

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2796635

МАГНИТОАКТИВНЫЙ ЭЛАСТОМЕР

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет" (RU)*

Авторы: *Васильева Мария Александровна (RU), Апрощенко Виктор Александрович (RU), Строчилина Полина Сергеевна (RU)*

Заявка № 2022120265

Приоритет изобретения **25 июля 2022 г.**

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **29 мая 2023 г.**

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **25 июля 2042 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов





(51) МПК
H01F 1/28 (2006.01)
H01F 1/113 (2006.01)
H01F 1/117 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

H01F 1/28 (2023.02); H01F 1/113 (2023.02); H01F 1/117 (2023.02)

(21)(22) Заявка: 2022120265, 25.07.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 25.07.2022

Дата регистрации:
 29.05.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 25.07.2022

(45) Опубликовано: 29.05.2023 Бюл. № 16

Адрес для переписки:

190106, Санкт-Петербург, 21 линия, В.О., 2,
 ФГБОУ ВО СПбГУ, Патентно-лицензионный
 отдел

(72) Автор(ы):

Васильева Мария Александровна (RU),
 Атрощенко Виктор Александрович (RU),
 Строчилина Полина Сергеевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
 образовательное учреждение высшего
 образования "Санкт-Петербургский горный
 университет" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете

о поиске: RU 2157013 C2, 27.09.2000. RU
 2522546 C2, 20.07.2014. CN 111872374 A,
 03.11.2020. RU 2671961 C2, 08.11.2018. RU
 2459687 C2, 27.08.2012. JP 2011193622 A,
 29.09.2011. JP 2010238761 A, 21.10.2010.

(54) МАГНИТОАКТИВНЫЙ ЭЛАСТОМЕР

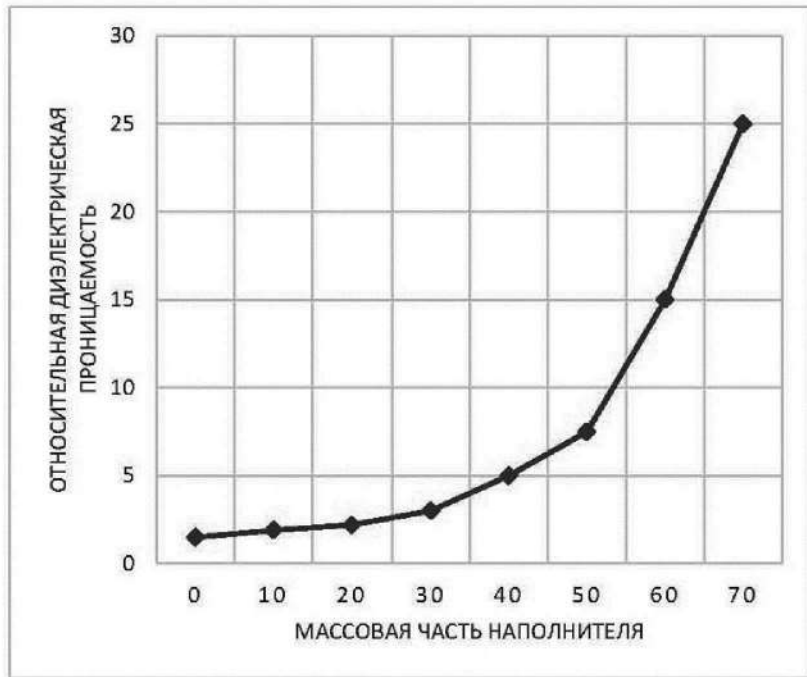
(57) Реферат:

Изобретение относится к области электротехники, а именно к композиционным магнитоактивным эластомерам, обратимо изменяющим свои физические характеристики под действием магнитного и электрического поля, и может быть использовано в машиностроении, электротехнике, приборостроении, медицине. Техническим результатом изобретения является получение материала с повышенными магнитоуправляемыми свойствами и улучшенными упругопрочностными характеристиками, который обеспечивается за счет того, что в состав магнитоактивного эластомера на основе частиц железа

дополнительно введены наполнители на основе фуллеренов и углеродных нанотрубок при следующем соотношении компонентов в мас. %: железный порошок, полученный способом распыления, 50,0-70,0, синтетический каучук 20,0-45,0, сшивающий агент 2,0-3,0, фуллерены 2,5-3,0, углеродные нанотрубки 0,7-0,7. Подбранное количественное содержание в составе эластомера углеродных нанотрубок и фуллеренов обеспечивает экспоненциальный характер роста диэлектрической проницаемости, что улучшает магнито-реологические свойства итогового материала. 3 ил., 1 табл., 2 пр.

RU 2 796 635 C1

RU 2 796 635 C1



Фиг. 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
H01F 1/28 (2006.01)
H01F 1/113 (2006.01)
H01F 1/117 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
H01F 1/28 (2023.02); H01F 1/113 (2023.02); H01F 1/117 (2023.02)

(21)(22) Application: **2022120265, 25.07.2022**

(24) Effective date for property rights:
25.07.2022

Registration date:
29.05.2023

Priority:
(22) Date of filing: **25.07.2022**

(45) Date of publication: **29.05.2023** Bull. № 16

Mail address:
**190106, Sankt-Peterburg, 21 liniya, V.O., 2, FGBOU
VO SPGU, Patentno-litsenziyonnyj otdel**

(72) Inventor(s):
**Vasileva Mariia Aleksandrovna (RU),
Atroshchenko Viktor Aleksandrovich (RU),
Strochilina Polina Sergeevna (RU)**

(73) Proprietor(s):
**federalnoe gosudarstvennoe biudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniia «Sankt-Peterburgskii gornyi
universitet» (RU)**

(54) **MAGNETICALLY ACTIVE ELASTOMER**

(57) Abstract:

FIELD: electrical engineering.

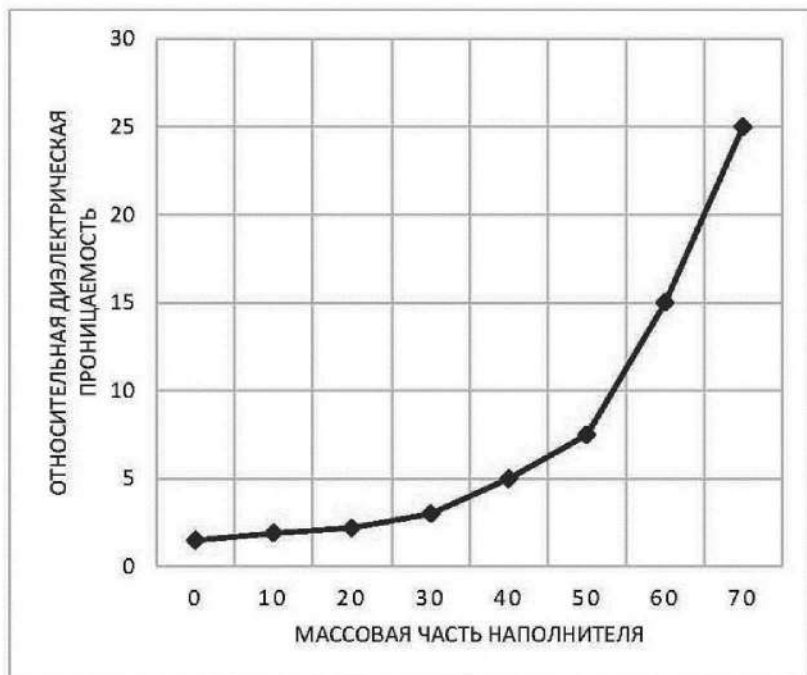
SUBSTANCE: composite magnetically active materials, specifically magnetically active elastomers that reversibly change their physical characteristics under the influence of a magnetic and electric field, used in mechanical engineering, electrical engineering, instrumentation, medicine. The selected quantitative content of carbon nanotubes and fullerenes in the composition of the elastomer provides an exponential increase in the dielectric constant, which improves the magnetorheological properties of the final material.

EFFECT: obtaining a material with enhanced magnetically controlled properties and improved elastic strength characteristics, which is provided due to the fact that fillers based on fullerenes and carbon nanotubes are additionally introduced into the magnetically active elastomer based on iron particles in the following ratio of components in wt. %: iron powder, obtained by spraying, 50.0-70.0, synthetic rubber 20.0-45.0, cross-linking agent 2.0-3.0, fullerenes 2.5-3.0, carbon nanotubes 0.7-0.7.

1 cl, 3 dwg, 1 tbl, 2 ex

RU 2 796 635 C1

RU 2 796 635 C1



Фиг. 1

Изобретение относится к композиционным магнитоактивным материалам, конкретно к магнитоактивным эластомерам, обратимо изменяющим свои физические характеристики под действием магнитного и электрического поля, и может быть использовано в машиностроении, электротехнике, приборостроении, медицине.

5 Известен композиционный материал (патент РФ 2111572, опубликован 20.05.1998 г.) представляющий собой коллоидный раствор магнитных частиц, стабилизированных поверхностно-активным веществом в жидкости-носителе.

Недостатком данного материала является неоднородность получаемого материала и нестабильность магнитных свойств из-за агрегирования частиц в магнитном поле.

10 Известен композиционный материал (патент РФ 2015583, опубликован 30.06.1994), содержащий магнитные высокодисперсные вещества порошки магнетита, чистые переходные металлы и их окислы, полимерные связующие, например каучук и сшивающий агент (вулканизатор), а также пластифицирующие вещества.

Недостатком такого материала является довольно высокая твердость и низкая
15 эластичность, требующая для его деформации значительных механических усилий, которые не могут быть созданы внешним магнитным полем.

Известен электрореологический эластомер (заявка CN № 102250471, опубликована 23.11.2011 г.) на основе трансформаторного масла, силиконового каучука и крахмала. Электрореологическую жидкость, состоящую из частиц крахмала и трансформаторного
20 масла, диспергируют в смеси жидкого силиконового каучука и силиконового масла. Электрореологический эластомер получается полимеризацией смеси с или без электрического поля, которое прикладывается к форме. Материал отличается тем, что трансформаторное масло всегда представляет собой жидкую фазу в процессе затвердевания силиконовой резины. Одной из особенностей данного композита является
25 то, что капли трансформаторного масла всегда находятся внутри композита в жидком состоянии. Эластомер обладает хорошими электрореологическими свойствами. Модуль упругости в электрическом поле возрастает в 5 раз.

Недостатком является то, что эластомер не изменяет свои упругие свойства под действием магнитных полей, а также то, что вследствие нахождения в материале жидкой
30 фазы трансформаторного масла, он обладает низким сопротивлением разрыву.

Известен магнитоэологический эластомер (патент US № 7261834, опубликован 28.08.2007), который содержит намагничиваемые частицы с размером от приблизительно 0,01 до 700 мкм в матрице в количестве примерно от 10 до 95% по массе. Намагничивающиеся частицы могут быть покрыты, чтобы уменьшить коррозию и/или
35 для улучшения сцепления между частицей и матрицей.

Недостатком является то, что он не проявляет электрореологических свойств и при помещении материала во внешнее магнитное поле остается неизменным по своей форме и размерам, вследствие не поляризуемости частиц наполнителя.

Известен магнитоуправляемый эластичный композиционный материал (патент РФ
40 № 2157013, опубликован 27.09.2000), принятый за прототип, содержащий мас.ч.ас.: натуральный и/или синтетический каучук 30-75; порошковое железо, его магнитный оксид или феррит 10-40; пластификатор - углеводородное, силиконовое масло или алкилфталат 5-50; сшивающий агент - органическую перекись, и/или серосодержащее соединение, тетраэтоксилан или триизоцианат 0,5-4,0. Эластичный композиционный
45 материал имеет свойство направленно изменять свои размеры и форму под действием магнитного поля и полностью восстанавливать их при выключении магнитного поля.

Недостатком материала является его низкая диэлектрическая проницаемость вследствие низкой концентрации порошкового железа, а также обладает низкой

износостойкостью, обусловленной слабой адгезией между матрицей и частицами наполнителя.

Техническим результатом является получение материала с повышенными магнитоуправляемыми свойствами и упруго-прочностными характеристиками.

5 Технический результат достигается тем, что дополнительно содержит фуллерены и углеродные нанотрубки, при следующем соотношении компонентов в мас. %:

железный порошок, полученный способом распыления	50,0 - 70,0;
синтетический каучук	20,0 - 45,0;
сшивающий агент	2,0 - 3,0;
10 фуллерены	2,5 - 3,0;
углеродные нанотрубки	0,7 - 0,75.

Заявляемый состав магнитоактивного эластомера для получения материала с повышенными магнитоуправляемыми свойствами и износостойкостью включает в себя следующие реагенты и продукты, их содержащие, масс. %:

- 15 - наполнитель порошок железный распыленный от 50,0 до 70,0, выпускаемый по ГОСТ 9849-86;
- синтетический каучук от 20,0 до 45,0, выпускаемый по ГОСТ 25621-83;
- сшивающий агент от 2,0 до 3,0, выпускаемый по ГОСТ 57406-2017;
- 20 - смесь фуллеренов от 2,5 до 3,0, выпускаемые по ТУ 21 6690 3-58381082-0001-2012;
- углеродные нанотрубки в количестве 0,7-0,75, выпускаемые по ГОСТ Р 58356-2019

Наполнитель в виде железного порошка имеет ряд преимуществ, а именно повсеместную доступность, высокую диэлектрическую проницаемость, устойчивость к механическому воздействию, высокая адгезия поверхности частиц, нейтральность к воздействию умеренных и повышенных температур. Порошок железный распыленный (ПЖР) производят методом распыления чистой прокатной окалины либо окисленной железной руды водной струей под высоким давлением, либо струей воздуха. Оптимальное содержание порошка ПРЖ составляет от 50 до 70 масс. %. При меньшем содержании понижается относительная диэлектрическая проницаемость материала, что снижает магнитореологические свойства материала. Содержание наполнителя 30 выше 70 масс. % делает изготовление материала затруднительным вследствие перехода его в состояние обращенной дисперсии.

Синтетический каучук - термостойкий и морозостойкий каучук. Характеризуется высокими диэлектрическими показателями, гидрофобностью, стойкостью к действию озона и ультрафиолетовых лучей, а также физиологической инертностью. Содержание 35 силиконового каучука, выполняющего роль матрицы должно быть в пределах от 20 масс. % до 45 масс. %. При меньшем содержании образец эластомера неустойчив, так как наблюдается обращенная дисперсия компонентов материала. При большем содержании существенно снижаются магнитореологические свойства материала, так как в материале отсутствует соприкосновение межфазных слоев.

40 Сшивающий агент - ингредиент рецептуры смеси на основе силоксанового эластомера, который является реактивом в реакции сшивания, происходящей при вулканизации материала. При этом количество сшивающего агента, например органической перекиси, и/или серосодержащего соединения, тетраэтоксилана или триизоцианата, должно быть достаточным для обеспечения стехиометрического избытка SiH-групп по отношению 45 к количеству ненасыщенных алкильных групп, если два компонента (части) силоксанового эластомера присоединительной вулканизации смешивают в рекомендованном изготовителем соотношении.

Фуллерены одна из разновидностей углеродного материала, который представляет

собой тёмный мелкокристаллический порошок, получаемый при термическом разложении или при неполном сгорании углеродсодержащих веществ, преимущественно углеводородов, в температурном интервале от 1200 до 1700°C. Применение при синтезе высокомолекулярных соединений приводит к модификации свойств полимеров, увеличивая показатель износостойкости и упруго-прочностные характеристики. Оптимальное содержание смеси фуллеренов составляет от 2,5 до 3 мас. %. Повышение содержания смеси фуллеренов негативно сказывается по эластичности материала и снижается его магнитореологические свойства. Добавка менее 1,5 мас. % практически не оказывает влияния на упруго-прочностные свойства материала.

Углеродные нанотрубки предназначены для повышения электрореологических свойств материала и получают методом химического осаждения из паровой фазы заключается в разложении газообразного углеводорода, например, метана, при температуре 1100°C. Компонент обладает высокими адсорбционными, а также адгезионными свойствами и способствует улучшению реологических свойств материала благодаря влиянию на структуру дисперсии компонентов. Рекомендованное содержание не более 0,75 мас. %. Повышение содержания не оказывает влияния на структуру дисперсии компонентов материала и нецелесообразна.

Материал изготавливается следующим образом. Вначале для регулирования требуемой концентрации смешивают наполнитель и полимер в течении 1 минуты. Во вторую очередь добавляют смесь фуллеренов и УНТ, продолжая смешивание в течении 1 минуты. После чего в смесь добавляют сшивающий агент и полученную смесь перемешивают в течении 3-5 минут и разливают в формы. Далее в течении 1 минуты производится дегазация полученного полимерного материала. Полимеризация материала происходит при комнатной температуре в течении 8 часов. При полимеризации материала во внешнем магнитном поле получается магнитоактивный эластомер анизотропной структуры, в котором наполнитель выстроен в цепочечные структуры сонаправлено с линиями действия магнитного поля. При полимеризации материала без дополнительного воздействия магнитного поля, распределение наполнителя в матрице магнитоактивного эластомера будет хаотичным, и его структура является изотропной.

Эффективность предлагаемого состава доказана лабораторными испытаниями. Были проведены исследования для выявления влияния концентрации компонентов и структуры полимеризованного материала на величину относительной магнитной проницаемости и упруго-прочностных свойств.

Пример 1. Для приготовления предлагаемого эластомера (таблица 1, состав 3) необходимо 60 мас. % наполнителя железного порошка; 35,95 мас. % полимера; 2,5 мас. % сшивающего агента; 2,8 мас. % смеси фуллеренов и 0,75 мас. % УНТ. В первую очередь необходимо смешать наполнитель с полимером и перемешать в течении 1 минуты. Далее добавляют смесь фуллеренов и УНТ и перемешивают в течении 1 минуты, после добавляется сшивающий агент и перемешивается в течении 3-5 минут. После этого производится дегазация смеси и разливается в подготовленные формы для определения его упруго-прочностных характеристик и оставляют полимеризоваться при комнатной температуре в течении 8 часов.

Изготовленный магнитоактивный эластомер имеет относительную диэлектрическую проницаемость равную 15.

Составы материала приведены в таблице 1. Полученные результаты испытания упруго-прочностных свойств приведены в таблице 2.

Таблица 1 - состав и значения относительной магнитной проницаемости заявляемого материала

№	Состав					Относит. магнит. проницаемость
	Наполнитель	Полимер	Сшивающий агент	См. фуллеренов	УНТ	
1	40	54	3	2,3	0,7	5
2	50	43,78	3	2,5	0,72	7,5
3	60	35,95	2,5	2,8	0,75	15
4	70	24,24	2	3	0,76	25
5	80	14,7	1,5	3	0,8	50

Таблица 2 - результаты испытания упругопрочностных свойств заявляемого материала

Состав №	Структура	Предел прочности, МПа			Условный предел текучести, МПа			Модуль упругости, МПа		
		без возд-я	в магн. поле	в магн. и температурн. поле	без возд-я	в магн. поле	в магн. и температурн. поле	без возд-я	в магн. поле	в магн. и температурн. поле
1	Изотр.	1,5	1,7	1,67	-	-	-	-	-	-
	Анизотр.	1,45	1,65	1,5	-	-	-	-	-	-
2	Изотр.	1,2	2	2,6	0,41	0,63	0,99	10,3	20,9	20,3
	Анизотр.	1,16	1,9	2,4	0,43	0,69	1	10,2	29	27
3	Изотр.	1	1,6	1,57	0,41	0,87	0,9	20,3	31,2	30,2
	Анизотр.	0,7	1,5	1,4	0,47	0,63	0,6	20,86	33,4	31,96
4	Изотр.	0,6	0,9	0,83	0,39	0,47	0,57	35,9	45,03	43,97
	Анизотр.	0,4	0,7	0,6	0,6	0,59	0,8	35,52	45,5	43,36
5	Изотр.	0,2	0,45	0,38	-	-	-	-	-	-
	Анизотр.	0,13	0,3	0,28	-	-	-	-	-	-

Пример 2. Смесь фуллеренов в количестве 2,5 мас. % смешивают с УНТ в количестве 0,72 мас. %. Полученная смесь добавляется в полимер, взятом в количестве 43,78 мас. % и перемешивается в течении 1 минуты. Далее в смесь добавляется наполнитель в количестве 50 мас. % и перемешивается в течении 3-5 минут. После этого смесь разливается в подготовленные формы и производится ее дегазация.

Состав материала приведен в таблице 1. Полученные результаты испытания упругопрочностных свойств приведены в таблице 2.

Пример 3. Для приготовления предлагаемого эластомера (таблица 1, состав 3) необходимо 60 мас. % наполнителя железного порошка; 35,95 мас. % полимера; 2,5 мас. % сшивающего агента; 2,8 мас. % смеси фуллеренов и 0,75 мас. % УНТ. В первую очередь необходимо смешать наполнитель с полимером и перемешать в течении 1 минуты. Далее добавляют смесь фуллеренов и УНТ и перемешивают в течении 1 минуты, после добавляется сшивающий агент и перемешивается в течении 3-5 минут. После этого производится дегазация смеси и разливается в подготовленные формы для определения его упруго-прочностных характеристик и оставляют полимеризоваться во внешнем магнитном поле при комнатной температуре в течении 8 часов.

Подготовка образцов магнитоактивного эластомера, а также проведение лабораторных исследований были выполнены в соответствии с нормативным документом ГОСТ 270-75 «Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении».

Для проведения данного исследования, образцы подготавливали в виде двусторонних лопаток с соответствием совокупности размеров. Предварительно подготавливали пластины из заявляемого материала толщиной 2,0 мм с различной концентрацией и структурой организации материала, которые полимеризовались в течение 8 часов, и после из них штанцевыми ножами делались вырубki образцов.

Исследование упругопрочностных свойств при растяжении оценивалось по показателям прочности при растяжении, относительном удлинении при разрыве, напряжении при заданном удлинении. Экспериментальных процедуры проводились при постоянной скорости движения активного захвата разрывной машины Tinius Olsen

50st, равной 500 мм/мин в три этапа: без внешнего воздействия, при воздействии на образец внешнего магнитного поля, а также при воздействии совокупности внешнего магнитного и температурного полей. Контроль температуры проводился в трех точках по поверхности шейки образца эластомера тепловизором Fluke Ti450.

5 Результатом стало увеличение относительной диэлектрической проницаемости материала. На фиг. 1 представлена полученная зависимость изменения относительной диэлектрической проницаемости магнитоактивного эластомера в зависимости от
10 массовой части наполнителя в составе. Динамика изменения значений показывает, что в рекомендуемом интервале содержания наполнителя и наличия в составе углеродных нанотрубок наблюдается экспоненциальный характер роста диэлектрической
15 проницаемости, что подтверждает увеличение магнитоологических свойств итогового материала.

Результатом также стало увеличение упругопрочностных свойств итогового материала. На фиг. 2. и фиг. 3 представлены изменение модуля упругости и предельного
15 разрывного напряжения соответственно. Как видно из представленных графиков, соответствующие показатели разработанного материала с добавлением в состав смеси фуллеренов выше, чем у материала без нее. Это объясняется модификацией свойств матрицы, выполненной из силиконового каучука.

Технический результат получения материала с повышенными магнитоуправляемыми
20 свойствами и высоким уровнем упругопрочностных характеристик достигнут посредством использования в составе магнитоактивного эластомера наполнителя в интервале концентраций от 50,0 до 70,0 масс. % и углеродных нанотрубок, что увеличивает его диэлектрическую проницаемость, а также смеси фуллеренов от 2,5 до
25 3,0 масс. % модифицирующих силиконовых каучук и улучшающих упругопрочностные свойства получаемого материала.

(57) Формула изобретения

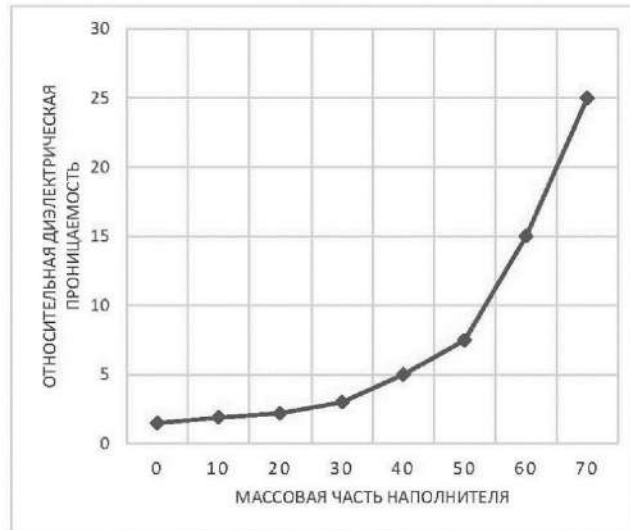
Магнитоактивный эластомер, выполненный из композиционного материала на основе магнитного наполнителя из порошка железа, синтетического каучука,
30 сшивающего агента, выбранного из группы, содержащей органическую перекись и/или серосодержащее соединение, тетраэтоксилан или триизоцианат, отличающийся тем, что дополнительно содержит фуллерены и углеродные нанотрубки при следующем соотношении компонентов в мас. %:

35	железный порошок, полученный способом распыления	50,0-70,0
	синтетический каучук	20,0-45,0
	сшивающий агент	2,0-3,0
	фуллерены	2,5-3,0
	углеродные нанотрубки	0,7-0,75

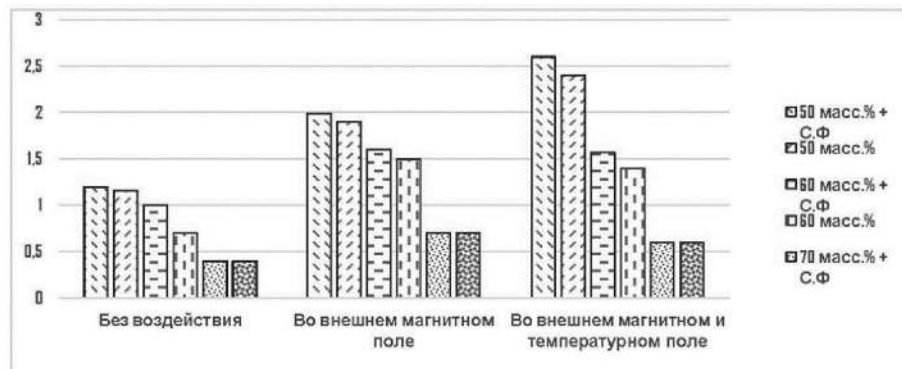
40

45

1

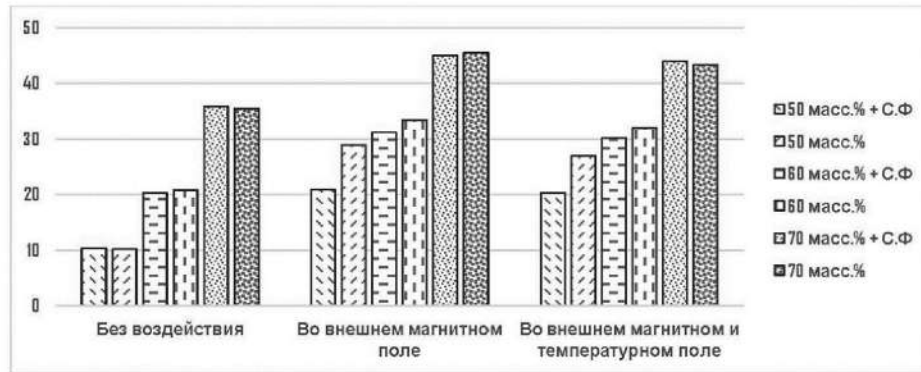


Фиг. 1



Фиг. 2

2



Фиг. 3