

PACS numbers: 44.10.+i, 65.40.De, 65.60.+a, 66.70.Hk, 77.84.Lf, 81.05.Qk, 83.60.Np

## **Влияние неоднородного магнитного поля на физические свойства металлосодержащих полимерных композитов**

В. Н. Билык, Г. В. Кирик\*, О. Г. Медведовская, А. Д. Стадник,  
Г. К. Чепурных\*\*, С. В. Соколов\*\*\*

*Сумской государственный педагогический университет им А. С. Макаренко,  
ул. Роменская, 87,  
40002 Сумы, Украина*

*\*Международный институт компрессорного и энергетического  
машиностроения–концерн «Укрросметалл»,  
Курский проспект, 6,  
40002 Сумы, Украина*

*\*\*Институт прикладной физики НАН Украины,  
ул. Петропавловская, 58,  
40000 Сумы, Украина*

*\*\*\*Сумской государственный университет,  
ул. Римского-Корсакова, 2,  
40007 Сумы, Украина*

Изучены эффективная теплопроводность и коэффициент линейного теплового расширения кристаллов, созданных из порошкообразных полимеров, в зависимости от содержания в них мелкодисперсного железа. Установлено значительное улучшение указанных тепловых характеристик в той серии образцов, которые готовили путём смешивания полимерной матрицы и железа с последующим нагревом и выдержкой при температуре на 20 К выше температуры плавления полимера, а затем реализации кристаллической структуры (путём понижения температуры) во вращающемся неоднородном магнитном поле. В этом случае обнаружено аномальное изменение коэффициентов линейного теплового расширения композитов в зависимости от массы добавляемого в них железа при содержании последнего в количестве менее 5% от исходной массы чистого полимера.

Вивчено ефективну теплопровідність і коефіцієнт лінійного теплового розширення кристалів, створених з порошкоподібних полімерів, залежно від вмісту в них дрібнодисперсного заліза. Встановлено значне поліпшення зазначених теплових характеристик у тій серії зразків, які виготовляли шляхом змішування полімерної матриці та заліза з наступним нагрі-

ванням і витримкою при температурі, на 20 К вищій за температуру топлення полімеру, а потім реалізації кристалічної структури (шляхом зниження температури) в обертовому неоднорідному магнетному полі. У цьому випадку виявлено аномальну зміну коефіцієнтів лінійного теплового розширення композитів залежно від маси заліза, що в них додається, при вмісті останнього в кількості, меншій за 5% від початкової маси чистого полімеру.

The effective thermal conductivity and the coefficient of linear thermal expansion of crystals fabricated from polymer powders are studied, depending on the content of fine iron. A considerable improvement of the thermal characteristics in the batch of samples fabricated by mixing of the polymer matrix and iron with the following heating and holding at a temperature by 20 K above the melting point of the polymer and further implementation of a crystal structure (by temperature lowering) in the rotating inhomogeneous magnetic field is identified. In this case, an anomalous change of the coefficients of linear thermal expansion of composite depending on the weight of iron added there with amount of less than 5% of the original mass of the pure polymer is detected.

**Ключевые слова:** теплопроводность, линейное расширение, композиты, магнитное поле.

*(Получено 10 июня 2013 г.; окончат. вариант — 28 ноября 2014 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Изучению тепловых характеристик кристаллов, в том числе и наноструктурированных кристаллов (см., соответственно, например, [1, 2, 3–5]) уделяется значительное внимание.

Композиты, в силу их всё возрастающего применения в технических устройствах, являются объектами внимания многих исследователей (см., например, [6–8]). В частности, выяснено, что на структуру и свойства композиционных материалов существенное влияние оказывает воздействие магнитных и электрических полей [9–11]. Магнитная обработка полимерных композиционных материалов во многих случаях способствует упорядочению структуры и повышению прочности. Однако влияние магнитных полей зависит от многих факторов (магнитной восприимчивости, химического строения молекул, напряжённости поля, времени его действия). В работе [9] обнаружен новый тип магнитоэластического эффекта в полимерах, который не может быть объяснён переориентацией звеньев макромолекул, и который обладает анизотропией магнитной восприимчивости.

В работе [11] экспериментально установлено, что изменение физических свойств в постоянном магнитном поле можно ожидать в определённых условиях для любого диамагнетика, но число иссле-

дованных материалов, особенно, полимерных композитов, не велико, а выводы неоднозначны. В экспериментальной работе [9] обнаружено, что переменные магнитные поля влияют на пластичность полимеров эффективнее, чем постоянные магнитные поля.

Поскольку прочность и пластичность кристаллов в значительной мере обусловлены существованием дислокаций и их движением, то очевидно, что магнитные поля, влияя на дислокации, влияют и на пластичность в диамагнетиках, каковыми являются изучаемые полимерные композиты.

В предлагаемой работе в качестве объектов исследования выбраны кристаллические полимеры: поливинилденфторид (ПВДФ типа Ф-2М), пентапласт (ПТП), поли-4-метилпентен-1 (П-4МП-1), полиамид-6 (ПА). Для промышленного использования полимеров важно, чтобы изделия обладали, как правило, более высокой эффективной теплопроводностью. Предполагалось получить материалы с улучшенными физическими свойствами (имеется в виду, например, коэффициенты линейного теплового расширения). Для этого в указанные порошкообразные полимеры добавляли мелкодисперсные порошки железа. Одну серию образцов готовили путём смешивания полимерной матрицы и железа с последующим нагревом и выдержкой при температуре на 20 К выше температуры плавления. Затем реализовывалась кристаллизация (путём понижения температуры) во вращающемся неоднородном магнитном поле. Такие образцы будем называть образцами, подвергнутыми термомагнитной обработке (ТМО).

Другую серию образцов, приготовленных при обычных температурах и только путём механического перемешивания мелкодисперсного полимерного порошка и порошка железа с последующим плавлением и кристаллизацией матрицы, будем называть образцами без ТМО.

Размеры частиц железа в созданном полимерном композите не превышают  $10^{-6}$  см и частицы такого размера были получены методом высокоскоростного термического разложения прекурсоров в растворе расплава полимера. Поскольку [12], по мере уменьшения размеров тела, образование доменной структуры в теле становится, в конце концов, термодинамически невыгодным, то, следовательно, достаточно малые ферромагнитные частицы представляют собой однодоменные однородно намагниченные образования.

Таким образом, на физические свойства приготовленных полимерных композитов влияет коллективное поведение системы ферромагнитных частиц, связанное с их взаимодействием. И так как частицы преимущественно однодоменные, то основной вклад будет вносить диполь-дипольное взаимодействие.

Поскольку магнитное поле создавали в устройстве, изготовленном из статора трёхфазного двигателя, то магнитное поле было пе-

ременным по направлению и неоднородным, и следует ожидать [13], что использование в эксперименте вращающегося неоднородного магнитного поля приведёт к созданию материалов с упорядоченной структурой и устойчивыми тепловыми характеристиками.

## 2. ЭФФЕКТИВНАЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

### 2.1. Экспериментальные результаты

Для исследований использовались образцы диаметром 15 мм и высотой 1 мм, которые изготавливались из листовых заготовок. Формирование структуры заготовок осуществлялось при давлении 18 МПа. Время выдержки при температурах выше температуры плавления полимерной матрицы соответствовало 20–25 минут. Скорость изменения температуры при нагревании компонентов составляла 3 К/мин, а при охлаждении — 1 К/мин. Температуру измеряли при помощи дифференциальной медь–константановой термопары.

Величину индукции магнитного поля определяли измерителем индукции типа Ш1-8, погрешность составляла  $\pm 1,5\%$ .

Теплопроводность металлосодержащих композитов измерялась с помощью измерителя теплопроводности ИТ- $\lambda$ -400, погрешность измерений которого составляет  $\pm 10\%$ . Измерения выполнялись при температурах в диапазоне от 273 до 373 К.

В данном интервале температур измеренная теплопроводность не изменялась с ростом температуры, имея только незначительный разброс значений в пределах погрешности, поэтому для построения таблиц было взято среднее значение измеренных величин в данном диапазоне температур. Полученные значения теплопроводности приведены в табл. 1 и табл. 2.

### 2.2. Обсуждение результатов

При незначительных перепадах температуры плотность теплового потока  $q$  определяется законом Фурье:

$$q = -\lambda \text{grad}T, \quad (1)$$

где коэффициент эффективной теплопроводности  $\lambda$ , который в кристаллах, в общем случае, является симметричным тензором второго ранга, определяется колебаниями решётки (фононами), а в металлах и полупроводниках помимо фононов, электронами проводимости и, кроме того, колебаниями намагниченности (магнонами), если кристалл является магнитоупорядоченным. Поэтому общий ко-

**ТАБЛИЦА 1.** Эффективная теплопроводность полимерных композитов, приготовленных на основе ПВДФ и ПА в отсутствии магнитного поля и во вращающемся неоднородном магнитном поле с максимальной напряжённостью  $H = 10^5$  А/м, в зависимости от содержания мелкодисперсного железа (количество добавляемого железа исчисляется в процентах от исходной массы чистого полимера).

| № | Композиция | Содержание железа в композите | Эффективная теплопроводность $\lambda$ , Вт/(м·К) |           |
|---|------------|-------------------------------|---|-----------|
|   |            |                               | Без ТМО   | После ТМО |
| 1 | ПВДФ       | 0%                            | 0,21  | 0,21      |
|   | ПВДФ       | 17%                           | 0,24  | 0,57      |
|   | ПВДФ       | 100%                          | 0,55  | 1,37      |
| 2 | ПА         | 0%                            | 0,29  | 0,42      |
|   | ПА         | 23%                           | 0,37  | 0,85      |
|   | ПА         | 100%                          | 0,62  | 1,69      |

**ТАБЛИЦА 2.** Эффективная теплопроводность различных полимерных композитов, приготовленных на основе ПТП и П-4МП-1 в отсутствии магнитного поля (без ТМО) и во вращающемся неоднородном магнитном поле (после ТМО) с максимальной напряжённостью  $H = 10^5$  А/м, при добавлении мелкодисперсного железа в количестве 100% от исходной массы чистого полимера.

| № | Композиция | Эффективная теплопроводность $\lambda$ , Вт/(м·К) |           |
|---|------------|---|-----------|
|   |            | Без ТМО   | После ТМО |
| 1 | ПТП        | 0,60  | 1,74      |
| 2 | П-4МП-1    | 0,92  | 2,15      |

эффицент эффективной теплопроводности [14, 15]  $\lambda$ , или просто — эффективная теплопроводность, определяется суммой:

$$\lambda = \lambda_f + \lambda_e + \lambda_m, \quad (2)$$

где  $\lambda_f$  — коэффициент теплопроводности, определяемый колебаниями решётки,  $\lambda_e$  — коэффициент теплопроводности, определяемый электронами проводимости,  $\lambda_m$  — коэффициент теплопроводности, определяемый колебаниями намагниченности. В металлах при обычных температурах (и при которых выполнены нами измерения)  $\lambda_e \gg \lambda_f, \lambda_m$ .

Из данных, приведённых в табл. 1, следует, что без ТМО добавление в полимеры мелкодисперсного железа в количестве 17% от исходной массы чистого полимера увеличивает эффективную тепло-

проводность ПВДФ в 1,2 раза, а добавление 100% — в 2,6 раза. В случае ПА добавление в полимеры мелкодисперсного железа в количестве 23% от исходной массы чистого полимера без ТМО увеличивает эффективную теплопроводность в 1,3 раза, а 100% — в 2,1 раза. Таким образом, добавление мелкодисперсного железа в случае полимера ПВДФ приводит к существенно большему увеличению эффективной теплопроводности, чем в случае полимера ПА, если не использовать ТМО.

После ТМО положение резко меняется. Но здесь проявилось следующее обстоятельство. В отсутствие мелкодисперсного железа ТМО полимера ПА привела к увеличению эффективной теплопроводности в 1,4 раза, тогда как в случае полимера ПВДФ ТМО незначительно увеличила эффективную теплопроводность. И это обстоятельство связано с большей вязкостью полимера ПВДФ.

При добавлении в полимеры 17% мелкодисперсного железа эффективная теплопроводность полимера ПВДФ увеличивается в 2,7 раза после ТМО, а при добавлении 100% — в 6,5 раза. В случае полимера ПА ТМО увеличивает эффективную теплопроводность в 2,9 раза при добавлении в полимеры 23% мелкодисперсного железа, и при добавлении 100% — в 5,8 раза. Следовательно, ТМО не только увеличивает, но и в определённой степени уравнивает эффективную теплопроводность полимеров ПВДФ и ПА, если в них содержится мелкодисперсное железо.

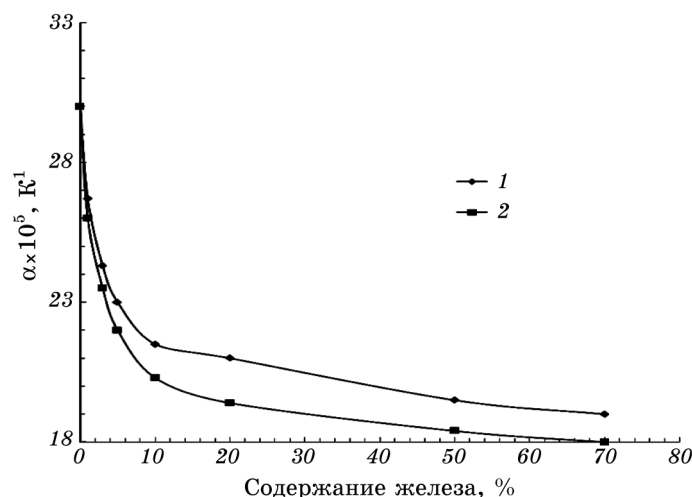
Из данных, приведённых в табл. 1 и 2, следует, что при добавлении 100% мелкодисперсного железа и после ТМО эффективная теплопроводность полимеров П-4МП-1 и ПТП значительно больше эффективной теплопроводности полимеров ПВДФ и ПА, приготовленных в аналогичных условиях. Однако эффективная теплопроводность полимера ПТП после ТМО увеличивается в 2,9 раза, а полимера П-4МП-1 в 2,3 раза. Это увеличение существенно меньше, чем в случае полимеров ПВДФ и ПА.

Таким образом, поскольку ТМО полимеров при наличии мелкодисперсного железа приводит к многократному увеличению эффективной теплопроводности, то можно предполагать, что ТМО приводит к заметному увеличению упорядоченности их структуры. Это влияние ТМО при наличии мелкодисперсного железа проявилось и в температурной зависимости коэффициента линейного теплового расширения.

### **3. КОЭФФИЦИЕНТЫ ЛИНЕЙНОГО ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ**

#### **3.1. Экспериментальные результаты**

Коэффициент линейного расширения измерялся с помощью дилатометра типа ДКВ-4, дающего погрешность не более  $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ .



**Рис. 1.** Зависимость величины коэффициента линейного теплового расширения полимерного композита ПВДФ от количества в нем железа при  $T = 373$  К: 1 — без ТМО; 2 — после ТМО во вращающемся магнитном поле, с максимальной напряжённостью  $H = 10^5$  А/м. Количество добавляемого в полимер железа исчисляется в процентах от исходной массы чистого полимера.

Измерения выполнялись в диапазоне температур от 293 до 473 К. Для измерения использовались образцы диаметром 5 мм и высотой 20 мм. Экспериментальные результаты представлены на рис. 1.

### 3.2. Обсуждения результатов

Ангармонизм тепловых колебаний атомов является причиной теплового расширения твёрдых тел [14, 16]. Тепловое расширение тел учитывается при конструировании всех установок, приборов и машин, работающих в переменных температурных условиях.

В изотропной модели коэффициент линейного теплового расширения определяется уравнением:

$$\alpha = \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_{p=\text{const}}, \quad (3)$$

где  $L$  — размер тела.

Из закона соответственных состояний следует, что отношение коэффициента теплового расширения к теплоёмкости твёрдого тела не зависит от температуры (закон Грюнейзена). Поэтому используя данные по определению зависимости теплоёмкости от температуры, можно решить вопрос и о зависимости коэффициента теплового

расширения от температуры.

Однако в предлагаемой работе ставится и решается задача о влиянии мелкодисперсного железа, содержащегося в полимерах, на величину коэффициента теплового расширения при ТМО и без ТМО. Из рисунка 1 следует, что это влияние оказывается намного существеннее при ТМО, чем без неё. Это проявляется в различных значениях коэффициента линейного теплового расширения  $\alpha$  для вышеуказанных двух случаев. Из рисунка 1 также следует, что благодаря ТМО на зависимости  $\alpha$  от количества добавляемого в полимер железа возникает особенность, заключающаяся в аномальном изменении  $\alpha$  с изменением концентрации железа при его содержании в количестве менее 5% от исходной массы чистого полимера. При содержании железа в количестве более 10% в полимерах после ТМО возникает слабая и почти линейная зависимость  $\alpha$  от содержания железа, тогда как в полимерах без ТМО заметная зависимость  $\alpha$  от количества добавляемого в полимер железа сохраняется вплоть до его содержания в количестве 20% от исходной массы чистого полимера.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные экспериментальные исследования по определению теплопроводности и коэффициентов линейного теплового расширения полимерных композитов (вместе с указанными работами других авторов и приведёнными теоретическими обоснованиями) указывают на эффективность использования неоднородного вращающегося магнитного поля для достижения возможного упорядочения композитов.

Обнаруженное в эксперименте значительное усиление влияния ТМО на тепловые характеристики и возможное упорядочение полимеров за счёт добавления в них мелкодисперсного порошка железа указывает на перспективность использования неоднородного вращающегося магнитного поля для улучшения физических свойств подобных материалов.

Это важно и по той причине, что наряду с металлическими, керамическими и полимерными материалами композиционные материалы составляют значительную часть конструкций с повышенными эксплуатационными свойствами.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Иногамов, Ю. В. Петров, *ЖЭТФ*, **137**, вып. 3: 505 (2010).
2. А. В. Инюшкин, А. Н. Талденков, *ЖЭТФ*, **138**, вып. 5: 862 (2010).
3. S. I. Denisov, T. V. Lyutyy, and P. Hünggi, *Phys. Rev. Lett.*, **97**: 227202 (2006).
4. S. I. Denisov, K. Sakmann, P. Talkner, and P. Hünggi, *Phys. Rev. B*, **75**: 184432



- (2007).
5. Л. П. Булат, И. А. Драбкин, В. В. Каратаев, В. Б. Освенский, Д. А. Пшенай-Северин, *Физика твёрдого тела*, **52**, № 9: 1712 (2010).
  6. М. Н. Левин, Б. А. Зон, *ЖЭТФ*, **111**, вып. 4: 1373 (1997).
  7. Ю. А. Осипьян, Ю. И. Головин, Д. В. Лопатин, Р. Б. Моргунов, Р. К. Николаев, С. З. Шмурак, *Письма в ЖЭТФ*, **69**, вып. 2: 110 (1999).
  8. N. N. Peschanskaya, I. U. Hristova, and P. N. Yakushev, *Polymer*, **42**, 9: 1711 (2002).
  9. Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов, *Физика твёрдого тела*, **43**, № 5: 827 (2001).
  10. Н. Н. Песчанская, А. С. Смолянский, А. В. Рылов, *Физика твёрдого тела*, **44**, № 9: 1711 (2002).
  11. Н. Н. Песчанская, П. Н. Якушев, *Физика твёрдого тела*, **45**, № 6: 1130 (2003).
  12. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред* (Москва: Наука: 1982).
  13. И. Е. Тамм, *Основы теории электричества: Учеб. пособие для вузов* (Москва: ФИЗМАТЛИТ: 2003).
  14. Дж. Займан, *Электроны и фононы* (Москва: Изд-во иностр. лит.: 1962).
  15. А. Миснар, *Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций* (Москва: Мир: 1968).
  16. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика. Ч. 1* (Москва: Наука: 1976).

## REFERENCES

1. N. A. Inogamov and Yu. V. Petrov, *ZhETF*, **137**, Iss. 3: 505 (2010) (in Russian).
2. A. V. Inyushkin and A. N. Taldenkov, *ZhETF*, **138**, Iss. 5: 862 (2010) (in Russian).
3. S. I. Denisov, T. V. Lyutyy, and P. Hünggi, *Phys. Rev. Lett.*, **97**: 227202 (2006).
4. S. I. Denisov, K. Sakmann, P. Talkner, and P. Hünggi, *Phys. Rev. B*, **75**: 184432 (2007).
5. L. P. Bulat, I. A. Drabkin, V. V. Karataev, V. B. Osvenskiy, and D. A. Pshenay-Severin, *Fizika Tverdogo Tela*, **52**, No. 9: 1712 (2010) (in Russian).
6. M. N. Levin and B. A. Zon, *ZhETF*, **111**, Iss. 4: 1373 (1997) (in Russian).
7. Yu. A. Osip'jan, Yu. I. Golovin, D. V. Lopatin, R. B. Morgunov, R. K. Nikolaev, and S. Z. Shmurak, *Pis'ma v ZhETF*, **69**, Iss. 2: 110 (1999) (in Russian).
8. N. N. Peschanskaya, I. U. Hristova, and P. N. Yakushev, *Polymer*, **42**, No. 9: 1711 (2002).
9. Yu. I. Golovin and R. B. Morgunov, *Fizika Tverdogo Tela*, **43**, No. 5: 827 (2001) (in Russian).
10. N. N. Peschanskaya, A. S. Smolyanskiy, and A. V. Rylov, *Fizika Tverdogo Tela*, **44**, No. 9: 1711 (2002) (in Russian).
11. N. N. Peschanskaya and P. N. Yakushev, *Fizika Tverdogo Tela*, **45**, No. 6: 1130 (2003) (in Russian).
12. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Elektrodinamika Sploshnykh Sred* (Moscow:

- Nauka: 1982) (in Russian).
13. I. E. Tamm, *Osnovy Teorii Elektrichestva: Ucheb. Posobie dlya Vuzov* (Moscow: FIZMATLIT: 2003) (in Russian).
  14. J. Ziman, *Elektrony i Fonony (Electrons and Phonons)* (Moscow: Izd. Inostr. Lit.: 1962) (Russian translation).
  15. A. Misnar, *Teploprovodnost' Tverdykh Tel, Zhidkostey, Gazov i Ikh Kompozitsiy (Thermal Conductivity of Solids, Liquids, Gases, and Their Mixtures)* (Moscow: Mir: 1968) (Russian translation).
  16. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statisticheskaya Fizika. Pt. 1* (Moscow: Nauka: 1976) (in Russian).