

## ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ДЕЙСТВИЯ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПРОЧНОСТНЫЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ И МАГНИТНОЙ ДОБАВКИ

*\*Бакинский государственный университет,  
ул. З. Халилова, 23, AZ – 1148, Республика Азербайджан*

*\*\*Институт физики НАН Азербайджана,  
пр. Г. Джавида, 33, AZ – 1143, Республика Азербайджан, [mamed\\_r50@mail.ru](mailto:mamed_r50@mail.ru)*

### **Введение**

В последнее время композиции на основе полимеров и ферромагнетиков широко применяются в радиотехнике, технике связи, запоминающих устройствах, компьютерной технике, на телевидении, так как они обладают относительно высокими магнитными и эксплуатационными свойствами. Очевидно, что при эксплуатации устройств с элементами из композиций полимер-ферромагнетик они подвергаются длительному воздействию постоянного и переменного магнитных полей. Обработка магнитных полимерных композиций при постоянном и переменном полях, а также изменение температурно-временного режима кристаллизации могут изменять их магнитные, прочностные и термические свойства. Обработка полимерных магнитных композиций может улучшить магнитные свойства ферромагнетиков [1], и ее можно использовать для модифицирования структуры [2]. Постоянное магнитное поле может стимулировать сближение и ориентацию полимерных цепей и влиять на надмолекулярные структуры полимеров. В работах [3, 4] показано, что диэлектрические потери в области температуры стеклования при воздействии постоянного магнитного поля снижаются, максимум  $\tan\delta$  сдвигается в область высоких температур. Установлено, что ориентационные эффекты в полимерах связаны в основном с конформационными превращениями. В необработанных полимерных композиционных материалах частицы ферромагнитного наполнителя распределяются изотропно, а после воздействия постоянного магнитного поля они поляризуются. В результате они меняют в объеме полимера свое пространственное расположение и принимают вид цепочек. Устойчивость анизотропного распределения будет зависеть от остаточной намагниченности композиций и подвижности полимерной матрицы.

### **Методика эксперимента**

Исследовано влияние режимов кристаллизации и действия магнитного поля на прочностные, магнитные и термические свойства композиций полимер (ПЭВП, ПВДФ) – бариевый гексаферрит ( $\text{BaO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6$ ). Термические свойства композиций были изучены дифференциально-термическим (DTA), дифференциально-термогравиметрическим (DTG) и термогравиметрическим (TG) методами на Q-дериватографе фирмы MOM (Венгрия) в температурном интервале 20–450°C. В качестве температурного эталона использовали  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , прокаленный при 1000°C. Чувствительность по каналам составляла: DTA-1/5; DTG-1/15; TG –mg 200 [5].

Исходные полимеры ПЭВП и ПВДФ (без добавки) и полимер-магнитные композитные материалы на основе ПЭВП, ПВДФ и магнитной добавки  $\text{BaO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6$  были получены методом горячего прессования под давлением 15 МПа, при температуре плавления полимерной матрицы, в течение 10 мин с последующим охлаждением в следующих режимах кристаллизации: 1 – образцы погружали в сосуд с жидким азотом. Этот режим мы называем азотная закалка (АЗ); 2 – образцы охлаждали в смеси льда с водой со скоростью 2000 град/мин. Этот режим – быстрое охлаждение (БО); 3 – медленное охлаждение (МО) расплава до комнатной температуры со скоростью 2 град/мин.

Все образцы композиции изготовлялись в виде пленки; магнитные свойства композиции определялись при температуре 293К. Прочностные характеристики исследуемых композиций измерялись при температуре 293К согласно [6].

Намагниченность измерена на маятниковом магнитометре методом Доменикалли при комнатной температуре.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости механической прочности  $\sigma$  композиций ПЭВП+ $(\text{BaO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6)$  и ПВДФ+ $(\text{BaO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6)$ , полученные в режиме БО, от объемного содержания магнитной добавки до и после обработки в постоянном магнитном поле (2,4 кЭ) в течение 0,5 ч. Из рисунка видно, что с увеличением содержания магнитного наполнителя (соответственно с уменьшением содержания полимерной матрицы) механическая прочность  $\sigma$  уменьшается. Такой ход зависимости  $\sigma$  от объёмного содержания магнитной добавки связан с увеличением удельной поверхностной площади наполнителя и уменьшением доли полимерной матрицы композиции, так как последняя играет роль связующего.

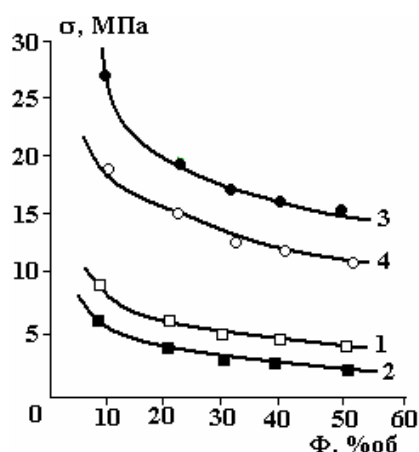


Рис. 1. Зависимость механической прочности от объемного содержания магнитного наполнителя до (1,3) и после (2, 4) обработки в постоянном магнитном поле: 1 – ПЭВП+ $(\text{BaO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6)$ ; 2 – ПЭВП+ $(\text{BaO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6)$ ; 3 – ПВДФ+ $(\text{BaO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6)$ ; 4 – ПВДФ+ $(\text{BaO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6)$

Из рисунка также видно, что действие постоянного магнитного поля приводит к уменьшению механической прочности композиции. Степень уменьшения  $\sigma$  на основе ПВДФ больше, чем на основе ПЭВП.

Изменение механической прочности после обработки композиций в постоянном магнитном поле, по нашему мнению, связано с поляризацией магнитной частицы, в результате чего происходит разупорядочивание структуры (возбуждение макромолекул, локальная поляризация). Изменение механической прочности в зависимости от полимерной матрицы и при одинаковых магнитных наполнителях, по-видимому, связано со снижением взаимодействия между соседними молекулами полимерной матрицы и межфазного взаимодействия. Возможно также, что постоянное магнитное поле молекулы полимера может частично ориентироваться, в результате чего снижается потенциальный барьер сдвиговых актов и уменьшается значение механической прочности композиции.

На рис. 2 приведена зависимость магнитной проницаемости от объемного содержания магнитного наполнителя для композиций ПВДФ+ $(\text{BaO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6)$  и ПЭВП+ $(\text{BaO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6)$ , полученных в режиме БО.

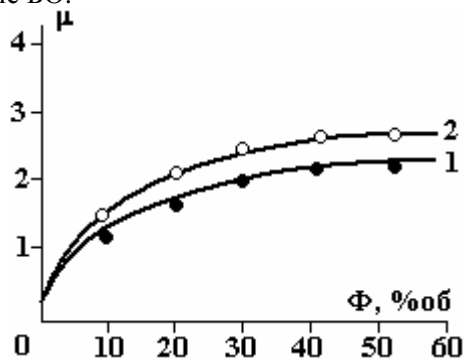


Рис. 2. Зависимость магнитной проницаемости от объемного содержания магнитного наполнителя: 1 – ПЭВП+ $(\text{BaO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6)$ , 2 – ПВДФ+ $(\text{BaO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6)$

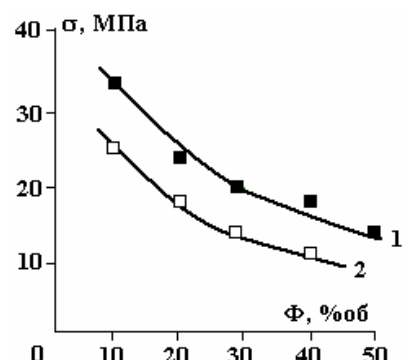


Рис. 3. Зависимость механической прочности БО (1) и МО (2) композиций ПВДФ+ $\text{BaO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6$  от объемного содержания магнитной добавки  $\text{BaO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_6$

Из рисунка видно, что с ростом объемного содержания магнитного наполнителя наблюдается увеличение  $\mu$ , причем при данном объемном содержании наполнителя значение  $\mu$  зависит от природы полимерной матрицы.

На рис. 3 показаны зависимости механической прочности БО и МО композиций ПВДФ+(BaO(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>6</sub>) от объемного содержания магнитной добавки (BaO(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>6</sub>). Видно, что наблюдается уменьшение  $\sigma$  в зависимости от объемного содержания. Также видно, что при прочих равных условиях механическая прочность БО композиций больше по сравнению с МО композициями.

Из приведенных экспериментальных данных следует, что на механическую прочность магнитных композиций влияют полярность полимерной матрицы, температурно-временной режим кристаллизации и обработка в постоянном магнитном поле.

На рис. 4 приведено влияние магнитного воздействия на термостойкость ПЭВП и композиции ПЭВП-(BaO(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>6</sub>), полученных в режиме АЗ до и после воздействия магнитного поля. Из рисунка видно, что на кривой ДТА ПЭВП наблюдаются эндотермические эффекты (рис. 4, кривая 1) при 133, 213 и 390°C. Эндозффект при 133°C соответствует плавлению кристаллической части полимерной матрицы ПЭВП, при 213°C – разрыву слабых связей, а при 390°C – деполимеризации ПЭВП. При добавке в ПЭВП+10 об% BaO(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>6</sub> (рис. 4, кривая 2) температура эндозффекта при 133°C смещается в сторону низких температур и становится равной 125°C, а это соответствует плавлению состава 90 об% ПЭВП+10 об% BaO(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>6</sub>. Температура разрыва слабых связей соответствует 283°C.

Из вышеуказанного следует, что изменение в температурах термических эффектов свидетельствует об образовании нового межфазного слоя на границе раздела между компонентами композитов.

При воздействии магнитного поля на ПЭВП и композита 90 об% ПЭВП+10 об% BaO(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>6</sub> установлено, что температура разрыва слабых связей смещается в сторону высоких температур, а температура деполимеризации – в сторону низких.

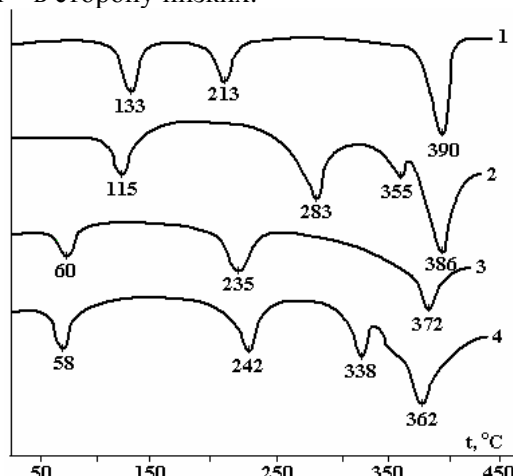


Рис. 4. ДТА кривые смесей образцов системы ПЭВП-BaO(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, полученные в режиме АЗ: 1 – ПЭВП (исх.); 2 – 90 об% ПЭВП+10 об% BaO(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>6</sub>; 3 – ПЭВП (после обр.); 4 – 90 об% ПЭВП+10 об% BaO(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>6</sub> (после обр.)

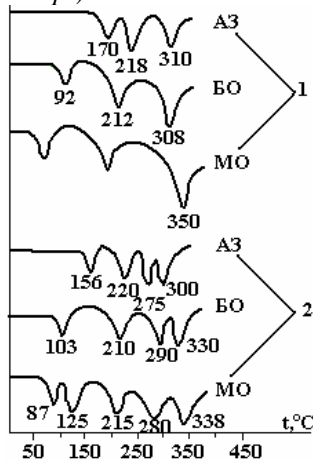


Рис. 5. ДТА кривые в зависимости от режима кристаллизации: 1 – ПВДФ (исх.); 2 – 90 об.% ПВДФ + 10 об.% BaO(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>6</sub>

Аналогичные исследования были проведены и для исходного полимера ПВДФ, и для композита ПВДФ+BaO(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>6</sub>.

При быстрой кристаллизации в режиме АЗ в пленках ПВДФ наблюдаются (рис. 5, кривые 1) относительно высокая температура плавления кристаллической части ПВДФ (170°C) и высокая температура разрыва слабых связей (218°C) по сравнению с образцами, полученными в режимах БО, МО. Однако образцы состава 90 об% ПВДФ+10 об% BaO(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, полученные в режиме МО (338°C) (рис. 5, кривые 2), более термоустойчивы по сравнению с АЗ (300°C), БО (330°C), то есть температура деполимеризация для образцов, полученных в режимах МО, выше, чем для образцов, полученных в режимах АЗ, БО.

#### **Выводы**

Изменение механической прочности, магнитной проницаемости и термических свойств исследуемых магнитных композиций на основе ПЭВП+ BaO(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>6</sub> и ПВДФ + BaO(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>6</sub> в зависимости от температурно-временного режима кристаллизации можно связать с изменением надмолекулярной структуры полимерной матрицы, степени взаимодействия между фазами и толщины приграничного слоя. Изменение механической прочности, магнитной проницаемости и термических свойств композиций после обработки в постоянном магнитном поле, по нашему мнению, связано с поляризацией магнитной частицы, в результате чего происходит разупорядочивание структуры (возбуждение макромолекул, локальная поляризация). Возможно также, что обработка в постоянном магнитном поле молекулы полимера может частично ориентироваться, в результате снижается потенциальный барьер сдвиговых актов и уменьшается значение механической прочности композиции.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Смирнов Б.И. Дислокационная структура и упрочнение кристаллов. Л.: Наука, 1981. 235 с.
2. Поливанов К.М. Ферромагнетики. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1957. 256 с.
3. Stankevich V.M., Smirnov V.V., Pleskachevsky Yu.M., Yankova G.E. Study of interphase phenomena in filled high-density polyethylene by electron spin resonance method // English summaries. 2000. Vol. 5. № 1. P. 28–31.
4. Di W-h., Zhang G., Jhao J.D., Reng Y. Ethylene-(vinyl acetate) copolymer/carbon biber conductive interaction on its electrical properties // Polymer International. 2004. Vol. 53. № 4. P. 449–454.
5. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вязущих веществ. М.: Высшая школа, 1981. С. 37–42.
6. Abasov S.A., Ramazanov M.A., Ibragimova H.S., Mustafayev Z.E. Physics and chemistry of processing of materials. 2003. № 5. P. 87–88.

*Поступила 22.10.08*

#### **Summary**

In the given work results of researches on influence of a temperaturno-time mode of crystallisation and magnetic field action on mechanical durability, magnetic permeability and thermal properties of composites on the basis of polymers polyethylene (PEHD), polivinylidene fluoride (PVDF) and magnetic additive BaO(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>6</sub> are stated. It is shown that change of mechanical durability, magnetic permeability and thermal properties of investigated magnetic compositions depending on a temperaturno-time mode of crystallisation and processing in a strong constant magnetic field can be connected with change supermolecular structures of a polymeric matrix, interaction degree between phases and thickness of a frontier layer.