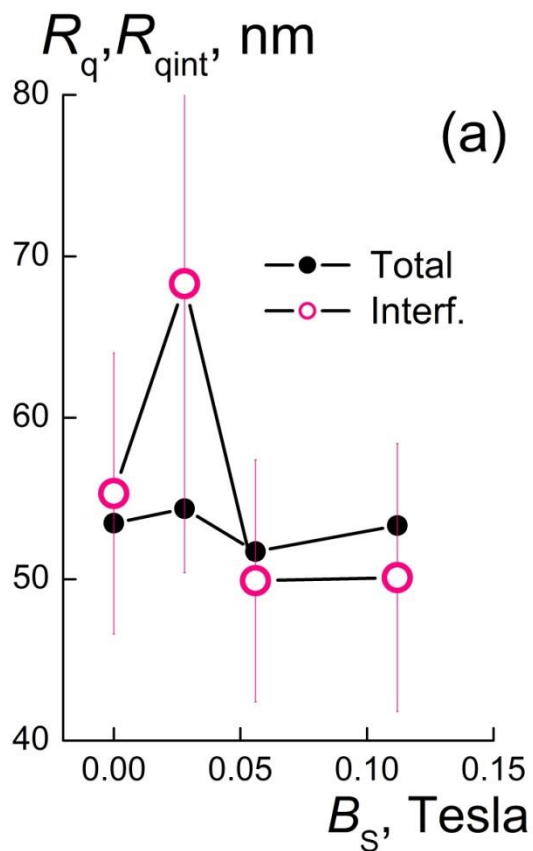
Интенсивности  $I_{oint}(B_S)$   
 Размеры  $R_{qint}(B_S)$   
 - функции индукции  $B_S$   
 при синтезе

$P_{15}$  – синтез при  $B_S = 0.112$  Тл,  
 но степень агрегации **в полтора раза ниже**,  
 чем в  $P_{12}$ , полученном без поля

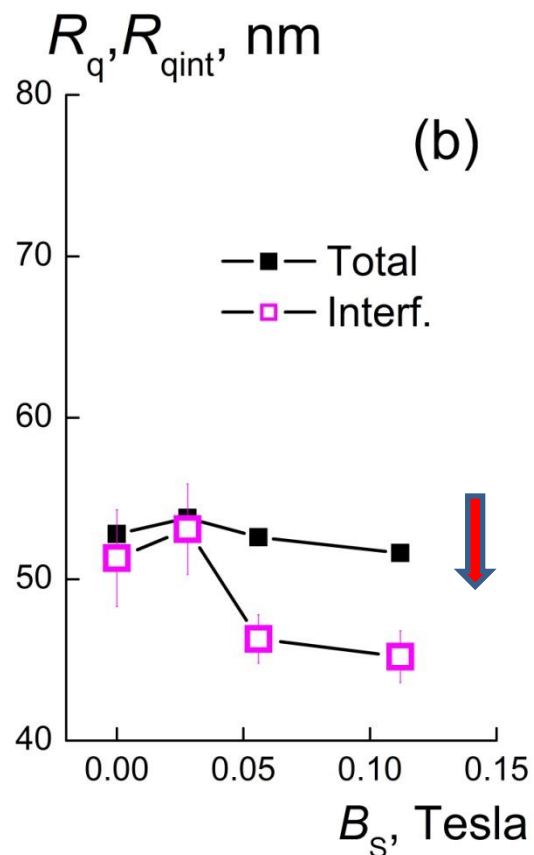
Поле  $B_2$  - усиление агрегации в **2-4 раза**  
 Поперечный размер  $R_{qint}$  ниже на **~10 %**

# Масштабы агрегации и кросс-корреляций

## Влияние внешнего магнитного поля



**Слабое Поле  $B_1$**



**Сильное Поле  $B_2$**

**Перемагничивание  
в сильном поле**

**Усиление продольных  
кросс-корреляций**

**Снижение масштаба  
поперечных  
кросс-корреляций !**

## Заключение

1. Из нейтронных опытов в слабом поле  $B_1 = 0.02 \text{ Тл}$  установлено, что действие индукции  $B_S$  поперек слоя смеси мономера и магнетита при синтезе локально упорядочивает ансамбли феррочастиц внутри матрицы эластомера
2. Исходно в плоскости пленок **масштаб кросс-корреляций** между агрегатами частиц и областями магнитного порядка достигает  $\sim 50-70 \text{ нм}$ , и в локальных корреляциях участвуют  $\sim 100-300$  частиц
3. Упорядочение наибольшее при начальных индукциях  $B_S \sim 0.03-0.05 \text{ Тл}$ , усиление до  $B_S \sim 0.1 \text{ Тл}$  ведет к снижению длины корреляции и степени агрегации из-за взаимного отталкивания намагниченных агрегатов в плоскости пленки - в направлениях поперек вектора  $B_S$
4. Устойчивость созданных и зафиксированных при синтезе структур подтверждена тестами в сильном поле  $B_2 = 0.95 \text{ Тл}$  ортогональном индукции  $B_S$  при синтезе. Поле  $B_2$  не разрушает исходные агрегаты, их размер в плоскости пленки, поперек  $B_2$ , сокращается лишь на  $\sim 10 \%$ . Напротив, вдоль  $B_2$  кросс-корреляции усиливаются, в них участвуют до  $\sim 700$  частиц
5. Результаты представляются полезными для технологий создания ферроэластомеров с определенной контролируемой структурой, которую можно варьировать действием индукции при синтезе, а благодаря эластичной матрице - перестраивать с помощью внешних полей

***Спасибо за внимание!***

