Вплив термомагнітної обробки на структуру та електрофізичні властивості полімерних композиційних матеріалів

І.О. Мороз*, О.Д. Стадник, О.В. Яременко

Сумський державний педагогічний університет імені А.С. Макаренка, вул. Роменська, 87, 40002 Суми, Україна

(Одержано 25.08.2018, у відредагованій формі – 07.12.2018, опубліковано online 18.12.2018)

У роботі представлені результати дослідження впливу магнітних та електричних полів на структуру та електрофізичні властивості полімерних композиційних матеріалів на основі поліетилену, полівініліденфториду, політетрафторетилену та епоксидної смоли, наповнених дрібнодисперсними порошками нікелю та заліза, з середнім значенням діаметра частинок порядка 10 мікрон. Встановлено, що під дією магнітного поля відбуваються зміни в структурі полімерних композиційних матеріалів з сильномагнітними наповнювачами, які призводять до збільшення магнітної проникливості та змін питомого електроопору. Показана можливість додаткового регулювання їх провідності електроімпульсною обробкою, яка зумовлює пробій електроізолюючих прошарків між частинками провідного наповнювача. Виявлено, що композити на основі полівініліденфториду, які містять дрібнодисперсне залізо, після термомагнітної та електроімпульсної обробки набувають електретних властивостей.

Ключові слова: Полімерні композиційні матеріали, Термомагнітна та електроімпульсна обробка, Електроопір, Магнітна сприйнятливість.

DOI: 10.21272/jnep.10(6).06023

PACS number: 72.80.Tm

1. ВСТУП

Полімерні композиційні матеріали (ПКМ), як відомо [1-2], можуть мати наперед задані властивості та використовуються при розробці нових компонентів і пристроїв для ключових галузей промисловості. Тому в останні десятиліття велика увагу дослідників зосереджена на вивченні можливостей управління їх структурою та комплексом фізичних властивостей за допомогою термомагнітної обробки (ТМО) [3-5]. Модифіковані термомагнітною обробкою ПКМ уже знайшли застосування для створення радіопоглинаючих покриттів [6] та матеріалів з регульованими значеннями діелектричної проникності й електропровідності [7], а також пристроїв із підвищеною теплопровідністю [8].

Особливий інтерес в полімерному матеріалознавстві спрямований на створення електропровідних полімерів. Так, ще у 1977 році Алан Хигер, Алан Мак-Діармід і Хідекі Сіракава повідомили про високу провідність окисленого поліацетилену, легованого йодом. За ці дослідження вони були удостосні Нобелівської премії з хімії у 2000 році [9]. Відзначимо, що всі роботи з вивчення впливу магнітних полів на полімерні матеріали можна умовно розділити на два взаємопов'язані напрямки. Перший – має на меті вивчення впливу магнітних полів на полімерну матрицю, тобто на діамагнетик. Другий напрям пов'язаний з вивченням змін як у розподілі наповнювачів, так і з дослідженням структурних змін в матриці на мікро- і нанорівнях.

Матеріали, фізичні властивості яких можуть варіюватися при застосуванні магнітних полів, відносяться до класу інтелектуальних матеріалів [10]. Широке сімейство матеріалів, модифікованих магнітним полем, включає в себе також ферорідини, магнітореологічні рідини, магнітні гелі та магнітні еластомери.

Показано, що вони виявляють анізотропні властивості. Автори роботи [11] теоретично розглянули два основних магнітних ефекти в полімерах – вирівнювання і левітація. Вони навели приклади вирівнювання в полімерних системах, починаючи з простих випадків, таких як магнітне вирівнювання волокон в суспензії, до більш складних випадків, таких як магнітне вирівнювання кристалічних полімерів та описали магнітні сили, що діють на діамагнітні матеріали.

Використовуючи дослідження рентгенівського розсіювання, доповнене мікроскопічними методами, автори [12] вивчили вирівнювання напівкристалічного поліізотактичного полістиролу при кристалізації в сильному магнітному полі (7 Тл і 11 Тл). Встановлено, що може бути досягнута сильна орієнтація сегментів кристалічних ланцюгів, перпендикулярно магнітному полю. У роботі [13] представлені результати дослідження магнітних властивостей полімерних композитів Fe-, Ni-, Co і Fe-Co-Ni. Встановлено, що композиція Fe-Co-Ni-полімер має найбільше значення магнітної проникності (µ = 54).

Магніточутливий ефект магнітних частинок Fe₃O₄, вбудованих у матрицю полідиметилсилоксану, досліджувався у роботі [14]. Авторами запропонована тривимірна мікроскопічна модель для вивчення впливу магнітного поля на ефективну діелектричну проникність композиційних матеріалів, що містять феромагнітні дрібнодисперсні частинки карбонільного заліза, які створюють ланцюгові структури уздовж силових ліній магнітного поля досліджені в [15]. Розглянуто вплив матеріалу полімерної матриці і орієнтації всередині неї феромагнітних частинок на властивості полімерних композитів. Вивчено залежність магнітних властивостей від індукції магнітного поля. У статті [16] описується синтез, властивості і застосування магніт-

2077-6772/2018/10(6)06023(5)

^{*} students11.2016@gmail.com

І.О. Мороз, О.Д. Стадник, О.В. Яременко

них полімерних кульок. Проаналізовано сучасні проблеми та перспективні тенденції у цій області. Описано нові можливості їх застосування в нафтовидобутку.

Аналіз літературних джерел показує, що особливо важливим для практичного застосування ПКМ, сформованих у магнітних полях, є вивчення їх магнітних властивостей, оскільки від цих характеристик залежить відгук полімерного композиційного матеріалу на дію магнітного поля, яке формує їх структуру і фізичні властивості, що на даний час залишається не розв'язаною проблемою.

У даній роботі була поставлена задача дослідження магнітних властивостей ненаповнених полімерів та композиційних матеріалів на їх основі, які містять сильномагнітні наповнювачі, а також дослідити вплив електричних та магнітних полів на структуру та електрофізичні властивості ПКМ з метою одержання матеріалів із заданою структурою і фізичними властивостями.

2. МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Як полімерну матрицю вибрали поліетилен (ПЕ), полівініліденфторид (ПВДФ), політетрафторетилен (ПТФЕ) та епоксидну смолу (ЕД-20), а як наповнювачі використовувались дрібнодисперсні порошки нікелю та заліза, з середнім значенням діаметра частинок ~10 мікрон. Термомагнітну обробку ПКМ зразків проводили в постійних та обертових магнітних полях. Магнітну сприйнятливість ненаповнених полімерів вимірювали методом Фарадея. Структурні зміни досліджували рентгеноструктурним та електронномікроскопічним методами.

При експериментальному дослідженні магнітної сприйнятливості особливу увагу треба було приділити наступним науково-методичним аспектам:

- яку модель можна побудувати для опису магнітних властивостей полімерних матеріалів;

- чи можна розглядати полімерну систему, як суцільно однорідну у магнітному відношенні;

 чи суттевий вклад у магнітну сприйнятливість полімерів можуть давати залишки каталізаторів та неконтрольовані домішки технологічного характеру і як їх виявляти;

- у якій мірі магнітні властивості полімерів та композиційних матеріалів впливають на ефекти дії зовнішнього магнітного поля в процесі їх формування.

Для проведення термомагнітної обробки ненаповнених полімерів необхідно було вибрати зразки, у яких відсутні мікродомішки ферро- та парамагнітного характеру. Для цього у роботі запропонована методика визначення мікродомішок, яка базується на визначенні різниці магнітних властивостей діамагнітних полімерів та ферро-, або парамагнітних домішок, що ілюструється залежністю питомої магнітної сприйнятливості (χ) від 1/*H* (*H* – напруженість магнітного поля) (див. Рис. 1).

Із наведених даних видно, що зі збільшенням концентрації домішок величина кута нахилу залежності χ від 1/*H* зростає. При екстраполяції до максимальної напруженості, при якій досягається магнітне насичення сильномагнітних мікродомішок, отримуємо величину магнітної сприйнятливості, близьку до сприйнятливості полімера, що не містить мікродомішок.



Рис. 1 – Залежність питомої магнітної сприйнятливості зразків від величини, оберненої напруженості магнітного поля: 1, 2 – ПВДФ; 3,4,5 – ПЕ; 2, 5 – без магнітних мікродомішок; 1, 3, 4 – з мікродомішками

Для подальших досліджень ТМО полімерів цей метод дозволив вибирати зразки без мікродомішок, присутність яких може значно вплинути на результат.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Дослідження магнітних властивостей полімерів

Зазначимо, що величину магнітної сприйнятливості полімерної системи теоретично обчислити неможливо, оскільки полімер є системою з великою кількістю різним чином взаємодіючих частинок. Не дає достовірного результату й застосування відомих наближених емпіричних формул П. Паскаля для розрахунку χ , через громіздкість обчислень та невизначеності емпіричних поправок, позбавлених фізичного змісту. Тому єдиною можливістю визначення магнітної сприйнятливості полімерної системи є експериментальне дослідження.

Експериментальні результати вимірювання магнітної сприйнятливості полімерів різної хімічної будови представлені в Табл. 1.

Із наведених даних видно, що питома магнітна сприйнятливість істотно залежить від хімічної будови полімерів. Особливо наочно ця залежність спостерігається в ряду ПЕ – ПВДФ – ПТФЕ, коли водень заміщений на фтор частково або повністю.

Залежність питомої магнітної сприйнятливості ПЕ від молекулярної маси отримано для розплаву. Характерною є немонотонність зміни магнітної сприйнятливості при зміні молекулярної маси (див. Рис. 2).

Залежність χ від молекулярної маси ПЕ має принципове значення для розуміння магнітних властивостей полімерів. З огляду на це, можна зробити висновок, що полімер, незалежно від фазового стану, є магнітно-гетерогенною системою.

Наступним етапом дослідження було вимірювання χ при різних температурах. Температурна залежність χ ПЕ представлена на Рис. 3.

При зворотному охолодженні і наступній кристалізації ПЕ спостерігається гістерезис χ на залежності від температури. Наявність гістерезису пов'язана з тим, що для досягнення початкового значення ступеня



Рис. 2 – Залежність питомої магнітної сприйнятливості ПЕ від молекулярної маси



Рис. 3 – Залежність питомої магнітної сприйнятливості χ ПЕ (1, 2) від температури: 1 – нагрівання; 2 – охолодження

Таблиця 1 - Питома магнітна сприйнятливість полімерів

кристалічності потрібен деякий час. Можна зробити загальний висновок, що величина питомої магнітної сприйнятливості залежить від ступеня кристалічності. Причому у полімерів з меншим ступенем упорядкованості χ збільшується. Зразки ПЕ, отримані шляхом загартування з розплаву в рідкий азот, мали максимальне значення величини χ .

Для подальшого дослідження ПВДФ перша серія зразків була виготовлена з порошкоподібного ПВДФ при температурі 473 К без тиску. Друга – шляхом додаткового відпалу при 443 К протягом 8 годин. Дослідження термограм плавлення показало, що у зразків другої серії з'являється додатковий ендотермічний максимум. Він пов'язаний з частковим переходом полімера із неполярної в полярну форму, що підтверджується рентгеноструктурними дослідженнями.

Результати вимірювання питомої магнітної сприйнятливості першої серії зразків дали $\chi = -0.421 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/$ кг, а другої $\chi = -0.402 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/$ кг. Вихідний порошок мав величину $\chi = -0.392 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/$ кг. Отриманий результат певною мірою підтверджує залежність χ від конформації макромолекул полімеру і величини міжмолекулярної взаємодії.

З точки зору сучасної теорії діамагнетизму магнітну сприйнятливість багатоатомної системи можна

Nº	Полімер	Рентгенівська ступінь крис- талічності, (%)	Питома магнітна сприйнятливість, $-\chi \cdot 10^9$, м $^3/$ кг
1	ПЕ	70	0,744
2	ПВДФ	45	0,420
3	ЕД-20 (затверджувач ПЕПА)	аморфна	0,701
4	ΠΤΦΕ	60	0,381

представити у вигляді суми ланжевенівського (χ_d) і ванфлеківського ($\delta \chi_p$, χ_p) членів:

$$\chi = \chi_d + \chi_p + \delta \chi_p$$

де $\delta \chi_p$ – характеризує температурно залежну частину магнітної сприйнятливості; χ_d – діамагнітна складова, χ_p – парамагнітна (ванфлеківська) складова сприйнятливості. З огляду на це, величину χ макромолекули можна представити:

$$\chi = n \left(\sum_{i} \chi_{i} + \sum_{i} \delta \chi'_{p_{i}} + \sum_{i} \chi_{p_{i}} \right) + \chi_{k},$$

де χ_i – магнітна сприйнятливість мономерної ланки макромолекули; n – кількість мономерів; $\delta \chi'_{pi}$ – член, що враховує молекулярну взаємодію; χ_k – магнітна сприйнятливість кінцевих груп. Таким чином, можна стверджувати, що у магнітному відношенні полімер являє собою магнітно-неоднорідну систему. Очевидно, що розміри цих магнітних неоднорідностей відповідають розмірам областей різної впорядкованості. Використання моделі полімерної системи, як магнітно-гетерогенної, з двома чи кількома магнітними підсистемами, дозволяє аналізувати та пояснювати зміни в ній під дією зовнішнього магнітного поля. Ці підсистеми можуть більш ефективно взаємодіяти із зовнішнім магнітним полем, тому що обертовий момент, який діє на таку область, залежить від її розмірів та магнітної анізотропії.

Дійсно, у магнітному полі на феромагнітну частку еліпсоїдальної форми діє пара сил, що повертає її у бік зменшення кута між напрямком поля та великою віссю частинки. Обертовий момент дорівнює:

$$\vec{M} = \left[\vec{p}_m \vec{B} \right],$$

де \vec{p}_m – магнітний момент частинки; \vec{B} – індукція зовнішнього магнітного поля. З урахуванням магнітного поля навколишніх частинок та моменту сил опору полімерної матриці, вираз для співвідношення обертових моментів, які відповідальні за розташування частинки наповнювача у полімерній матриці, можна записати у вигляді:

$$p_m B_o \sin \alpha > PV\tau$$

де B_o — індукція результуючого поля, V — об'єм частинки, P — фактор її форми, τ — напруга зсуву матриці.

Зрозуміло, що області з максимальною величиною магнітної сприйнятливості будуть виштовхуватись у зону, де напруженість магнітного поля мінімальна. Ефект виштовхування може бути значно посилений у випадку створення великих градієнтних полів, як у нашому випадку – полімерний композиційний матеріал з феромагнітним наповнювачем.

3.2 Дослідження структури ПКМ після термомагнітної обробки

Оскільки характер розподілу наповнювача в полімерній матриці здійснює вирішальний вплив на комплекс електрофізичних властивостей ПКМ, то необхідно було дослідити структуру ПКМ, і в першу чергу макроструктуру, пов'язану з упорядкуванням феромагнітного наповнювача. Отже, розглянемо результати дослідження процесів впорядкування феромагнітних наповнювачів в ПКМ під впливом ТМО. Без ТМО обидва наповнювачі розподіляються ізотропно, а після ТМО їх розподіл по матриці має вигляд ланцюжків. Відстань між ланцюжками залежить від концентрації наповнювача і густини полімерної матриці. При значних концентраціях наповнювача ланцюжки контактують один з одним і в напрямку, перпендикулярному до вектора напруженості зовнішнього магнітного поля.

Під дією зовнішнього обертового магнітного поля наповнювач розподіляється у вигляді шаруватих структур (див. Рис. 4).



Рис. 4 – Структура ПКМ після обробки у обертовому магнітному полі (× 50)

Утворення шарів, як і ланцюжків, пов'язано з магнітостатичною взаємодією частинок у середині шару, а також між шарами. Характерно, що кожна частинка наповнювача контактує не з двома сусідніми, як в ланцюгових структурах, а з великою кількістю сусідніх частинок. Це призводить до збільшення ефективної площі контактування кожної частинки і, як наслідок, поліпшення магнітних і електричних властивостей.

Поряд із цим необхідно вказати, що на мікроскопічному рівні мають місце процеси розсіювання електронів, які супроводжуються зменшенням величини середньої довжини вільного пробігу електронів, збільшенням коефіцієнтів розсіювання і зменшенням коефіцієнту проходження поверхні магнітних частинок у ланцюжку. Ці питання стосовно впливу магнітного поля або деформації, зокрема, магнітострикції на електропровідність дисперсних зразків детально проаналізовані в роботах [17, 18].

На рис. 5 наведені дані структурних досліджень ПКМ електронно-мікроскопічним методом. Між частинками сильномагнітного наповнювача є тонкі полімерні прошарки, які впливають на величину



Рис. 5 – Електронно-мікроскопічні знімки поверхні відколу епоксидної смоли (а – × 500, б – × 900), яка містить нікель карбонільний

коефіцієнтів переносу. Очевидно, що при їх руйнуванні провідність такої системи буде зростати.

3.3 Дослідження електричних властивостей ПКМ при ТМО

Щоб після відпалювання зберегти високу електропровідність полімерного композиційного матеріалу, або навіть підвищити отримане при ТМО значення, в роботі проводили електроімпульсну обробку зразків. Сутність електроімпульсної обробки полягає в дії між частинками ПКМ імпульсу високої напруженості електричного поля (E = 10-12 кВ/см) протягом часу 0,01-1 с. Це призводить до пробою полімерних і окисних прошарків між частинками наповнювача.



Рис. 6 – Температурна залежність відносної зміни питомого електроопору ПКМ на основі ЕД-20 + 50 мас. % Fe після ТМО і електроімпульсної обробки (цифри на кривих вказують номер термоциклів)



Рис. 7 – Термограми деполяризації ПКМ на основі ПВДФ + 100 мас. % Fe після ТМО і електроімпульсної обробки (1) і залежність струмів деполяризації від часу витримки при 293 К (2)

Як видно із Рис. 6, електроімпульсна обробка не тільки призводить до збереження провідності в циклах ВПЛИВ ТЕРМОМАГНІТНОЇ ОБРОБКИ НА СТРУКТУРУ ...

«нагрів – охолодження», а й зсуває область різкого зростання питомого опору до більш високих температур.

Це зумовлено процесами подальшого затвердівання полімерної матриці ЕД-20 та збільшенням температури її склування.

Можливою причиною появи електретних властивостей є частковий перехід полімерної матриці в полярний стан під дією ТМО та додаткова зміна структури в ній під дією електричного поля. Створений матеріал відкриває перспективу його використання як сенсорів тиску, температури, виготовлення датчиків опромінення.

4. ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Показано, що для остаточного вияснення механізму дії магнітних полів всі зразки перед ТМО, особливо ненаповнені полімери, повинні бути перевірені на відсутність магнітних домішок спеціально розробленим методом.

2. Оптичними та електронно-мікроскопічними методами встановлено, що під дією магнітного поля відбуваються зміни в структурі полімерних композиційних матеріалів з сильномагнітними наповнювачами.

3. Запропоновано модель і фізичний механізм дії магнітного поля на ПКМ систему «діамагнетик – феромагнетик».

 Експериментально показано можливість додаткового регулювання провідності електроімпульсною обробкою ПКМ, що зумовлює пробій електроізолюючих прошарків між частинками провідного наповнювача.

5. Встановлено, що композити на основі ПВДФ, які містять дрібнодисперсне залізо, після ТМО та електроімпульсної обробки набувають електретних властивостей.

Influence of Thermomagnetic Treatment on the Structure and Electrophysical Properties of Polymeric Composite Materials of the Template

I.A. Moroz, A.D. Stadnik, A.V. Yaremenko

Sumy State Pedagogical University named after A.S. Makarenko, 87, Romenska Str., 40002 Sumy, Ukraine

The paper presents the results of a study of the effect of magnetic and electric fields on the structure and electrophysical properties of polymer composite materials based on polyethylene, polyvinylidene fluoride, polytetrafluoroethylene and epoxy resin filled with finely dispersed nickel and iron powders with an average particle diameter of about 10 microns. It is established that under the action of a magnetic field, changes occur in the structure of polymeric composite materials with strongly magnetic fillers, which lead to an increase in the magnetic permeability and changes in the resistivity. The possibility of additional adjustment of their conductivity of electroimpulse treatment is shown, which leads to breakdown of electrically insulating layers between the particles of the lead filler. It has been revealed that composites based on polyvinylidene fluoride, containing finely dispersed iron, acquire electret properties after thermomagnetic and electropulse treatment.

Keywords: Polymeric composite materials, Thermomagnetic and electropulse processing, Electrical resistivity, Magnetic susceptibility.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- 1. V. Kumar Thakur, M. Kumari Thakur, A. Pappu, *Hybrid Polymer Composite Materials: Applications* (Woodhead Publishing: 2017).
- 2. T. Kimura, Polym. J. 35 No.11, 823 (2003).
- А.Д. Стадник, В.Н. Билык, Г.В. Кирик, О.Г. Медведовская, Г.К. Чепурных, С.В. Соколов, *Металлофиз. новейшие технол.* **36** № 12, 1641 (2014) (A.D. Stadnik, V.N. Bilyk, G.V. Kirik, O.G. Medvedovskaya, G.K. Chepurnykh, S.V. Sokolov, *Metallofiz. Nov. Tekhnol.* **36** No 12, 1641 (2014)) [In Russian].
- A.D. Stadnick, I.A. Moroz, O.G. Medvedovskaya, V.M. Bilyk, J. Nano- Electron. Phys. 7 No 3, 03046 (2015).
- A.V. Yaremenko, I.A. Moroz, A.D. Stadnick, J. Nano-Electron. Phys. 9 No 5, 05040 (2017).
- А.Н. Лагарьков, М.А. Погосян, Вестн. РАН 73 No 9, 848 (2003) (А.N. Lagar'kov, М.А. Pogosyan, Vestn. RAN 73 No 9, 848 (2003)) [In Russian].
- D. Zhang, J. Cheng, J. Chai J. Deng, R Ren, Y Su, H. Wang, C. Ma, C.S. Lee, W. Zhang, G.P. Zheng, M. Cao, *J. Alloys. Compd.* **740**, 1067 (2018).
- Ю.А. Вашуков, Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композитных материалов (Самара: СГАУ: 2012) (Yu.A. Vashukov, Tekhnologiya raketnykh i aerokosmiche-skikh konstruktsiy iz kompozitnykh materi-

alov (Samara: SGAU: 2012)) [In Russian].

- 9. https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureat es/2000/index.html
- G. Filipcsei, I. Csetneki, A. Szilagyi, M. Zrinyi, *Adv. Pol. Sci.* 206(1), 137 (2007).
- 11. T. Kimura, Polym. J. 35, 823 (2003).
- 12. F. Ebert, Th. Thurn-Albrecht, *Macromolecules* **36** (23), 8685 (2003).
- J.A. Verduzco, C.E. Borja, V.H. López, L.R. Olmos, J.I. Betancourt, I.A. Figueroa, J. Mex. Chem. Soc. 60 No.2 (2016).
- 14. Y. Bia, X. Zhanga, G. Chen, J. Liu, J. Tang, W. Wang, *Result. Phys.* 7, 2334 (2017).
- E. Dragašius, E. Korobko, Z. Novikava, E. Sermyazhko, Solid State Phenom. 251, 3 (2016).
- O. Philippova, A. Barabanova, V. Molchanov, A. Khokhlov, *Eur. Polym. J.* 47 No4, 542 (2011).
- O. Lasyuchenko, L. Odnodvorets, I. Protsenko, *Cryst. Res. Technol.* 35, 3, 329 (2000).
- I.Yu. Protsenko, L.V. Odnodvorets, S.I. Protsenko, M.O.Shumakova, *Probl. At. Sci. Technol.* 16 No 1, 121 (2016).