

Структура и электропроводность полимерных композиционных материалов, сформированных в магнитном поле

А.В. Яременко, И.А. Мороз*, А.Д. Стадник

*Сумской государственной педагогической университет имени А.С.Макаренко,
ул. Роменская, 87, 40002 Сумы, Украина*

(Получено : в отредактированной форме : опубликовано online)

В работе описывается структура и электрические свойства полимерных композиционных материалов на основе поливинилиденфторида и эпоксидной смолы, сформированных под воздействием термомагнитной обработки. В качестве наполнителя использовали порошкообразное электролитическое железо. Исследована зависимость проводимости образцов от типа полимерной матрицы, температуры и напряженности магнитного поля при термомагнитной обработке. Установлена зависимость электропроводности от дополнительной электроимпульсной обработки.

Ключевые слова: Термомагнитная обработка, Структурные изменения, Полимерные композиционные материалы, Электропроводность.

PACS number(s): 61.41.+e, 61.46.-w, 81.05.Lg

1. ВВЕДЕНИЕ

Перспективным направлением исследования последних лет в науке о новых материалах является получение и изучение электрофизических свойств полимерных композитов, которые находят широкое применение в микро- и наноэлектронике, в оборонной отрасли – для создания радиопоглощающих материалов, в энергетике – для создания защитных покрытий [1-2]. Новые полимерные композиционные материалы (ПКМ) с комплексом заданных свойств должны сочетать преимущества полимеров с достоинствами металлов.

Влияние наполнителей микронных размеров (никелевый порошок, сажа, железо, медь) на электрофизические свойства проводящих полимерных композитов из полистирола исследовано в работе [3]. Установлено, что композиты, содержащие никель, обладают наилучшими электрическими свойствами.

В работе [4] установлено, что электропроводность ПКМ, в зависимости от методов модификации, может изменяться на несколько порядков и зависит от частоты тока.

Магнитомягкие композиты на основе нанокристаллических порошков и силиконового полимера исследованы в работе [5]. Было установлено, что размер и форма частиц порошка оказывает доминирующее влияние на магнитные свойства порошковых образцов.

В работе [6] изучалось воздействие термомагнитной обработки на структуру и магнитные свойства полимерных композиционных материалов на основе поливинилиденфторида, полиэтилена и поли-4-метилпентена-1. Установлена зависимость степени кристалличности полимерных композитных материалов и магнитных свойств от концентрации наполнителя и режимов термомагнитной обработки.

В обзоре [7] рассмотрено влияние типа наполнителей на проводящие свойства композитов и механизмы электрической проводимости в полимерах с эффектом памяти формы. Показано, что первоначальная форма образцов может быть восстановлена воздействием температуры, электрических или магнитных полей. Отмечено, что проводящие полимерные композиты образуются в магнитном поле при концентрации порядка долей процента ферромагнитного проводящего наполнителя.

Анализ литературных источников показывает, что наперед заданные физические свойства ПКМ, особенно электропроводность, могут быть достигнуты, как правило, лишь при достаточно больших концентрациях наполнителя. Однако при этом происходит улучшение одних свойств за счет снижения других. Следовательно, существует необходимость разработки методов модификации, которые бы позволили достичь в ПКМ совокупности полезных свойств, не прибегая к значительному повышению концентрации наполнителей.

Особый интерес представляют полимерные композиты, подвергнутые термомагнитной обработке (ТМО). Возможности ТМО для регулирования электрических свойств ПКМ окончательно не выяснены. Электрические свойства слоистых ПКМ, полученных во вращающемся магнитном поле исследованы недостаточно. Требуется дополнительное изучение механизма электропроводности ПКМ, подвергнутых влиянию ТМО. Таким образом, возможности ТМО ПКМ исследованы недостаточно и изучение их физических свойств остается актуальной задачей.

Цель настоящего исследования – установить закономерности и механизмы изменения электропроводности ПКМ, подвергнутых термомагнитной обработке, а также – экспериментально исследовать возможность дополнительного влияния электроимпульсной обработки на ее величину.

2. МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования служили полимеры: поливинилиденфторид (ПВДФ) и эпоксидная смола (ЭД-20). В качестве наполнителей использовали порошки электролитического железа. Образцы ПКМ с

* students11.2016@gmail.com

кристаллизующейся матрицей готовили методом предварительного смешивания компонентов с последующей кристаллизацией из расплава под воздействием давления и магнитного поля. Такая особенность технологии была связана с высокой вязкостью расплава ПВДФ. Для изготовления образцов применяли прессформы из слабомагнитных материалов.

Достигнутую ориентацию наполнителя в магнитном поле фиксировали путем отверждения или кристаллизации композиции. Напряженность магнитного поля при обработке ПКМ выбирали с учетом магнитного насыщения ферромагнитного наполнителя.

Величину электропроводности и теплового расширения образцов ПКМ исследовали на лабораторной установке для одновременного измерения нескольких физических параметров. При каждом значении напряженности магнитного поля (H) делали выдержку $\tau = 600$ с. Измерение проводили на образцах цилиндрической или прямоугольной формы длиной $2 \cdot 10^{-2}$ м и диаметром (шириной) $1 \cdot 10^{-2}$ м. Методика и техника измерений описаны в [8]. Скорость нагрева образцов при исследовании температурных зависимостей электропроводности задавали при помощи специального регулятора разогрева. Контроль температуры осуществляли при помощи дифференциальной медь-константановой термопары. Электропроводность измеряли тераомметром. Структуру ПКМ исследовали электронно-микроскопическим и рентгенодифрактометрическими методами. Погрешность в определении электрических величин не превышает 1%.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изменения электропроводности ПКМ необходимо, в первую очередь, изменить структуру наполнителя так, чтобы даже при малых концентрациях наполнителя частицы контактировали между собой. Все исходные образцы имели статистическое распределение наполнителя, а обработанные во вращающемся магнитном поле – слоистое.

После воздействия магнитного поля происходят изменения в структуре распределения наполнителя и в полимерной матрице (Рис. 1). В плоскости воздействия полем частицы контактируют между собой, создавая электропроводные мостики.

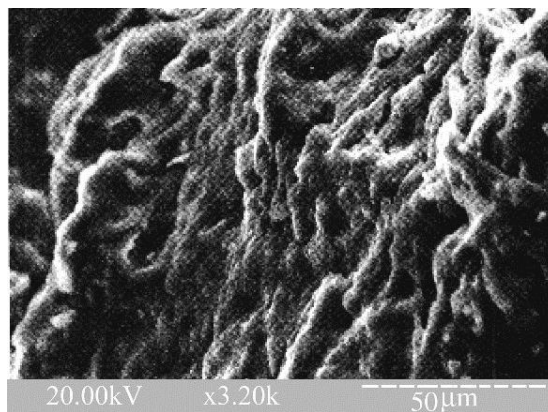
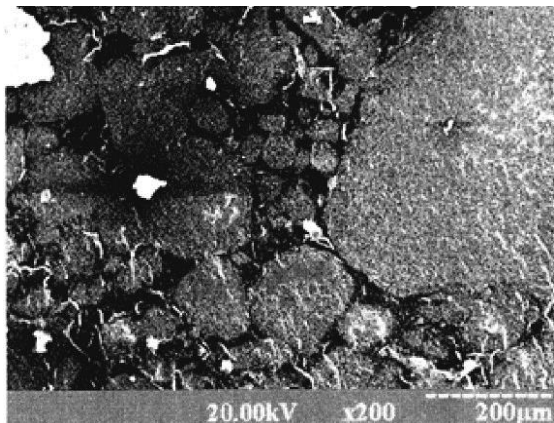


Рис. 1 – Электронно-микроскопические снимки поверхности скола образца ПКМ на основе ПВДФ, содержащего 50 масс.% железа (обработка во вращающемся магнитном поле)

Полимер хорошо обволакивает наполнитель и между его частицами образуются диэлектрические прослойки, снижающие величину проводимости. Наличие адгезионного взаимодействия между полимерной матрицей и наполнителем приводит к сложному рельефу поверхности скола ПКМ и может вызывать структурные фазовые превращения в полимерной матрице ПВДФ [9].

Образование слоев, в случае применения вращающегося магнитного поля, связано с магнитостатическим взаимодействием частиц внутри слоя и между слоями. Характерно, что каждая частица в слоистой структуре наполнителя контактирует не с двумя соседними, как в цепочных структурах, а с большим числом частиц. Это приводит к увеличению суммарной площади контактирования каждой частицы и повышению электропроводности.

В зависимости от конфигурации магнитного поля можно получать ПКМ с цепочечной или слоистой структурой наполнителя, а, следовательно, регулировать величину электропроводности.

Во внешнем однородном магнитном поле на ферромагнитную частицу эллипсоидальной формы действует пара сил, поворачивающая ее в сторону уменьшения угла между направлением поля и большой осью частицы. Локальные градиенты напряженности поля, созданные ферромагнитными частицами, приводят к появлению дополнительного взаимодействия частиц в низковязкой матрице и отталкиванию одноименных полюсов, возникающих на концах частиц и цепочек, располагающихся параллельно друг другу. И, возможно, эффект образования цепочной структуры ферромагнитного наполнителя связан именно с магнитным взаимодействием частиц. Ориентация наполнителя, возникающая при ТМО, как показывают данные экспериментальных исследований, приводит к изменению ряда свойств ПКМ. Причем, изменения наблюдаются не только в распределении сильномагнитного наполнителя, но и в полимерной матрице. Особенно это наблюдается в случае введения в ПВДФ ферромагнитного наполнителя. Фрагменты дифрактограмм образцов ПВДФ, наполненных железом, представлены на ис. 2. Для наполненных образцов характерно

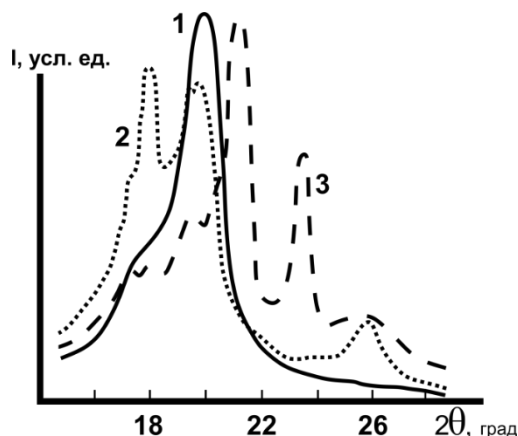


Рис. 2 – Фрагменты дифрактограмм ПКМ на основе ПВДФ и Fe:

- 1 – порошок ПВДФ+100масс.%Fe;
- 2 – блочный ПВДФ + 100масс.%Fe;
- 3 – блочный ПВДФ+100масс.%Fe, после ТМО

формирование структуры полимерной матрицы преимущественно α -форме, как и для ненаполненных. После ТМО наблюдается тенденция $\alpha \rightarrow \beta$ перехода в полимерной матрице высоконаполненных ПКМ на основе ПВДФ (Рис. 2).

Таким образом, воздействие ТМО в процессе изготовления ПКМ сопровождается изменениями структуры полимерной матрицы ПВДФ за счет изменения конформации его макромолекул на поверхности ориентированного наполнителя.

Для отработки технологии ТМО необходимо экспериментально установить значения напряженности магнитного поля, которые обеспечивают достижение заданного значения электропроводности ПКМ. На Рис. 3 показана зависимость электропроводности (σ) от напряженности магнитного поля для неотвердевших ПКМ на основе ЭД-20 и Fe, которая качественно характерна и для других исследуемых ПКМ. После резкого роста σ наблюдается тенденция к насыщению. Причем, при обратном уменьшении H характерно наличие гистерезиса электропроводности. Это связано с магнитным гистерезисом наполнителя и частичным разрушением окисных и полимерных прослоек между электропроводящими частицами.

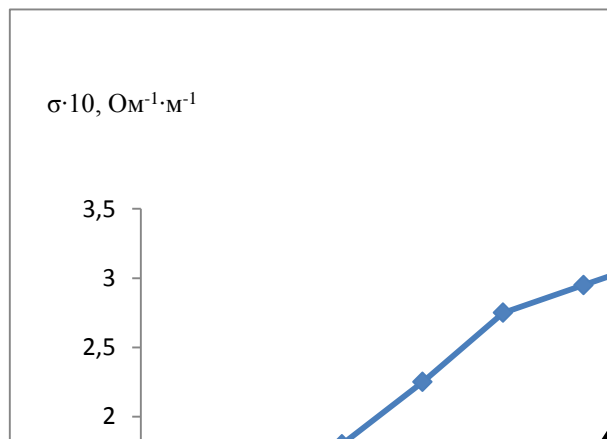


Рис. 3 – Зависимость электропроводности неотвердевших ПКМ на основе ЭД-20+100 масс. % Fe от напряженности

магнитного поля: 1, 3 – вдоль воздействия полем; 2, 4 – перпендикулярно воздействию; 3, 4 – при повышении напряженности поля; 1, 2 – при уменьшении напряженности поля

Максимальное изменение электропроводности достигается при магнитном насыщении сильномагнитного наполнителя. С увеличением напряженности магнитного поля электропроводность ПКМ изменяется меньше, чем в слабых магнитных полях. Наблюдаемое явление связано с тем, что в сильных магнитных полях процесс ориентации и сближения частиц электропроводящего наполнителя может быть достигнут и при достаточно высокой вязкости полимерной матрицы. Поэтому повышение температуры, как показывает эксперимент, не на много улучшает ориентацию наполнителя. Насыщение в изменении электропроводности наступает быстрее в более сильных магнитных полях. При этом скорость установления максимального значения электропроводности существенно зависит от вязкости полимерной матрицы. Например, для матрицы из эпоксидной смолы процессы ориентации завершаются за несколько секунд, а для более высоковязкой полимерной матрицы ПВДФ – несколько минут.

Зависимость относительного изменения электропроводности неотвердевших ПКМ на основе ЭД-20 и Fe от температуры при различных значениях напряженности магнитного поля показана на Рис. 4.

Повышение температуры приводит к изменению вязкости полимерной матрицы, проводимости полимерных и окисных прослоек между частицами наполнителя, а также к изменению его намагниченности.

После завершения процесса ТМО наблюдается дополнительный рост проводимости, что связано с повышением внутренних напряжений в ПКМ при кристаллизации полимерной матрицы.

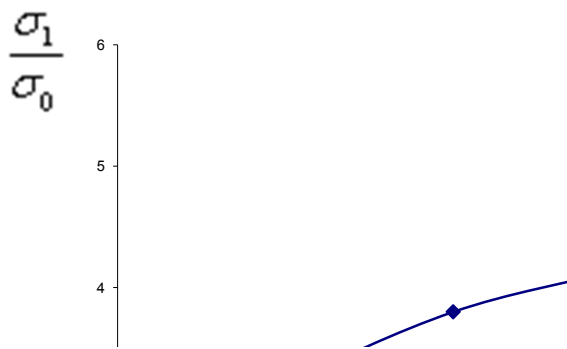


Рис. 4 – Зависимость относительного изменения электропроводности неотвердевших ПКМ на основе ЭД-20 + 100 масс. % Fe от температуры при различных значениях напряженности магнитного поля H: 1, 2 – H = 8 · 10³ А/м; 3, 4 – H = 48 · 10³ А/м; 5, 6 – H = 120 · 10³ А/м; 2, 4, 6 – нагрев; 1, 3, 5 – охлаждение

Как видно из приведенных данных, изменяя значение напряженности магнитного поля, можно изменить электропроводность ПКМ на 10-12 порядков.

В ПКМ с сильномагнитным проводящим наполнителем зона перколяции смещается в сторону его малых концентраций. При этом, минимальная концентрация наполнителя, вызывающая существен-

ный рост проводимости, наблюдается при образовании даже одной цепочки, или одного слоя наполнителя. При очень малых концентрациях, недостаточных для образования хотя бы одной проводящей цепочки, проводимость ПКМ практически не изменяется и определяется вкладом проводимости полимерной матрицы.

Исследуемые ПКМ подвергались дополнительно действию электроимпульсной обработки в электрических полях напряженностью до 10^8 В/м, что сопровождалось дополнительным ростом электропроводности. Это можно объяснить электрическим пробоем диэлектрической фазы между частицами наполнителя и частичной электросваркой его частиц.

В Таблице 1 приведены результаты измерения удельной электропроводности композитов после об-

работки во вращающемся магнитном поле различной напряженности. Характерной является нелинейная зависимость удельной проводимости композитов от напряженности магнитного поля обработки, а также тенденция к насыщению при относительно высоких значениях напряженности магнитного поля. Это обусловлено магнитным насыщением сильномагнитного наполнителя, достижением предельного роста площади фактического контактирования электропроводящих частиц в проводящих слоях композита.

Экспериментально установлено, что дополнительная электроимпульсная обработка композитов на основе ПВДФ, которые содержали 50 массовых процентов Fe, выросла и составила величину $0,016 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$.

Таблица 1 – Удельная электропроводность композитов

Композит	Удельная электропроводность ($\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$) ПКМ на основе ПВДФ и Fe, после обработки во вращающемся магнитном поле различной напряженности, А/м						
	0	8000, А/м	16000, А/м	24000, А/м	32000, А/м	40000, А/м	48000, А/м
ПВДФ + 50 масс.% Fe	10^{-14}	10^{-10}	10^{-4}	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$9.8 \cdot 10^{-2}$

Характерной является нелинейная зависимость удельной проводимости композитов от напряженности магнитного поля обработки, а также тенденция к насыщению при относительно высоких значениях напряженности магнитного поля. Это обусловлено магнитным насыщением сильномагнитного наполнителя, достижением предельного роста площади фактического контактирования электропроводящих частиц в проводящих слоях композита.

Экспериментально установлено, что дополнительная электроимпульсная обработка композитов на основе ПВДФ, которые содержали 50 массовых процентов Fe, выросла и составила величину $0,016 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$.

4. ВЫВОДЫ

Установлены закономерности существенного повышения электропроводности ПКМ под воздействием магнитного поля в процессе их формирования, что обусловлено ориентацией и контактированием частиц проводящего сильномагнитного наполнителя, образующего цепочки или слои, в зависимости от применения однородного постоянного или вращающегося магнитного поля.

Под воздействием термомангнитной обработки зона перколяции ПКМ смещается в сторону малых концентраций электропроводного сильномагнитного наполнителя, что обусловлено образованием проводящих мостиков и сопровождается изменением величины электропроводности ПКМ более чем на $1\div 12$ порядков и это дает предпосылки для разработки физического метода управления структурой и свойствами ПКМ с помощью магнитного поля.

Обнаружен эффект дополнительного повышения электропроводности ПКМ, сформированных в магнитном поле после проведения электроимпульсной обработки при напряженности порядка 10^8 В/м, что обусловлено пробоем диэлектрических полимерных и окисных прослоек, а также частичным свариванием контактов частиц наполнителя.

Установлено, что для образцов композитов на основе ПВДФ и мелкодисперстного железа после ТМО наблюдается тенденция фазового $\alpha \rightarrow \beta$ перехода в полимерной матрице, что обусловлено изменением конформации макромолекул полимера на поверхности ориентированного наполнителя.

Structure and electrical conductivity of polymer composite materials, formed in a magnetic field

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

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

In the paper the structure and electric properties of polymeric composite materials based on polyvinylidene fluoride and epoxy resin and formed under the influence of thermomagnetic treatment was described. It is reported that powdery electrolytic iron was used as filler. The dependence of the conductivity of the samples on the type of the polymer matrix, the temperature, and the strength of the magnetic field under thermomagnetic treatment was studied. The dependence of electrical conductivity on additional electropulse processing was established.

Keywords: Thermomagnetic treatment, Structural changes, Polymeric composite materials, Electrical conductivity.

Структура та електропровідність полімерних композиційних матеріалів, сформованих у магнітному полі

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

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

У роботі описується структура та електричні властивості полімерних композиційних матеріалів на основі полівініліденфториду і епоксидної смоли, сформованих під впливом термомагнітної обробки. Як наповнювач використовували порошокподібне електролітичне залізо. Досліджено залежність провідності зразків від типу полімерної матриці, температури та напруженості магнітного поля при термомагнітній обробці. Встановлено залежність електропровідності від додаткової електроімпульсної обробки.

Ключові слова: Термомагнітна обробка, Структурні зміни, Полімерні композиційні матеріали, Електропровідність.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И.В. Соколенко, *Международный научно-исследовательский журнал* №6-1 (25) 70 (2014).
2. А.Н. Лагарьков, М.А. Погосян, *Вестник РАН* **73** No 9, 779 (2003).
3. M.Z. Iqbal, G.M. Mamoor, Tariq Bashir, M.S. Irfan, M.B. Manzoor, *J. Chem. Eng.* **25** No.1, 61 (2010).
4. G.C. Psarras, *Compos. Part. A:Appl. S.* **37** No10, 1545 (2006).
5. R. Nowosielski, *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.* **24** No1, 68 (2007).
6. А.Д. Стадник, І.А. Мороз, О.Г. Медведовская, В.Н. Бильк. *Ж. нано- электрон. физ.* **7**, №3 03046 (2015).
7. Yanju Liu, Haibao Lv, Xin Lan, Jinsong Leng, Shanyi Du, *Compos. Sci. Technol.* **69** 2064 (2009).
8. Г.В. Кирик, О.Д. Стадник Пат. 61216А, Україна, МПК(2006): G12B 17/00, опубл. 17.11.2003, бюл. №11/2003.
9. О.Г. Медведовская, А.Д. Стадник, Г.К. Чепурных, С.В. Соколов, *Металлофиз. новейшие технол.* **37** No12, 1703 (2015).