

## Структура и свойства полимерных композитов и нанокompозитов, подвергнутых термомагнитной обработке

А.Д. Стадник<sup>1</sup>, И.А. Мороз<sup>1</sup>, О.Г. Медведовская<sup>1</sup>, В.Н. Билык<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Сумский государственный педагогический университет имени А.С.Макаренко,  
ул. Роменская, 87, 40002 Сумы, Украина

<sup>2</sup> Институт прикладной физики НАН Украины, ул. Петропавловская, 58, 40000 Сумы, Украина

(Получено 01.09.2015; опубликовано online 20.10.2015)

В работе исследовано воздействие термомагнитной обработки на структуру и свойства полимерных композиционных материалов, на основе эпоксидно-диановой смолы, поливинилиденфторида, полиэтилена, поли-4-метилпентена-1. В качестве наполнителей использовали порошки: электролитическое железо, карбонильный никель и нанокобальт. Определено значение температуры плавления и кристаллизации, а также диапазон температур плавления (кристаллизации). Установлена зависимость степени кристалличности, коэрцитивной силы и остаточной намагниченности полимерных композиционных материалов от концентрации наполнителя и условий обработки.

**Ключевые слова:** Термомагнитная обработка, Полимерные композиционные материалы, Наноматериалы, Коэрцитивная сила, Остаточная намагниченность, Структурные изменения.

PACS numbers: 61.41. + e, 61.46. – w, 81.05.Lg

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Одно из перспективных направлений последних лет в науке о полимерах – разработка принципов получения и исследование свойств полимерных композитов и нанокompозитов.

По определению, композиционными называют материалы, состоящие из двух, или более фаз с четкой межфазной границей. В случае нанокompозитов наполнитель, или одна из фаз, имеет нанометрические размеры хотя бы в одном направлении.

Новые полимерные нанокompозиты были получены из суспензий и анизотропных наночастиц при воздействии магнитного поля с последующей полимеризацией [1].

Влияние магнитного поля на диэлектрические свойства композитов на основе полиэтилена, углеродных нанотрубок и графита было изучено в работе [2]. Обнаружен эффект ориентации наполнителей в расплаве полимерной матрицы, который влияет на проводимость и диэлектрические свойства.

Композиционные материалы на основе полианилина, содержащего наночастицы магнетита диаметром 30-50 нм, исследовали в работе [3] с целью применения в терапевтических целях.

В работе [4] описан процесс получения наноструктурированных полимеров под воздействием магнитного поля. Это открывает перспективы создания нанопористых мембран.

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) и нанокompозиты применяют в качестве функциональных элементов при производстве электронной аппаратуры, создании покрытий с эффектом радиолокационной малозаметности [5, 6]. Отмечают, что использование нанокompозитов имеет преимущества по сравнению с традиционными композитами.

«Умные» полимерные гранулы, предназначенные для реагирования на внешние воздействие, например, температуру, магнитное поле и т.д. исследованы в [7]. Чувствительность к магнитному полю обеспечивается магнитными нано- или микрочастицами, внедренными в гранулы.

Перспективы регулирования адгезионных свойств полимерных материалов и металлов изучены в [8]. Показано возможность улучшения адгезии путем применения специальных наполнителей, а также использования метода электрического взрыва проводников при нанесении металлических покрытий.

Магнитные нанокompозиты, состоящие из суперпарамагнитных наночастиц магнетита со средним диаметром 9 и 13 нм в пектиновой матрице, исследованы в [9]. Изучены эффекты влияния на структуру и магнитные свойства при различном соотношении реагентов и изменении условий сушки нанокompозитов.

Перспективными могут быть нанокompозиты на основе поливинилиденфторида и бентонитового наполнителя [10] из-за особых диэлектрических свойств.

Существует также способ создания наноструктур в ненаполненных полимерах, при воздействии внешних полей [11, 12]. Это может быть электрическое или магнитное поля, вызывающие формирование доменов.

Анализ известных литературных источников показывает, что наполнители придают полимерным материалам повышенную тепло- и электропроводность, новые магнитные свойства, изменяют теплоемкость, коэффициент теплового расширения и другие важные эксплуатационные свойства. Практически все ПКМ можно рассматривать, как магнитно-гетерогенные системы с двумя, или несколькими подсистемами, различающимся по структуре и магнитной восприимчивости. Однако, несмотря на интенсивное изучение свойств ПКМ, многие вопросы влияния

термомагнитной обработки на их структуру и свойства, а также выяснение механизма этого влияния, окончательно не установлены и требуют дальнейших исследований.

В работе ставилась задача изучить воздействия термомагнитной обработки (ТМО) на структуру и магнитные свойства ПКМ, содержащих мелкодисперсные ферромагнитные наполнители, а также наночастицы кобальта.

## 2. МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования служили полимеры: поливинилиденфторид (ПВДФ), полиэтилен (ПЭ), поли-4-метилпентен-1 (П4МП-1), эпоксидно-диановая смола (ЭД-20). В качестве наполнителей использовали электролитическое железо, карбонильный никель и нанокобальт. Кобальт-содержащие прекурсоры, предоставленные нам авторами работы [13], отжигались в вакууме по разработанной ими технологии.

Образцы ПКМ с кристаллизующейся матрицей готовили методом предварительного смешивания компонентов при атмосферном давлении, с последующим нагреванием и кристаллизацией из расплава полимера под воздействием давления и магнитного поля. Следует отметить, что получение анизотропного распределения ферромагнитного наполнителя в ПВДФ достигали путем предварительной магнитной обработки порошкообразной смеси компонентов при 293 К, а затем производили ТМО по обычной технологии. Такая особенность технологии была связана с высокой вязкостью расплава ПВДФ. Для создания полимерных нанокомпозитов первоначально получали нанопорошки кобальта путем разложения прекурсоров в вакууме при температуре 723 К.

Для изучения структуры полимерных композиционных материалов использовали методы рентгенографии, электронной и световой микроскопии. Степень кристалличности ПКМ на основе полиэтилена определяли, используя номограммы и известную методику Германса – Вейдингера. Погрешность не превышала 3 %.

Для исследования электрофизических свойств ПКМ была использована установка с автоматической регистрацией показаний измерительных приборов и их последующей записью на ЭВМ.

Тепловые эффекты при кристаллизации и плавлении ПКМ исследовали методом дифференциально-термического анализа (ДТА). Установка не содержала сильномагнитных деталей и позволяла исследовать эффекты непосредственно в процессе ТМО.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны термограммы образцов ПЭ и ПВДФ в процессе нагревания (охлаждения) со скоростью 0,05 К/с.

Результаты ДТА были использованы для выбора условий ТМО. Из термограмм определяли значение температуры плавления и кристаллизации, а также диапазон температур плавления (кристаллизации).

Если, например, стояла задача провести ТМО ПКМ в расплавленном состоянии его матрицы, то композиты нагревали до температуры более высокой, чем температура плавления полимерной матрицы. Затем проводили обработку ПКМ, выдерживая в магнитном поле до температуры, более низкой, чем температура кристаллизации полимерной матрицы.

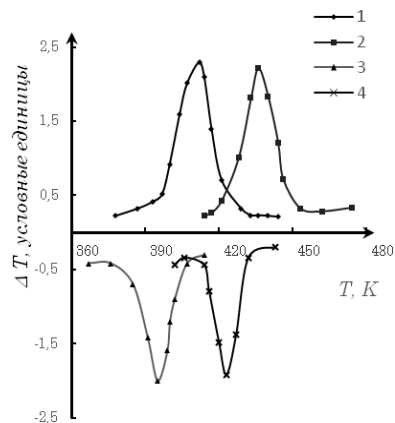


Рис. 1 – Термограммы плавления (1, 2) и кристаллизации (3, 4): ПЭ (1, 3), ПВДФ (2, 4)

Экспериментально установлено, что без ТМО наполнитель в полимерной матрице распределяется изотропно, а после – образует цепочечные структуры. Расстояние между цепочками зависит от концентрации наполнителя и плотности полимерной матрицы.

Во вращающемся магнитном поле образуется слоистая структура ПКМ с ферромагнитным наполнителем, что обусловлено магнитоэлектростатическим взаимодействием между частицами наполнителя (рис. 2).

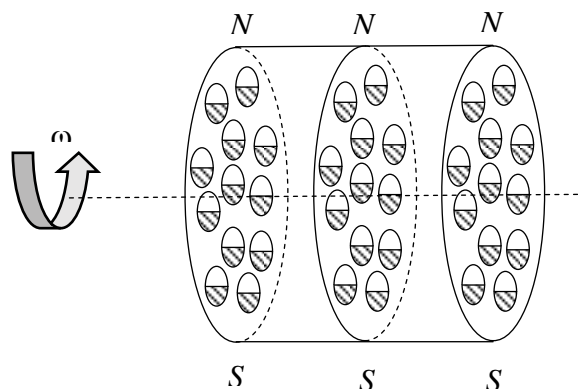


Рис. 2 – Модель образования слоистой структуры композита с ферромагнитным наполнителем при ТМО во вращающемся магнитном поле

Образование слоистой структуры в композитах с ферромагнитным наполнителем после ТМО может быть объяснено тем, что в магнитном поле на ферромагнитную частицу эллипсоидальной формы действует пара сил, поворачивающая ее в сторону уменьшения угла между направлением поля и большой осью частицы. Вращающему моменту

$\vec{L} = [\vec{M}\vec{B}]$  со стороны поля противодействует момент сил сопротивления полимерной матрицы. Частица повернется к направлению поля, если величина  $L$  будет больше момента сил сопротивления:

$$MB_0 \sin \alpha > PV\tau$$

где  $M$  – магнитный момент частицы;  $B_0$  – индукция магнитного поля;  $\alpha$  – угол между направлением  $B_0$  и большой осью частицы,  $P$  – фактор формы,  $V$  – объем частицы,  $\tau$  – напряжение сдвига.

Рассмотрим результаты исследования влияния ТМО непосредственно на структуру полимерной матрицы. На рис. 3 показана зависимость степени кристалличности ПКМ на основе ПЭ, наполненного карбонильным никелем, от концентрации последнего.

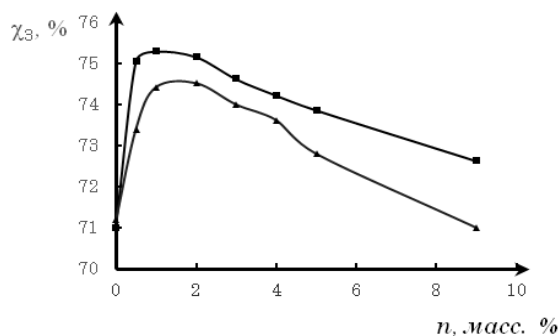


Рис. 3 – Зависимость степени кристалличности ПКМ на основе ПЭ от концентрации никеля карбонильного до (нижняя кривая) и после ТМО (верхняя кривая)

В области небольших значений концентраций наполнителя наблюдается увеличение степени кристалличности ПКМ, подвергнутых ТМО. Порошок никеля является активным структурообразователем. Изменение степени кристалличности и термодинамических характеристик можно объяснить изменением условий кристаллизации в присутствии наполнителя. При малых концентрациях наполнитель выступает в роли зародышей кристаллизации. При концентрациях выше 2 мас. %, степень кристалличности уменьшается вследствие понижения сегментальной подвижности макромолекул и, возможно, частичной деструкции полимера.

Введение в ПВДФ ферромагнитного наполнителя приводит к изменению его структуры. Дифрактограммы образцов ПВДФ, наполненных железом, представлены на рис. 4.

Для наполненных образцов, как и для ненаполненных, характерно образование полимерной матрицы преимущественно в  $\alpha$ -форме которая имеет спиральную конформацию.

После ТМО несколько возрастает степень кристалличности. Наблюдается частичный  $\alpha \rightarrow \beta$  переход в полимерной матрице ПКМ на основе ПВДФ со значительным количеством наполнителя, обусловленный изменением спиральной конформации макромолекул на структуру плоского зигзага.

Зависимость  $H_c$  и  $I_r$  ПКМ с полимерной матрицей ЭД-20 от концентрации ферромагнитного наполнителя показана на рис. 5.

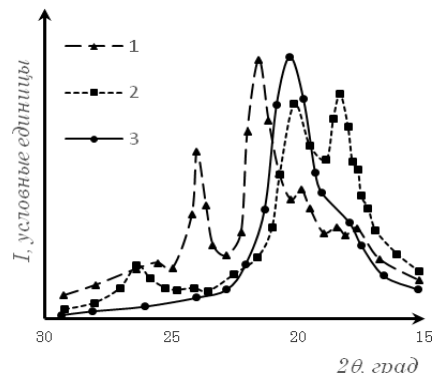


Рис. 4 – Дифрактограммы ПКМ на основе ПВДФ и 100 масс. % Fe (соотношение по массе полимер / наполнитель-1/1): 1 – после ТМО; 2 – без ТМО; 3 – смесь порошков ПВДФ и Fe до нагревания

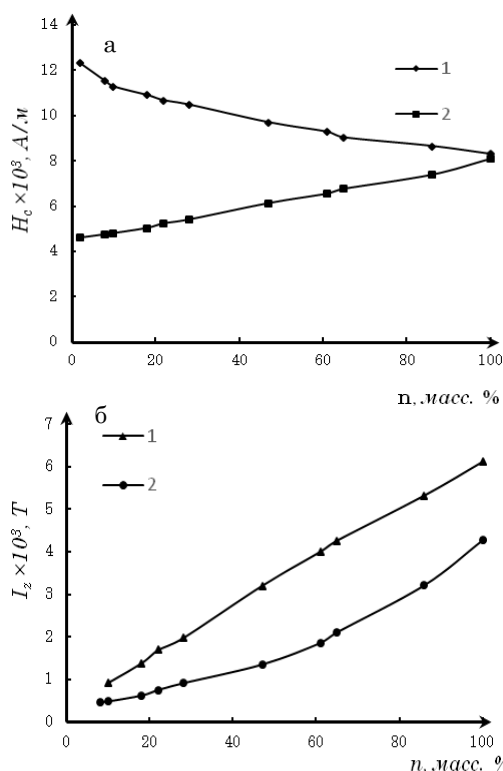


Рис. 5 – Зависимость коэрцитивной силы (а) и остаточной намагниченности (б) ПКМ на основе ЭД-20 от концентрации Fe: 1а, 1б – без ТМО; 2а, 2б – после ТМО ( $H = 1,6 \cdot 10^5$  А/м)

После ТМО происходит изменение величины  $I_r$  и  $H_c$  в направлении поля обработки. После обработки в течение 1200-1800 с наблюдается тенденция к насыщению  $I_r$  и  $H_c$ . Дополнительно  $H_c$  снижали путем отжига ПКМ при температуре 373 К в течение 3600 с. Снижение  $H_c$  связано с действием напряжений, возникающих в ПКМ в области до отверждения. В ПКМ, имеющих цепочную структуру, эти напряжения носят анизотропный характер.

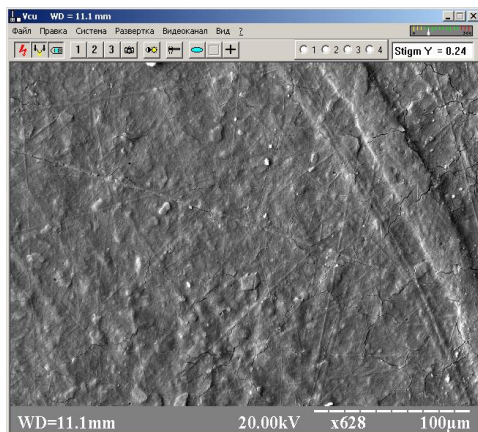
Уменьшение  $H_c$  при увеличении концентрации наполнителя для ПКМ, не подвергнутых ТМО, можно объяснить ростом магнитного взаимодействия между частицами. Изменение  $H_c$  с ростом концентрации наполнителя в изотропном ПКМ

можно описать известной формулой Нееля:

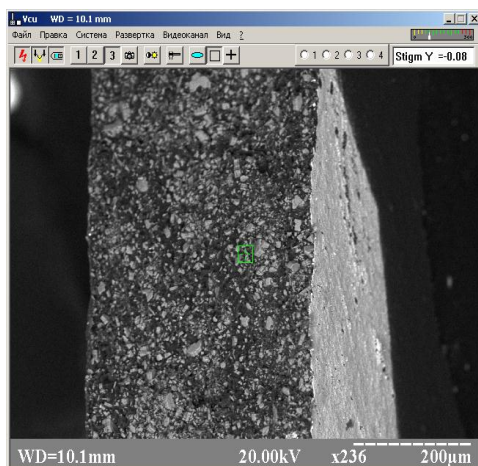
$$H_c = H_{co}(1 - N),$$

где  $H_{co}$  – коэрцитивная сила изолированной частицы;  $N$  – коэффициент упаковки.

Общий вид поверхности и структура излома нанокompозита показаны на рис. 6. Рельеф поверхности относится к технологическому фактору. Структура излома свидетельствует о значительной гетерогенности.



а



б

Рис. 6 – Структура поверхности (а) и структура излома (б) нанокompозита на основе П4МП-1 и нанокобальта

Анализируя эффекты воздействия ТМО на структуру ПКМ, содержащих мелкодисперсные наполнители, следует отметить что механизмы структурных изменений во многом связаны с перераспределением в матрице сильномагнитных наполнителей, созданием значительных градиентов напряженности магнитного поля и увеличением локальных магнитных полей до величины намагниченности насыщения наполнителя.

Более сложными могут быть механизмы влияния ТМО на структуру и свойства нанокompозитов. Наночастицы наполнителя – суперпарамагнитны, их отклик на действие магнитного поля будет слабее.

Нанокompозиты на основе П4МП-1, как и композиты с микронаполнителями, имеют фазовую

гетерогенную структуру (рис. 6). В процессе ТМО, при температурах выше температуры плавления полимерной матрицы, наночастицы проникают в расплав полимера и фиксируются в ней при кристаллизации.

Дифрактограммы нанокompозитов, содержащих нанокобальт, позволили определить параметр его решетки – 3,54 Å. Рефлексы выражены слабо из-за невысокой концентрации частиц и наличия на их поверхности защитных оксидных и полимерных оболочек. После обработки нанокompозитов в магнитном поле образцы становятся магнитно анизотропными, причем величина намагниченности вдоль направления воздействия магнитным полем индукцией 0,1 Тл возрастает на 30 %, что может быть обусловлено ориентационными эффектами.

Напряженность внешнего магнитного поля и его градиент – две основные управляющие переменные при воздействии магнитного поля во время самосборки микро- и наночастиц в низковязкой полимерной матрице. Вязкость полимерной матрицы влияет на ориентационные эффекты в нанокompозитах.

Используя результаты изучения полимерных композиционных материалов (ПКМ) в силовых полях, как модельные, можно более глубоко понять механизм протекания процессов организации структуры нанокompозитов под влиянием магнитного поля и приблизить появление технологии «сборки» атомов и надмолекулярных образований, придающей ПКМ заданные свойства.

#### 4. ВЫВОДЫ

1. Проведены комплексные исследования структуры и магнитных свойств композиционных материалов на основе полимеров и сильномагнитных наполнителей после обработки постоянным или вращающимся магнитным полем. Установлен переход от статистической к слоистой структуре под действием вращающегося магнитного поля и переход от статистической к цепочечной – в случае обработки в постоянном поле.

2. Установлены эффекты влияния ТМО на величину коэрцитивной силы и остаточной намагниченности сильномагнитных ПКМ, что обусловлено образованием более упорядоченной структуры сильномагнитных наполнителей. Эффект более выражен при концентрациях микрочастиц железа до 100 массовых процентов, причем при относительно невысоких концентрациях Fe коэрцитивную силу и остаточную намагниченность можно изменить в два и более раз.

3. Рентгеновским методом установлено, что в ПКМ на основе ПВДФ и мелкодисперсного железа, после ТМО наблюдается переход  $\alpha \rightarrow \beta$ . Это может быть обусловлено изменением конформации полимерных цепей, а также частичной деструкцией полимерной матрицы при контактировании с поверхностью наполнителя.

4. После ТМО наблюдается анизотропия намагниченности полимерных нанокompозитов, содержащих нанокобальт, что может быть косвенным подтверждением агрегирования наночастиц и ориентационными эффектами в полимерной матрице.

## Structure and Properties of Polymer Composites and Nanocomposites Subjected to Thermomagnetic Treatment

A.D. Stadnick<sup>1</sup>, I.A. Moroz<sup>1</sup>, O.G. Medvedovskaya<sup>1</sup>, V.M. Bilyk<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Sumy State Pedagogical University named after AS Makarenko, 87, Romenska St., 40002 Sumy, Ukraine

<sup>2</sup> The Institute of Applied Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, 58, Petropavlivska St., 40000 Sumy, Ukraine

We have investigated the effect of thermomagnetic treatment on the structure and properties of polymer composites based on bisphenol epoxy resin, polyvinylidene fluoride, polyethylene, poly-4-methylpentene-1. The following powders were used as fillers: electrolytic iron, carbonyl nickel and nanocobalt. The values of the melting and crystallization temperature and also the melting (crystallization) temperature range are determined. The dependence of the degree of crystallinity, the coercive force and residual magnetization of polymer composites on the concentration of filler and the treatment conditions are established.

**Keywords:** Magnetic annealing, Polymer composite materials, Nanomaterials, Coercive force, Residual magnetization, Structural changes.

## Структура і властивості полімерних композитів і нанокompозитів, підданих термомагнітній обробці

А.Д. Стадник<sup>1</sup>, І.А. Мороз<sup>1</sup>, О.Г. Медведовська<sup>1</sup>, В.Н. Білик<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Сумський державний педагогічний університет імені А.С.Макаренка, вул. Роменська, 87, 40002 Суми, Україна

<sup>2</sup> Інститут прикладної фізики НАН України, вул. Петропавлівська, 58, 40000 Суми, Україна

У роботі досліджено вплив термомагнітної обробки на структуру і властивості полімерних композиційних матеріалів, на основі епоксидно-діанової смоли, полівініліденфториду, поліетилену, полі-4-метилпентен-1. Як наповнювачі використовували порошки: електролітичне залізо, карбонільний нікель і нанокобальт. Визначено значення температури плавлення і кристалізації, а також діапазон температур плавлення (кристалізації). Встановлено залежність ступеня кристалічності, коерцитивної сили і залишкової намагніченості полімерних композиційних матеріалів від концентрації наповнювача і умов обробки.

**Ключові слова:** Термомагнітна обробка, Полімерні композиційні матеріали, Наноматеріали, Коерцитивна сила, Залишкова намагніченість, Структурні зміни.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРЫ

1. M. Tatsumi, F. Kimura, T. Kimura, Y. Teramoto, Y. Nishio *Biomacromolecules* **15**, 4579 (2014).
2. B.Z. Han, W. Zhou, W. Zhou, C.L. Liu, D. Liu, X. Wang, *Adv. Mater. Res.* **873**, 436 (2013).
3. H. Baozhong, L. Changming, M. Fenglian, *Trans. China Electrotech. Soc.* **28**, 55 (2013).
4. M.E. Tousley, X. Feng, M. Elimelech, C.O. Osuji, *Appl. Mater. Interf.* **26**, 19710 (2014).
5. L.C. Folgueras, M.A. Alves, M.C. Rezende, *Mat. Res.* **17**, 197 (2014).
6. Y. Wang, T. Li, L. Zhao, Z. Hu, Y. Gu, *Energ. Power Eng.* **3**, 580 (2011).
7. O. Philippova, A. Barabanova, V. Molchanov, A. Khokhlov, *Eur. Polymer J.* **47**, 542 (2011).
8. A.M. Chornous, G.V. Kirik, I.Yu. Protsenko, A.D. Stadnik, *Funct. Mater.* **12**, 51 (2005).
9. J. Namanga, J. Foba, D.T. Ndinteh, D.M. Yufanyi, R.W.M. Krause, *J. Nanomater.* **2013** ID 137275 (2013).
10. V. Tomer, E. Manias, C.A. Randall, *J. Appl. Phys.* **110**, 044107 (2011).
11. Г.В. Кирик, В.Н. Радзиевский, А.Д. Стадник, *Новые композиционные материалы: монография* (Сумы: Университетская книга: 2011) (G.V. Kirik, V.N. Radziyevskiy, A.D. Stadnik, *Novyye kompozitsionnyye materialy: monografiya* (Sumy: Universitetskaya kniga: 2011)).
12. В.Н. Билык, Г.В. Кирик, О.Г. Медведовская, А.Д. Стадник, Г.К. Чепурных, С.В. Соколов, *Металлофиз. нов. технол.* **36**, 1641 (2014) (V.N. Bilyk, G.V. Kirik, O.G. Medvedovskaya, A.D. Stadnik, G.K. Chepurnykh, S.V. Sokolov, *Metallofiz. Nov. Tekhnol.* **36**, 1641 (2014)).
13. K.A. Tarasov, V.P. Isupov, B.B. Boknov, *Chem. Sustainable Development* **8**, 291 (2000).