ANNA BOCZKOWSKA, STEFAN AWIETJAN

Politechnika Warszawska
Wydział Inżynierii Materiałowej
ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa
e-mail: abocz@meil.pw.edu.pl, sawietjan@inmat.pw.edu.pl

Uretanowe elastomery magnetoreologiczne aktywowane polem magnetycznym

Streszczenie — Otrzymano, opracowane w ramach prac własnych, segmentowe elastomery uretanowe i uretanowomocznikowe (EPU 1,1 oraz EPU 1,25) i porównano ich wybrane właściwości z właściwościami żeli poliuretanowych (PU 80/20 i PU 70/30) uzyskanych na drodze mieszania produktów handlowych. Do elastomerów dodawano różne ilości cząstek ferromagnetycznych (żelaza karbonylkowego) wytwarzając w ten sposób uretanowe elastomery magnetoreologiczne (MRE). Utwardzano je w obecności pola magnetycznego otrzymując strukturę kolumnową z cząstek Fe. Metodą mikroskopii prześwietleniowej oraz SEM oceniano wpływ warunków uzyskiwania MRE na ich strukturę, stwierdzając istotną zależność od udziału cząstek żelaza w kompozycie. W przypadku zawartości większej niż 11,5 % obj. Fe struktura ta przypominała sieć. Metodą VSM badano, w kierunku równoległym i prostopadłym do ułożenia cząstek ferromagnetycznych, właściwości magnetyczne otrzymanych MRE. Zmiana tych właściwości zależy od struktury kompozytu oraz od siły przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego, pod działaniem którego rośnie wartość modułu ścinania a także modułu sprężystości postaciowej (G'').
Słowa kluczowe: poliuretany, elastomery magnetoreologiczne, żelazo karbonylkowe, właściwości reologiczne, właściwości mechaniczne.

MAGNETORHEOLOGICAL URETHANE ELASTOMERS ACTIVATED BY MAGNETIC FIELD
Summary — Urethane and urea-urethane segmental elastomers (EPU 1,1 and EPU 1,25) were synthesized and selected properties of them were compared with those of polyurethane gels (PU 80/20 and PU 70/30) prepared by mixing of commercial products (Table 1). Various amounts of ferromagnetic particles (carbonyl iron) were added to elastomers preparing in this way magnetorheological urethane elastomers (MRE). They were cured in magnetic field and column arrangement of Fe particles has been obtained. The effects of conditions of MRE preparation on their structures were evaluated using transmission microscopy and SEM and significant dependence on the amount of Fe particles in a composite was found (Fig. 1, 2). For Fe amount higher than 11.5 vol. % the structure looks like a net. Magnetic properties of MRE obtained were investigated by VSM method in directions parallel and perpendicular to magnetic particles arrangement (Fig. 5). The changes of properties depend on the composite structure and the power of external magnetic field applied, causing an increase in shear modulus (Fig. 3, 4, 6).
Key words: polyurethanes, magnetorheological elastomers, carbonyl iron, rheological properties, mechanical properties.

Magnetoreologiczne elastomery (MRE) stanowią odpowiednik cieczy magnetoreologicznych w stanie stałym. MRE składają się z ferromagnetycznych cząstek umieszczonych w elastomerowej osnowie, a ich właściwości mechaniczne zmieniają się wskutek przyłożenia zewnętrznego pola magnetycznego [1—3]. Na przykład, moduły sprężystości MRE pod wpływem pola magnetycznego mogą się zmieniać o 30—40 %, a niekiedy nawet o 60 % [1].

Magnetoreologiczne elastomery to materiały nowe, jednak liczba ich technicznych zastosowań rośnie [4], co wynika głównie ze wspomnianej wyraźnej poprawy właściwości po przyłożeniu zewnętrznego pola magnetycznego. Przykładem użycia MRE są różnego typu aktuatory, w tym również membranowe [5], a także systemy tłumiące drgania [1]. MRE cieszą się szczególnym zainteresowaniem przemysłu motoryzacyjnego [2] oraz lotniczego (do konstrukcji amortyzatorów kół) [4].

MRE zawierają najczęściej cząstki żelaza o submikronowych wymiarach. W literaturze spotyka się jednak przykłady wykorzystania różnych cząstek — od żelaza karbonylkowego, poprzez rozmaite stopy żelaza [6], po cząstki magnetostrykcyjne. Na ogół, udział zastosowanych cząstek żelaza karbonylkowego wyno-

si 27—30 % obj. [1, 7], wówczas bowiem można pod wpływem pola magnetycznego, uzyskać odpowiednio dużą zmianę właściwości (tzw. „efekt magnetoreologiczny"). Jako osnowę w takich kompozytach stosuje się najczęściej różnego rodzaju elastomery silikonowe i gumy naturalne [1, 2, 7, 8, 9]. Użycie żeli polimerowych w charakterze osnowy magnetycznych cząstek sprzyja powstawaniu dużych odkształceń w wyniku działania pola magnetycznego.

Kształtowanie struktury MRE zachodzi podczas ich utwardzania w silnym polu magnetycznym, tworzy się wówczas tzw. struktura kolumnowa z cząstek ferromagnetycznych [1]. Zmiana właściwości MRE wywołana polem magnetycznym silnie zależy od tej ukształtowanej struktury; oddziaływania pomiędzy cząstkami w polu magnetycznym powodują wzrost sztywności materiału.

Ten sam mechanizm jest odpowiedzialny za efekt „magnetostrykcji", polegający, w tym przypadku, na skróceniu długości cylindrycznej próbki w obecności zewnętrznego pola magnetycznego [4].

Działanie tego pola powoduje przede wszystkim zmiany — w dużym stopniu zależne od wartości indukcji pola magnetycznego — właściwości reologicznych MRE (zwłaszcza modułu ścinania), ale także modułu sprężystości wyznaczonego w próbie ściskania. Reologiczne cechy MRE można zmieniać w sposób ciągły lub skokowy, a proces ten jest w pełni odwracalny.

Cel naszych badań stanowi opracowanie podstaw technologii kształtowania struktury MRE gwarantującej uzyskanie ich optymalnych właściwości do zastosowań w układach do rozpraszania energii i tłumienia drgań (amortyzatory samochodowe lub lotnicze).

Przeprowadziliśmy syntezy i zbadaliśmy właściwości elastomerów bez lub z udziałem różnej ilości wybranych cząstek ferromagnetycznych. Utwardzanie MRE prowadziliśmy bez bądź w obecności pola magnetycznego o różnym natężeniu, wytwarzając w ten sposób strukturę kolumnową z cząsteczek ferromagnetycznych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do wytwarzania MRE, w charakterze osnowy zastosowano:

— Poliuretanowe żele otrzymane z mieszaniny polioli VO-RALUX® HF 505 i 14922 użytych w stosunku masowym, odpowiednio, 80:20 (PU 80/20) bądź 70:30 (PU 70/30) oraz izocyjanianu HB 6013 (wszystkie substraty prod. Dow Chemical Company). Mieszanie i utwardzanie prowadzono w temperaturze pokojowej.

— Segmentowe elastomery uretanowe i uretanowomocznikowe opracowane na Wydziale Inżynierii Materiałowej PW. Uzyskano je metodą jednostopniową z diizocyjanianu 4,4'-difenylometanu (MDI), oligoadypinianu etylenu (OAE) o średnim ciężarze cząsteczkowym ok. 2000 oraz dicyjanodiamidu (DCDA) w postaci koncentratu z OAE. Elastomery tak otrzymane są zbudowane z segmentów sztywnych i giętkich. Segmenty giętkie powstają w reakcji addycji OAE z MDI a segmenty sztywne w reakcji poliaddycji grup izocyjanianowych (-NCO) z kompleksem DCDA z końcowymi grupami ($-NH_2$). Uzyskane elastomery zawierają polarne grupy uretanowe i wysokopolarne grupy cyjanianowe w segmentach sztywnych. Wytworzono elastomery różniące się zawartością segmentów sztywnych i giętkich o stosunku molowym MDI/OAE równym 1,1 (EPU 1,1) oraz 1,25 (EPU 1,25) (zaletą elastomerów segmentowych z liniowymi makrocząsteczkami jest możliwość zmiany ich właściwości mechanicznych w szerokim zakresie w wyniku doboru różnych stosunków molowych substratów). Proces utwardzania elastomerów uretanowych i uretanowomocznikowych prowadzono w podwyższonej temperaturze, co komplikuje nieco technologię wytwarzania MRE, duża lejność mieszanki reaktywnej jest jednak zaletą ze względu na łatwość rozmieszczania w niej cząstek magnetycznych.

T a b e l a 1. Wybrane właściwości elastomerów użytych do wytworzenia MRE
T a b l e 1. Selected properties of elastomers used for MRE preparation

Właściwość	EPU 1,1	EPU 1,25	PU 80/20 i PU 70/30
Gęstość, g/cm^3	1,22	1,23	1,03
Lepkość w temp. 25 °C, mPa · s	~800	~850	~1600
Czas lejności, min	30 (150 °C)	30 (150 °C)	10 (25 °C)
Czas utwardzania, h	5 (150 °C)	5 (150 °C)	25 (25 °C)
Twardość, °ShA	56	62	<10
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	24	34	0,1
Moduł Young'a, MPa	3,4	5	—
Wydłużenie przy zerwaniu, %	700	600	200

W tabeli 1 zestawiono wybrane właściwości elastomerów użytych do otrzymania MRE. Jak widać żele poliuretanowe PU 80/20 i PU 70/30 charakteryzują się najmniejszą gęstością i najgorszą charakterystyką mechaniczną. Mała twardość i sztywność osnowy poliuretanowej może być powodem stosunkowo dużych zmian właściwości MRE pod wpływem pola magnetycznego. Elastomery EPU wyróżniają się zaś mniejszą lepkością, co ułatwia ukierunkowywanie cząstek magnetycznych w łańcuchy podczas wytwarzania MRE; EPU odznaczają się także dobrymi właściwościami mechanicznymi.

— W charakterze cząstek ferromagnetycznych użyto żelaza karbonylkowego, ponieważ cechuje się ono największym spośród innych ferromagnetyków nasyceniem magnetycznym (J_S = 2,1 Tesla) i stosunkowo niewielką ceną. Zastosowano żelazo karbonylkowe produkcji Fluka o zawartości żelaza >99,5 % i średnicy cząstek 6—9 μm.

Otrzymywanie próbek do badań

Wytworzono kilka typów próbek, mianowicie czyste elastomery, elastomery z jednorodnie rozmieszczonymi cząstkami żelaza karbonylkowego oraz elastomery z cząstkami ukierunkowanymi zgodnie z liniami pola magnetycznego. Cząstki ferromagnetyczne dyspergowano w elastomerowej osnowie na drodze mechanicznego mieszania. Udział cząstek żelaza w MRE wynosił 1,5, 11,5, 18, 25 lub 33 % obj. Próbki utwardzano w polu magnetycznym tak, aby w strukturze elastomeru utworzyły się ścieżki cząstek. Stosowano pole o sile 100 bądź 300 mT. Ścieżki cząstek żelaza kierunkowano wzdłuż osi próbki albo pod kątem 45°.

Metody badań

— Obserwacje metodą mikroskopową mikrostruktury płaskich przekrojów i kruchych przełomów próbek prowadzono za pomocą świetlnego mikroskopu prześwietleniowego typu BIOLAR PI (PZO) oraz SEM LEO 1530 Zeiss.

— Próby ściskania wykonano przy użyciu maszyny wytrzymałościowej MTS QTest/10 z cewką magnetyczną. Taka konfiguracja umożliwia testy z zastosowaniem pola magnetycznego do 0,3 T. Ściskano cylindryczne próbki średnicy 20 mm i wysokości 25 mm z prędkością 5 mm/min.

— Właściwości magnetyczne zbadano przy użyciu magnetometru z wibrującą próbką (VSM) produkcji Lake Shore.

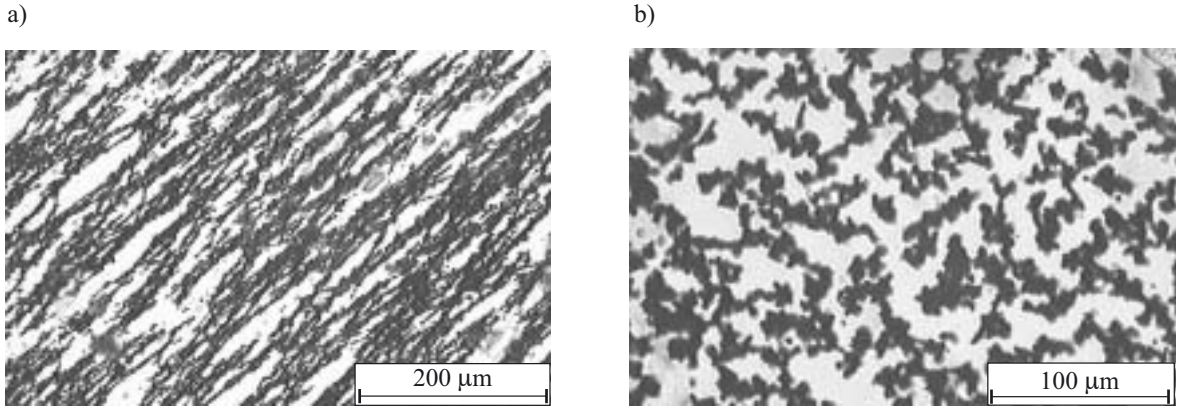
— Do badań reologicznych wykorzystano reometr ARES (TA Instruments) z przystawką do badań w polu magnetycznym o sile 0—0,6 T. Zastosowano uchwyty typu płytka-płytka średnicy 20 mm, w warunkach grubości próbek 2 mm.

— Właściwości termiczne uzyskanych MRE opisano w [9].

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Mikrostruktura

Rysunek 1 prezentuje obrazy mikrostruktury próbek folii MRE. Na przekroju zarówno równoległym, jak i prostopadłym do kierunku pola magnetycznego wyraźnie widoczna jest anizotropia rozmieszczenia cząstek żelaza w osnowie elastomerowej.



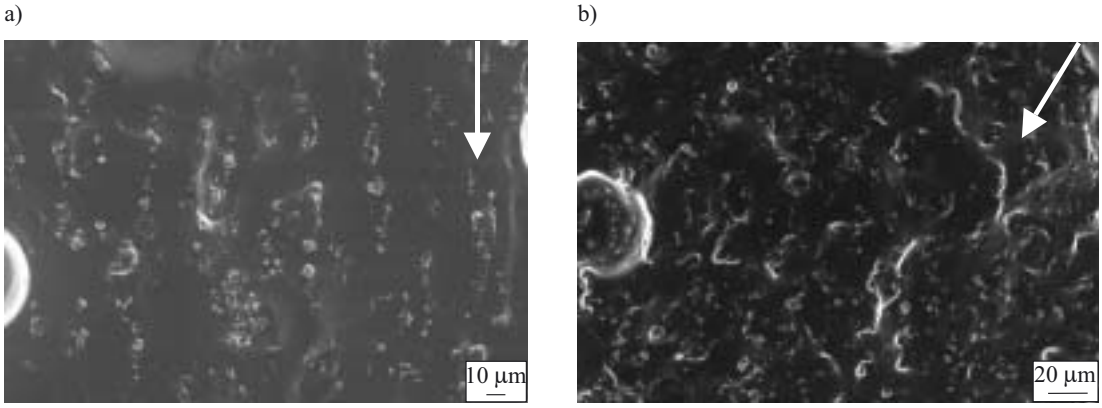
Rys. 1. Obrazy mikroskopowe przekroju wzdłużnego (a) i poprzecznego (b) do osi próbki EPU 1,25 z udziałem 11,5 % obj. Fe utwardzanej w polu magnetycznym o sile 0,3 T
Fig. 1. Microscopic images of longitudinal (a) and transverse (b) sections relative to axis of EPU 1,25 sample containing 11.5 vol. % of Fe, cured in magnetic field of power 0.3 T

Obrazy kruchych przełomów próbek PU 70/30 o różnej zawartości cząstek Fe obserwowane za pomocą SEM (rys. 2) ilustrują obecność w nich ścieżek cząstek magnetycznych. Wraz ze wzrostem udziału cząstek żelaza w kompozycie (por. rys. 2b) ścieżki te stają się coraz mniej widoczne. Świadczyć to może o zmianie struktury w przestrzenną, izotropową sieć.

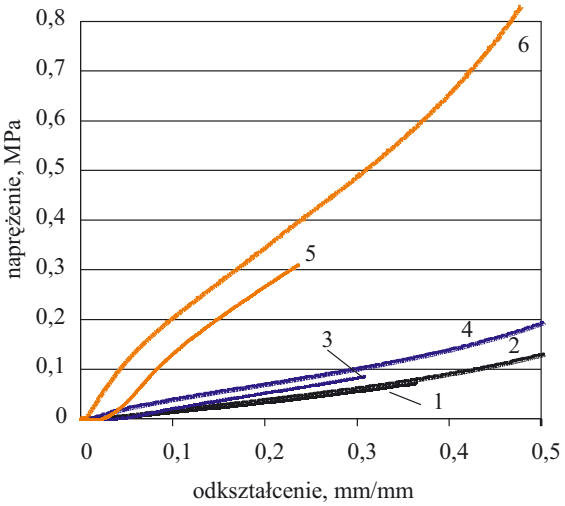
Ściskanie

Na rys. 3 przedstawiono wyniki prób ściskania próbek MRE o różnej zawartości cząstek magnetycznych. Próbki ściskano w polu magnetycznym 0,3 T oraz bez przyłożonego pola. We wszystkich przypadkach ściskania w obecności pola magnetycznego zaobserwowano wzrost naprężenia, przy czym w warunkach wyższej zawartości cząstek żelaza w kompozycie wzrost ten był wyraźniejszy.

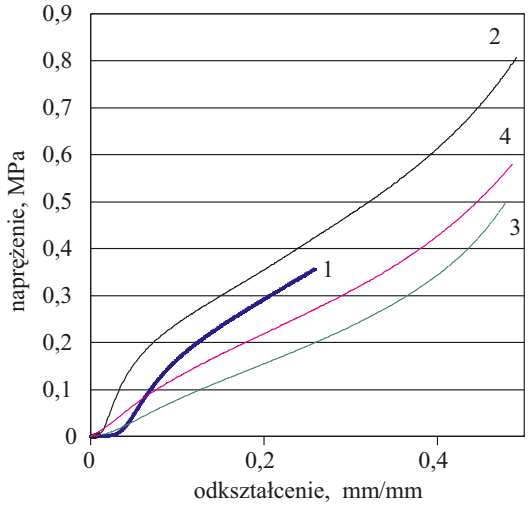
Porównano również wpływ ukierunkowania łańcuchów cząstek żelaza na efekt ściskania MRE (rys. 4). Próbki o ścieżkach cząstek odchylonych pod kątem 45° charakteryzują się mniejszą sztywnością niż próbki o kierunku ścieżek równoległym do osi ściskania. Może to być spowodowane, podobnym jak w przypadku kompozytów włóknistych, mechanizmem wzmocnienia osnowy elastomerowej przez cząstki żelaza. Niezależnie od kierunku ułożenia cząstek oba rodzaje materiału wykazują wzrost modułu Younga pod wpływem przyłożonego pola magnetycznego, charakteryzują się więc właściwościami magnetoreologicznymi.



Rys. 2. Obrazy SEM przełomów próbek żelu PU 70/30 o zawartości cząstek żelaza karbonylkowego 11,5 % obj. (a) i 33 % obj. (b) utwardzanych w polu o sile 0,3 T. Strzałki pokazują kierunek linii pola podczas utwardzania
Fig. 2. SEM images of brittle fractures of PU gels 70/30 containing 11.5 (a) or 33 (b) vol. % of carbonyl iron, cured in magnetic field of power 0.3 T. The arrows show direction of magnetic field lines during curing



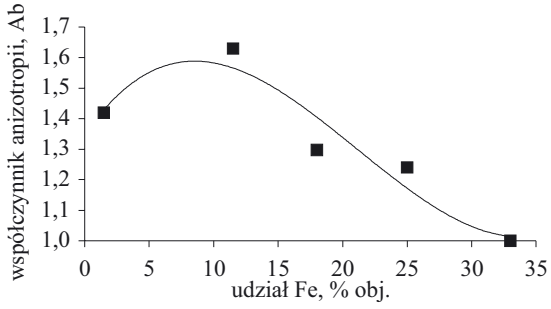
Rys. 3. Krzywe naprężenie-odkształcenie próbek PU 80/20 z różną zawartością żelaza utwardzanych w polu 100 mT, ściskanych bez użycia pola oraz w polu magnetycznym 0,3 T: 1 — 1,5 % obj. Fe, bez pola; 2 — 1,5 % obj. Fe, w polu; 3 — 11,5 % obj. Fe, bez pola; 4 — 11,5 % obj. Fe, w polu; 5 — 33 % obj. Fe, bez pola; 6 — 33 % obj. Fe, w polu
Fig. 3. Stress-strain curves of PU 80/20 samples containing various amounts of carbonyl iron, cured in 100 mT magnetic field, compressed either without the magnetic field or in 0.3 T field: 1 — 1.5 vol. % of Fe, no field; 2 — 1.5 vol. % of Fe, in the field; 3 — 11.5 vol. % of Fe, no field; 4 — 11.5 vol. % of Fe, in the field; 5 — 33 vol. % of Fe, no field; 6 — 33 vol. % of Fe, in the field



Rys. 4. Krzywe naprężenie-odkształcenie próbek PU 80/20 z zawartością 33 % obj. Fe utwardzanych w polu 300 mT, ściskanych bez pola i w polu 0,3 T: 1 — bez pola, 2 — w polu, 3 — 45° bez pola, 4 — 45° w polu
Fig. 4. Stress-strain curves of PU 80/20 samples containing 33 vol. % of carbonyl iron, cured in 300 mT magnetic field, compressed either without the magnetic field or in 0.3 T field: 1 — no field; 2 — in the field; 3 — 45°, no field; 4 — 45°, in the field

Właściwości magnetyczne

Badania przeprowadzano w dwóch kierunkach: równolegle oraz prostopadle do osi próbki. Największą anizotropią właściwości magnetycznych wykazała się próbka o zawartości 11,5 % obj. Fe. Rysunek 5 przedstawia zależność współczynnika anizotropii (czyli różnicy w przebiegach krzywej w odniesieniu do dwóch kierunków badania próbki) od zawartości cząstek Fe na przy-

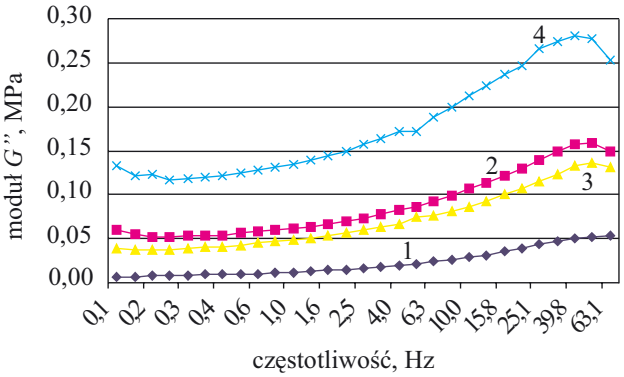


Rys. 5. Współczynnik anizotropii magnetycznej próbek MRE (na podstawie PU 80/20) utwardzanych w polu 300 mT
Fig. 5. Magnetic anisotropy coefficient of MRE samples (based on PU 80/20) cured in 300 mT magnetic field

kładzie kompozytu z osnową PU 80/20. Jak widać, maksimum anizotropii magnetycznej, na kierunkach równoległym i prostopadłym do osi próbki, występuje w przypadku ok. 10 % udziału objętościowego cząstek żelaza.

Właściwości reologiczne

Przeprowadzono badania reologiczne modułu sprężystości postaciowej *G"* w funkcji częstotliwości odkształcenia próbki. Zaobserwowano wzrost wartości modułu wraz ze wzrostem częstotliwości ścinania, niezależnie od udziału cząstek Fe (PU 80/20, 11,5 % obj. Fe lub 33 % obj. Fe, rys. 6). Zastosowanie zewnętrznego pola magnetycznego również powoduje zwiększenie *G"*. Próbki z zawartością 33 % obj. cząstek Fe mają zdecydowanie lepszy moduł sprężystości, wyraźniejszy jest też przyrost modułu.



Rys. 6. Zależność modułu sprężystości postaciowej (G") próbek MRE (na podstawie PU 80/20) od częstotliwości odkształcenia: 1 — 11,5 % obj. Fe, bez pola magnetycznego; 2 — 11,5 % obj. Fe, w polu 0,2 T; 3 — 33 % obj. Fe, bez pola; 4 — 33 % obj. Fe, w polu 0,2 T

Fig. 6. Dependence of shear modulus (G") of MRE samples (based on PU 80/20) on strain frequency: 1 — 11.5 vol. % of Fe, no field; 2 — 11.5 vol. % of Fe, in 0.2 T field; 3 — 33 vol. % of Fe, no field; 4 — 33 vol. % of Fe, in 0.2 T field

PODSUMOWANIE

Stwierdzono, że duży wpływ na strukturę otrzymywanych MRE mają warunki ich wytwarzania oraz skład, zwłaszcza zaś udział cząstek magnetycznych. Na obrazach SEM wyróżniono dwa rodzaje mikrostruktury — z wyraźnie widocznymi ścieżkami cząstek (11,5 % obj. Fe) oraz ze ścieżkami trudno obserwowalnymi (33 % obj. Fe).

Przeprowadzone próby ściskania pozwoliły na ocenę zmiany modułu Younga próbek pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego. Moduł próbek o anizotropowej strukturze i zawartości cząstek Fe >11,5 % obj. wyraźnie rośnie.

Badania magnetyczne potwierdziły te wnioski. Największa anizotropia magnetyczna występuje w przypadku 11,5 % udziału objętościowego Fe. Próbki zawierające 33 % obj. Fe wykazują natomiast izotropowe właściwości magnetyczne.

Cechy reologiczne wytworzonych MRE są, w istotnym stopniu, zależne od zewnętrznego pola magnetycznego. Ważne podkreślenia są zwłaszcza duże zmiany modułu *G"* wraz ze wzrostem siły pola, co jest istotne ze względu na możliwości przyszłej aplikacji opisywanych materiałów.

Praca finansowana w ramach projektu badawczego zamawianego PBZ-KBN-115/T08/04.

LITERATURA

1. Zhou G. Y.: *Smart. Mater. Struct.* 2003, **12**, 139.
2. Farshad M., Benine A.: *Polym. Test.* 2004, **23**, 347.
3. Jolly M. R., Carlson J. D., Munoz B. C., Bullions T. A.: *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 1996, **7**, 613.
4. Kankanala S. V., Triantafyllidis N.: *J. Mech. Phys. Solids* 2004, **52**, 2869.
5. Khoo M., Liu C.: *Sens. Actuators, A* 2001, **89**, 259.
6. Vicente J., Bossis G., Lacis S., Guyot M.: *J. Magn. Magn. Mater.* 2002, **251**, 100.
7. An Y., Shaw M. T.: *Smart. Mater. Struct.* 2002, **12**, 157.
8. Kallio M., Aalto S., Lindroos T.: „Preliminary test on a MRE device", „AMAS Workshop on Smart Materials and Structures SMART '03", Jadwisin 2—5 września 2003, mat. konf. str. 353—360.
9. Boczkowska A., Awietjan S. F., Babski K., Wróblewski R., Leonowicz M.: „Effect of the processing conditions on the microstructure of urethane magnetorheological elastomers", mat. konf. „Smart Structures and Materials 2006: Active Materials: Behavior and Mechanics", Proceedings of SPIE CD, t. 6170, nr 28.

Otrzymano 22 VI 2007 r.