

ЗМІСТ

Перелік умовних скорочень	5
Вступ	6
Розділ 1. Вплив магнітного і електричного полів на структуру та властивості полімерів та їх композитів.	8
1.1. Поведінка речовини в постійному магнітному полі	8
1.2. Особливості впливу зовнішнього магнітного поля на структуру та властивості полімерів та їх композитів.....	10
1.3. Поведінка речовини в постійному електричному полі.....	26
1.4. Особливості впливу зовнішнього електричного поля на структурування та властивості полімерів та їх композитів.....	29
Висновки до розділу 1.....	35
Розділ 2. Структура та властивості епоксидних полімерів та їх композитів.	37
2.1. Структурування при формуванні епоксидних полімерів.....	37
2.2. Вплив наповнювачів на формування епоксидних полімерів.....	39
2.3. Структурна організація епоксидних композитів	44
2.4. Вплив наповнювача на щільність молекулярної упаковки епоксидних композитів	55
2.5. Термічні властивості епоксидних композитів	56
2.5.1. Температурна залежність питомої теплоємності.....	56
2.5.2. Термомеханічна поведінка.....	59
2.5.3. Теплопровідність	61
2.6. Електрофізичні властивості епоксидних композитів.....	63
2.6.1. Діелектричні характеристики	63
2.6.2. Електропровідність.....	65
Висновки до розділу 2.....	66
Розділ 3. Вплив постійного магнітного поля на структуру та властивості епоксидних полімерів та їх композитів.	68
3.1. Формування структури епоксидних композитів під дією постійного магнітного поля	68
3.2. Вплив постійного магнітного поля на густину епоксидних композитів	79
3.3. Особливості зміни термічних властивостей епоксидних	

комполітів, сформованих під дією постійного магнітного поля.....	80
3.3.1. Температурна залежність питомої теплоємності.....	80
3.3.2. Термомеханічна поведінка.....	82
3.3.3. Теплопровідність	85
3.4. Вплив постійного магнітного поля на електрофізичні властивості еполісидних комполітів	86
3.4.1. Діелектричні характеристики	86
3.4.2. Електропровідність.....	87
Висновки до розділу 3.....	89
Розділ 4. Особливості впливу постійного електричного поля на структуру та властивості еполісидних полімерів та їх комполітів.....	90
4.1. Формування структури еполісидних комполітів під дією постійного електричного поля.....	90
4.2. Вплив постійного електричного поля на густину еполісидних комполітів	101
4.3. Особливості зміни термічних властивостей еполісидних комполітів, сформованих під дією постійного електричного поля	102
4.3.1. Температурна залежність питомої теплоємності.....	102
4.3.2. Термомеханічна поведінка.....	104
4.4. Вплив постійного електричного поля на електрофізичні властивості еполісидних комполітів	106
4.4.1. Діелектричні характеристики	106
4.4.2. Електропровідність.....	107
Висновки до розділу 4.....	109
Загальні висновки	110
Список використаної літератури	111
Терміни та визначення.....	130

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ДСК	диференційна скануюча калориметрія
ЕО	епоксидний олігомер
ЕП	епоксидний полімер
ЕП+3% Al ₂ O ₃	епоксидний полімер, що містить 3 % об. Al ₂ O ₃
ЕП+3% Fe ₂ O ₃	епоксидний полімер, що містить 3 % об. Fe ₂ O ₃
ЕС	епоксидна смола
ЗПЕП	зовнішнє постійне електричне поле
ЗПМП	зовнішнє постійне магнітне поле
МО	магнітна обробка
ПАН	поліанілін
ПЕПА	поліетиленполіамін
ПКМ	полімерний композитний матеріал
ПМ	полімерна матриця
ТЕТА	триетилентетрамін
Q'	величина інваріанта Порода
l_p	величина ефективного розміру мікробластей гетерогенності
L	величина ефективного розміру кристалітів
C_p	питома теплоємність за сталого тиску
T_c	температура склування
λ_T	коефіцієнт теплопровідності
ε	відносна деформація
ε'	діелектрична проникність
σ	електропровідність
φ	об'ємний вміст наповнювача

ВСТУП

Прогрес у сучасному матеріалознавстві обумовлює потребу створення нових полімерних композитних матеріалів (ПКМ), які мали б комплекс необхідних функціональних властивостей. Такі матеріали з високою міцністю, тепло- й електропровідністю, спеціальними магнітними і радіопоглинаючими характеристиками широко використовуються в авіаційній і космічній техніці, машинобудуванні, народному господарстві та інші галузях.

Традиційний шлях створення полімерних композитних матеріалів пов'язаний із введенням у полімер спеціальних наповнювачів. Однак наповнювачі не можуть покращувати одночасно весь комплекс фізико-механічних властивостей ПКМ. При введенні значної кількості наповнювача характеристики полімерного матеріалу визначаються як структурними змінами в полімерній матриці, так і природою наповнювача. Наповнювачі впливають на швидкість кристалізації або затверднення, на температуру релаксаційних переходів, на реологічні, електричні, механічні, магнітні, теплофізичні, фракційні та інші властивості. Зазвичай покращити задані властивості ПКМ можна лише при достатньо великій концентрації наповнювача. При цьому відбувається поліпшення одних властивостей за рахунок погіршення інших. Наприклад, для суттєвого підвищення тепло- і електропровідності ПКМ необхідно ввести до складу полімеру таку концентрацію провідного наповнювача, яка призводить до погіршення міцнісних характеристик, затруднює процес переробки. Інакше кажучи, втрачаються переваги, закладені в природі полімеру. Це звужує можливості використання таких ПКМ. Відповідно, існує необхідність розробки методів модифікації, які б дали змогу досягнути в ПКМ сукупності корисних властивостей без значного підвищення концентрації наповнювачів. Властивості ПКМ слід регулювати не тільки за рахунок вибору наповнювача, його концентрації, розмірів і форми частинок, а й шляхом орієнтації наповнювача, зміни характеру його розподілу в матеріалі.

Тому важливого значення набувають нові фізичні методи модифікації структури і властивостей ПКМ.

Новим і перспективним засобом регулювання структури і властивостей ПКМ є метод впливу силових полів різної природи (ультразвукового, електроіскрового, магнітного, електричного та інших)

на формування полімерного матеріалу, що дає змогу отримувати матеріали з програмованим комплексом характеристик.

Метою даної монографії було встановлення основних закономірностей впливу зовнішніх магнітного й електричного полів на структуру і властивості полімерів та їх композитів. В розділі 1 наведено огляд літератури з фізичних основ впливу магнітного та електричного полів на структуру і властивості ПКМ. В розділі 2 проаналізовано літературні дані й описано експериментальні дослідження з впливу наповнювачів на структуру і властивості епоксидних полімерів та їх композитів. Метою розділів 3, 4 є аналіз експериментальних результатів з установлення основних закономірностей впливу зовнішніх постійних магнітного та електричного полів на структуру і властивості епоксидних полімерів і композитів на основі зазначених полімерів і оксидів металів (Al_2O_3 чи Fe_2O_3) або їх сумішей із поліаніліном (ПАН).

Автори

РОЗДІЛ 1

ВПЛИВ МАГНІТНОГО І ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛІВ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРІВ ТА ЇХ КОМПОЗИТІВ

1.1. Поведінка речовини в постійному магнітному полі

Відомо, що ізольовані магнітні полюси в природі не виявлені, вони завжди існують парами [1]. Один із них називають „північним“, а другий – „південним“, пара полюсів називається „диполем“. Магнітний дипольний момент диполя визначають як

$$\mu = md,$$

де d – вектор, проведений із північного до південного полюса;
 m – сила полюса.

Мікроскопічна (атомна) теорія зазначає, що магнітний дипольний момент, який виникає у матеріалах, зумовлюється такими рухами заряджених частинок в атомах [2]:

- орбітальним рухом електронів навколо ядер;
- спіном електронів, тобто обертанням електронів навколо власної осі;
- спіном ядер, зумовленим наявністю спінів протонів і нейтронів.

Якщо помістити речовину в магнітне поле напруженістю H , то вона намагнічуватиметься, тобто в речовині виникатиме результуючий магнітний момент, який складається з окремих магнітних моментів заряджених частинок. Магнітний стан речовини характеризується величиною результуючого магнітного моменту, віднесеного до одиниці об'єму, до одиниці маси або до грам-атома речовини. Мірою намагнічення речовини є намагніченість I (результуючий магнітний момент одиниці об'єму), що дорівнює магнітному моменту M одиниці об'єму речовини:

$$I = \frac{M}{V},$$

де $M = \sum \mu_i$ – сумарний магнітний момент.

Значення намагніченості, отримане при нульовій напруженості поля, називається *залишковою намагніченістю* I_k . Зазвичай воно менше від значення намагніченості насичення I_s . Якщо величина M відноситься до одиниці маси тіла, то маємо *масову*, або *питому*,

намагніченість $I_{\text{нит}}$; якщо до одного моля, то маємо молярну намагніченість $I_{\text{мол}}$.

Між намагніченістю і зовнішнім магнітним полем існує зв'язок:

$$I = \chi H,$$

де χ – об'ємна магнітна сприйнятливість.

Крім об'ємної магнітної сприйнятливості іноді використовують молярну магнітну сприйнятливість $\chi_{\text{мол}}$ або питому магнітну сприйнятливість $\chi_{\text{пит}}$:

$$\chi_{\text{пит}} = \frac{\chi}{\rho}, \quad \chi_{\text{мол}} = \frac{\chi M}{\rho},$$

де ρ і M – відповідно густина і молярна маса речовини.

Величина магнітної сприйнятливості діа- і парамагнетиків дуже мала (10^{-3} – 10^{-6}), причому в діамагнітних речовин $\chi \ll 0$, у парамагнітних $\chi > 0$, у феромагнітних $\chi \gg 0$. Для феромагнетиків співвідношення $I = \chi H$ є нелінійним, оскільки існує сильна залежність магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля; магнітна сприйнятливість цих речовин досягає великих значень (до 10^6).

Якщо якусь речовину помістити в зовнішнє магнітне поле, то всередині цієї речовини магнітні моменти атомів утворюють магнітні поля, які будуть додаватися, в результаті чого виникає додаткове внутрішнє поле. Це поле додається до зовнішнього магнітного поля. Середнє магнітне поле в речовині називається *магнітною індукцією* і позначається буквою B . Магнітна індукція характеризує магнітний стан речовини в деякому нескінченно малому об'ємі. Вона є функцією зовнішнього магнітного поля і визначається співвідношенням:

$$B = \mu \mu_0 H = (1 + \chi) \mu_0 H = \mu_a H,$$

де μ_0 – магнітна проникність вакууму ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Гн/м}$);

$\mu = 1 + \chi$ – магнітна проникність речовини;

μ_a – абсолютна магнітна проникність.

При внесенні *діамагнетика* в зовнішнє постійне магнітне поле (ЗПМП) виникають мікроскопічні індукційні струми і, відповідно, додаткові магнітні моменти частинок речовини, спрямовані проти зовнішнього магнітного поля. Намагнічення *феромагнетиків* у ЗПМП спричиняється переорієнтацією векторів намагнічення доменів у

напрямку докладеного поля, яка включає зміщення, обертання і парапроцес [3].

1.2. Особливості впливу зовнішнього магнітного поля на структуру та властивості полімерів та їх композитів

Магнітне поле – один із ефективних засобів впливу на речовину [4–8]. При цьому якщо вплив магнітного поля на сильномагнітні речовини очевидний, то в разі слабкомагнітних речовин сама можливість якихось змін часто є предметом дискусій [9]. Проте численні експериментальні дослідження свідчать про наявність значних виявів впливу магнітного поля на слабкомагнітні, зокрема полімерні, матеріали [10–13], полімерні композиційні матеріали [14], нанокласти [15]. Особливо перспективним є збирання речовин з окремих атомів з допомогою силових полів [16, 17].

Експериментальні дослідження впливу магнітного поля на властивості ненаповнених полімерів почалися в 1970-х рр. [18–20].

Нині питаннями впливу магнітного поля на структуру і властивості полімерних матеріалів займаються групи дослідників у різних країнах світу [17, 21, 22, 36]. Актуальність цих досліджень обумовлена можливістю регулювання структури і комплексу властивостей полімерних матеріалів у заданому напрямі.

Нині метод впливу магнітного поля знайшов широке застосування в різних галузях промисловості. Його використовують не тільки для покращення магнітних властивостей феромагнетиків [23], а й для модифікації структури і фізичних властивостей глинистих матеріалів [24], води й водних розчинів різних речовин [25], рідких кристалів [26], бавовняних волокон [27].

Сьогодні основна тенденція у промисловості пластичних мас полягає не стільки в розробці нових, скільки в модифікації вже відомих полімерів [28]. Фізичні методи модифікації передбачають використання різних силових полів, які діють на полімерні матеріали в процесі синтезу, переробки або виготовлення виробів. Можна навести такі методи модифікації полімерів:

- термічна обробка [29]
- радіаційна обробка [30]
- ультразвукова і вібраційна обробка [31]
- обробка тиском [32]
- модифікація шляхом введення штучних зародків кристалізації,

наповнювачів, пластифікаторів тощо [33]

- орієнтаційна витяжка [34]
- обробка в електричному полі [35]
- обробка в магнітному полі [17, 36].

У більшості випадків застосовують комбіновані методи обробки.

Експериментально встановлено, що вплив магнітного поля може бути використано:

- у процесі синтезу полімерів [37];
- при затвердінні епоксидних смол [38, 39];
- у процесі переробки полімерів і формування полімерних виробів [40];
- при отриманні ПКМ, які містять дрібнодисперсні і волокнисті наповнювачі [40].

Вплив постійного магнітного поля на властивості полімерів пояснюється орієнтацією фрагментів макромолекул із високими значеннями анізотропії *магнітної сприйнятливості* [41] – величини, яка характеризує здатність речовини намагнічуватись у зовнішньому магнітному полі.

Можливість орієнтації макромолекул полімерів у розчинах показана в роботі відомого спеціаліста в області магнетизму Я. Г. Дорфмана [42]. Проведені розрахунки дали змогу припустити, що в полях порядку 10^6 – 10^7 А/м для анізотропних макромолекул у розчині має спостерігатися стовідсоткова орієнтація або градієнт концентрації. Розглядаючи діамагнітну анізотропну макромолекулу у вигляді циліндра з n ланок, Я. Г. Дорфман отримав вираз для ступеня орієнтації, яка характеризується больцманівським фактором $e^{-\beta}$, де β :

$$\beta = \frac{n\Delta\chi'H^2}{2kT},$$

де $\Delta\chi'$ – анізотропія магнітної сприйнятливості ланок;

H – напруженість магнітного поля;

k – стала Больцмана;

T – температура.

Можливий механізм впливу магнітного поля на властивості діамагнітних твердих тіл, які кристалізуються з розплаву, розглянув Е. Л. Франкевич [43]. Для оцінки величини кристала, здатного до орієнтації в полі порядку 10^5 А/м, проведено розрахунок, який дав значення розміру ≈ 1 мкм. Вплив довколишнього об'єму і його маг-

нітні властивості при цьому не враховуються.

Загальним для відомих теоретичних робіт по вивченню впливу магнітного поля є те, що в них показано можливість впливу на діамантні речовини, до яких належить більшість органічних полімерів. Діапазон прогнозованих найбільш ефективних значень напруженості магнітного поля різний, як і різні механізми дії. Для напруженості в інтервалі 10^3 – 10^7 А/м різні автори схильні вважати характерними явища орієнтації [38–40, 42], а для області 10^{11} – 10^{15} А/м – перебудову основного магнітного стану [44, 45]. Важко віддати перевагу якомусь одному з підходів не тільки внаслідок суттєвої відмінності розглядуваних значень напруженості поля. В даних механізмах не враховано особливості будови макромолекул, структури розплавів полімерів і їхні магнітні властивості.

З літературних джерел відомо, що для полімерних композитів за участю дисперсних феромагнітних наповнювачів, сформованих під дією ЗПМП, спостерігаються сильніші ефекти, ніж у сформованих у ЗПМП композитів із діамагнітним типом наповнювача [46–49], що спричинює зміну багатьох властивостей ПКМ.

В однорідному магнітному полі на феромагнітну частинку еліпсоїдної форми діє пара сил, які повертають її в бік зменшення кута між напрямком поля і великою віссю частинки. Обертальний момент дорівнює:

$$L' = MH \sin \alpha ,$$

де M – магнітний момент частинки;

H – напруженість зовнішнього магнітного поля;

α – кут між напрямком H і великою віссю частинки.

Частинка повернеться за напрямком поля, якщо величина L' буде більшою за момент сил опору полімерної матриці:

$$MH \sin \alpha > PV\tau ,$$

де P – фактор форми;

V – об'єм частинки;

τ – напруження зсуву.

З урахуванням магнітного поля сусідніх частинок H_0 вираз для обертального моменту можна записати:

$$L' = MH_0 \sin \alpha .$$

У разі ПКМ ми маємо справу зі значною кількістю феромагнітних частинок, які взаємодіють між собою. Сумарне поле H є неоднорідним. Градієнти напруженості поля, які створюються частин-

ками, уможлиблюють поєднання їх у ланцюжки. Якщо концентрація частинок в об'ємі достатньо велика, формується значна кількість ланцюжків. Ефект утворення ланцюжкової структури ферромагнітного наповнювача пов'язаний із магнітною взаємодією частинок у низьков'язкій матриці – відштовхуванням однойменних полюсів, які виникають на кінцях частинок і ланцюжків, розміщених паралельно один до одного. В однорідному магнітному полі ланцюжки в об'ємі розміщуються рівномірно.

Без магнітної обробки композиту наповнювач у ньому розподіляється ізотропно, а після обробки має вигляд ланцюжків. Відстань між ланцюжками залежить від концентрації наповнювача і густини полімерної матриці. При значній концентрації наповнювача ланцюжки контактують один з одним і в напрямку, перпендикулярному напруженості поля.

Автори роботи [46] дослідили вплив оберտального магнітного поля на розподіл наповнювача в полімерній матриці. В обертальному магнітному полі наповнювач розподіляється у вигляді шаруватих структур.

Утворення шарів, як і ланцюжків, пов'язане з магнітостатичною взаємодією частинок всередині шару і між шарами. Характерно, що кожна частинка наповнювача контактує не з двома сусідніми, як у ланцюжкових структурах, а з великою кількістю частинок. Це призводить до збільшення площі контактування кожної частинки і до покращення магнітних, електричних і теплофізичних властивостей. Утворення шаруватих структур дає змогу застосовувати комбіновані наповнювачі, які, не маючи сильномагнітних властивостей, можуть розподілятися (затримуватися) на шарах. Орієнтація слабомагнітних (волокнистих) наповнювачів уможлилювалася за рахунок нанесення на їхню поверхню певної кількості ферромагнітного наповнювача з наступною магнітною обробкою. У такий спосіб формується анізотропний волокнистий ПКМ. Орієнтація ферромагнітного наповнювача залежить від в'язкості полімерної матриці, магнітних властивостей наповнювача, напруженості магнітного поля. В'язкість можна зменшити підвищенням температури, однак при цьому намагніченість зменшується й різко падає в точці Кюрі. Тому вибирають оптимальну температуру проведення магнітної обробки з урахуванням магнітних властивостей наповнювача. Стійкість анізотропного розподілу залежить від залишкової намагніченості композиту і в'язкості полімерної матриці. Тому отриману

орієнтацію наповнювача фіксують шляхом затвердіння (кристалізації) композиту. Оскільки стійкість анізотропного розподілу залежить ще й від залишкової намагніченості, авторами роботи [46] запропоновано економічний спосіб отримання анізотропних ПКМ. Його особливість полягає в тому, що на початковому етапі композит піддають дії магнітного поля при максимально можливій напруженості поля, яку потім зменшують до певного оптимального значення, достатнього для збереження орієнтації наповнювача, і проводять затвердіння (кристалізацію).

У роботі [46] досліджено вплив МО ($H = 128 \cdot 10^3$ А/м) на структуру композитів на основі поліетилену (ПЕ) і карбонільного нікелю. Було встановлено збільшення ступеня кристалічності у зразках, підданих дії МО при $T = 453$ К, часі обробки $t = 3600$ с. Порошок нікелю є активним структуротвірником, і його введення в полімер змінює температуру плавлення ПЕ. Зміну ступеня кристалічності і термодинамічних характеристик автори пояснюють іншими умовами кристалізації у присутності наповнювача. За малої концентрації наповнювач виступає в ролі зародків кристалізації. При концентрації нікелю понад 2 мас.% ступінь кристалічності зменшується внаслідок зниження сегментальної рухливості макромолекул. Також у цій концентраційній області спостерігається збільшення поздовжніх розмірів кристалітів ПЕ. Характерно, що густина полімерної матриці зразків після магнітного поля вища, ніж у необроблених. Утворені в результаті дії магнітного поля ланцюжки феромагнітного наповнювача сприяють зростанню анізотропних надмолекулярних структур із великою густиною. Водночас кристалізація полімерної матриці у градієнтних магнітних полях, створених феромагнітним наповнювачем (залізо або нікель), сприяє формуванню більш упорядкованої структури.

Автори роботи [46] досліджували вплив постійного та обертового магнітних полів ($H = 1 \cdot 10^5$ А/м) на коефіцієнт теплопровідності λ і коефіцієнт лінійного термічного розширення α композитів на основі ЕД-20, отвердненої поліетиленполіаміном (ПЕПА), полівініліденфториду (ПВДФ), ПЕ та наповнювачів Fe або Ni. Встановлено, що в напрямку дії магнітного поля теплопровідність ПКМ може бути збільшена в кілька разів. Максимальне збільшення коефіцієнта теплопровідності спостерігається у ПКМ, сформованих в обертовому магнітному полі. Причиною підвищення теплопровідності ПКМ є утворення ланцюжкових або шаруватих структур

наповнювача під дією магнітного поля. Нагрівання ПКМ після закінчення дії магнітного поля знижує теплопровідність внаслідок зменшення площі контакту частинок і утворення між ними зазорів. Введення наповнювачів і наступний вплив магнітного поля на ПКМ на основі аморфних і здатних до кристалізації полімерів сприяє зниженню термічного коефіцієнта лінійного розширення в напрямку дії магнітного поля і зростання в перпендикулярному напрямку.

У роботі [47] досліджували композити на основі поліетилену високої густини (ПЕВГ), наповненого феромагнітними наповнювачами, зокрема Fe_2O_3 , NiO , MnO_2 , NiZnO_2 , які були піддані дії ЗПМП ($H = 1,9 \cdot 10^5$ А/м) протягом 0,5 год. Було показано, що обробка композитних матеріалів у ЗПМП збільшує діелектричну проникність композитів, що, на думку авторів, пов'язано з поляризацією магнітної частинки, внаслідок якої відбувається зміна структури композитів.

Накладання ЗПМП на хелатовмісні полімери (металовмісні поліуретансемікарбазида) виявляє відмінності у взаємодії іонів феромагнетика й діамагнетика з макромолекулами полімеру, до складу яких вони входять. Специфіка впливу магнітного поля полягає в дії його на іонні центри, внаслідок чого магнітні диполі орієнтуються вздовж силових ліній магнітного поля. Відмінністю, яка обумовлює формування іонної структури полімеру, є те, що при взаємодії феромагнетика з полем його власний магнітний момент орієнтується вздовж силових ліній ЗПМП і тим самим обумовлює додаткову дію на ліганд і через нього на структуру жорстких доменів полімеру [48].

При дослідженні структури та діелектричних властивостей композитів на основі поліуретанів і дисперсних наповнювачів – оксидів металів Al_2O_3 або Fe_2O_3 – під дією ЗПМП з напруженістю $H = 2 \cdot 10^5$ А/м [49] було виявлено зменшення розміру кристалітів Fe_2O_3 композиту. Це свідчить про вплив ЗПМП на рівень досконалості кристалічної структури наповнювача Fe_2O_3 і певною мірою, ймовірно, пов'язано з орієнтацією кристалічних площин уздовж силових ліній магнітного поля, що обумовлює часткове розширення дифракційного максимуму, обумовленого наявністю Fe_2O_3 в матриці. У роботі показано, що за присутності діамагнітного наповнювача Al_2O_3 в полімері ефект дії ЗПМП позначається лише на його органічній складовій. Неспроможність частинок Al_2O_3 взаємодіяти з полем може пояснюватися тим, що в діамагнетиках внутрішні магнітні поля мають

атомну й молекулярну локалізацію, час їх релаксації невеликий, і тому реакція ряду діаманетиків на зовнішнє магнітне поле може бути незначною.

У роботах [50, 51] досліджували вплив ЗПМП ($B = 0,2$ Тл) на формування структури композитів на основі полівінілхлориду (ПВХ) і високодисперсних наповнювачів ванадію (V) та Fe_3O_4 . Було показано, що ЗПМП впливає на процеси структуроутворення в гетерогенних полімерних системах, при цьому структурні зміни відбуваються саме в граничних шарах. Це дає змогу спрямовано регулювати їхні макровластивості.

Магнітна обробка (МО) матеріалів у багатьох випадках дає змогу впорядкувати структуру і значно збільшити міцність матеріалів [52–54]. В огляді [52] наведено численні дані про зміну релаксаційних, механічних та інших властивостей полімерів після магнітної обробки у в'язкотекучому стані. Дослідження структури полімерів показало, що ЗПМП збільшує ступінь упорядкування молекул, зменшує розміри кристалітів і спричинює анізотропію надмолекулярних утворень.

У роботах [55–60] проведено дослідження структури і властивостей композитів на основі поліуретану, модифікованого домішкою ацетобутирату целюлози (АБЦ), сформованих у ЗПМП. Методами широко- та малокутового розсіювання рентгенівських променів встановлено, що в разі використання для створення композитів аморфного поліуретану магнітне поле не сприяє формуванню далекого порядку ні в поліуретані, ні в композитах на його основі, а спостерігається зменшення гетерогенності. Було показано, що магнітне поле послаблює процеси мікрофазового розділення в композитах і цим самим покращує термічні й термомеханічні властивості вихідних полімерів і сумішей, а також надає матеріалам нових властивостей (збільшення провідності, діелектричної проникності) і таким чином розширює область їх застосування.

Наприклад, у роботі [57] при вивченні впливу однорідного ЗПМП з напруженістю $H = 2 \cdot 10^5$ А/м на структуру бінарних сумішей АБЦ і поліетерного чи поліестерного поліблокових поліуретанів з аморфними чи аморфно-кристалічними гнучкими блоками було встановлено, що в результаті дії ЗПМП знижувалися на 10–15 К температура склування T_c компонентів сумішей та температура плавлення кристалів АБЦ і гнучких блоків поліестерного поліуретану, при цьому в об'ємі останнього відбувся перехід від α - до β -

модифікації кристалічної структури гнучколанцюгових блоків.

В роботі [61] досліджено вплив постійного магнітного поля ($B_r = 1,15$ Тл) на кінетику полімеризації та структурні параметри сітки гідрогелів на основі композитів 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпірроліденом. Виявлено, що магнітне поле активує матричну полімеризацію таких композитів і сприяє формуванню структури полімерів з меншою щільністю сітки і кращими експлуатаційними властивостями.

У роботах [62–66] опубліковано результати дослідження впливу магнітного поля на електропровідність полімерних композитних матеріалів. Підвищення електропровідності було досягнуто за рахунок орієнтації електропровідного феромагнітного наповнювача в постійному магнітному полі [62]. В подальшому для обробки використовували перемішувані і пульсуючі магнітні поля [63]. Накладання постійного магнітного поля зменшувало питомий електричний опір (ρ_V) неотвердненого композиту на два порядки, причому подальше зменшення ρ_V відбувалося навіть після вимкнення поля, у процесі затвердіння композиту. Зроблено висновок про те, що за вищої температури формування полімерного композиту необхідно докладати більшої напруженості магнітного поля. Проте такий результат є швидше винятком, аніж закономірністю, для досліджуваних композитів. Це пояснюється тим, що зниження в'язкості композиту при нагріванні ефективніше впливає на величину ρ_V , ніж певне зменшення намагніченості електропровідного наповнювача. Додатково знижувати ρ_V пропонують шляхом електроімпульсної обробки ПКМ [62].

Вимоги, які висуваються до властивостей полімерної матриці і наповнювача для ефективного впливу магнітного поля на величину ρ_V ПКМ, сформульовані в роботі [62]:

- 1) полімер має характеризуватися низькою в'язкістю;
- 2) полімер має бути здатним до затвердіння;
- 3) електропровідний наповнювач повинен мати електромагнітні властивості.

Вплив магнітного поля на діелектричні властивості поліметилметакрилату (ПММА) й полівінілхлориду (ПВХ) досліджено в роботах [67, 68]. Величину напруженості постійного магнітного поля змінювали до $5,6 \cdot 10^5$ А/м, для змінного магнітного поля не наво-

дили. Показано, що діелектричні втрати в області температури склування при дії постійного магнітного поля знижуються, а при дії пульсуючого – підвищуються. Максимум тангенса кута діелектричних втрат ($tg\delta$) зміщується у високотемпературну область. Зміна зазначених параметрів залежить від частоти: при збільшенні частоти вимірювані ефекти слабнуть. Для ПВХ зміни більші, ніж у ПММА, що пояснюється великою полярністю ПВХ. Додаткові дослідження релаксаційних переходів при дії магнітного поля дали змогу авторам роботи [68] зробити висновок, що орієнтаційні ефекти в ПВХ пов'язані переважно з конформаційними перетвореннями зв'язку $C-Cl$. Зменшення діелектричної проникності і $tg\delta$ спостерігали й для неполярного полімеру – ПЕВГ [40].

Електрофізичні властивості ПКМ, сформованих у ЗПМП, вивчали у роботах [69, 70]. Для нанокомпозитів Fe–полі-*n*-ксилилен у ЗПМП ($H = 8,8 \cdot 10^5$ А/м) спостерігалось значне (на 36%) підвищення гігантського магнітного опору за кімнатної температури, тоді як для нанокомпозитів Ni–полі-*n*-ксилилен цей ефект набагато слабший [69]. Це пояснюється тим, що поверхневий електронний стан на межі полімерна матриця – наночастинка, який виникає при хімічній взаємодії наночастинок із полі-*n*-ксилиленом, сильно впливає на магнітний опір нанокомпозитів.

У роботах [71, 72] виявлено вплив магнітного поля на електричні властивості ПЕ, ПММА, ПВХ. Характерною особливістю є немонотонна залежність поверхневої густини зарядів від величини напруженості постійного магнітного поля. Для конденсатора, де як діелектрик використовували ПММА, спостерігали відновлення величини електроємності через 30–40 днів після МО.

Відомо, що ЗПМП значною мірою впливає на механічні властивості полімерів [73–85]. Автори роботи [75] вивчали дію однорідного магнітного поля ($B = 0 \div 2$ Тл) на механічну поведінку композитів на основі рідкого силіконового каучуку й дисперсних наповнювачів – порошоків магнетиту і металічного заліза. Було показано, що в деяких випадках (для зразків із великим вмістом магнітних частинок при високих значеннях B) магнітне поле практично фіксувало деформацію зразка. Це пояснюється тим, що під дією докладеного навантаження зразок в силу малості його початкового модуля зсуву значно деформується. У деформованому стані для мінімізації загальної енергії в однорідному магнітному полі відбува-

ється структурування частинок магнітного наповнювача, яке супроводжується перерозподілом пружних напружень всередині матеріалу. Оскільки після зняття навантаження зразок продовжує перебувати в магнітному полі, сили взаємодії між магнітними частинками заморожують утворену структуру. Також було встановлено, що модуль зсуву матеріалу при сталій напруженості магнітного поля залежить не тільки від концентрації магнітних частинок, а й від їх розміру. Оскільки наночастинки магнетиту мають менший магнітний момент порівняно з більшими частинками заліза, це ослаблює диполь-дипольну взаємодію між ними. Розмір частинок впливає також на їх зв'язок із полімерною матрицею: дрібніші частинки можуть вільніше переміщуватися без додаткової деформації матриці.

У роботах [64, 77] показано, що механічні властивості плівок поліпропілену (ПП), які містять феромагнітний наповнювач, покращуються під дією магнітного поля. При малій концентрації наповнювача спостерігається структурна анізотропія ПП, причому ланцюжки сферолітів, які сформувалися навколо частинок наповнювача, орієнтовані в напрямку дії магнітного поля. Це сприяє збільшенню міцності на розрив.

Вплив магнітного поля на пружні характеристики матеріалів вивчали автори праць [86, 87]. При дослідженні дії однорідного магнітного поля $H = (58,1; 106,7; 135,3) \cdot 10^3$ А/м на пружні та в'язкі властивості магнітоеластиків показано, що найбільшого значення модуль Юнга досягає при напруженості магнітного поля $H = 135,3 \cdot 10^3$ А/м [86]. Для пояснення експериментальних результатів було запропоновано модель, згідно з якою при внесенні зразка в однорідне магнітне поле відбувається внутрішнє структурування магнітних частинок. Сили диполь-дипольної взаємодії, що діють у магнітному полі, примушують частинки зміщуватись від початкового положення, деформуючи високоеластичну полімерну матрицю. Енергія взаємодії двох намагнічених частинок описується за допомогою такого потенціалу взаємодії [88]:

$$U_{1,2} = (\mu_0 / (4\pi r^3))(m_1 m_2 - 3(m_1 r)(m_2 r) / r^2),$$

де μ_0 – магнітна стала;

m_1, m_2 – магнітні моменти частинок;

r – вектор, який з'єднує центри частинок.

У разі паралельності магнітних моментів в орієнтувальному