

PACS: 61.71.Qg, 82.35.Lr

В.Б. Демчук, Б.Б. Колупаев, В.В. Клепко, Е.В. Лебедев

## ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ВНУТРЕННЕЕ ДАВЛЕНИЕ СИСТЕМЫ ПВХ–МАГНЕТИТ

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
Харьковское шоссе, 48, г. Киев, 02160, Украина  
E-mail: Boris\_Kolupaev@gmail.com

Статья поступила в редакцию 7 декабря 2011 года

*В отсутствие сегрегации частиц высокодисперсного  $Fe_3O_4$  как наполнителя поливинилхлорида (ПВХ) рассмотрены структурные магнитные подсистемы, характеризующиеся периодическим распределением магнетита. Проведен расчет величины внутреннего магнитного поля композита и характер его распределения между подсистемами. Показано, что при содержании  $Fe_3O_4$  в диапазоне  $0.1 \leq \varphi \leq 10.0$  vol.% ПВХ-система, сформированная во внешнем постоянном магнитном поле (ВПМП), характеризуется повышенным значением внутреннего давления. Результаты расчетов служат основой для получения полимерных композитов с регулируемым комплексом свойств.*

**Ключевые слова:** магнетит, намагниченность, тепловое давление

### 1. Введение

В настоящее время синтезированы [1] и частично исследованы [2] полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе высокоэластической полимерной матрицы, содержащей в виде наполнителя магнитные дисперсные частицы. Оказалось, что под влиянием однородного магнитного поля полученные композиты обладают новыми уникальными свойствами [3]. Однако при этом остается нерешенным вопрос получения магнитных материалов на основе гибкоцепных линейных полимеров, типичным представителем которых является широко используемый в промышленности ПВХ. При помещении таких ПВХ-систем в ВПМП в композите возможно возникновение макроскопической намагниченности. Однако остается нерешенным вопрос, связанный с переходом под действием ВПМП структурных элементов ПВХ из дипольной подсистемы в земановскую [4]. Не изучен также механизм релаксации, обусловленный диполь-дипольным взаимодействием. Не меньший интерес исследователей вызывает специфика поведения в ВПМП ферромагнетиков [5], у которых обменное взаимодействие также приводит к

специфической ориентации элементов структуры [6]. Изучение нескомпенсированных антиферромагнетиков, наиболее перспективными из которых являются ферриты-шпинели [7], как магнитных оксидных диэлектриков связано с эффективностью уменьшения с их помощью потерь в радиочастотном и СВЧ-диапазонах, что и привело к поиску новых ферритов. Промышленная область их производства требует получения новых композитных материалов, представляющих собой матрицу в виде линейного гибкоцепного полимера, наполненного высокодисперсным магнетитом. Такие материалы должны занять промежуточное место между традиционными жесткими магнитными материалами [8] и магнитореологическими жидкостями [9]. При этом особый интерес вызывает использование в качестве высокодисперсного наполнителя магнетита  $Fe_3O_4$ , обладающего кристаллической решеткой шпинели благородной  $MgAl_2O_4$  [7], поскольку его введение в ПВХ может привести к изменению комплекса свойств материала, сформированного в ВППП.

Цель данной работы состоит в том, чтобы в технологическом  $T-p$ -режиме под действием ВППП сформировать ПКМ, содержащий в качестве матрицы ПВХ, а в качестве наполнителя – магнетит  $Fe_3O_4$ . С учетом того, что макроскопическая структура ПВХ и  $Fe_3O_4$  в квазиравновесном состоянии определяется балансом упругих и магнитных сил, исследовать зависимость механических свойств (модуль Юнга, коэффициент Пуассона), подвижности структурных элементов (ограничивающие частоты) и флуктуационных особенностей (объемные характеристики) от интенсивности внешнего магнитного поля. При этом необходимо изучить характер его распределения между магнитными подсистемами и вклад в формирование внутреннего давления материала.

## 2. Модель

При введении в полимер высокодисперсного наполнителя образуется дисперсная система, обладающая измененным комплексом свойств [10]. При этом встречаются полимерные композиты со статистическим распределением ингредиентов [11], что усложняет расчет параметров внутренних полей (электрических и/или магнитных) в такой неоднородной среде. В случае диэлектриков подобная задача частично решена [12] в отличие от расчета величины магнитной индукции  $B$  внутреннего магнитного поля ПКМ. Для решения указанной задачи используем модельный подход, впервые предложенный Рэлеем [13], а также Максвеллом, Бургером и обобщенный Эйкенем [14], с помощью которого рассчитывают электрическое поле системы, состоящей из сплошной изотропной массы с вкраплением посторонних частиц, создающих топологические структуры [15]. Это позволяет (согласно аналогии в области обобщенной проводимости [14]) считать, что частицы магнетита как высокодисперсного наполнителя имеют эффективный объем  $V_1$  и в отсутствие сегрегации образуют в полимерной матрице слоистую структуру с периодом  $D$  и количеством слоев  $q$  (рис. 1):

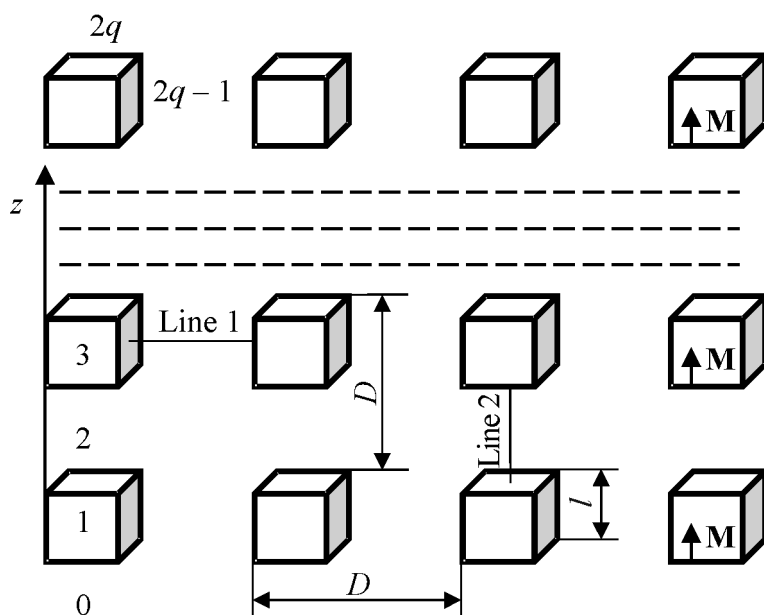


Рис. 1. Модель для расчета магнитного поля в полимерной системе с ограниченным числом слоев ферритного наполнителя. Цифрами пронумерованы области, в которых рассчитывается потенциал магнитного поля

$$D = \sqrt[3]{\frac{4V}{N_f}}, \quad q = \frac{h-l}{D} + 1. \quad (1)$$

Здесь  $V$  – объем образца,  $m^3$ ;  $N_f$  – количество частиц наполнителя в композите,  $N_f = \frac{m}{\rho_f l^3}$  (где  $m$  – масса наполнителя,  $kg$ ;  $l$  – эффективный размер

частицы наполнителя,  $m$ ;  $\rho_f$  – плотность наполнителя,  $kg/m^3$ );  $h$  – высота образца,  $m$ .

Разобьем объем композита на  $(2q + 1)$  полупространств вдоль оси  $z$  (рис. 1), присвоив им номера: 0 – для  $z < 0$ ;  $2q$  – для  $z > (q - 1)D + l$ ;  $(2k - 2)$  – для  $l + (k - 1)D < z < kD$  (где  $k = 1, \dots, (q - 1)$ ) с намагниченностью  $\mathbf{M}(0, 0, M(x, y))$ . Намагниченность областей с парными номерами принимаем равной нулю, поскольку величиной намагниченности полимерной матрицы при отсутствии ВПМП можно пренебречь [7], так как мономерные звенья  $[-CH_2CHCl-]_n$  обладают осевой симметрией и магнитной анизотропией. Это подтверждают также расчеты величины бальцмановского фактора  $\exp(-\beta)$  [16] (где  $\beta = \frac{n\Delta\chi H^2}{2kT}$ ,  $\Delta\chi$  – магнитная анизотропия,  $H$  – напряженность ВПМП), численное значение которого равно  $10^{-3}$  при  $n = 2 \cdot 10^3$ ,  $H \leq (10^6 - 10^7) A \cdot m^{-1}$ .

Для областей с непарными номерами (рис. 1), содержащими магнетит, намагниченность имеет компоненты  $(0, 0, M(x, y))$ , где  $M(x, y)$  – пороговая функция, которая равна намагниченности частицы. Если ПКМ, находясь в ВПМП индукции  $B_0$ , создает свое собственное поле индукции  $B_i$ , тогда индукция результирующего поля  $B$  равна [7]:

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_i. \quad (2)$$

Такие магнитоэстатические поля в областях 0, 1, ..., 2q описываются функциями  $\varphi_j$ , которые удовлетворяют уравнениям [13]:

$$\nabla^2 \varphi_j = 0, \quad \operatorname{div} \mathbf{B}_i = 0, \quad \operatorname{rot} \mathbf{H}_i = \mathbf{i}_M, \quad (3)$$

где  $\mathbf{i}_M$  – плотность токов намагничивания. При этом необходимо знать поведение векторов  $\mathbf{B}_i$  и  $\mathbf{H}_i$  на границе раздела фаз полимер–высокодисперсный наполнитель. Для этого с учетом (2), (3) непрерывность нормальной составляющей вектора  $\mathbf{B}_i$  на границе раздела  $z = (k - 1)D$  областей с номерами  $(2k - 1)$  и  $(2k - 2)$  представим как

$$-\frac{\partial \varphi_{2k-2}}{\partial z} = -\frac{\partial \varphi_{2k-1}}{\partial z} + M(x, y). \quad (4)$$

Соответственно равенство тангенциальных компонент вектора  $\mathbf{H}_i$  имеет вид

$$\frac{\partial \varphi_{2k-2}}{\partial x} = \frac{\partial \varphi_{2k-1}}{\partial x}, \quad \frac{\partial \varphi_{2k-2}}{\partial y} = \frac{\partial \varphi_{2k-1}}{\partial y}. \quad (5)$$

Аналогичные соотношения имеют место также для  $z = l + (k - 1)D$ .

Непрерывность нормальной составляющей вектора  $\mathbf{B}_i$  на границе областей с номерами  $(2k - 1)$  и  $2k$  запишем в виде

$$-\frac{\partial \varphi_{2k}}{\partial z} = -\frac{\partial \varphi_{2k-1}}{\partial z} + M(x, y), \quad (6)$$

а тангенциальной составляющей – как

$$\frac{\partial \varphi_{2k}}{\partial x} = \frac{\partial \varphi_{2k-1}}{\partial x}, \quad \frac{\partial \varphi_{2k}}{\partial y} = \frac{\partial \varphi_{2k-1}}{\partial y}. \quad (7)$$

Краевые условия дополним соотношением  $\mathbf{H}_i = 0$  при  $z = \pm\infty$ . Учитывая периодичность структуры вдоль осей  $x$  и  $y$ , решение данной системы уравнений ищем в виде

$$\varphi_j(x, y, z) = \sum_{n,m=-\infty}^{+\infty} (\varphi_{j,(n,m)}^+(z) + \hat{\varphi}_{j,(n,m)}^-(z)) \exp\left(\frac{i2\pi nx}{D}\right) \exp\left(\frac{i2\pi my}{D}\right), \quad (8)$$

где  $j = 0, \dots, 2q$ . Штрих возле знака суммы означает, что в ней отсутствует член, который отвечает  $n = 0, m = 0$ . В свою очередь

$$\hat{\varphi}_{2k-1,(n,m)}^\pm(z) = \varphi_{2k-1,(n,m)}^\pm \exp\left(\frac{\pm 2\pi\sqrt{n^2 + m^2}}{D} [z - (k-1)D]\right), \quad (9)$$

$$\hat{\varphi}_{2k-2,(n,m)}^\pm(z) = \varphi_{2k-2,(n,m)}^\pm \exp\left(\frac{\pm 2\pi\sqrt{n^2 + m^2}}{D} [z - (k-1)D]\right). \quad (10)$$

С учетом краевых условий получим систему линейных алгебраических уравнений для амплитуд Фурье:

$$\Phi_{0,(n,m)}^- = 0, \quad \Phi_{2k-1,(n,m)}^- = -\frac{1}{2}c_{n,m} + \Phi_{2k-2,(n,m)}^-, \quad \Phi_{2k,(n,m)}^- = \frac{c_{n,m}}{2a_{n,m}} + \frac{\Phi_{2k-1,(n,m)}^-}{a_{n,m}b_{n,m}}, \quad (11)$$

$$\Phi_{2q,(n,m)}^+ = 0, \quad \Phi_{2k-1,(n,m)}^+ = \frac{\Phi_{2k,(n,m)}^+}{a_{n,m}b_{n,m}} + \frac{c_{n,m}}{2b_{n,m}}, \quad \Phi_{2k-2,(n,m)}^+ = -\frac{1}{2}c_{n,m} + \Phi_{2k-1,(n,m)}^+, \quad (12)$$

где

$$a_{n,m} = \exp\left(\frac{2\pi\sqrt{n^2+m^2}}{D}(D-l)\right), \quad b_{n,m} = \exp\left(\frac{2\pi l\sqrt{n^2+m^2}}{D}\right), \quad c_{n,m} = \frac{DM_{n,m}}{2\pi\sqrt{n^2+m^2}},$$

$$M_{n,m} = \frac{1}{D^2} \int_0^l \int_0^l dx dy M \exp\left(-i\frac{2\pi n}{D}x\right) \exp\left(-i\frac{2\pi m}{D}y\right), \quad (13)$$

$$M_{n,m} = \begin{cases} M_{n,m}^{(1)}, & \text{если } n \neq 0, m \neq 0, \\ M_n^{(2)}, & \text{если } n \neq 0, m = 0, \\ M_m^{(3)}, & \text{если } m \neq 0, n = 0, \end{cases}$$

$$M_{n,m}^{(1)} = -\frac{M}{4\pi^2 nm} \left( \exp\left(-i\frac{2\pi nl}{D}\right) - 1 \right) \left( \exp\left(-i\frac{2\pi ml}{D}\right) - 1 \right),$$

$$M_n^{(2)} = \frac{i l M \left( \exp\left(-i\frac{2\pi nl}{D}\right) - 1 \right)}{2\pi n D}, \quad M_m^{(3)} = \frac{i l M \left( \exp\left(-i\frac{2\pi ml}{D}\right) - 1 \right)}{2\pi m D}.$$

Поскольку  $D > l$ , имеем  $1/(a_{n,m}b_{n,m}) < 1$ , и, следовательно, вычислительная погрешность не накапливается.

Если учесть, что внешнее магнитное поле  $\mathbf{B}_0$  направлено вдоль оси  $z$ , тогда необходимо к функции  $\varphi_f(x,y,z)$  добавить  $-\mu_0 H_0 z$ . Это не изменит краевые условия, и уравнение Лапласа имеет вид:  $\nabla^2 \varphi = 0$ . Чтобы определить количество членов, которые следует суммировать в (8), рассмотрим случай  $q = 1$ . Тогда соотношения (11), (12) принимают вид

$$\Phi_{0,(n,m)}^- = 0, \quad \Phi_{1,(n,m)}^- = -\frac{1}{2}c_{n,m}, \quad \Phi_{2n,m}^- = \frac{c_{n,m}(b_{n,m}-1)}{2a_{n,m}b_{n,m}},$$

$$\Phi_{2,(n,m)}^+ = 0, \quad \Phi_{1,(n,m)}^+ = \frac{c_{n,m}}{2b_{n,m}}, \quad \Phi_{0,(n,m)}^+ = \frac{c_{n,m}(1-b_{n,m})}{2b_{n,m}}.$$

В случае  $z$ -компоненты  $\mathbf{B}_z$  имеем:  
при  $z < 0$

$$B_{0z} = B_0 - \mu_0 \sum_{n,m=-\infty}^{+\infty} \frac{\pi c_{n,m}(1-b_{n,m})\sqrt{n^2+m^2}}{D b_{n,m}} h_0(x,y,z), \quad (14)$$

где  $h_0(x, y, z) = \exp\left(\frac{2\pi\sqrt{n^2 + m^2}}{D} z\right) \exp\left(i \frac{2\pi n}{D} x\right) \exp\left(i \frac{2\pi m}{D} y\right)$ ;

при  $0 < z < l$

$$B_{1z} = B_0 - \mu_0 \sum_{n,m=-\infty}^{+\infty} \frac{\pi\sqrt{n^2 + m^2}}{D} c_{n,m} h_1(z) \exp\left(i \frac{2\pi(nx + my)}{D}\right), \quad (15)$$

где  $h_1(z) = \exp\left(\frac{2\pi\sqrt{n^2 + m^2}}{D} (z - l)\right) + \exp\left(\frac{-2\pi\sqrt{n^2 + m^2}}{D} z\right)$ ;

при  $z > l$

$$B_{2z} = B_0 + \mu_0 \sum_{n,m=-\infty}^{+\infty} \frac{\pi\sqrt{n^2 + m^2}}{D} \frac{c_{n,m}(b_{n,m} - 1)}{b_{n,m}} h_2(x, y, z), \quad (16)$$

где  $h_2(x, y, z) = \exp\left(\frac{-2\pi\sqrt{n^2 + m^2}}{D} (z - l)\right) \exp\left(i \frac{2\pi(nx + my)}{D}\right)$ .

Соответственно при условии

$$c_{n,m} = \begin{cases} c_{n,m}^{(1)}, & \text{если } n \neq 0, m \neq 0, \\ c_n^{(2)}, & \text{если } n \neq 0, m = 0, \\ c_m^{(3)}, & \text{если } m \neq 0, n = 0, \end{cases} \quad (17)$$

$$c_{n,m}^{(1)} = -\frac{DM}{8\pi^3 nm\sqrt{n^2 + m^2}} \left( \exp\left(-i \frac{2\pi nl}{D}\right) - 1 \right) \left( \exp\left(-i \frac{2\pi ml}{D}\right) - 1 \right), \quad (18)$$

$$c_n^{(2)} = \frac{i l M \left( \exp\left(-i \frac{2\pi nl}{D}\right) - 1 \right)}{4\pi^2 n^2}, \quad c_m^{(3)} = \frac{i l M \left( \exp\left(-i \frac{2\pi ml}{D}\right) - 1 \right)}{4\pi^2 m^2}. \quad (19)$$

Из (13) и (17)–(19) следует, что величины  $\frac{\pi\sqrt{n^2 + m^2}}{D} \frac{c_{n,m}(1 - b_{n,m})}{b_{n,m}}$ ,  $\frac{\pi\sqrt{n^2 + m^2}}{D} c_{n,m}$  и  $\frac{\pi\sqrt{n^2 + m^2}}{D} \frac{c_{n,m}(b_{n,m} - 1)}{b_{n,m}}$ , которые входят в соотношения

(14)–(16), стремятся к нулю при  $n \rightarrow \infty$  и  $m \rightarrow \infty$ . Следовательно, в различных точках внутри ПКМ магнитное поле будет иметь не одинаковую величину  $B_i$ , характер изменения которой опишем в виде спектра элементарных возбуждений частиц наполнителя. Так, при  $z < 0$  ширина спектра  $\mathbf{B}_i$  будет определяться фактором  $\exp\left(\frac{2\pi\sqrt{n^2 + m^2}}{D} z\right)$ . В случаях  $0 < z < l$  и  $z > l$  соответственно он имеет вид

$$\exp\left(\frac{2\pi\sqrt{n^2+m^2}}{D}(z-l)\right) + \exp\left(\frac{-2\pi\sqrt{n^2+m^2}}{D}z\right), \quad (20)$$

$$\exp\left(\frac{-2\pi\sqrt{n^2+m^2}}{D}(z-l)\right).$$

Следовательно, спектр будет узким вдали от границы частицы высокодисперсного наполнителя. В ее окрестности, т.е. когда  $z < \delta$  или  $|z-l| < \delta$  (где  $\delta$  – малая величина), ширина спектра  $B_i$  будет определяться величиной соответствующих показателей экспонент. Таким образом, суммирование необходимо выполнять от  $-L$  до  $L$ , где  $L$  определяется согласно соотношению:  $\frac{4\pi L}{D}\delta \approx 1$ , откуда  $L = \frac{D}{4\pi\delta}$ . Иными словами, чем ближе к границе частицы наполнителя необходимо определить величину  $B_i$ , тем больше следует учитывать количество членов ряда. При этом  $\delta \geq \delta_f$ , где  $\delta_f$  – погрешность определения величины размера частицы наполнителя. Поскольку  $\Delta\omega = \frac{4\pi L}{D}$  и  $\Delta\omega \leq \frac{1}{\delta_f}$  [10], получаем

$$L = \frac{D}{4\pi\delta_f}. \quad (21)$$

Это соотношение поддается численной проверке. Для определения суммарного изменения величины  $\mathbf{B}$  найдем усредненное его значение по всем слоям системы вдоль прямой, соединяющей середины верхней и нижней граней соседних (в вертикальном направлении; линия 1, расстояние  $d_1$ ), а также боковые грани соседних (в горизонтальном направлении; линия 2, расстояние  $d_2$ ) частиц наполнителя:

$$B_i(d_1) = B_0 - \mu_0 \sum_{n,m=-L}^L \left( \Psi_{1(n,m)}^+(d_1) \bar{\Phi}_{1(n,m)}^+ - \Psi_{1(n,m)}^-(d_1) \bar{\Phi}_{1(n,m)}^- \right), \quad (22)$$

$$B_i(d_2) = B_0 - \mu_0 \sum_{n,m=-L}^L \left( \Psi_{2(n,m)}^+(d_2) \bar{\Phi}_{2(n,m)}^+ - \Psi_{2(n,m)}^-(d_2) \bar{\Phi}_{2(n,m)}^- \right), \quad (23)$$

$$\Psi_{1(n,m)}^\pm(d_1) = \frac{\gamma_{n,m}}{D} \exp(\pm\gamma_{n,m}(l+d_1-D)) \exp\left(i\frac{\pi(n+m)l}{D}\right), \quad (24)$$

$$\Psi_{2(n,m)}^\pm(d_2) = \frac{\gamma_{n,m}}{D} \exp\left(\frac{\pm\gamma_{n,m}l}{2}\right) \exp\left(i\frac{2\pi n(l+d_2)}{D}\right) \exp\left(i\frac{\pi ml}{D}\right), \quad (25)$$

$$\bar{\Phi}_{1(n,m)}^\pm = \frac{1}{q+1} \sum_{k=1}^{q+1} \Phi_{2k-2,(n,m)}^\pm, \quad \bar{\Phi}_{2(n,m)}^\pm = \frac{1}{q} \sum_{k=1}^q \Phi_{2k-1,(n,m)}^\pm, \quad \gamma_{n,m} = 2\pi\sqrt{n^2+m^2}. \quad (26)$$

Из соображений симметрии следует, что частицы высокодисперсного магнетита усиливают магнитное поле вдоль линии 1 и уменьшают его величину вдоль линии 2. При этом результирующий вектор  $\mathbf{B}$  направлен вдоль оси  $z$ . Таким образом, с помощью полученных соотношений можно рассчитать индукцию магнитного поля в какой-либо точке ПКМ. При этом зависимости  $B_i = f(H_0)$  (формулы (22), (23)) носят нелинейный характер.

Установлено, что ПВХ как типичный представитель гибкоцепных полимеров [13] представляет собой набор постоянно усложняющихся подсистем [17], допускающих наличие в них не только локального, но и более упорядоченного структурообразования [4]. Это позволяет предположить, что с помощью ВППП в системе ПВХ–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> можно направленно регулировать структурную организацию композита. Ответственными за такое влияние являются межфазные взаимодействия на границе полимер–магнетит, которые обуславливают возникновение гетерогенности материала на разных уровнях структурирования [13]. Характерно, что ангармонизм колебаний структурных элементов системы приводит к образованию теплового давления [18]. С учетом наличия доли свободного объема  $f_V$  его величину определяем как [19]:

$$P_i = f_V \ln \frac{1}{f_V} \frac{E}{3(1-2\nu)}, \quad (27)$$

где  $E$  – модуль упругости при продольной деформации,  $\nu$  – коэффициент Пуассона.

Учитывая сложность релаксационного спектра ПВХ-систем [20], первоначально рассмотрим взаимодействие структурных элементов ПВХ и частиц высокодисперсного наполнителя вдоль цепи главных валентностей макромолекулы. В гармоническом приближении они взаимодействуют между собой с силовой константой упругости  $f$ , величина которой равна [21]:

$$f = \frac{(\omega_{\max}^I)^2 M_A M_B}{2(M_A + M_B)},$$

где  $\omega_{\max}^I = \left( \frac{6\pi^2 \rho N_A}{\mu} \right)^{1/3} v_l$  – ограничивающая частота, Hz ( $v_l$  – скорость продольной волны, m/s);  $M_A$ ,  $M_B$  – массы структурных элементов, образованных группами соответственно CH<sub>2</sub> и CHCl ( $M_A = 23.285 \cdot 10^{-27}$  kg,  $M_B = 80.464 \cdot 10^{-27}$  kg).

Поскольку между структурными элементами макромолекул существуют не только внутри- но и межмолекулярные связи [4], в случае Н–Н и Н–С1 характеризуем их константами упругости  $\chi_1$  и  $\chi_2$  соответственно. С учетом, что их колебания обусловлены деформацией валентных углов и гибкостью полимерной цепи [22], имеем



$$\chi_1 = \frac{(\omega_{\max}^t)^2 M_A}{16}, \quad \chi_2 = \frac{(\omega_{\max}^t)^2 M_B}{16},$$

где  $\omega_{\max}^t = \left( \frac{6\pi^2 \rho N_A}{\mu} \right)^{1/3} v_t$  – ограничивающая частота, Hz ( $v_t$  – скорость распространения сдвиговой волны, m/s).

Приведенные соотношения позволяют определить флуктуационный свободный объем атомных групп как

$$V_f = \frac{(k_B T)^{3/2}}{f \chi_1 \chi_2}.$$

Соответственно относительная доля флуктуационного свободного объема равна

$$f_V = \frac{V_f N_A \rho}{\mu}. \quad (28)$$

После математических преобразований находим, что

$$V_f = \frac{8\sqrt{2} k_B T \mu \sqrt{(M_A + M_B) k_B T}}{3\pi^2 \rho v_l v_t M_A M_B N_A} \quad (29)$$

и

$$f_V = \frac{8\sqrt{2} k_B T \sqrt{(M_A + M_B) k_B T}}{3\pi^2 v_l v_t^2 M_A M_B}. \quad (30)$$

### 3. Материалы и методы исследования

Объектом исследования выбран типичный представитель линейных гибкоцепных полимеров ПВХ суспензионной полимеризации марки С-65-5.9М (ПО «Каустик», Башкортостан) [20] линейного строения. В качестве растворителя использовали циклогексанон. Из полученного раствора ПВХ пересаждали трехкратным объемом метанола. Осажденный полимер многократно промывали на вакуумном фильтре метанолом и сушили на воздухе, а затем в вакууме при 320 К до постоянной массы. Молекулярная масса пересаженного ПВХ составляла  $1.4 \cdot 10^5$ .

Наполнителем ПВХ служил магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , который является ферромагнитным полуметаллом, сочетающим в себе 100%-ную поляризацию спинов электронов на уровне Ферми и высокую температуру Кюри (858 К) [7]. Образцы для исследований готовили в виде пластин толщиной 15 мм, а также цилиндров высотой 50 мм и диаметром 25 мм прямым механическим смешиванием порошков  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , предварительно обезжиренных  $\text{CCl}_4$ , с ПВХ. Прессование ПКМ проводили в режиме температура–давление ( $T$ – $p$ ) при  $T = 403$  К и  $p = 10$  МПа в постоянном магнитном поле напряженностью  $H_0$ .

Время выдержки композита в магнитном поле составляло 26 min. В качестве источника  $H_0$  использован соленоид с водяным охлаждением и многослойной обмоткой [11].

В процессе эксперимента величина  $H_0$  изменялась в диапазоне  $(1.15-1.16) \cdot 10^6$  А/м, что превышало индукцию  $B_n$  насыщения  $Fe_3O_4$  ( $B_n = 0.64$  Т) при модуле вектора намагниченности  $M = 3.8364 \cdot 10^5$  А/м [7] и величине фактора  $\frac{\mu_0 M}{\mu_0 H_0 - B_n} = 0.6$ .

Динамические характеристики ПКМ определяли импульсным методом совместно с методом вращающейся пластины на частоте 0.4 МГц [17]. Плотность композита исследовали согласно работе [20].

#### 4. Результаты и их обсуждение

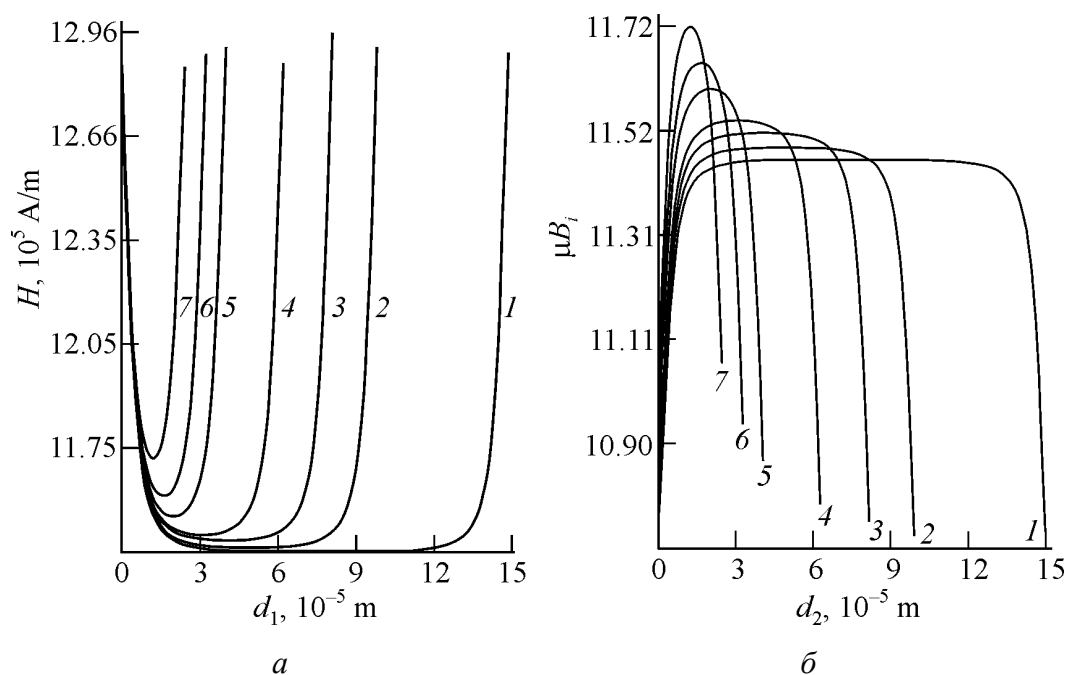
Значения искомым величин  $\varphi$ ,  $m$ ,  $D$ ,  $q$ ,  $H_0$  для каждого из семи образцов выполнены согласно соотношению (1) и представлены в табл. 1. Зависимость  $B_z$  от расстояния вдоль линий 1, 2 рассчитана по формулам (14)–(16) и изображена на рис. 2. Нумерация кривых соответствует нумерации образцов в табл. 1. Погрешность величины  $L$  (соотношение (21)) оценивали по максимальному относительному отклонению значений  $B_z$ , результаты которых для расчетов вдоль линии 1 ( $\varepsilon_1$ ) и 2 ( $\varepsilon_2$ ) представлены в табл. 1. При расчетах согласно (22)–(26)  $l = 1.0 \cdot 10^{-5}$  м,  $\delta_0 = 5 \cdot 10^{-7}$  м,  $M = 383.64 \cdot 10^3$  А/м [7]. Величине  $B_z$  соответствует изменение  $H_z$  в пределах  $1.07 \cdot 10^6 \leq H_z \leq 1.27 \cdot 10^6$  А/м (рис. 2).

Таблица 1

Величины параметров ПВХ-систем и ошибки расчетов

№ п/п	$\varphi$ , vol. %	$D$ , $10^{-5}$ м	$m$ , $10^{-5}$ кг	$q$	$H_0$ , $10^6$ А/м	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$
						%	
1	0.1	15.78	1.65	36	1.1446	0.80	0.014
2	0.3	10.80	5.115	52	1.1456	0.84	0.014
3	0.5	9.10	8.47	60	1.1474	0.60	0.016
4	1	7.24	16.775	75	1.1481	1.36	0.005
5	3	5.07	48.29	106	1.1502	1.11	0.008
6	5	4.31	77.385	123	1.1530	1.25	0.004
7	10	3.50	141.295	148	1.1570	1.79	0.002

При наличии ВПМП происходит поляризация высокодисперсных частиц  $Fe_3O_4$ , которые за счет наличия контакта в системе полимер–феррит совместно с матрицей стремятся ориентироваться параллельно силовым линиям  $H_0$ . Наличие взаимодействия между ПВХ и  $Fe_3O_4$  приводит к тому, что по мере уменьшения температуры расплава композита совместно с частицами высокодисперсного ферромагнитного наполнителя всевозрастающее количество структурных элементов ПВХ будет принимать участие в ориентационном воздействии со стороны внешнего магнитного поля. Фиксация упорядоченного



**Рис. 2.** Зависимость величины индукции магнитного поля  $B_i$  от расстояния  $d_1$  к частице наполнителя вдоль линий 1 (а) и 2 (б) для ПВХ-систем. Вектор  $\mathbf{H}_0$  направлен вдоль оси  $z$ ;  $\mu = 70$ . Нумерация кривых соответствует нумерации образцов в табл. 1

расположения поляризованных магнитных частиц высокодисперсного ферромагнитного наполнителя совместно со структурными элементами ПВХ, внешним и внутренним магнитным полем создает структуру композита, которая при  $T < T_g$  обуславливает свойства материала.

Первоначально исследуем вязкоупругие свойства ПВХ-систем. При этом скорость распространения продольной волны в материале определяли как [17]:

$$v_l = \frac{v_s \zeta}{\zeta \pm \Delta t v_s}, \quad (31)$$

а скорость распространения сдвиговой волны – методом вращающейся пластины по формуле

$$v_t = \frac{v_s \zeta}{\left( \zeta^2 + (\Delta t v_s)^2 - 2 \zeta \Delta t v_s \cos \alpha \right)^{1/2}}, \quad (32)$$

где  $\zeta$  – толщина образца;  $v_s$  – скорость ультразвука в испытуемой жидкости (силиконовое масло марки ПФМС-4) при температуре исследования;  $\Delta t$  – время прохождения ультразвукового сигнала через исследуемый материал, измеренное по маркерным меткам времени;  $\alpha$  – угол поворота образца. При известной скорости  $v_l$  и соответствующем коэффициенте поглощения  $\alpha_l$  действительная  $E'$  и мнимая  $E''$  части модуля упругости при продольной деформации равны

$$E' = \rho v_l^2 \frac{1 - \alpha_l^2 v_l^2 / \omega^2}{(1 + \alpha_l^2 v_l^2 / \omega^2)^2}, \quad (33)$$

$$E'' = \frac{\rho v_l^2 2\alpha_l v_l / \omega}{(1 + \alpha_l^2 v_l^2 / \omega^2)^2}, \quad (34)$$

$$\alpha_l = \Delta N / \zeta, \quad (35)$$

где  $\Delta N$  – разность амплитуд сигнала без образца и с образцом, определенная с помощью аттенюатора по шкале, которая предварительно проградуирована в неперлах;

$$E = \sqrt{E'^2 + E''^2}, \quad (36)$$

$$v = \frac{2 - (v_l / v_t)^2}{2 \left[ 1 - (v_l / v_t)^2 \right]}. \quad (37)$$

В табл. 2 приведены результаты экспериментальных исследований вязкоупругих свойств ПВХ-систем ( $v_l$ ,  $v_t$ ,  $E$ ), а также расчетные значения коэффициента Пуассона, ограничивающих частот, величины флуктуационного свободного объема, внутреннего давления материала при отсутствии и наличии ВПМП.

Таблица 2

Результаты исследований комплекса свойств ПВХ-систем

$\phi$ , vol. %	0	0.1	0.3	0.5	1	3	5	10
$V_l$ , m/s	2407	2392	2350	2330	2290	2215	2140	1810
	2410	2400	2366	2340	2300	2225	2175	2080
$V_t$ , m/s	1070	1065	1059	1050	1040	1051	1040	970
	1065	1058	1050	1040	1024	1027	1040	1015
$\mu$ , kg/kmol	62.500	62.637	62.927	63.211	63.924	66.782	69.657	76.933
	62.500	62.637	62.927	63.211	63.924	66.782	69.657	76.933
$\rho$ , kg/m <sup>3</sup>	1382	1389	1395	1397	1399	1427	1449	1508
	1381	1386	1392	1393	1395	1420	1440	1495
$V_f \cdot 10^{31}$ , m <sup>3</sup>	4.604	4.663	4.802	4.942	5.176	5.366	5.827	8.404
	4.645	4.720	4.862	5.030	5.331	5.622	5.769	6.737
$f_c \cdot 10^3$	6.135	6.232	6.415	6.582	6.826	6.910	7.305	9.928
	6.185	6.294	6.482	6.680	7.011	7.205	7.187	7.890
$v$	0.377	0.376	0.373	0.373	0.370	0.355	0.345	0.299
	0.379	0.379	0.377	0.377	0.376	0.365	0.352	0.344
$E \cdot 10^{-8}$ , Pa	79.822	79.933	76.459	74.439	73.323	69.598	64.701	46.089
	79.398	78.520	76.374	74.114	71.455	70.649	71.348	63.699
$P_f \cdot 10^{-8}$ , Pa	3.38	3.40	3.25	3.23	3.20	2.75	2.50	1.75
	3.44	3.45	3.38	3.36	3.34	3.10	2.85	2.60

*Примечание.* В числителе приведены данные, полученные в отсутствие ВПМП, в знаменателе – при наличии ВПМП.

Для всех исследованных образцов наблюдается нелинейное уменьшение величины  $P_i$  по мере увеличения содержания  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в ПВХ в случаях как наличия, так и отсутствия действия ВПМП. Однако композит, сформированный в  $T$ - $p$ -режиме под действием магнитного поля, имеет большее значение величины  $P_i$  при  $\varphi = \text{const}$ , чем системы, которые не подвергались его влиянию. Наиболее интенсивное уменьшение внутреннего давления ПВХ-систем наблюдается при  $0 \leq \varphi \leq 3.0 \text{ vol.}\% \text{ Fe}_3\text{O}_4$ . Согласно [10] можно утверждать: в этом случае в системе происходит интенсивное формирование граничного слоя, на что указывает характер изменения величины свободного объема. По мере повышения содержания  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в системе возрастает величина диполь-дипольного взаимодействия между частицами, в котором принимают участие адсорбированные структурные элементы ПВХ. Адекватность в характере изменения концентрационной зависимости величины  $P_i = f(\varphi)$  нарушается при  $\varphi \geq 5.0 \text{ vol.}\% \text{ Fe}_3\text{O}_4$ , а при дальнейшем росте содержания наполнителя в ПВХ-системе ВПМП более интенсивно влияет на величину внутреннего давления. Это обусловлено тем, что под действием поля происходит структурирование фазы наполнителя, повышающее динамическую вязкость системы и понижающее подвижность структурных элементов ПВХ. Характерно, что при  $\varphi = 10.0 \text{ vol.}\% \text{ Fe}_3\text{O}_4$  разность между величинами внутреннего давления в системе, которая сформирована под действием ВПМП и в его отсутствие, достигает максимального значения (табл. 2).

### 5. Заключение

1. На основе ПВХ как типичного представителя гибкоцепных полимеров получен новый композитный материал, содержащий в качестве высокодисперсного наполнителя магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

2. ПВХ-системы в диапазоне  $0$ – $10.0 \text{ vol.}\% \text{ Fe}_3\text{O}_4$  обладают пониженными значениями вязкоупругих свойств, что ставит их в промежуточное положение между жесткими магнитными композитами и магнитореологическими жидкостями.

3. На основании данных о квазиупругих свойствах и структурных изменениях материала определено внутреннее давление ПВХ-систем. Показано, что его величина зависит от напряженности постоянного внешнего магнитного поля и содержания магнетита в композите. В системе ПВХ +  $10.0 \text{ vol.}\% \text{ Fe}_3\text{O}_4$  при напряженности поля  $(1.15$ – $1.16) \cdot 10^6 \text{ A/m}$  обнаружен максимальный относительный рост внутреннего давления, величина которого составляет  $148\%$ .

1. C. Gruttner, S. Rudershausen, J. Magn. Magn. Mater. **225**, 1 (2001).
2. D. Szabo, M. Zrinyi, Int. J. Mod. Phys. **16**, 2616 (2002).
3. L.V. Nikitin, G.V. Stepanov, L.S. Mironova, A.N. Samus, J. Magn. Magn. Mater. **258**–**259**, 468 (2003).

4. Г.М. Бартенева, С.Я. Френкель, Фізика полімерів, Хімія, Ленінград (1990).
5. П.В. Павлов, А.Ф. Хохлов, Фізика твердого тіла, Вища школа, Москва (1985).
6. P.P. Phule, Int. J. Mod. Phys. **13**, 2019 (1999).
7. Г.С. Кринчик, Фізика магнітних явищ, МГУ, Москва (1985).
8. Н.В. Воробьева, А.Н. Лачинов, Ф.Ф. Гарифуллина, Изв. РАН. Сер. физ. **74**, 1419 (2010).
9. T.M. Simon, F. Retich, M.R. Jolly, Math. Comp. Modeling **33**, 273 (2011).
10. Ю.С. Липатов, Межфазные явления в полимерах, Наукова думка, Киев (1980).
11. В.С. Егоров, УФН **180**, 785 (2010).
12. В.М. Мучник, Б.Е. Фишман, Электризация грубодисперсных аэрозолей в атмосфере, Гидрометеиздат, Ленинград (1982).
13. J.W. Strutt (Rayleigh), Scientific Papers **200**, № 4, 19 (1903).
14. А.Ф. Чудновский, Теплофизические характеристики дисперсных материалов, Физматгиз, Москва (1962).
15. В.В. Кривцов, Автореф. дис. на здоб. наук. ст. к. ф.-м. н., ІХВСНАН України, Київ (2007).
16. Я.Г. Дофман, Биофизика **7**, 733 (1962).
17. Б.С. Колупаев, Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем, С.Я. Френкель (ред.), Вища школа, Львов (1980).
18. Г.В. Козлов, Д.С. Сандитов, Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров, Наука, Новосибирск (1994).
19. В.И. Перекрестов, Ю.А. Косминская, Металлофиз. новейшие технол. **27**, 267 (2005).
20. В.В. Клепко, Б.Б. Колупаев, Б.С. Колупаев, Е.В. Лебедев, Высокомолек. соед. **Б49**, № 1, 139 (2007).
21. М.А. Бордюк, Б.С. Колупаев, С.М. Іваніщук, Фізика конденсованих високомолекулярних систем. Наукові записки РДПІ **6**, 5 (1998).
22. М.А. Бордюк, Б.С. Колупаев, С.М. Іваніщук, Ю.С. Липатов, В.І. Нікітчук, Фізика конденсованих високомолекулярних систем. Наукові записки РДПІ **5**, 12 (1998).

В.В. Демчук, Б.Б. Колупаев, В.В. Клепко, Є.В. Лебедев

## ВПЛИВ ЗОВНІШНЬОГО МАГНІТНОГО ПОЛЯ НА ВНУТРІШНІЙ ТИСК СИСТЕМИ ПВХ–МАГНІТИТ

У відсутності сегрегації частинок високодисперсного  $Fe_3O_4$  як наповнювача полівінілхлориду (ПВХ) розглянуто структурні магнітні підсистеми, що характеризуються періодичним розподілом магнетиту. Проведено розрахунок величини внутрішнього магнітного поля композиту й характер його розподілу між підсистемами. Показано, що при вмісті  $Fe_3O_4$  в діапазоні  $0.1 \leq \varphi \leq 10.0$  vol.% ПВХ-система, сформована в зовнішньому постійному магнітному полі (ЗПМП), характеризується підвищеним значенням внутрішнього тиску. Результати розрахунків служать основою для отримання полімерних композитів із регульованим комплексом властивостей.

**Ключові слова:** магнетит, намагніченість, тепловий тиск

*V.B. Demchuk, B.B. Kolupaev, V.V. Klepko, E.V. Lebedev*

## EFFECT OF EXTERNAL MAGNETIC FIELD ON INTRINSIC PRESSURE OF PVC MAGNETITE SYSTEM

Structure magnetic subsystems characterized by periodic distribution of magnetite are considered in the absence of the segregation of particles of the  $Fe_3O_4$  fine powder used as the polyvinylchloride (PVC) filler. The calculation of the magnitude of the composite inner magnetic field and the magnetic field distribution among subsystems is performed. It is shown that if the volume fraction of  $Fe_3O_4$  is in the range of  $0.1 \leq \varphi \leq 10.0$  vol.%, then PVC system formed in the constant external magnetic field (CEMF) is characterized by enhanced value of the intrinsic pressure. The results of calculations form the basis of obtaining of polymer composites with a regulated set of properties.

**Keywords:** magnetite, magnetization, thermal pressure

**Fig. 1.** The model for magnetic field evaluation in the polymer system with a finite number of ferrite filler layers. The regions where the potential of the magnetic field is calculated are numerated with digits

**Fig. 2.** The dependence of the magnetic field induction  $B_i$  on the distance  $d$  to the particle of the filler along lines 1 (*a*) and 2 (*b*) for PVC systems. The vector of intensity of the magnetic field is directed along the  $z$  axis;  $\mu = 70$ . The curve numeration corresponds to the numeration of specimens in Table 1