

АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛОРУССКОЙ ССР
ИНСТИТУТ МЕХАНИКИ
МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Ю.И. Воронежцев В.А. Гольдаде
Л.С. Пинчук В.В. Снежков

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
И МАГНИТНЫЕ
ПОЛЯ
в технологии
полимерных
композитов**

Под редакцией
академика АН БССР А. И. Свириденка

МИНСК
«НАУКА І ТЭХНІКА»
1990

УДК 678.5 : 537.29+537.63.

Воронезцев Ю. И., Гольдаде В. А., Пинчук Л. С., Снежков В. В. **Электрические и магнитные поля в технологии полимерных композитов** / Под ред. А. И. Свириденка.— Мн.: Навука і тэхніка, 1990.— 263 с.: ил.— ISBN 5-343-00535-7

Рассмотрены основы физико-химического взаимодействия электромагнитного поля и полимерных материалов, технологические принципы формирования полимерных композитов и конструктивные методы переработки их в изделия при воздействии электрических и магнитных полей. Значительное внимание уделено механизмам электрической поляризации полимеров в слабых электрических и магнитных полях, особенностям проявления этих механизмов в технологических процессах переработки пластмасс. Разработаны эластичные магнитные материалы, обладающие высокими значениями остаточной индукции, ударной вязкости и противокоррозионных свойств.

Рассчитана на специалистов, занимающихся получением и переработкой композиционных материалов, а также будет полезна студентам и аспирантам физико-технических и химико-технологических специальностей.

Табл. 45. Ил. 97. Библиогр.: 630 назв.

Рецензенты:

д-р техн. наук В. Н. Кестельман,
д-р техн. наук М. М. Ревяко

2605000000—107

В ————— 91—90

М316(03)—90

ISBN 5-343-00535-7

© Ю. И. Воронезцев, В. А. Гольдаде,
Л. С. Пинчук, В. В. Снежков, 1990

ОБОЗНАЧЕНИЯ

A	— напряжение отслаивания покрытия от подложки;
B	— магнитная индукция;
B_r	— остаточная магнитная индукция;
$(BH)_{\max}$	— магнитная энергия;
D	— электрическая индукция; оптическая плотность; коэффициент вращательной диффузии;
d	— пьезомодуль; межплоскостное расстояние;
E	— напряженность электрического поля;
e	— заряд электрона;
F	— сила (электрическая или механическая);
H	— напряженность магнитного поля;
H_c	— коэрцитивная сила по индукции;
H_c	— коэрцитивная сила по намагниченности;
I, i	— ток;
J	— намагниченность;
j	— плотность тока;
K	— степень кристалличности;
M	— магнитный момент; момент трения;
m	— масса (иона, атома, частицы);
P	— интенсивность поляризации;
p	— давление;
Q, q	— заряд диэлектрика;
R	— степень ориентации кристаллов;
S	— площадь; сечение захвата носителей заряда;
T	— температура;
t	— время;
U	— разность потенциалов; напряжение;
V	— объем;
v	— скорость;
W	— энергия поля; энергия активации;
β	— коэффициент линейного расширения;
γ	— удельная электропроводность;
$\text{tg } \delta$	— мера диэлектрических потерь;
ϵ	— относительная диэлектрическая проницаемость;
η	— вязкость;
λ	— удельная теплопроводность; степень текстуры;
μ	— относительная магнитная проницаемость;
ρ	— удельное объемное электрическое сопротивление;
σ	— плотность заряда; разрушающее напряжение;
τ	— время (релаксации);
Φ	— работа выхода электронов;
χ	— диэлектрическая (магнитная) восприимчивость.

СОКРАЩЕНИЯ

ДФФ	— дибутилфталат;
ЕНЭ	— емкостный накопитель энергии;
ИНУ	— импульсное намагничивающее устройство;

ИТ	— импульсный трансформатор;
ИТНУ	— импульсное трансформаторное намагничивающее устройство;
МЖ	— магнитная жидкость;
МЖПК	— магнитожидкостный полимерный композит;
МЖУ	— магнитожидкостное уплотнение;
ММПК	— магнитомягкий полимерный композит;
МП	— магнитное поле;
М1-П-М2	— металл1-полимер-металл2;
МПУ	— металлополимерный узел;
МПЭ	— металлополимерный электрет;
МТА	— магнитотермический анализ;
МТПК	— магнитотвердый полимерный композит;
МТСТ	— магнитотермостимулированный ток;
ОПМП	— однородное постоянное магнитное поле;
ПА	— полиамид;
ПВБ	— поливинилбутираль;
ПВДФ	— поливинилиденфторид;
ПВХ	— поливинилхлорид;
ПК	— поликарбонат;
ПММА	— полиметилметакрилат;
ПМП	— постоянное магнитное поле;
ПП	— полипропилен;
ППл	— пентапласт;
ПС	— полистирол;
ПТФ	— политиофен;
ПТФЭ	— политетрафторэтилен;
ПТФХЭ	— политрифторхлорэтилен;
ПУ	— полиуретан;
ПЭ	— полиэтилен;
ПЭТФ	— полиэтилентерефталат;
ТКС	— температурный коэффициент сопротивления;
ТМО	— термомагнитная обработка;
ТСД	— термостимулированная деполяризация;
ТСТ	— термостимулированный ток;
СКЭПТ	— синтетический каучук этилен-пропиленовый тройной;
ЭМ	— эластичный магнит;
ЭТА	— электретно-термический анализ;
ЭЦ	— этилцеллюлоза.

ВВЕДЕНИЕ

Понятие «композиционные материалы», или «композиты», вошло в терминологию материаловедения в начале века, когда в строительстве и машиностроении стали интенсивно применять искусственные материалы, состоящие из нескольких компонентов. Первоначально этим термином обозначали преимущественно конструкционные материалы, которые содержали усиливающие элементы, арматуру, высокопрочные нити, проволоку, ткани и т. п. Позднее сформировалась совокупность технологических, противокоррозионных, триботехнических, тепло- и звукоизоляционных, горючих и других комбинированных материалов, отвечающих критерию «композиционные». В настоящее время композиционным называют материал, образованный сочетанием компонентов с различной физико-химической структурой, которые локализованы в макрообъемах, имеющих границу раздела. Существенным признаком композиционного материала является макронеоднородность, выражающаяся в том, что объемы материала с одинаковой физико-химической структурой имеют макроскопические размеры. Несовершенство этого критерия состоит в условности определения размеров макрообъема. Критическим размером макрообъема считают такой, который виден невооруженным глазом или с помощью лупы (т. е. при увеличении до 25 раз) [364].

В настоящее время, когда недостаток сырьевых ресурсов земли стал реальностью, композиционные материалы приобрели важное значение в технике, их роль в развитии производства неуклонно возрастает. Значительное место в номенклатуре композиционных материалов занимают композиты на полимерной матрице, или полимерные композиты. Применять «чистые» полимеры нерационально по технико-экономическим критериям. Подавляющее большинство полимерных материалов современного машиностроения можно отнести к композиционным.

В условиях повышенного спроса на конструкционные материалы возникла необходимость максимально использовать все пути улучшения служебных характеристик материалов. Одно из эффективных направлений решения этой проблемы — регулирование структуры и свойств материалов применитель-

по к условиям эксплуатации. Композиционные материалы на полимерной матрице представляют собой удобный объект для такого регулирования с помощью физических полей, в частности электрического и магнитного.

Первоначально стимулом для использования полей в технологии композитов были трудности, возникающие при смешении разнородных, часто трудносовместимых компонентов, приведении их во взаимодействие и монолитизации смеси. Во многих случаях обработка с помощью физических полей приводила к улучшению служебных характеристик полимерных материалов [231, 394]. Затем была установлена целесообразность придания полимерным композитам в процессе формирования дополнительных свойств, связанных с новой функцией материалов — носителей электрического и магнитного полей. Это обусловлено тем, что полимерные диэлектрики подвержены электрической поляризации и могут быть наполнены магнетиками [136, 424]. Вскоре были получены полимерные материалы, обладающие магнитными свойствами [248]. Важной предпосылкой для использования физических полей в технологии полимерных композитов стала возможность регулирования параметров сопряженных материалов в процессе их эксплуатации совместно с композитами.

Распространение высокоэффективных и экономичных методов переработки полимерных композитов в машиностроении привело к тому, что наиболее ответственные изделия из полимерных материалов, как правило, подвергают обработке в физических полях. С ее секретами связаны многие успехи триботехники, герметологии, противокоррозионной техники. Объемы обработки полимерных материалов в постоянных и переменных магнитных и электрических полях возрастают во всех областях техники. В настоящее время работоспособность машиностроительных изделий из полимерных композитов в значительной мере определяется «тайнами» технологической обработки с помощью физических полей и в гораздо меньшей степени зависит от качества сырья, совершенства конструкции изделия и режимов тепловой обработки материала, развитие которых во всех странах достигло довольно высокого уровня.

В настоящей работе на примере ряда новых материалов рассмотрены ведущие тенденции применения электрических и магнитных полей в технологии полимерных композитов. Основу книги составили данные о новых материалах, методах их формирования и переработки, созданных в Институте механики металлополимерных систем Академии наук БССР.

Авторы выражают благодарность рецензентам — докторам технических наук В. Н. Кестельману и М. М. Ревяко за советы и рекомендации, позволившие улучшить содержание книги.

Раздел I

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ КОМПОНЕНТОВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ И МАГНИТНОМ ПОЛЯХ

В качестве компонентов композиционных материалов на полимерной матрице используют практически все материалы, которыми располагает современная техника. Эффекты от технологического воздействия на них электрического и магнитного полей чрезвычайно разнообразны. Известно, что полимеры обладают свойством электрической поляризации, которая оказывает значительное влияние на технологические и эксплуатационные параметры полимерных компонентов [136]. Долгое время в материаловедении существовало мнение, что эффекты от воздействия магнитного поля на структуру полимерных материалов незначительны.

В последние десятилетия обнаружено, что магнитное поле влияет на кинетику химических реакций [79] и при определенных условиях полимерные материалы претерпевают в нем существенные структурные изменения [56, 301]. Электрические и магнитные поля могут оказывать силовое воздействие на распределение компонентов в полимерной матрице при технологической обработке композитов [185, 424]. Таким образом, электрические и магнитные поля могут быть эффективным средством регулирования технологических процессов взаимодействия компонентов, а также структуры и эксплуатационных свойств полимерных композитов. В настоящем разделе рассмотрены основные закономерности влияния электрического и магнитного полей на свойства компонентов, а также физические предпосылки промышленных технологий формирования полимерных композитов с применением электромагнитного поля.

Глава I

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ

За последние 50 лет создано множество полимерных материалов со столь специфическими структурой и свойствами, что их нельзя отнести ни к полимерам, ни к пластмассам, т. е. к

материалам, основу которых составляют полимеры, находящиеся в период формирования изделий в вязкотекучем или высокоэластическом состоянии, а при эксплуатации — в стеклообразном или кристаллическом состоянии [522]. Композиционные материалы на полимерной матрице, или полимерные композиты, объединяют более широкую номенклатуру материалов, чем пластмассы. К ним относят, например, металлические листы с полимерными покрытиями, пластичные смазки с полимерными присадками, полимербетоны, микрокапсулы и другие материалы, которые никак нельзя назвать пластмассами. Интенсивное развитие полимерных композитов, особенно в технологическом плане, составляет одну из ведущих тенденций современного материаловедения.

1.1. Классификация

Полимерные композиты различают по материалу матриц, от природы которого зависят прочность, теплостойкость, стойкость в средах, диэлектрические и другие характеристики изделий. При формировании композитов полимерные материалы используют в виде порошков, гранул, пленок, листов и компаундов. Полимерные компаунды — многокомпонентные системы, состоящие из полимеров, олигомеров или мономеров, а также отвердителей (инициаторов) и ускорителей (катализаторов) отверждения.

Раньше, чем другие материалы, при производстве композитов стали применять феноло-формальдегидные смолы, что обусловлено их доступностью, термостойкостью, жесткостью и сравнительно высокой адгезией к волокнистым наполнителям. Применение в качестве матриц полиэфирных смол привлекает тем, что процесс их отверждения не сопровождается выделением летучих продуктов. Достоинствами эпоксидных смол являются хорошая адгезия к большинству наполнителей и малая усадка при отверждении. Кремнийорганические матрицы придают композитам повышенные диэлектрические свойства, стойкость к термоокислительной деструкции и стойкость в средах. Термопласты как материал матриц привлекают хорошими диэлектрическими свойствами, а также возможностью перерабатывать композиты в изделия высокопроизводительными методами литья под давлением, экструзии и др.

По фазовому состоянию компонентов полимерные композиты подразделяют на материалы, содержащие компоненты в твердой, жидкой и газовой фазах. Компоненты в твердой фазе придают композитам прочность. Порошкообразные наполнители, как правило, обеспечивают изотропию (независимость от направления) свойств, уменьшают усадку матриц, повышают твердость и жесткость изделий, придают последним специфические свойства: дугостойкость, электро- и тепло-

проводность, стойкость к действию электромагнитного и проникающего излучений. Размер частиц наполнителя обычно составляет 1—15 мкм и может достигать 300 мкм.

Применение волокнистых наполнителей затрудняет переработку композитов, ограничивает выбор технологий формирования изделий, но способствует повышению ударной вязкости, снижению ползучести, улучшает теплозащитные характеристики, придает композитам свойство экранировать электромагнитные излучения. Диапазон геометрических размеров волокнистых наполнителей достаточно широк: рубленые волокна длиной от 10 мкм до 10 мм, непрерывные нити, листовые волокнистые материалы. Упрочняющая функция волокон проявляется уже при длине их 2—4 мм. При дальнейшем увеличении длины прочность композитов возрастает благодаря переплетению волокон и снижению напряжений в полимерной матрице, локализованных по концам волокон. Использование непрерывных волокон позволяет получать композиты с высокой прочностью. Листовые волокнистые наполнители (ткани, холсты, сетки, маты, вязаные материалы и т. п.) служат основой слоистых композитов, отличающихся анизотропией свойств. Объемно-тканые и объемно-вязаные наполнители изготавливают в соответствии с формой изделий, которая фиксируется при отверждении полимерной матрицы.

Кварцевые, кремнеземные, асбестовые, угольные и графитовые наполнители, а также нитевидные кристаллы оксидов, нитридов металлов («усы») придают полимерным композитам термостойкость. Для улучшения теплозащитных характеристик и эрозионной стойкости полимерные матрицы наполняют асбестовыми, кремнеземными, алюмосиликатными, угольными и графитными волокнами. Полимерные композиты электротехнического назначения содержат порошки металлов, графит, угольные волокна и ткани (электропроводные материалы); кварцевые, кремнеземные, алюмоборосиликатные частицы (диэлектрические материалы); ферриты, редкоземельные металлы, порошки железа, кобальта, никеля (материалы со специальными магнитными свойствами).

Компоненты в жидкой фазе используют для придания композитам дополнительных функциональных свойств — противокоррозионных, противомикробных, адгезионных и т. п. Жидкость заполняет поры полимерной матрицы, которые могут быть сообщающимися или замкнутыми. В зависимости от структуры пористой матрицы действует тот или иной механизм выделения жидкости из объема композита на поверхность изделия, обеспечивающий реализацию функциональных свойств композита.

Компоненты в газовой фазе обычно служат «легким» наполнителем, позволяющим снизить удельную массу компози-

тов. Газонаполненные полимерные материалы, как правило, отличаются хорошими деформационными свойствами, эластичностью, высокими параметрами звуко- и теплопоглощения.

По структурному признаку различают полимерные композиты с равномерным и неравномерным распределением компонентов в матрице. В ряде случаев целесообразно сконцентрировать наполнители на локальных участках изделия, например смазочные вещества вблизи поверхности трения, армирующие элементы в зоне повышенных напряжений, электропроводные наполнители так, чтобы они образовали «мост» между контактными участками изделия и т. д.

Расположение наполнителей может быть хаотическим и упорядоченным. При хаотическом распределении компонентов свойства композитов изотропны. Текстура — преимущественная ориентация компонентов в полимерной матрице, приводящая к анизотропии свойств композита. Специфика полимерных композитов состоит в том, что процесс изготовления изделий, по существу, представляет собой «конструирование» структуры композита с целью придания ей оптимального соответствия схеме нагружения изделия. Поэтому некоторые структурные признаки полимерных композитов будут рассмотрены ниже при обзоре технологических методов их формирования.

1.2. Технология

В большинстве промышленных технологий переработки полимерных композитов процессы формирования материала и получения из него изделий совмещены. Благодаря этому можно при формировании изделия средствами технологии конструировать структуру композита. Повышение эффективности изделий, достигнутое в результате такого совмещения, — один из факторов, обуславливающих конкурентоспособность полимерных композитов как машиностроительных материалов.

Традиционными операциями технологического процесса получения и переработки полимерных композитов являются подготовка наполнителей, приготовление связующих, дозировка компонентов, совмещение связующего и наполнителя, приготовление полуфабрикатов, формирование заготовки или изделия, механическая обработка, контроль качества изделия.

Подготовка наполнителей заключается для порошкообразных компонентов в измельчении, отсеве нужной фракции, обезжиривании, обработке поверхностно-активными веществами-аппретатами для усиления взаимодействия со связующим и последующей сушке. Волокнистые наполнители в виде рубленых волокон, нитей, жгутов, крошки обезжиривают, удаляя замасливатели, аппреторируют, сушат и, если нужно, измельчают

рубкой. Ткани, непрерывные волокна, нетканые полотна обезжиривают, аппретируют и сушат.

Приготовление связующего на основе порошкообразных или гранулированных полимеров включает операции измельчения, отсева нужной фракции, сушку, добавление красителей, пластификаторов и других ингредиентов, гомогенизации смеси, приготовление расплава, раствора, дисперсии или эмульсии с добавлением недостающих ингредиентов. Жидкое связующее готовят в виде раствора нужной вязкости, в который вводят катализаторы, пластификаторы и другие компоненты. Дозировка компонентов — взвешивание наполнителей, связующего и других ингредиентов в соответствии с рецептурой композита.

Совмещение полимерного связующего и наполнителей (порошкообразных и близких к ним по размерам) осуществляют в мельницах, формируя гомогенные смеси. В ряде случаев отрезки волокон пропитывают в смесителях и сушат, получая премиксы — смеси наполнителя с термореактивной смолой и другими компонентами. Иногда смеси подвергают термообработке с целью частичного отверждения связующего.

Пресс-порошки — смеси порошкообразного наполнителя с термореактивной смолой, подвергнутые частичному отверждению. Волокнистые наполнители пропитывают растворами, расплавами, дисперсиями или эмульсиями полимеров. Препреги — волокнистые наполнители, пропитанные термореактивной смолой. Волокниты — пресс-материалы, состоящие из пропитанного рубленого волокна. Волокниты, содержащие хлопковое или химическое волокно, называют органоволокнитами, содержащие борное волокно — бороволокнитами и т. д. При получении препрегов из лент, тканей, полотен на каждый слой волокнистого наполнителя наносят порошкообразное связующее, используя электрическое поле [186].

Приготовление полуфабрикатов — это измельчение твердой массы, полученной в результате совмещения связующего и наполнителей, таблетирование и гранулирование (или приготовление премиксов). Полуфабрикаты из препрегов получают путем вырезки или вырубки заготовок требуемой формы и приготовления пакетов заготовок.

Существует ряд специфических методов приготовления полуфабрикатов из полимерных композитов. Намоткой формируют полуфабрикаты из непрерывных волокон, лент, жгутов, тканей полотен. Их укладывают на оправку (дорн), повторяющую форму изделия и являющуюся основной частью намоточного агрегата. Различные виды намотки различают по ориентации наполнителя относительно дорна. Намотку осуществляют «мокрым» способом, если наполнитель пропитывается связующим в процессе намотки, или «сухим» способом, если на дорн выкладывают препреги или заготовки, а

затем пропитывают их связующим в замкнутой камере под давлением.

Полуфабрикаты профильных изделий, труб, стержней и т. п. формируют методом протяжки. Жгуты или нити наполнителя, сматываемые с бобин, пропускают через ванну с жидким связующим, собирают в пучок и протягивают через формующую головку, в которой заготовке придается требуемая форма и происходит частичное отверждение связующего.

Формирование заготовки или изделия из полимерных композитов осуществляют следующими методами. Термореактивные материалы, содержащие наполнители в виде порошков или коротких волокон, перерабатывают методами прессования, т. е. пластической деформацией материала при одновременном действии на него тепла и давления с последующей фиксацией формы изделия [523]. Прессование проводят в пресс-формах, конфигурация полости которых соответствует конфигурации изделия. Помещенный в пресс-форму материал разогревается до температуры прессования, под давлением заполняет полость формы и уплотняется. Форма изделия фиксируется в результате отверждения (композиты на термореактивной матрице) или охлаждения в форме под давлением до температуры ниже температуры стеклования связующего (композиты на термопластичной матрице).

Различают прессование компрессионное, литьевое, штранг-прессование. При компрессионном прессовании материал (пресс-порошки, премиксы, препреги) загружают в открытую полость пресс-формы. Литьевым прессованием перерабатывают предварительно размягченные (пластифицированные) материалы, впрыскивая их из загрузочной камеры в замкнутую полость пресс-формы через литниковые каналы. Штранг-прессование (поршневая экструзия) — продавливание препрегов через канал с уменьшающимся сечением. Пуансон пресс-формы совершает возвратно-поступательные движения, что позволяет формировать профильные изделия большой длины.

Литье под давлением — метод формирования изделий, заключающийся в размягчении полимерного материала до вязкотекучего состояния и последующем перемещении его в литьевую форму, где материал затвердевает при охлаждении, приобретая конфигурацию полости формы. Этим методом перерабатывают композиты на термопластичной и термореактивной матрицах.

Экструзия — метод формирования изделий с помощью экструдеров — машин, предназначенных для пластификации и выдавливания полимерного материала через головку с формующим каналом определенного сечения. Рабочим органом экструдера могут быть вращающиеся шнек или диск, а также их комбинации.

Термоформование — метод получения изделий из листовых (пленочных) материалов. Изделия оформляют при повышенных температурах в условиях высокоэластической (для композитов на термопластичной матрице) или пластической (пресс-порошки) деформации. К термоформованию относят вакуум-формование, пневмоформование и штампование. Вакуум-формование — способ формирования изделий из нагретых до высокоэластического состояния листовых термопластичных материалов под воздействием силы, возникающей из-за разности между атмосферным давлением и разрежением в полости формы, над которой закреплен лист [521]. Метод применяют главным образом при формировании изделий из пленок и листов небольшой толщины. Пневмоформование отличается от вакуум-формования тем, что лист оформляют в изделие давлением подогретого сжатого воздуха.

Штампованием получают изделия из заготовок термопластичных или термоактивных материалов (пленок, листов, пластин, блоков и др.) с помощью установленных на прессах форм, состоящих из пуансона, матрицы и прижимного устройства. Штампование осуществляют после нагрева заготовки до температуры высокоэластичности или без нагрева, если материал обладает свойством вынужденной эластичности. Распространены способы штампования, в которых заготовку протягивают жестким пуансоном через заменяющее матрицу протяжное кольцо.

Напыление — метод формирования изделий, заключающийся в нанесении порошкообразных или жидких полимерных смесей в дисперсном состоянии на поверхность формы. Чаще всего напыление ведут с помощью пневматических устройств, применяя для осаждения твердых компонентов электрическое поле. Напыленные заготовки в период монолитизации подпрессовывают, используя технологию вакуум- или пневмоформования.

Спеканием получают полые изделия из композитов на основе термопластов. Заполненную материалом закрытую форму помещают в печь, где материал, соприкасаясь с горячими стенками формы, оплавляється и образует на внутренней поверхности формы спекшуюся заготовку определенной толщины.

Формирование заготовок или изделий из полимерных композитов, усиленных непрерывными волокнами, тканями, полотнами и другими длинномерными наполнителями, осуществляют упомянутыми выше методами компрессионного прессования, пневмо- и вакуум-формования, а также контактным формованием, вальцеванием и каландрованием. Контактное формование — метод изготовления преимущественно корпусных крупногабаритных изделий, заключающийся в выкладке компонентов композита на поверхность формы, пропитке их

связующим и последующей монолитизации. Вальцеванием получают заготовки типа полотен или лент, пропуская полуфабрикаты через зазор между вращающимися валками. Каландрование отличается от вальцевания тем, что полимерный материал проходит через каждый зазор между валками только один раз. Каландрованием наносят слой полимерного материала на ткань, дублируют предварительно отформованные ленты и т. д.

Структура и свойства изделий из полимерных композитов в значительной мере обусловлены степенью отверждения полимерной матрицы. Отверждение некоторых олигомеров даже при воздействии катализаторов и повышенных температур требует значительного времени — до нескольких часов. Окончательное отверждение крупногабаритных изделий из таких материалов, а также изделий из композитов на термопластичной матрице, получаемых литьевым прессованием, можно проводить вне формующей оснастки, так как устойчивость формы придана изделиям до завершения процесса формирования материала.

Механическая обработка заготовки является вынужденной операцией. Она часто вызывает появление напряжений в изделии и приводит к нарушению его поверхностного слоя.

Контроль качества изделий включает контроль исходных компонентов, пооперационный контроль технологического процесса, контроль состава и свойств композита.

При выборе технологии получения изделий из полимерных композитов учитывают конструкцию и условия эксплуатации изделий, свойства связующих и других компонентов, проводят технико-экономическую оценку различных вариантов технологического процесса [364] и анализируют возможные экологические последствия реализации в промышленном масштабе избранного варианта технологии.

1.3. Номенклатура

Полимерные композиты с твердыми наполнителями подразделяют на порошковые, волокнистые и слоистые материалы.

Совокупность порошковых композитов составляют материалы на полимерной матрице, наполненные порошковыми частицами или короткими волокнами. В номенклатуру этого класса полимерных композитов, часто называемых наполненными пластиками, входят следующие основные материалы.

Конструкционные общетехнические пластики — материалы на основе термопластов, наполненные коксом, рубленым волокном, каолином и другими дисперсными частицами. Целью наполнения является снижение стоимости и повышение прочности материалов. Они предназначены для слабо- и

средненагруженных изделий машиностроения — зубчатых колес, подшипников, уплотнителей, корпусных деталей и т. п.

Металлонаполненные пластики — полимерные материалы с металлическим порошковым наполнителем. Это материалы специального назначения, имеющие более высокие, чем исходные полимеры, параметры прочности, термостойкости и теплопроводности. Разнообразные технологии их получения [329, 522] предусматривают использование электрического поля для формирования в матрице частиц наполнителя, придания анизотропии тепло- и электропроводности. Подробнее об этом сказано в параграфе 7.1.

Саженнаполненные каучуки — это премиксы в производстве шинных протекторов и других резинотехнических изделий. После вулканизации они обладают высокими показателями износостойкости и выносливости при многократных деформациях.

Порошковые фено- и аминопласты — обширная группа композитов на феноло- и аминок-альдегидных связующих, наполненных древесной, кварцевой и слюдяной мукой, асбестом, тальком, коксом и т. д. Это диэлектрические дугостойкие материалы, материалы для литейных форм, абразивных инструментов, теплообменной и химической аппаратуры.

Графитопласты — полимерные материалы, содержащие в качестве наполнителей природный и искусственный графит или карбонизированные продукты — коксы, термоантрацит и т. п. Характерные представители графитопластов — это антегмит (химически стойкий тепло- и токопроводящий материал на основе фенолоформальдегидной смолы); заливочные компаунды на эпоксидных смолах; АТМ-2 (триботехнический материал на основе полиамидов).

К порошковым композитам относят также текстурированные кристаллизующиеся полимерные материалы, в которых кристаллические образования локализованы в виде текстуры — элементов макротекстуры с некоторой преимущественной ориентацией. Текстура обуславливает анизотропию прочности, оптических, электрических и других свойств материалов.

Волокнистые композиты имеют матрицу, армированную длинномерными или непрерывными волокнами, а также волокноподобными компонентами.

Смеси полимеров — комбинированные материалы, состоящие из термодинамически несовместимых полимерных компонентов. Структура таких материалов представляет собой твердую эвтектику из полимерных фаз. Это один из наиболее эффективных видов полимерных материалов, разработка которого отвечает основным тенденциям полимерного материаловедения [265, 433].

Органосиликатные материалы — совокупность композитов

на матрице из органических или элементоорганических полимеров, содержащих компоненты силикатной или органической природы. К волокнистым композитам относят многие органо-силикатные материалы, например отдельные виды стекло- и асбобластиков, ряд полимерцементов и др.

Стеклопластики — полимерные материалы, содержащие в качестве упрочняющего наполнителя стеклянное волокно. В них высокая прочность сочетается с низкими плотностью и теплопроводностью, хорошими диэлектрическими свойствами, радиопрозрачностью. Их применяют в судостроении, транспортном машиностроении, в авиации и ракетной технике, строительстве для изготовления корпусных изделий, в химической промышленности (коррозионностойкое оборудование), в электро- и радиотехнике (изоляторы) и других областях техники.

Асбобластики — композиты на полимерной матрице, наполненной асбестовыми материалами. Они длительно сохраняют механические свойства при температурах до 675 К.

Полимерцемент — материал на основе композиционного связующего, включающего органический полимер и неорганическое вяжущее вещество [522]. Органическим компонентом полимерцементов служат водные дисперсии поливинилацетата, латексы, водорастворимые смолы и др. В качестве неорганических вяжущих используют цемент, жидкое стекло, гипс и т. д. Полимерные компоненты снижают модуль упругости вяжущих веществ и повышают их стойкость в средах и к удару.

Углеродопласты (карбопласты, углепластики) — композиты, полимерная матрица которых упрочнена углеродными волокнами. Это прочные, термически и химически стойкие, электро- и теплопроводные материалы. Они характеризуются низкими значениями коэффициентов линейного расширения и трения, небольшой плотностью. Детали из углеродопластов применяют в качестве экрана, поглощающего электромагнитное излучение.

Боропластики — полимерные композиты, упрочненные волокнами бора. Благодаря высокой удельной прочности их широко используют в авиационном и ракетном машиностроении. К волокнистым композитам относят ряд древесных пластиков.

Древесно-волокнистые плиты вырабатывают путем отлива на сетке древесной массы, получаемой при механическом истирании древесины, с добавлением синтетической смолы. *Древесно-стружечные* плиты изготавливают прессованием или экструзией смеси древесной стружки и связующего.

Нетканые материалы — текстильные материалы из натуральных и химических волокон, изготовленные без применения процессов ткачества. Их изготавливают прошиванием волокнистого холста пряжей, свойлачиванием волокнистой

массы и прокалыванием ее иглами с зазубринами, проклеиванием холста связующими и другими методами. Из электропроводных нетканых материалов изготавливают нагреватели, экранирующие и поглощающие радиотехнические изделия и т. п.

Слоистые композиты упрочнены параллельно расположенными слоями наполнителя.

Текстолиты — слоистые материалы на основе ткани, пропитанной термореактивной синтетической смолой. Различают текстолиты на основе хлопчатобумажной ткани, стеклотекстолиты (стеклоткань), асботекстолиты (асбестовая ткань), органиотекстолиты (ткань из синтетических волокон). Эти материалы характеризуются высокой прочностью, мало зависящей от температуры.

Дублированные пластики — материалы, состоящие из листов полиэтилена, полипропилена и других термопластов, соединенных с тканью, резиной и т. п. Тканевый подслои обеспечивает крепление листов с помощью клея на поверхности изделий. Получили распространение следующие виды пластиков: дуплен — листовой полиэтилен, дублированный каучуком; прорезиненные ткани; искусственная кожа на тканевой основе, пропитанной латексами, растворами полимеров или смолами; линолеум — рулонный материал (многослойный или на тканевой основе) для покрытия полов.

Гетинакс — материал на основе бумаги, пропитанной термореактивной смолой. Отличается высокими прочностью и диэлектрическими свойствами.

Древесно-слоистые пластики получают «горячим» прессованием тонких листов древесины (шпона), пропитанных синтетическими термореактивными смолами. Технология получения изделий из этих материалов типична для полимерных композитов.

Металлопласты — конструкционные материалы в виде металлических листов, покрытых с одной или двух сторон слоем полимерного материала. В технологии формирования металлопластов широко применяют электрические и магнитные поля.

В номенклатуру полимерных композитов с твердыми наполнителями входят материалы, получаемые пропиткой трехмерной пористой арматуры: древопластики на основе цельной древесины [44], стекло- и углепластики с объемно-тканой арматурой, подшипниковые материалы из пористой бронзы, пропитанной фторопластом [55] и др.

Полимерные композиты с компонентами в жидкой фазе имеют матрицу с системой пор, заполненных жидкостью.

Студни полимеров — структурированные системы полимер—растворитель, образующиеся при отверждении растворов полимеров или набухании твердых полимерных материалов. Важнейшая стадия процесса образования студней — са-

моупорядочение макромолекул в концентрированной по полимеру фазе. Такое самоупорядочение — переход в мезофазу, т. е. жидкокристаллическое состояние, — обнаружено для всех полимеров [348]. Специфическим свойством студней является синерезис — самопроизвольное уменьшение объема, сопровождающееся выделением жидкости. Студни составляют технологическую основу многих полимерных композитов со специальными свойствами.

Антимикробные полимерные материалы содержат препараты, обладающие свойством подавлять жизнедеятельность микроорганизмов (бактерицидные) или ограничивать их развитие (бактериостатические). Основу многих антимикробных материалов составляют студни полимеров, выделение из которых противомикробных жидкостей происходит по механизму синерезиса. В качестве компонентов антимикробных материалов применяют химические консерванты, антибиотики, ионы металлов и др.

Ионообменные смолы — нерастворимые в воде и органических растворителях высокомолекулярные полиэлектролиты (полимеры, в состав которых входят группы, распадающиеся на ионы в растворе), которые обладают свойством обменивать подвижные ионы в контакте с растворами электролитов. Макропористые смолы имеют более высокие параметры ионного обмена, чем студнеобразные. Номенклатура ионообменных смол включает сотни марок материалов общего (деминерализация воды) и специального (извлечение металлов, разделение смесей, химический анализ) назначения, выпускаемых под различными торговыми названиями.

Ингибированные пластмассы — полимерные материалы, содержащие ингибиторы коррозии. В зависимости от назначения и условий эксплуатации используют материалы с матрицами, снабженными системой сообщающихся или закрытых пор. В первом случае выделение ингибиторов коррозии из матрицы на поверхность сопряженной металлической детали происходит по механизму синерезиса. Во втором случае открытие пор, в которых заключен ингибитор, происходит при внешних механических воздействиях: давлении, изнашивании и т. п. Ингибированные пластмассы, которые выполняют в машинах основную функцию конструкционного материала, предохраняют от коррозии сопряженные металлические детали [132].

К полимерным композитам можно отнести ряд смазочных материалов, называемых *пластичными смазками*. Это студнеобразные системы, представляющие собой загущенные термопластами нефтяные масла. По фазовому состоянию они занимают промежуточное положение между твердым телом и жидкостью [417].

Полимерные композиты с компонентами в газовой фазе —

обширная совокупность материалов, специфическим свойством которых является незначительная удельная масса.

В последние десятилетия в материаловедении интенсивно развивается технология *микрокапсулирования* — создания материалов в виде твердых оболочек, содержащих малые объемы ($1-10^{-6}$ мм³) веществ в газовой, жидкой или твердой фазах. Микрокапсулы — специфический вид композиционных материалов, не отвечающих критерию сплошной среды. Микрокапсулы с полимерными оболочками получают путем пленкообразования из растворов и расплавов полимерных материалов, а также путем полимеризации или поликонденсации низкомолекулярных веществ.

Микрокапсулы, содержащие воздух, применяют для формирования полимерных материалов, получивших название *пластики с полым наполнителем*. Их перерабатывают в изделия литьем или прессованием. Достоинствами этих материалов являются большая удельная прочность, изотропия, стабильность технологических свойств.

Газонаполненные пластмассы делят на *пенпласты*, содержащие преимущественно замкнутые поры или ячейки, и *поропласты*, которые содержат открытые сообщающиеся поры. Материалы этого класса имеют высокие (особенно для пенопластов) тепло-, звуко- и электроизоляционные характеристики. Типичная технология формирования газонаполненных пластмасс состоит из операций приготовления связующего, введения в него газовой фазы, например, путем вспенивания, придания вспененной массе необходимой формы с последующей ее фиксацией.

Промежуточное положение между газонаполненными полимерными композитами и конструкциями из пластмасс занимают *сотопласты* — материалы, макроструктура которых представляет собой чередующиеся ячейки определенной формы. Сотопласты служат легким наполнителем в многослойных панелях. Технология формирования сотопластов состоит в изготовлении сотовых блоков из полимерных композитов любого типа и резке блоков на сотовые панели.

Приведенный обзор свидетельствует о том, что номенклатура полимерных композитов чрезвычайно обширна, а технология их формирования специфична и включает самые изощренные операции, которые позволяет реализовать современная техника. Следует отметить, что одной из важнейших задач материаловедения полимерных композитов является регулирование процессов взаимодействия компонентов, поскольку эти процессы в значительной мере определяют комплекс технологических и служебных параметров материалов. Применение физических полей как средства такого регулирования ограничено узкой номенклатурой специальных материалов и не является массовой операцией технологии полимер-

ных композитов, хотя характер технологических процессов и разнообразие физических свойств компонентов создают благоприятные предпосылки для модифицирования композитов на разных стадиях технологических процессов их формирования или получения изделий из них.

Глава 2

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ ПОЛЯ

В главе изложены элементы классической теории стационарных и переменных электрических и магнитных полей. Эти сведения необходимы для понимания сущности технологических процессов и принципов действия технологической оснастки и устройств, основанных на использовании магнитных и электрических полей. Подробнее с положениями теорий поля, а также методами расчета полей можно ознакомиться в специальной литературе.

2.1. Электрическое поле. Основные определения

Одной из основополагающих закономерностей электричества является закон Кулона: сила взаимодействия двух точечных зарядов q_1 и q_2 прямо пропорциональна произведению зарядов и обратно пропорциональна квадрату расстояния между ними r . Силы взаимодействия зарядов равны и направлены в противоположные стороны по прямой, соединяющей эти заряды:

$$\vec{F} = \alpha \frac{q_1 q_2}{r^2} \frac{\vec{r}}{r}, \quad (2.1)$$

где α — коэффициент, зависящий от выбора системы единиц. Взаимодействие электрических зарядов осуществляется посредством возникающего вокруг них электрического поля. Электрическое поле — частная форма проявления электромагнитного поля, определяющая действие на электрический заряд силы, не зависящей от скорости движения заряда [469]. Электрическое поле обусловлено электрическими зарядами и изменением во времени магнитного поля. Основная количественная характеристика электрического поля — напряженность \vec{E} , которая является векторной величиной и определяется отношением силы \vec{F} , действующей со стороны поля на электрический заряд, к величине заряда q :

$$\vec{E} = \frac{\vec{F}}{q}. \quad (2.2)$$

На заряд q в поле напряженностью \vec{E} действует сила \vec{F} :

$$\vec{F} = q\vec{E}, \quad (2.3)$$

которая совпадает по направлению с напряженностью в случае положительного заряда и направлена против напряженности в случае отрицательного. Потенциал — величина, равная отношению потенциальной энергии заряда W к величине заряда q , помещенного в данную точку электрического поля. Таким образом, потенциал U — энергетическая характеристика, которая является скалярной величиной:

$$U = W/q. \quad (2.4)$$

В случае электростатического поля, т. е. поля, создаваемого неподвижными зарядами, результирующее поле нескольких зарядов определяется согласно принципу суперпозиции электрических полей — напряженность результирующего поля, создаваемого совокупностью заряженных тел, будет являться векторной суммой напряженностей полей каждого из тел $\vec{E}_{\text{рез}} = \sum_{k=1}^n \vec{E}_k$.

Распределение электрического поля в пространстве можно изображать с помощью силовых линий напряженности. Линия напряженности проводится таким образом, что в любой ее точке касательная совпадает с вектором напряженности поля. Число силовых линий, проходящих через единичную площадку, перпендикулярную к ним, пропорционально напряженности поля на этой площадке.

Если напряженность поля всюду одинакова по величине и направлению, то такое поле называется однородным. Линиями напряженности однородного поля являются прямые, параллельные вектору напряженности электрического поля. В неоднородном электрическом поле равные по размерам площадки, находящиеся в одной плоскости на некотором расстоянии друг от друга, пересекают неодинаковое число линий напряженности. Число линий напряженности, проходящих через поверхность, называется потоком напряженности поля через эту поверхность (потоком вектора \vec{E}).

Пусть линии напряженности пронизывают площадку S , направление нормали n к которой образует угол α с направлением линии напряженности (рис. 2.1). Так как через единицу площади проходит E линий напряженности, то весь поток Φ через площадку S_0 , являющуюся проекцией S на плос-

кость, перпендикулярную к направлению линий напряженности, будет равен:

$$\Phi = E \cdot S_0 = ES \cos \alpha. \quad (2.5)$$

Очевидно, только те линии, которые проходят через площадку S_0 , проходят и через S . Таким образом, поток линий напряженности через плоскую поверхность S в однородном поле

$$\Phi = E_n S, \quad (2.6)$$

где $E_n = E \cos \alpha$ — проекция вектора \vec{E} на направление нор-

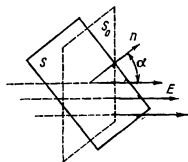


Рис. 2.1. К определению потока напряженности

мали n . В том случае, когда линии напряженности составляют острый угол с нормалью, скаляр Φ — положительный, а если угол тупой — отрицательный.

Полный поток через произвольно выбранную поверхность S в любом неоднородном поле равен сумме потоков через все ее элементы:

$$\Phi = \int_S E_n dS, \quad (2.7)$$

где интегрирование осуществляется по всей поверхности S .

Если перемещение заряда под действием поля из точки 1 в точку 2 происходит в сторону убыли потенциальной энергии, работа перемещения на основании закона сохранения энергии равна уменьшению потенциальной энергии:

$$A = W_1 - W_2 = -\Delta W \quad (2.8)$$

или

$$A = U_1 q - U_2 q = q(U_1 - U_2) = -q\Delta U, \quad (2.9)$$

где U_1 и U_2 — потенциалы соответственно точек 1 и 2.

Таким образом, работа по перемещению заряда в электростатическом поле равна произведению величины заряда на убыль потенциала. Работа электростатического поля не зависит от формы пути, по которому перемещается заряд.

Сумма кинетической и потенциальной энергий движущегося заряда неизменна во времени:

$$\frac{mv^2}{2} + q\Delta U = \text{const.} \quad (2.10)$$

При этом общее изменение энергии равно:

$$\Delta \left(\frac{mv^2}{2} \right) + q\Delta U = 0, \quad (2.11)$$

$$\Delta \left(\frac{mv^2}{2} \right) = q(U_1 - U_2). \quad (2.12)$$

Из формулы (2.8) следует, что электрический потенциал измеряется работой электрического поля по перемещению единицы положительного заряда из данной точки поля в бесконечность:

$$U = \frac{A_\infty}{q}. \quad (2.13)$$

Потенциал поля положительных зарядов относительно бесконечности больше нуля, а отрицательных — меньше нуля. Если заряд перемещается по замкнутому контуру так, что начало пути совпадает с его концом, то из (2.9) видно, что результирующая работа поля равна 0, т. е.

$$\oint_i dA = 0. \quad (2.14)$$

Учитывая, что $dA = qE_t dl$, где E_t — проекция напряженности поля на направление бесконечно малого перемещения dl заряда $q \neq 0$, имеем

$$\oint E_t dl = 0. \quad (2.15)$$

Величина $\oint E_t dl = 0$ называется циркуляцией вектора напряженности поля. Нулевое значение циркуляции показывает, что линии напряженности электрического поля не могут быть замкнутыми. Из формулы (2.9), устанавливающей связь потенциала и работы поля, следует, что разность потенциалов в двух точках электростатического поля численно равна отношению работы, совершаемой полем при перемещении заряда из одной точки в другую, к величине перемещаемого заряда:

$$\frac{A}{q} = U_1 - U_2. \quad (2.16)$$

Разность потенциалов можно изобразить графически подобно тому, как изображается силовыми линиями напряженность поля. Для этого представляют поверхности с одинаковыми потенциалами во всех точках — эквипотенциальные поверхности. Пересекаясь с плоскостью чертежа, эти поверхности образуют эквипотенциальные линии. На картах полей

их проводят так, чтобы они соответствовали приращениям потенциала (рис. 2.2).

Весь объем проводящего тела эквипотенциален, поскольку внутри проводника электростатическое поле существовать не может. В противном случае может возникнуть ток проводимости, что приведет к перераспределению зарядов и установлению нулевого значения \vec{E} .

Линии напряженности поля перпендикулярны к эквипо-

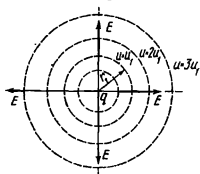


Рис. 2.2. Карта эквипотенциальных поверхностей положительного заряда

тенциальным поверхностям, так как работа перемещения заряда вдоль них равна нулю ($A = q\Delta U = 0$), это означает, что электрические силы, действующие на заряд, всегда направлены по нормальям к поверхности равного потенциала.

Работа перемещения заряда q на расстояние Δl между эквипотенциальными поверхностями вдоль линии напряженности поля

$$\Delta A = qE\Delta l, \quad (2.17)$$

с другой стороны

$$\Delta A = -q\Delta U, \quad (2.18)$$

отсюда

$$E = - \frac{\Delta U}{\Delta l}. \quad (2.19)$$

Физический смысл выражения (2.19) следующий: напряженность поля численно равна изменению потенциала, приходящемуся на единицу длины вдоль линии напряженности, и направлена в сторону убывания потенциала. Выражение (2.19) отображает связь энергетической характеристики поля с ее силовой характеристикой.

Напряженность электрического поля равна градиенту потенциала с обратным знаком:

$$\vec{E} = - \frac{dU}{dn} \vec{n}_0, \quad (2.20)$$

модуль вектора напряженности равен:

$$E = \sqrt{\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial U}{\partial z}\right)^2} \quad (2.21)$$

В общей теории электромагнитного поля введена еще одна его характеристика — электрическая индукция, равная сумме двух векторов: напряженности электрического поля \vec{E} и поляризации среды \vec{P} , характеризующей смещения носителей заряда под действием электрического поля. В системе СИ индукция

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}, \quad (2.22)$$

где ϵ_0 — размерная константа, называемая электрической постоянной или диэлектрической постоянной вакуума ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Кл/(В·м)).

В изотропном веществе, не обладающем сегнетоэлектрическими свойствами, т. е. не находящемся в состоянии самопроизвольной поляризации, при слабых полях вектор поляризации прямо пропорционален напряженности поля:

$$\vec{P} = \chi_e \vec{E} \epsilon_0, \quad (2.23)$$

где χ_e — постоянная безразмерная величина, называемая диэлектрической восприимчивостью, характеризующая способность среды к поляризации (см. гл. 4). Для сегнетоэлектриков χ_e зависит от \vec{E} и связь между \vec{P} и \vec{E} становится нелинейной.

Подставив выражение (2.23) в (2.22), получим

$$\vec{D} = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E}. \quad (2.24)$$

Величина $\epsilon = 1 + \chi_e$ называется диэлектрической проницаемостью вещества и характеризует поляризацию диэлектриков под действием электрического поля (см. гл. 4).

По аналогии с линиями напряженности вводят линии электрической индукции. Направление этих линий в каждой точке пространства совпадает с направлением вектора индукции, а их количество на единицу площади определяется величиной индукции. Число линий индукции, пронизывающих данную поверхность, называется потоком вектора электрической индукции или потоком вектора электрического смещения (потоком вектора \vec{D}).

Поток вектора электрической индукции N — скаляр, и в общем случае

$$N = \int_S D_n ds, \quad (2.25)$$

где D_n — проекция \vec{D} на направление нормали к элементарной площадке ds . Поток вектора \vec{D} через любую замкнутую поверхность определяется только свободным зарядом, а не всеми зарядами внутри объема, ограниченного данной поверхностью, подобно потоку вектора \vec{E} . Это позволяет не рассматривать поляризационные заряды и упрощает решение многих технологических задач, связанных с применением поля [469].

Связь потока вектора индукции через произвольную замкнутую поверхность с величиной электрического заряда, находящегося внутри этой поверхности, устанавливает теорема Гаусса. В общем случае внутри замкнутой поверхности S может находиться n зарядов. Поток вектора индукции всех зарядов равен алгебраической сумме потоков отдельных зарядов:

$$N = \oint D_n dS = \sum_{k=1}^n q_k, \quad (2.26)$$

где \oint — интеграл по замкнутой поверхности S .

Теорема Гаусса справедлива и для потока напряженности электрического поля:

$$\Phi = \oint E_n dS = \frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \sum_{k=1}^n q_k. \quad (2.27)$$

Обзор методов расчета электростатических полей простой формы приведен в работах [126, 447].

2.2. Основные параметры магнитного поля

Магнитное поле — силовое поле, действующее на движущиеся электрические заряды и тела, обладающие магнитным моментом, независимо от состояния их движения [469]. Источником макроскопического магнитного поля являются намагниченные тела, проводники с током и движущиеся элект-

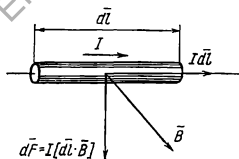


Рис. 2.3. Сила, действующая на проводник с током в магнитном поле

трически заряженные тела. Их природа едина: магнитное поле возникает в результате движения заряженных микрочастиц, а также благодаря наличию у них собственного магнитного момента [469].

Переменное магнитное поле возникает также при изменении во времени электрического поля. В свою очередь при изменении во времени магнитного поля возникает электрическое поле. Магнитное поле характеризуют вектором магнит-

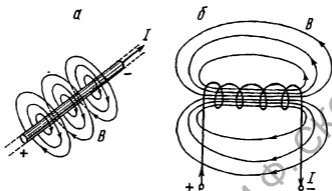


Рис. 2.4. Силовые линии магнитного поля: *a* — проводника с током; *б* — соленоида

ной индукции \vec{B} — величиной, определяемой по закону Ампера, связывающего силу взаимодействия $d\vec{F}$ линейного элемента тока $I d\vec{l}$ и исследуемого магнитного поля (рис. 2.3):

$$d\vec{F} = I [d\vec{l} \cdot \vec{B}]. \quad (2.28)$$

Распределение магнитного поля характеризуют с помощью линий магнитной индукции. Вектор \vec{B} в каждой точке расположен вдоль касательной (рис. 2.4) к такой линии. Интеграл вектора магнитной индукции по некоторой поверхности называется магнитным потоком через эту поверхность:

$$\Phi = \int_s \vec{B} d\vec{S}. \quad (2.29)$$

Магнитный поток является скалярной величиной. Индукцию можно рассматривать как плотность магнитного потока. Полный магнитный поток, пронизывающий замкнутую поверхность, всегда равен нулю:

$$\oint_s \vec{B} d\vec{S} = 0, \quad (2.30)$$

т. е. линии магнитной индукции всегда непрерывны и образу-

ют замкнутые петли, они нигде не начинаются и не заканчиваются [126].

Элементарный вектор магнитной индукции поля, создаваемого в некоторой точке пространства элементом тока $I d\vec{l}$ (рис. 2.5), определяют по закону Био-Савара:

$$d\vec{B} = \frac{\mu_a I [d\vec{l} \cdot \vec{r}]}{4\pi R^2}, \quad (2.31)$$

где R — расстояние от элемента тока до точки, в которой определяется магнитная индукция; \vec{r} — единичный вектор.

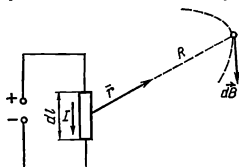


Рис. 2.5. Определение элементарного единичного вектора магнитной индукции

направленный вдоль этого расстояния; μ_a — абсолютная магнитная проницаемость, характеризующая среду. Для вакуума, воздуха и большинства материалов абсолютная магнитная проницаемость практически равна магнитной постоянной $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м. Значение μ_0 равно отношению линейного интеграла вектора магнитной индукции по замкнутому контуру в вакууме к электрическому току, проходящему через поверхность, ограниченную этим контуром.

Полная величина магнитной индукции в данной точке выражается интегралом

$$\vec{B} = \frac{\mu_a}{4\pi} \oint_i \frac{[I d\vec{l} \cdot \vec{r}]}{R^2}. \quad (2.32)$$

Интегрирование производится по всему замкнутому контуру тока, состоящему из элементов $I d\vec{l}$. В том случае, когда магнитное поле характеризуют независимо от среды, рассматривают векторную величину $\vec{H} = \frac{1}{\mu_a} \vec{B}$, называемую напряженностью магнитного поля:

$$\vec{H} = \frac{1}{4\pi} \oint_i \frac{[I d\vec{l} \cdot \vec{r}]}{R^2}. \quad (2.33)$$

Линия в пространстве, касательная к которой в каждой точке совпадает с вектором \vec{H} , называется линией напряженности магнитного поля. В неферромагнитной среде эти линии совпадают с линиями магнитной индукции.

2.3. Электрический заряд в магнитном поле. Электромагнитная индукция

На носитель заряда q , движущийся в магнитном поле с индукцией \vec{B} , в соответствии с законом Ампера действует сила

$$\vec{F} = \frac{q}{t} l \vec{B}, \quad (2.34)$$

где l — путь, который заряд q , движущийся со скоростью \vec{v} , проходит за время t . Отсюда сила, которая действует на заряд, движущийся в магнитном поле под произвольным углом к направлению поля, определяется выражением

$$\vec{F} = q [\vec{v} \cdot \vec{B}]. \quad (2.35)$$

В частном случае носителем заряда является электрон. Тогда в формулу (2.34) в качестве q следует подставить $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл. Следует учитывать, что направление движения отрицательных зарядов противоположно техническому направлению тока.

Сила, действующая на заряд, движущийся в магнитном поле, называется силой Лорентца. Любой заряд q , движущийся со скоростью \vec{v} в проводнике или вне проводника, можно рассматривать как электрический ток и применять к нему формулу (2.35). Из нее, в частности, следует, что при совпадении направлений \vec{B} и \vec{v} движущийся заряд под воздействием электрического поля не отклоняется от первоначального направления. Если же направления \vec{B} и \vec{v} перпендикулярны, то сила Лорентца перпендикулярна к направлению движения заряда. Поэтому для движущегося в однородном магнитном поле электрического заряда q массой m сила Лорентца является центростремительной силой, заставляющей заряд двигаться с постоянной скоростью по круговой траектории с радиусом

$$R = \frac{mv}{qB}. \quad (2.36)$$

Электромагнитная индукция — это возникновение электродвижущей силы (э. д. с. индукции) в проводящем контуре,

находящемся в переменном магнитном поле или движущемся в постоянном магнитном поле [469]. Электрический ток, вызванный э. д. с. индукции, называется индукционным. Согласно закону Фарадея, э. д. с. индукции в контуре прямо пропорциональна скорости изменения во времени магнитного потока Φ через поверхность S , ограниченную контуром:

$$\varepsilon_i = -k \frac{d\Phi}{dt}. \quad (2.37)$$

Коэффициент пропорциональности k в системе СИ равен единице. Знак минус в правой части выражения (2.37) определяет направление индукционного тока в соответствии с правилом Ленца, согласно которому магнитное поле индукционного тока противодействует вызвавшей его причине.

В постоянном магнитном поле э. д. с. индукции возникает, когда магнитный поток через ограниченную контуром поверхность изменяется во времени, т. е. контур при движении пересекает линии магнитной индукции. При движении вдоль линий $\Delta\Phi=0$, э. д. с. не возникает.

Величина тока, индуцированного в замкнутом проводнике, по закону Ома:

$$i = \frac{\varepsilon_i}{R} = -\frac{1}{R} \frac{d\Phi}{dt}. \quad (2.38)$$

Э. д. с. индукции возникает в проводнике не только при изменении магнитного потока, создаваемого, например, в соседнем проводнике, но и при изменении тока в исследуемом проводнике. Это явление называется самоиндукцией. Э. д. с. самоиндукции определяется по выражению

$$\varepsilon_c = -\frac{d\Phi}{dt} = -L \frac{di}{dt}, \quad (2.39)$$

где L — коэффициент самоиндукции, или индуктивность проводника.

Индуктивность простейших контуров может быть рассчитана, а для более сложных контуров ее определяют экспериментально. Индуктивность однослойного соленоида, к примеру, равна:

$$L = \mu_0 \mu n^2 l S, \quad (2.40)$$

где μ_0 и μ — постоянные; n — число витков на один сантиметр длины; S — площадь сечения соленоида; l — длина соленоида.

Для изготовления катушек, применяемых в качестве сопротивлений в цепях высокой частоты, провод наматывают в сложенном виде, т. е. ток в витках идет «навстречу», и ин-

дуктивность такой катушки практически равна нулю. Подобная обмотка называется бифилярной.

При протекании установившегося тока энергия источника тока переходит в джоулево тепло. В период установления тока работа источника тока больше, чем в предыдущем случае, на величину $A = \frac{L \cdot i^2}{2}$, соответствующую работе образования магнитного поля тока. При выключении тока магнитное поле исчезает, его энергия $W = A$ возвращается в цепь, проявляясь в виде энергии экстратоков, дающих искру на контакте.

В общем случае энергия неоднородного магнитного поля равна:

$$W = \frac{1}{2} \int_V \mu_0 \mu H^2 dV, \quad (2.41)$$

где интегрирование ведется по объему, в котором локализовано поле. Формула (2.41) удобна для практического расчета, когда основная часть магнитной энергии сосредоточена в небольшом объеме пространства, причем энергией поля вне этого объема можно пренебречь. Так, расчет силы притяжения якоря в реле или в другом электромагнитном приборе удобно производить, учитывая энергию поля в зазоре между сердечником и якорем. Если же объем, занимаемый магнитным полем, не ограничен, интегрирование производится по объему проводника, в котором протекает ток [126].

Глава 3

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРИАЛОВ

Эксплуатационные свойства полимерных композитов в значительной мере зависят от свойств компонентов, объемным сочетанием которых образованы композиционные материалы. Электрические и магнитные характеристики связующего и наполнителей являются основными технологическими факторами при использовании полей в процессах формирования композитов. В настоящей главе приведены сведения об основных магнитных и электрических характеристиках материалов, используемых для производства композитов на основе полимеров.

3.1. Классификация веществ по электрическим свойствам

Все вещества в соответствии с их электрическими свойствами делят на три группы: проводники, полупроводники и диэлектрики. Разделение на группы сделано в зависимости от удель-

Таблица 3.1. Удельное сопротивление металлов (при 20 °С)

Металл	Атомный вес	Плотность, 10 ³ кг/м ³	Удельное сопротивление, 10 ⁻⁸ Ом·м	Металл	Атомный вес	Плотность, 10 ³ кг/м ³	Удельное сопротивление, 10 ⁻⁸ Ом·м
Магний	24,3	1,74	0,045	Молибден	95,9	10,20	0,057
Алюминий	27	2,69	0,028	Серебро	107,9	10,5	0,016
Калий	39,09	0,67	0,046	Олово	118,6	7,31	0,076
Хром	52	7,10	0,210	Вольфрам	183,9	19,30	0,055
Железо	55,8	7,8	0,098	Платина	195,1	21,40	0,105
Никель	58,7	8,90	0,073	Золото	197	19,3	0,024
Медь	63,6	8,93	0,017	Ртуть	200,5	13,60	0,958
Цинк	65,38	7,14	0,059	Свинец	207,2	11,34	0,21

ной электрической проводимости вещества γ , которая равна отношению плотности тока проводимости в некоторой точке изотропного вещества к напряженности электрического поля в этой же точке. Величина, обратная γ , называется удельным сопротивлением.

Деление веществ на группы в зависимости от их электропроводности в значительной мере условно, так как электропроводность изменяется в широких пределах при изменении состояния вещества и зависит от температуры, структуры вещества, наличия электрических, магнитных полей, облучения, механических воздействий [469].

В зависимости от вида носителей тока различают электронную, ионную и смешанную ионно-электронную проводимость.

Проводники — тела (вещества), обладающие способностью хорошо проводить электрический ток [374]. Удельная электрическая проводимость проводников $\gamma > 10^6$ См/м. К проводникам относят металлы, электролиты и плазму. Благодаря наличию в проводниках большого количества свободных электрически заряженных частиц, последние в электрическом поле приходят в упорядоченное движение, образуя электрический ток проводимости.

В металлах носителями заряда являются квазисвободные электроны проводимости, в электролитах — положительные и отрицательные ионы, в плазме — свободные электроны и ионы. Проводники разделяют на две группы: металлы и углерод называют проводниками 1-го рода, электролиты — 2-го рода.

Металлы, как проводники, характеризует линейная зависимость между током I и приложенным напряжением U , т. е. выполнение закона Ома: $U/I = \text{const}$ при постоянной температуре. Это позволяет определить для металлов их удельное сопротивление ρ (табл. 3.1).

Почти для всех металлов удельное сопротивление ρ изменяется в зависимости от температуры линейно (рис. 3.1):

$$\rho = \alpha \rho_0 T, \quad (3.1)$$

где T — температура в абсолютной шкале; ρ_0 — удельное сопротивление при 0°C ; α — постоянный коэффициент. Для многих металлов значение α близко к 0,00367, однако при высоких температурах оно возрастает. При плавлении удельное электрическое сопротивление металлов изменяется по-разному. У металлов, объем которых при переходе из твердого в жидкое состояние увеличивается, ρ в процессе плавления возрастает. Уменьшение объема металлов при плавлении сопровождается снижением удельного электрического сопротивления. Изменение удельного сопротивления металлов при плавлении показано ниже [69].

Металл	Hg	Cu	Ac	Zn	Sn	Ag	Al	Na	Ga	Bi
$\frac{\rho_{\text{жидк}}}{\rho_{\text{тврд}}}$	3,2	2,4	2,28	2,19	2,1	1,9	1,64	1,45	0,52	0,43

В области температур ниже 20 К температурная зависимость удельного сопротивления нелинейна, а при очень низких температурах (1—7 К) сопротивление некоторых металлов падает и становится близким к нулю. Это явление называется сверхпроводимостью. В настоящее время сверхпроводимость установлена у свинца, олова, алюминия, ртути и других металлов и их сплавов.

Удельная электропроводность и удельная теплопроводность (λ) связаны между собой: чем лучше тело проводит

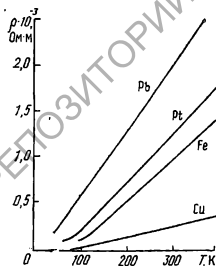


Рис. 3.1. Температурная зависимость удельного сопротивления металлов

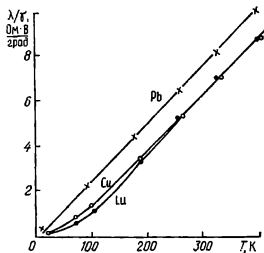


Рис. 3.2. Температурная зависимость отношения теплопроводности λ и электропроводности γ свинца, меди и латуни

электричество, тем лучше оно проводит тепло (рис. 3.2). При постоянной температуре величины λ и γ пропорциональны друг к другу, а отношение λ/γ в первом приближении пропорционально абсолютной температуре [375].

Если металлический образец, по которому течет ток, поместить в постоянное магнитное поле, то его проводимость изменится. В частности, у некоторых металлов наблюдается увеличение сопротивления в поперечном магнитном поле. Это явление обусловлено искривлением траектории движущихся электронов в магнитном поле и называется эффектом Холла. В направлении, перпендикулярном движению электронов в проводнике, появляется напряжение

$$U = cHjd, \quad (3.2)$$

где c — постоянная Холла; H — напряженность магнитного поля; j — плотность тока; d — толщина образца.

Кроме металлических проводниковых материалов широкое распространение в технике получили материалы на основе углерода. В качестве сырья для производства электроугольных изделий используют сажу, графит или антрацит [69]. Графит представляет собой одну из модификаций чистого углерода с большой анизотропией как электрических, так и механических свойств (табл. 3.2). Сажа представляет собой мелкодисперсный углерод.

Электролиты подразделяют по критерию электрической диссоциации α , т. е. по свойству молекул электролита распадаться под влиянием электрического поля на положительно и отрицательно заряженные ионы. Различают сильные ($\alpha \approx 1$) и слабые ($\alpha \approx 0$) электролиты. К сильным электролитам относят соли, некоторые органические кислоты и основания, к слабым — большинство органических кислот и оснований [469].

При прохождении электрического тока через электролит

Таблица 3.2. Параметры графита

Материал	Удельное сопротивление ρ , 10^{-6} Ом·м	Плотность, 10^3 кг/м ³	Температурный коэффициент удельного сопротивления, 10^{-4} К ⁻¹
Поликристаллический графит	8	2,26	—10
Монокристалл графита: вдоль базисных плоскостей	0,4	2,24	—9
поперек базисных плоскостей	100	2,24	—400

составные части последнего выделяются на электродах, а сам электролит разрушается. Совокупность электрохимических процессов, проходящих на электродах, погруженных в электролит при прохождении по нему электрического тока, называется электролизом [476]. Электролиз описывается законами Фарадея. Согласно первому закону Фарадея, масса m выделившегося на аноде вещества пропорциональна силе тока I и времени t его прохождения через электролит:

$$m = KIt, \quad (3.3)$$

где K — электрохимический эквивалент данного вещества.

По второму закону Фарадея, электрохимический эквивалент вещества K пропорционален химическому эквиваленту A :

$$K = \frac{1}{F} A, \quad (3.4)$$

где F — постоянная Фарадея, равная заряду, прохождение которого через электролит необходимо для выделения 1 г-экв вещества; $A = M/n$ (M — молярная или атомная масса, n — заряд иона в единицах абсолютной величины заряда электрона).

Металлический электрод, погруженный в электролит, приобретает относительно электролита определенный потенциал, называемый электродным потенциалом. Для практических целей введено понятие стандартного электродного потенциала, измеряемого в растворе соли металла, из которого выполнен электрод, с нормальной (1 г-экв ионов металла в 1 л раствора) концентрацией относительно водородного электрода, состоящего из платины, насыщенной водородом и находящейся в растворе с нормальной концентрацией водорода. Ниже приведены значения электродных потенциалов U для некоторых металлов.

Металлы	Al	Ti	Zn	Fe	Ni	Pb	Cu	Ag	Pt	Au
$U, В$	-1,66	-1,63	-0,76	-0,44	-0,24	-0,13	+0,34	+0,80	+1,20	+1,42

Электропроводность плазмы (газа в состоянии частичной или полной ионизации при одинаковой концентрации отрицательных и положительных зарядов) зависит от степени ионизации α — отношения числа ионизированных атомов к полному их числу в единице объема плазмы. Для многозарядных ионов следует учитывать кратность ионизации атомов. В зависимости от величины α плазму делят на слабо, сильно и полностью

ионизированную. Электрические и магнитные поля сильно действуют на плазму, вызывая появление в ней объемных зарядов и обуславливая ряд специфических свойств.

Плазму получают в электрическом (искровом, тлеющем, коронном, дуговом и др.) разряде в газах, а также в процессе горения и взрыва. В технике широко распространено получение плазмы в высокочастотном (ВЧ-плазма, рабочая частота до десятков МГц) и в сверхвысокочастотном разряде (СВЧ-плазма, тысячи и десятки тысяч МГц).

Полупроводники — широкий класс веществ, характеризующийся значениями удельной электропроводности γ , промежуточными между удельной электропроводностью металлов $\gamma \sim 10^6 - 10^4$ См/м и диэлектриков $\gamma \sim 10^{-10} - 10^{-12}$ См/м [469]. Проводимость полупроводников не связана с переносом вещества и имеет электронный характер, возрастая с ростом температуры по экспоненциальному закону:

$$\gamma = \gamma_0 \exp(-W_A/kT), \quad (3.5)$$

где W_A — энергия активации проводимости; γ_0 — коэффициент.

Электропроводность полупроводников в значительной степени зависит от внешних воздействий, а также от содержания примесей и дефектов в кристаллах. Различают собственную и примесную проводимости. Собственная проводимость обусловлена дрейфом собственных электронов данного вещества, разорвавших связь с атомами вследствие теплового движения или внешнего воздействия светом, электрическим полем, потоком частиц и т. п. Примесная проводимость возникает при введении в кристаллическую решетку полупроводника примесных атомов. Примеси, приводящие к появлению свободных электронов, называются донорными, а уменьшающие число свободных электронов — акцепторными. Соответственно различают электронную проводимость n -типа и дырочную p -типа.

Одной из важных характеристик полупроводниковых материалов является подвижность носителей тока — отношение скорости направленного движения носителей заряда V , вызванного электрическим полем, к напряженности E этого поля:

$$\mu = V/E. \quad (3.6)$$

В полупроводниках подвижность электронов проводимости и дырок определяется процессами рассеяния электронов на дефектах кристаллической решетки, а также ее тепловыми колебаниями и имеет порядок $1 - 10^3$ см²/(В·с).

При неоднородном распределении концентрации носителей n в полупроводниках возникает поток носителей с плотностью $j_D = -D \operatorname{grad} n$. Коэффициент диффузии D связан с подвижностью носителей соотношением Эйнштейна:

$$D = kT\mu/e. \quad (3.7)$$

В технике используют свойство полупроводников изменять при контактировании с металлами или другими полупроводниками концентрацию или тип носителей тока в приконтактной области. Напряжение, приложенное к контактирующим образцам, в зависимости от его знака уменьшает или увеличивает число носителей, т. е. сопротивление контакта различно в прямом и обратном направлениях. Действие большинства полупроводниковых приборов основано на реализации этого свойства.

Полупроводниковые свойства характерны для некоторых твердых органических веществ, которые имеют или приобретают под влиянием внешних воздействий электронную или дырочную проводимость и положительный температурный коэффициент электропроводности. Подвижные носители в органических полупроводниках образуются в результате возбуждения π -электронов, делокализованных по системе сопряженных связей. В полимерах энергия, необходимая для образования носителей заряда, может быть порядка энергии теплового движения макромолекул.

К органическим полупроводникам относятся органические красители, ароматические соединения, полимеры с сопряженными связями, молекулярные комплексы с переносом заряда, а также ион-радикальные соли. Удельное сопротивление колеблется от 10^{18} Ом·см у антрацена до 10^{-2} Ом·см у ион-радикальных солей [211].

Диэлектрики — вещества, имеющие удельное электрическое сопротивление $\rho \sim 10^6 - 10^{17}$ Ом·см. Диэлектриками являются все неионизированные газы, некоторые жидкости и твердые тела, в частности полимеры.

Для диэлектриков характерен процесс поляризации — смещение связанных зарядов под действием внешнего электрического поля, обуславливающее нарушение статистически равновесного распределения в веществе заряженных частиц и появление отличного от нуля результирующего электрического момента [419]. Напряженность электрического поля \vec{E}_0 , в которое помещен диэлектрик, уменьшается до величины

$$\vec{E} := \varepsilon \vec{E}_0, \quad (3.8)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость вещества (см. гл. 2), являющаяся одной из основных характеристик диэлектрика. В табл. 3.3 приведены значения диэлектрической проницаемости некоторых твердых веществ, жидкостей и газов.

Поляризация диэлектриков в значительной степени зависит от строения составляющих их молекул. В том случае, когда заряды разного знака в пределах молекулы компенсируют

Таблица 3.3. Диэлектрическая проницаемость ϵ некоторых диэлектриков (при 20 °С)

Вещество	ϵ	Вещество	ϵ
Твердые		Жидкости	
Дерево	3,5—5,0	Вода дистиллированная	81,0
Бумага	2,5—3,0	Ацетон	21,4
Слюда	4,0—10,0	Этиловый спирт	25,1
Фарфор	4,5—6,5	Метиловый спирт	33,5
Стекло	5,0—15,0	Бензин	2,0
Бакелит	4,5	Масло трансформаторное	2,2
Битум	2,5—3	Газы	
Кварц	3,5—4,5	Воздух	1,00059
Конденсаторная керамика	До 200	Водород	1,00025
Метатитанат бария	До 1800	Азот	1,00054
Парафин	2,2	Гелий	1,00007
Каучук	2,4	Кислород	1,00055
Полиэтилен	2,2	Углекислый газ	1,0009
Полистирол	2,4—2,6	Вакуум	1,0
Полхлорвинил	5,0		
Гетинакс	3,5—6		

друг друга так, что в целом молекула остается нейтральной или неполярной, возможна лишь упругая электронная поляризация, обусловленная смещением и деформацией электронных оболочек относительно ядер в атомах. Такая поляризация характерна для H_2 , CO_2 , ряда неполярных полимеров.

Если центры отрицательных зарядов в молекуле диэлектрика смещены относительно центра положительных зарядов, т. е. молекула полярна, то возможна дипольная, или ориентационная, поляризация. Дипольная поляризация характерна для H_2O , SO_2 , NO_2 , ряда полярных полимеров.

Для ионных кристаллов характерна ионная поляризация, обусловленная упругим смещением разноименно заряженных ионов пространственной решетки относительно положения равновесия в электрическом поле.

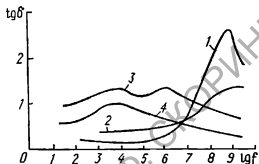
В некоторых неорганических диэлектриках, в частности в керамических материалах, некоторых полимерах наблюдается миграционная поляризация, обусловленная перемещением свободных зарядов (ионов, электронов, молионов) в объеме диэлектрика. Не доходя до электродов, носители зарядов локализируются и создают в диэлектрике объемный заряд, присутствие которого увеличивает диэлектрическую проницаемость.

В случае быстрого изменения электрического поля \vec{E} часть энергии поля преобразуется в теплоту при реполяризации диэлектрика, что обуславливает диэлектрические потери, которые количественно характеризуются величиной тангенса

угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$. Угол δ — разность фаз между векторами поляризации \vec{P} и напряженности \vec{E} электрического поля. Для большинства диэлектриков $\operatorname{tg} \delta$ максимален при определенных частотах поля, характерных для данного вещества (рис. 3.3).

Поляризация диэлектриков может наблюдаться и в отсутствие электрического поля. В пьезоэлектриках электрическое поле появляется при изменении температуры кристалла. На-

Рис. 3.3. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь неполярных полимеров от частоты при 293 К [516]: 1 — политетрафторэтилен; 2 — полиэтилен; 3 — сополимер пропилена с этиленом; 4 — очищенный полипропилен



пример, при изменении температуры турмалина на 1°C возникает электрическое поле напряженностью порядка 400 В/см . Сегнетоэлектрики обладают свойством спонтанной поляризации в определенном интервале температур. Поляризация изменяется при внешних воздействиях. Сегнетоэлектрики отличаются большой величиной диэлектрической проницаемости. Например, диэлектрическая проницаемость сегнетовой соли при комнатной температуре близка к $10\,000$.

Для изготовления электрических преобразователей широко применяются пьезоэлектрики. Пьезоэлектрический эффект — это явление поляризации диэлектрика под воздействием механических напряжений (прямой пьезоэффект) или деформирования диэлектрика под воздействием электрического поля (обратный пьезоэффект). Пьезоэффект характеризуется пьезомодулем d :

$$d = \left(\frac{\partial P}{\partial F} \right)_{T,E} = \left(\frac{\partial \delta}{\partial E} \right)_{T,F},$$

где F — механическое напряжение; δ — деформация.

Пьезоэффектом обладают кристаллы определенной симметрии, а также так называемые пьезоэлектрические текстуры, обладающие симметрией ∞ , $\infty \cdot m$, $\infty : 2$. Тензор пьезомодулей текстуры с симметрией ∞ имеет вид:

$$\begin{array}{cccccc} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & -d_{14} & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0. \end{array}$$

Экспериментальные данные по пьезоэффекту в электретах были впервые получены на восковых электретах Адамсом [2]. Уравнение для пьезомодуля полимерного электрета при сжатии (ось поляризации совпадает с осью деформации) получено из условия, что остаточная поляризация и диэлектрическая проницаемость не меняются с деформацией [286]:

$$d_{33} = -2\eta P_0/E_{\text{упр}}.$$

Здесь η — коэффициент Пуассона; $E_{\text{упр}}$ — модуль упругости. Аналогично получают выражение для пьезомодуля при растяжении:

$$d_{31} = -(1 - \eta) P_0/E_{\text{упр}}.$$

Наиболее сильными пьезоэлектрическими свойствами обладают электреты из ПВДФ (см. параграф 10.3).

Диэлектрики, длительно сохраняющие поляризованное состояние после снятия внешнего воздействия, вызвавшего поляризацию, и создающие электрическое поле в окружающем пространстве, называются электретами [469]. Для электретов характерно постоянство во времени по крайней мере одной из ниже перечисленных компонент поляризованного состояния [513]: 1) поверхностные заряженные слои или объемные заряды; 2) истинная поляризация, обусловленная замораживанием ориентированных диполей или смещением носителей зарядов в пределах молекулярных или доменных структур; 3) поляризация Максвелла—Вагнера, т. е. смещение зарядов к границам раздела фаз.

Электретные свойства обнаружены у многих органических соединений — пчелиного воска, парафина, нафталина, ряда полимеров и неорганических веществ — титанатов, серы, щелочноземельных металлов, борного стекла, стеатита, синталлов и др. [156]. Электреты в целом можно разделить на две группы: электреты, заряд которых обусловлен в основном остаточной поляризацией; электреты, заряд которых обусловлен инжектированными зарядами. К первым относятся термоэлектреты, механоэлектреты, магнетоэлектреты. Ко вторым — фотоэлектреты, электроэлектреты, короноэлектреты, радиационные электреты [282]. Электреты принято называть по способу их получения, а не в связи с природой возникновения поляризационного заряда. Следует отметить, что приведенное деление электретов на группы условно, так как во многих случаях электретный заряд обусловлен воздействием нескольких факторов.

Для определения основных параметров электретов — поверхностной плотности зарядов, потенциала поверхности, плотности остаточного заряда и времени релаксации используют методы термостимулированной деполяризации (ТСД) и компенсационный.

Метод термостимулированной деполяризации (электретно-термический анализ) заключается в измерении термостимулированного тока, возникающего при нагревании электрета с постоянной скоростью. Образец зажимают между электродами и помещают в термокамеру. С помощью программирующего устройства задают нужную скорость повышения температуры [143]. Ток термостимулированной деполяризации i регистрируют с помощью самопишущего прибора в зависимости от температуры. Заряд, высвободившийся при деполяризации, вычисляют по площади под кривой $i=f(t)$. Заряд, оставшийся в образце в момент достижения максимума тока Q_M , вычисляют по формуле

$$Q_M = \frac{M_1 M_2 S_2}{v}, \quad (3.9)$$

где S_2 — площадь под кривой термограммы в области температур выше температуры максимума; M_1 , К/мм, и M_2 , А/мм — масштаб по оси абсцисс и ординат; v — скорость повышения температур, К/с.

Время релаксации заряда в секундах при температуре максимума тока

$$\tau_M = \frac{Q_M}{I_M}, \quad (3.10)$$

где I_M — максимальный ток, А.

Энергия активации релаксации заряда по максимуму тока W_M , Дж/моль:

$$W_M = \frac{RT_M^2}{\tau_M v}, \quad (3.11)$$

где T_M — температура максимума тока.

Энергию активации релаксации заряда по возрастанию тока W_v , Дж/моль, вычисляют по формуле

$$W_v = \frac{R \cdot 2,3 (\lg I_1 - \lg I_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}, \quad (3.12)$$

где I_1, I_2 — ток деполяризации в области возрастания тока до достижения максимума при температурах T_1 и T_2 .

Компенсационный метод заключается в измерении напряжения, которое подается на электроды для компенсации электрического поля, индуцируемого электретом в зазоре электрет — подвижный вибрирующий электрод. Электретный образец 1 (рис. 3.4) помещают на электрод 2. На расстоянии 0,2—1,0 мм от заряженной поверхности образца устанавливают измерительный электрод 3, которому сообщают колебания от

вибратора 4 с приводом от звукового генератора 5. Генерируемое переменное напряжение фиксируют цифровым вольтметром 6. Компенсирующее напряжение U_k подают от источника 7 через регулятор 8 и измеряют вольтметром 9. Потенциал, наведенный полем электрета в вибрирующем электроде, считают скомпенсированным, когда на вольтметре 6 наблюдается нулевой сигнал. Поверхностная плотность заряда электрета

$$\sigma_{эфф} = \epsilon \epsilon_0 U_k / L, \quad (3.13)$$

где U_k — напряжение компенсации; L — толщина образца; ϵ_0 — электрическая постоянная; ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость материала образца. Знак поверхностного заряда определяют по знаку подаваемого компенсирующего напряжения.

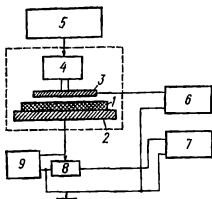


Рис. 3.4. Блок-схема установки для измерения поверхностной плотности заряда методом вибрирующего электрода

При идентифицировании заряда электрета используют различные методы. Для достаточно «толстых» образцов распределение заряда удается определить методом секционирования — по ТСД тонких слоев образца [89, 149]. Информацию о природе электретного заряда можно получить из сравнения токов поляризации при повторных нагреваниях диэлектрика [85], измерений пьезостимулированного тока [3], данных по рассеянию рентгеновских лучей и поглощению инфракрасного света [270, 281] и т. п.

3.2. Магнитные свойства веществ

Магнитные характеристики вещества во многих отношениях формально сходны с его диэлектрическими характеристиками. Наведенная магнитная поляризация аналогична наведенной диэлектрической поляризации. Существуют атомы и молекулы с постоянными магнитными диполями точно так же, как атомы и молекулы с постоянными электрическими диполями. Ряд материалов обладает спонтанной намагниченностью так же, как некоторые вещества обладают спонтанным электрическим моментом. Эти и другие сходные черты позволяют провести ряд аналогий при исследовании диэлектрических и магнитных явлений [463].

Магнетизм был открыт еще в древности (около 2000 лет

до и э.), но не в виде магнитного поля электрического тока, а при изучении естественных постоянных магнитов. Долгое время считалось, что источниками магнитного поля являются особые магнитные заряды двух знаков. Однако опыт показал, что изолировать друг от друга магнитные заряды различных знаков невозможно. Поэтому элементарной частицей начали считать магнитный диполь — систему двух равных по величине, обратных по знаку и неразрывно связанных магнитных зарядов (полюсов). Магнитные свойства вещества определяются коллективным поведением таких элементарных магнитных диполей.

Согласно теории эквивалентности магнитов и токов, закономерности поведения во внешнем магнитном поле кругового тока и магнитного диполя аналогичны. Для полного количественного совпадения их активных и пассивных магнитных параметров необходимо выполнение следующего равенства [109]:

$$\vec{M} = \frac{i}{c} S \vec{n}_0, \quad (3.14)$$

где \vec{M} — магнитный момент; i — сила кругового тока; S — площадь, охватываемая током; \vec{n}_0 — единичный вектор нормали к этой площади; c — скорость света. Таким образом, произведение силы элементарного кругового тока на охватываемую им площадь равно абсолютной величине магнитного момента этого тока.

Магнитное состояние макроскопического образца удобно характеризовать величиной результирующего магнитного момента, отнесенного к единице объема, к единице массы или к грамм-атому. Результирующий магнитный момент единицы объема принято называть намагниченностью J :

$$J = \sum_{\text{ед. об.}} \vec{M}. \quad (3.15)$$

Намагниченность является функцией внешнего магнитного поля. Для некоторых веществ в определенном интервале температур и полей при квазистатическом намагничивании эта зависимость имеет линейный характер:

$$J = \chi H. \quad (3.16)$$

Коэффициент пропорциональности χ носит название магнитной восприимчивости. В зависимости от знака и значения магнитной восприимчивости все вещества условно делят на диамагнетики ($\chi < 0$), парамагнетики ($\chi > 0$) и ферромагнетики ($\chi \gg 0$).

Диамагнетизм — свойство вещества намагничиваться на-

встречу направлению действующего на него внешнего магнитного поля. При внесении тела в магнитное поле в электронной оболочке каждого атома, в силу закона электромагнитной индукции, возникают индуцированные круговые токи, т. е. добавочное круговое движение электронов. Эти токи создают в каждом атоме индуцированный магнитный момент, направленный, согласно правилу Ленца, противоположно внешнему магнитному полю (независимо от того, имелся ли у атома собственный магнитный момент или нет и как он был ориентирован). Диамагнетизм является универсальным свойством, присущим всем веществам, однако во многих случаях мы не наблюдаем этого явления, ибо слабый диамагнитный эффект маскируется более сильным парамагнитным эффектом [374].

Физическая природа диамагнетизма может быть выяснена на основе классического представления об атоме как системе электронов, движущихся вокруг ядра по определенным замкнутым траекториям — орбитам. Для простоты обычно предполагают, что по замкнутой орбите движется один электрон, обладающий угловой скоростью ω . Если на атом воздействует медленно изменяющееся магнитное поле, то меняется угловая скорость, а радиус орбиты остается неизменным. Изменение угловой скорости приводит к возникновению магнитного момента M , величина которого

$$M = -\frac{e^2}{4m} \mu_0 r^2 H, \quad (3.17)$$

где e — заряд электрона; m — его масса; r — радиус электронной орбиты; H — напряженность магнитного поля, приложенного перпендикулярно плоскости орбиты, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м — магнитная проницаемость вакуума (магнитная постоянная).

Диамагнитная восприимчивость вещества определяется формулой

$$\chi_A^{\text{дм}} = -\frac{Ne^2}{6mc^2} \sum_{k=1}^z (r_k^2), \quad (3.18)$$

где N — число Авогадро; k — координаты электронов атомной оболочки ($k=1, 2, 3, \dots, z$).

На основании правила Паскаля диамагнитная восприимчивость молекулярных соединений может быть определена по формуле [109]

$$\chi_m^{\text{дм}} = \sum_A n_A \chi_A^{\text{дм}} + \lambda, \quad (3.19)$$

где n_A — число атомов сорта A в молекуле; $\chi_A^{\text{дм}}$ — их атомная восприимчивость; λ — поправка (инкремент), которая может

быть положительной или отрицательной и зависит от природы химических связей в молекуле.

Атомные и групповые вклады в мольную восприимчивость органических соединений приведены в табл. 3.4.

Диамagnetная восприимчивость большинства многоатомных молекул существенно анизотропна. В общем случае восприимчивость описывают симметричным тензором второго

Таблица 3.4. Диамagnetная восприимчивость атомов и групп органических соединений [86]

Группа	Восприимчивость, $-\chi_A \cdot 10^6$	Группа	Восприимчивость, $-\chi_A \cdot 10^6$
$-\text{CH}_3$	14,04	>N-	5,48
$-\text{CH}_2-$	11,36	$\text{N} \begin{matrix} \nearrow \\ \searrow \end{matrix}$	12,4
>CH-	8,68	$-\text{C}\equiv\text{N}$	11
$\begin{matrix} \\ -\text{C}- \\ \end{matrix}$	6,0	$-\text{OH}$	7,28
$\begin{matrix} \\ =\text{CH}_2 \\ \end{matrix}$	8,61	$-\text{O}-$	4,6
$=\text{CH-}$	5,93	$\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{C} \\ / \backslash \\ \text{H} \end{matrix}$	6,45
$=\text{C} \begin{matrix} / \\ \backslash \end{matrix}$	3,25	$-\text{COOH}$	15,28
$=\text{CH}$	8,30	$-\text{COO-}$	13,1
$\equiv\text{C-}$	5,61	$\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ -\text{C}-\text{NH}_2 \end{matrix}$	14,0
$-\text{F}$	6,5	$\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ -\text{C}-\text{NH-} \end{matrix}$	11,9
$-\text{Cl}$	20	$\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ -\text{C}-\text{N} \begin{matrix} / \\ \backslash \end{matrix} \end{matrix}$	9,2
$-\text{Br}$	32	Структурные инкременты:	
$-\text{I}$	44	сопряжения	-0,8
$=\text{S}$	15	О за группой $\begin{matrix} \\ -\text{C}- \\ \end{matrix}$	1,6
$-\text{SH}$	17,68	О за группой >CH-	1,3
$-\text{NH}_2$	11,16		
$-\text{NH-}$	8,48		

ранга [109]. Здесь мы ограничимся случаем постоянных полей с шестью независимыми составляющими χ_{ik} ($i, k=x, y, z$):

$$\vec{J} = \|\chi\| \vec{H}, \quad (3.20)$$

где

$$\|\chi\| = \begin{pmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & \chi_{xz} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & \chi_{yz} \\ \chi_{zx} & \chi_{zy} & \chi_{zz} \end{pmatrix}, \quad (3.21)$$

причем $\chi_{xy} = \chi_{yx}$, $\chi_{xz} = \chi_{zx}$, $\chi_{yz} = \chi_{zy}$.

Наличие анизотропии диамагнитной восприимчивости $\Delta\chi$ характерно для большинства макромолекул и их участков (в частности, сегментов). Наибольшими значениями $\Delta\chi$ обладают ароматические соединения. Резкая анизотропия и большие абсолютные значения χ ароматических соединений обусловлены в первую очередь значительно большей площадью орбит коллективизированных π -электронов по сравнению с площадью орбит электронов отдельных атомов. Так, например, в нафталине средняя молекулярная восприимчивость в плоскости бензольного кольца $\chi_{\parallel} \approx -4,1 \cdot 10^{-6}$, а в перпендикулярном направлении $\chi_{\perp} \approx -187 \cdot 10^{-6}$; для антрацена соответственно $\chi_{\parallel} \approx -50 \cdot 10^{-6}$ и $\chi_{\perp} \approx -273 \cdot 10^{-6}$. Более подробно с теорией диамагнетизма можно ознакомиться в работах [109, 189].

Парамагнетизм — свойство веществ (парамагнетиков), помещенных во внешнее магнитное поле, намагничиваться (приобретать магнитный момент) в направлении, совпадающем с направлением этого поля [469]. Таким образом, внутри парамагнетика к действию внешнего поля прибавляется действие возникшей намагниченности \vec{J} . В этом отношении парамагнетизм противоположен диамагнетизму. Парамагнетизм характерен для веществ, частицы которых (атомы, молекулы, ионы, атомные ядра) обладают собственным магнитным моментом, но в отсутствие внешнего магнитного поля эти моменты ориентированы хаотически, так что в целом намагниченность вещества $J=0$. Во внешнем поле магнитные моменты атомов парамагнетика ориентируются преимущественно по полю, с ростом напряженности поля намагниченность парамагнитных веществ растет по закону $J = \chi H$. Для парамагнетиков магнитная восприимчивость всегда положительная и по абсолютным значениям равна $\chi \approx 10^{-7} - 10^{-4}$. Если поле очень велико, то все магнитные моменты парамагнитных частиц будут ориентированы строго по полю (магнитное насыщение). С повышением абсолютной температуры T при неизменной напряженности магнитного поля возрастает дезориентирующее действие теплового движения частиц и магнитная восприимчивость убывает в простейшем случае по закону Кюри

$$\chi = C/T, \quad (3.22)$$

где C — постоянная Кюри.

Для большинства реальных веществ характерно изменение магнитной восприимчивости по закону Кюри—Вейса

$$\chi = \frac{C'}{T - \theta}, \quad (3.23)$$

где C' и θ — константы вещества. Отклонение от закона Кюри обусловлено взаимодействием носителей магнитного момента

(влиянием внутрискристаллического поля). Наличие у атомов (ионов) магнитных моментов, обуславливающих парамагнетизм веществ, связано с движением электронов в оболочке атома (орбитальный парамагнетизм), со спиновым моментом самих электронов (спиновой парамагнетизм), с магнитными моментами ядер атомов (ядерный парамагнетизм). Магнитные моменты атомов, ионов, молекул создаются в основном их электронами, чьи моменты приблизительно на три порядка превосходят магнитные моменты атомных ядер. Парамагнитными могут быть химические соединения, состоящие из ионов, которые не обладают магнитным моментом в основном состоянии. В них парамагнетизм связан с квантовомеханическими поправками, возникающими из-за наличия примесей, которые в возбужденном состоянии имеют магнитный момент [109].

Исследование парамагнетизма веществ, а также электронного парамагнитного резонанса [109] позволяет определять магнитные моменты отдельных атомов, ионов, молекул, ядер, изучать строение сложных молекул и молекулярных комплексов, а также осуществлять тонкий структурный анализ материалов, применяемых в технике. Некоторые вещества обладают постоянной намагниченностью даже в отсутствие внешнего магнитного поля и образуют группу магнитоупорядоченных веществ (магнетиков), включающую ферро-, антиферро- и ферримагнетики.

Ферромагнетизм — магнитоупорядоченное состояние вещества, при котором все магнитные моменты атомных носителей магнетизма в веществе параллельны, и оно обладает самопроизвольной намагниченностью [374]. Параллельная ориентация магнитных моментов устанавливается при температурах T ниже критической температуры Кюри θ (точка Кюри). Выше точки Кюри ферромагнетик переходит в парамагнитное состояние. В идеальном ферромагнетике все ионы обладают идентичными спонтанными магнитными моментами и размещаются в узлах кристаллической решетки.

Кристаллический ферромагнетик состоит из отдельных спонтанно намагниченных до насыщения областей-доменов. Внешнее магнитное поле может изменять размеры этих доменов, увеличивая те из них, которые ориентированы по отношению к полю энергетически выгоднее, чем остальные. Такие ферромагнетики имеют структуру, характеризующуюся дальним магнитным порядком; структура аморфных ферромагнетиков характеризуется ближним магнитным порядком в пределах лишь нескольких межатомных расстояний, кроме того, в них отсутствуют кристаллические области. Все ферромагнетики характеризуются большим положительным значением магнитной восприимчивости ($\chi \approx 10^2 - 10^6$), которая существенно зависит от напряженности внешнего магнитного поля; способностью намагничиваться до насыщения даже в слабых

магнитных полях; гистерезисом — зависимостью магнитных свойств от предшествующего магнитного состояния; точкой Кюри; т. е. температурой, при которой материал теряет ферромагнитные свойства.

Антиферромагнетизм — магнитоупорядоченное состояние вещества, характеризующееся тем, что магнитные моменты соседних частиц вещества (атомных носителей магнетизма) ориентированы навстречу друг другу (антипараллельно), поэтому намагниченность тела в целом в отсутствие магнитного поля равна нулю [109].

Ферримагнетизм — магнитоупорядоченное состояние вещества, в котором магнитные моменты атомных носителей магнетизма образуют несколько магнитных подрешеток с магнитными моментами, направленными антипараллельно или имеющими более сложную пространственную ориентацию. Отличная от нуля векторная сумма намагниченностей подрешеток определяет самопроизвольную намагниченность вещества \vec{J}_S [109]. Термин «ферримагнетизм» был введен французским физиком Неелем (1948 г.) и происходит от слова феррит — названия большого класса окислов переходных элементов, в которых это явление было впервые обнаружено.

При отсутствии внешнего магнитного поля вектор суммарной намагниченности магнетиков направлен не произвольным образом, а в определенных кристаллографических направлениях. Эти направления называются направлениями (осями) легкого намагничивания. Таким образом, в магнитном отношении магнетики являются анизотропными материалами.

Основными техническими характеристиками магнетиков являются магнитная проницаемость μ ; кривая намагничивания $B \sim f(H)$; остаточная индукция B_r ; коэрцитивная сила H_c ; петля гистерезиса.

Магнитная проницаемость — физическая величина, характеризующая изменение магнитной индукции B среды при воздействии магнитного поля H :

$$\mu = \frac{B}{\mu_0 H} \quad (3.24)$$

Магнитная проницаемость связана с магнитной восприимчивостью соотношением

$$\mu = 1 + \chi \quad (3.25)$$

В зависимости от того, определяется μ в статическом или переменном магнитном поле, ее называют соответственно статической или динамической магнитной проницаемостью. На рис. 3.5 показано характерное изменение μ в зависимости от напряженности магнитного поля. Кривая намагничивания ха-

рактически характеризует изменение магнитной индукции в веществе в зависимости от напряженности магнитного поля (рис. 3.5).

Остаточная индукция — магнитная индукция в веществе при напряженности магнитного поля, равной нулю; B_r достигает максимального значения, если предварительно вещество было намагничено до насыщения, а затем напряженность магнитного поля монотонно уменьшилась до нуля. Остаточная

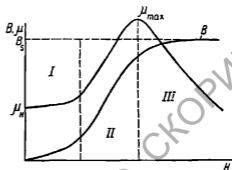


Рис. 3.5. Зависимость индукции B и магнитной проницаемости μ от напряженности магнитного поля

индукция связана с остаточной намагниченностью соотношением

$$B_r = \mu_0 J_r. \quad (3.26)$$

Коэрцитивная сила — напряженность магнитного поля, необходимая для полного размагничивания предварительно намагниченного ферромагнетика. Различают коэрцитивную силу по индукции H_c и по намагниченности H_c . Различие этих параметров показано на рис. 3.6, где представлена петля гистерезиса ферромагнитного материала, т. е. зависимость $B = f(H)$ при циклическом намагничивании.

По величине коэрцитивной силы магнитные материалы разделяют на магнитомягкие ($H_c < 4000$ А/м) и магнитотвердые ($H_c > 4000$ А/м). Магнитомягкие материалы (МММ) используют в магнитных системах, главным образом в качестве проводников и усилителей магнитного потока. К ним относят в первую оче-

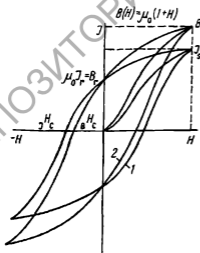


Рис. 3.6. Петля гистерезиса типичного ферромагнетика по намагниченности (1) и по магнитной индукции (2)

редь электротехнические стали, широко применяемые в электромашиностроении, прецизионные сплавы [381] и смешанные ферриты [24]. Отличительными особенностями МММ являются высокая магнитная проницаемость и малые потери на гистерезис.

Магнитотвердые материалы (МТМ) применяют в основном как источники стационарных магнитных полей в виде постоянных магнитов. К ним относятся материалы типа Fe—Al—

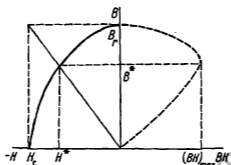


Рис. 3.7. Графическое определение произведения $(BH)_{\max}$ (по *Уорену*); $B^* \cdot H^* \approx (BH)_{\max}$ практически для всех ферромагнетиков [459]

—Ni—Co, сплавы типа Fe—Co—Mo, Fe—Co—V, Pt—Co, гексиферриты [24, 374]. Одной из важных характеристик МТМ является энергетическое произведение (BH) , определяемое во втором квадранте петли гистерезиса по кривой размагничивания (рис. 3.7). Максимальное значение энергетического произведения $(BH)_{\max}$ зависит как от B_r и H_c , так и от выпуклости кривой размагничивания, характеризуемой коэффициентом

$$\beta = \frac{(BH)_{\max}}{B_r \cdot H_c}. \quad (3.27)$$

Более подробное описание методов и устройств для измерения магнитных характеристик материалов приведено в работах [17, 214, 236, 412].

Глава 4

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Воздействие электрического поля на полимерные материалы (часто в сочетании с другими полями — тепловым, магнитным) применяют для придания полимерам специальных свойств (например, электретных), увеличения адгезии к ме-

таллам, улучшения противокоррозионных, триботехнических и других характеристик. Широкие возможности модифицирования структуры и свойств полимерных материалов в электрических полях обусловлены в первую очередь электрической проводимостью и поляризацией полимеров.

4.1. Электрическая проводимость

Проводимость диэлектриков, обусловленную движением электрических зарядов под действием поля, описывают с помощью фундаментальных уравнений Максвелла. Прохождение тока через диэлектрик характеризуется совокупностью взаимосвязанных уравнений: уравнением полного тока, включающим сумму тока проводимости и тока смещения:

$$\vec{j} = \vec{j}_{\text{пр}} + \vec{j}_{\text{см}} = \gamma \vec{E} + \epsilon \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \quad (4.1)$$

уравнением непрерывности заряда, определяющим изменение объемного заряда σ во времени за счет тока проводимости:

$$\text{div } \vec{j}_{\text{пр}} + \frac{\partial \sigma}{\partial t} = 0, \quad (4.2)$$

уравнениями связи:

$$\vec{j}_{\text{пр}} = \gamma \vec{E}, \quad \vec{D} = \epsilon \epsilon_0 \vec{E}, \quad \vec{B} = \mu \mu_0 \vec{H}, \quad (4.3)$$

позволяющими при заданных граничных и начальных условиях распределения зарядов и токов определить в любой точке среды в момент времени τ напряженность электрического \vec{E} и магнитного \vec{H} полей, вектор плотности тока проводимости $\vec{j}_{\text{пр}}$, векторы электрической \vec{D} и магнитной \vec{B} индукции.

Различают два основных типа проводимости диэлектриков: электронную и ионную, или электролитическую, подчиняющуюся закону Фарадея для электролиза. *Электронная проводимость* твердых тел достаточно хорошо описывается квантовомеханической зонной теорией с учетом статистики Ферми—Дирака, характеризующей распределение электронов по уровням энергии. Зонная теория разработана для низкомолекулярных кристаллов [197] и распространена на аморфные тела, включая стекла и полимеры [150, 323], причем для полимеров, состоящих из анизотропных молекул, применение зонной теории более обосновано, чем для низкомолекулярных аморфных веществ [515]. Это обусловлено наличием дальнего порядка вдоль макромолекулы и высокой степенью упорядоченности кристаллических образований в полимере. Для

полимерных полупроводников, кроме зонного механизма проводимости, предложены туннельный и перескоковый механизмы [212, 342, 519].

Ионная электропроводность твердых тел делится на собственную, обусловленную движением основных ионов кристаллической решетки, и структурно-чувствительную, определяемую движением относительно слабо закрепленных ионов (примеси, дефекты решетки). Согласно моделям Френкеля и Шоттки [419, 475, 503], зная концентрацию дефектов, можно определить собственную проводимость кристалла. В случае ионного механизма проводимости концентрация и подвижность носителей, а следовательно, и удельная проводимость кристаллов экспоненциально зависят от температуры.

Однако не для всех ионных кристаллов зависимость $\lg \gamma_{\text{ион}} = f(1/T)$ может быть представлена в виде прямой линии. Для ряда монокристаллов на температурной зависимости проводимости наблюдаются две области, в каждой из которых логарифм проводимости является линейной функцией обратной температуры [272]. Тогда полную кривую проводимости можно представить в виде суперпозиции двух прямых:

$$\gamma = \gamma_1 \exp\left(-\frac{W_1}{kT}\right) + \gamma_2 \exp\left(-\frac{W_2}{kT}\right), \quad (4.4)$$

где W_1 и W_2 — энергии активации соответственно низкотемпературной (структурно-чувствительной) и высокотемпературной (собственной) проводимости.

Детальный анализ и теоретическое рассмотрение механизмов электрической проводимости полимерных диэлектриков изложены в работах [514—516]. В полимерах, как и в низкомолекулярных веществах, перенос зарядов осуществляется свободными и слабосвязанными частицами: ионами, электронами и модифонами. Чаще всего преобладает один из этих механизмов электропроводности, иногда же реально измеряемое значение полной проводимости определяется суперпозицией всех трех видов проводимости [514].

Существуют две точки зрения на природу электропроводности полимеров. Согласно одной из них, электропроводность полимеров преимущественно ионная и зависит от содержания примесей [506], согласно второй, механизм электропроводности электронно-дырочной [457]. Ионная электропроводность является определяющей при температурах выше температуры стеклования T_c , когда подвижность сегментов достаточно велика, а также в пластифицированных полимерах. Электронные процессы переноса заряда характерны для органических полупроводников [223], а также для полимерных диэлектриков при $T < T_c$ и достаточно высоких напряженностях поля

($E > 10^6$ В/м), когда наблюдается инжекция электронов из электродов [83, 95, 225, 241, 269, 276].

Значения удельной электропроводности γ зависят от множества факторов [516]: типа носителей заряда, механизма их перемещения в полимерной матрице, химического строения и структуры полимеров, воздействия сред, полей и излучений. Кроме того, на силу измеряемого электрического тока существенное влияние могут оказывать электродные процессы. В зависимости от вида контакта диэлектрика с электродом (нейтральный, блокирующий или инжектирующий) необходимо учитывать закономерности возникновения или исчезновения заряда на границе диэлектрик—электроды [213, 295, 324, 420].

Большое влияние на величину электропроводности полимеров оказывают влажность образцов [310, 322, 418], наличие примесей [264, 349], пластификаторов [94, 220, 477] и проводящих наполнителей [168, 257, 338, 496, 518]. Изменение температуры полимера приводит к существенному изменению эффективной γ_{τ} и остаточной $\gamma_{ост}$ электропроводности. С повышением температуры γ_{τ} возрастает, причем незначительное увеличение времени выдержки образца под напряжением резко снижает значение γ_{τ} [392, 406, 407, 480]. Зависимость $\lg \gamma_{ост} = f(1/T)$ имеет обычно вид кривой с изломом при $T \simeq T_c$ и приближенно описывается формулой (4.4). Отклонения от линейного характера зависимости при $T > T_c$ объясняют уменьшением энергии активации W_2 при нагревании [501].

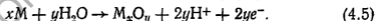
При изучении электрической проводимости полимеров необходимо учитывать время выдержки образца под напряжением: с ростом времени τ эффективная электропроводность резко возрастает с напряженностью электрического поля. Данные [15, 30, 104, 263, 405, 473] о влиянии напряженности поля на проводимость полимеров свидетельствуют об отклонении от закона Ома в полях напряженностью 10^5 — 10^8 В/м: остаточная электропроводность полимеров возрастает с увеличением поля, и зависимость $\gamma_{ост} = f(E)$ может быть описана формулой Пула для ионной проводимости $\gamma = \gamma_0 \exp(\beta E)$ [383]. Авторы работы [104], исходя из предположения, что электропроводность ПЭ в сильных полях обусловлена носителями, генерируемыми из глубоких ловушек, получили зависимость $\gamma = \gamma_0 \exp(\beta E^{2/3})$.

В общем случае неомическая проводимость полимеров может быть обусловлена следующими причинами [515]: электрической поляризацией, эмиссией электронов с катода или инжекцией ионов в объем образца, а также генерацией носителей заряда и увеличением их подвижности под действием сильного электрического поля. Последним обстоятельством ряд авторов [316, 317, 482] объясняет уменьшение энергии активации W электропроводности с ростом напряженности электрического поля. В работах [504, 505] при анализе влия-

ния температуры и напряженности поля на $\gamma_{\text{ост}}$ и γ_t полиэтилена установлено, что зависимость W от T однозначно определяется наличием высоковольтной поляризации, т. е. наблюдаемое экспериментально уменьшение W с ростом E (в диапазоне 10^7 — 10^8 В/м) обусловлено образованием ионной миграционной поляризации, а не влиянием поля на подвижность и концентрацию примесных ионов.

Одним из методов изучения электрической проводимости полимеров в слабых полях является исследование ТСТ в системах металл — диэлектрик — металл (МДМ). Развитие в работах [123, 125, 215] представления о распределении поля и протекании ТСТ в системах МДМ основаны на модели слоев пространственного заряда, образованного электронами, инжектированными в зону проводимости диэлектрика вследствие разности работ выхода электрона из диэлектрика и металла. Однако распространить разработанную теорию на полимерные диэлектрики весьма затруднительно ввиду участия носителей заряда в сложных и многообразных физико-химических превращениях, происходящих в контакте полимер — металл.

В ряде работ [45, 47, 80, 208, 362, 390, 498, 525] экспериментально обнаружены ТСТ в полимерных пленках, помещенных между электродами из различных металлов (системы М1-П-М2). Величина тока в таких системах зависит от напряжения разомкнутой цепи, возникающего между двумя разнородными электродами. Нами было высказано предположение об электрохимической природе этого напряжения [45, 47], а в работах [97, 259] была предложена электрохимическая модель, суть которой в следующем. Система М1-П-М2 рассматривается как батарея (гальванический элемент), отрицательный электрод которой реагирует с влагой окружающей среды с образованием окисла металла по формуле



Таким образом, на отрицательном электроде получается пара $M-M_xO_y$ с ее собственной характеристикой электродного потенциала. Освобождающиеся протоны инжектируют в полимер и участвуют в проводимости.

Если рассматривать эту модель для системы, один электрод которой не окисляется в исследуемом интервале температур (в работе [97] в качестве такого эталонного электрода взято золото), то она хорошо описывает экспериментальные данные. Для других случаев нами предложено учитывать процесс окисления металла по формуле (4.5) на обоих электродах. Тогда напряжение разомкнутой цепи, а следовательно, и возникающий ток будут обусловлены разностью окисных электродных потенциалов $\Delta U_{\text{ок}}$ двух металлов М1— M_xO_y и М2— M_xO_y .

Рассмотрим температурные зависимости ТСТ в ПВБ, соответствующие различным парам электродов (рис. 4.1). Независимо от материала электродов в интервале температур 433—443 К наблюдается максимум тока, причем для систем М1-П-М2 величина тока более чем на порядок превосходит таковую для систем с электродами из одинаковых металлов. Возникновение тока связано с увеличением проводимости

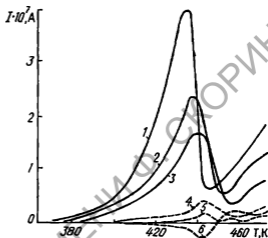


Рис. 4.1. Температурная зависимость ТСТ в ПВБ (толщина полимерной прослойки 600 мкм) с электродами из следующих пар металлов: Cu—Al (1); Cu—Zn (2); Cu—Pb (3); Al—Al (4); Cu—Cu (5); Pb—Pb (6)

ПВБ при его нагревании, обусловленной ростом количества и подвижности носителей заряда.

Энергии активации ТСТ на начальном участке подъема кривых в диапазоне температур 393—413 К имеют значения 1 эВ (рис. 4.1, кривая 1), 1,07 эВ (2), 1,15 эВ (3) и близки по величине к энергии активации протонной проводимости [525]. Это не позволяет однозначно утверждать, что только протоны ответственны за токообразование, но на возможность их образования указывает формула (4.5), а участие их в проводимости вполне вероятно. Рост проводимости ПВБ с температурой обусловлен появлением в полимерной прослойке активных групп. Вначале (при $T \approx 353$ —373 К) это, по-видимому, ионы H_3O^+ , OH^- , полученные в результате диссоциации воды, и R—ОН группы макромолекул, затем (в области $T \approx 413$ —433 К и выше, когда ПВБ разлагается) это продукты термодеструкции с группами $\equiv\text{C—O—}$, $=\text{C}=\text{C}^-$ и др. [136].

Если металлы электродов одинаковы, ток в системе М-П-М должен быть сравнительно слабым, а напряжение разомкнутой цепи обусловлено в основном внутренним сопротивлением полимерной прослойки. Электродные процессы на границе полимер — металл будут в определенной мере протекать с образованием продуктов по формуле (4.5), что подтверждается малыми значениями токов и их неопределенной полярно-

Таблица 4.1. Электродные характеристики пар М1-М2, использованных в системах М1-П-М2

Пары электродов	ΔU , В	$\Delta U_{ок}$, В	$\Delta \varphi$, эВ
Pt-Al	$1,2 - (-1,66) = 2,86$	—	$6,27 - 4,20 = 2,07$
Ag-Al	$0,8 - (-1,66) = 2,46$	$1,18 - (-1,35) = 2,53$	$4,45 - 4,20 = 0,25$
Cu-Al	$0,34 - (-1,66) = 2,00$	$0,42 - (-1,35) = 1,77$	$4,45 - 4,20 = 0,25$
Pb-Al	$-0,13 - (-1,66) = 1,53$	$0,25 - (-1,35) = 1,60$	$4,00 - 4,20 = -0,2$
Au-Cu	$1,5 - 0,34 = 1,16$	—	$5,20 - 4,45 = 0,75$
Cu-Zn	$0,34 - (-0,76) = 1,10$	$0,42 - (-0,42) = 0,84$	$4,45 - 4,00 = 0,45$
Cu-Fe	$0,34 - (-0,44) = 0,78$	—	$4,45 - 4,77 = -0,32$
Cu-Ni	$0,34 - (-0,25) = 0,59$	—	$4,45 - 4,75 = -0,3$
Cu-Pb	$0,34 - (-0,13) = 0,47$	$0,42 - 0,25 = 0,17$	$4,45 - 4,00 = 0,45$

Примечание: U — стандартный электрохимический потенциал металла, $U_{ок}$ — электродный потенциал окисной пары $M-M_xO_y$ (значения взяты из работы [97]), φ — работа выхода металла.

стью для систем с одинаковыми электродами (кривые 4—6 на рис. 4.1).

Величина максимального тока J_{max} на рис. 4.1 определяется природой металлов, образующих электроды. Наблюдается корреляция между величиной J_{max} и разностью электродных потенциалов окисных пар металлов (рис. 4.2, табл. 4.1). На рис. 4.2 видно, что экстраполяция кривой 1 до оси ординат дает ненулевое значение тока при $\Delta U_{ок} = 0$. Это может служить качественным подтверждением возникновения незначительного тока в системе М-П-М с электродами из одинаковых металлов.

Некоторый сдвиг положения пика тока по температурной оси (кривая 2 на рис. 4.2) тоже можно объяснить протеканием

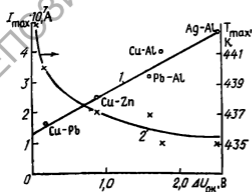
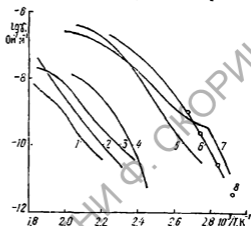


Рис. 4.2. Зависимость величины максимального тока (1) в образцах из ПВБ и температуры максимума (2) от разности электродных потенциалов окисных пар металлов М1 и М2

электродных процессов в зоне контактирования полимера и металла. Чем больше $\Delta U_{\text{об}}$, тем интенсивнее происходит перемещение носителей заряда и тем быстрее ток достигает максимальной величины. Поэтому для пар электродов из одинаковых металлов интенсивность токообразования значительно слабее, чем для разнородных металлов-электродов, а сам процесс «запаздывает» по времени, т. е. максимум тока при линейном нагреве образца достигается при более высокой температуре.

Известны другие объяснения возникновения ТСТ в системах М1-П-М2.

Рис. 4.3. Температурная зависимость электропроводности полимерных прослоек, расположенных между электродами Cu—Al: 1 — ПЭ; 2 — ПК; 3 — ПММА; 4 — ЭЦ; 5 — ППл; 6 — ПВБ; 7 — ПА; 8 — ПВБ [502]



Например, по данным [498], напряжение разомкнутой цепи в системе с прослойкой из поливинилового спирта зависит от разности работ выхода электродов. Это объяснение вряд ли приемлемо, хотя бы потому, что на поверхности металла всегда имеется окисная пленка, претерпевающая межфазные превращения на границе полимер — металл. Из табл. 4.1 видно, что разность работ выхода не коррелирует ни с величиной тока в системах М1-П-М2, ни с его направлением (например, для пар Pb—Al, Cu—Fe, Cu—Ni разность работ выхода не соответствует экспериментально определенному направлению тока). Кроме того, не удастся объяснить изменение полярности тока в некоторых системах, образование тока в системах с одинаковыми электродами, появление максимумов тока вблизи температур релаксационных переходов полимеров [259].

Процесс токообразования в системах М1-П-М2 обусловлен изменением концентрации носителей заряда в полимере и может быть описан в рамках теории электропроводности Бранубека [73]. Полученное в работе [49] выражение для удельной электропроводности γ по виду сходно с формулой (4.4), однако по физическому смыслу они существенно различаются. Уравнение в [49] отражает два механизма проводимости, накладывающихся друг на друга и работающих одновременно: диссоциацию макромолекул из-за термофлуктуационного

разрыва связей и ионизацию макромолекул в контакте с металлами. Экспериментально этот механизм подтвержден в работе [133].

С помощью метода расчета электропроводности термopластичных полимеров [553], основанного на использовании электродов, отличающихся величиной стандартного электрохимического потенциала, получены температурные зависимости электропроводности ряда полимеров (рис. 4.3) без использования внешнего электрического напряжения. Результаты хорошо согласуются с имеющимися в литературе (точки 8) температурными зависимостями $\gamma = f(1/T)$, рассчитанными по остаточной электропроводности [502].

4.2. Поляризация

Для полимеров характерны в некоторой степени все виды электрической поляризации. Наибольший вклад в значения диэлектрической проницаемости полимеров вносит электронная и дипольная поляризация. В настоящее время еще не созданы достаточно строгие теории электрической поляризации полимеров, поэтому в определенном приближении используют теории, развитые для полярных жидкостей и кристаллов [516].

Поляризация диэлектрика, содержащего релаксирующие частицы определенного сорта (диполи, ионы, электроны), происходит по экспоненциальному закону:

$$P(t) = P_0(1 - e^{-t/\tau}), \quad (4.6)$$

где P_0 — стационарное (установившееся) значение поляризации; t — время протекания процесса; τ — время релаксации. После снятия внешнего электрического поля с диэлектрика поляризованность уменьшается по закону

$$P(t) = P_0 e^{-t/\tau}. \quad (4.7)$$

Постоянная времени этого процесса τ (время релаксации) равна промежутку времени, в течение которого поляризованность уменьшается примерно в 3 раза, т. е.

$$P(t) = P_0/e \simeq P_0/3. \quad (4.8)$$

В отличие от большинства низкомолекулярных соединений, где возможен только один процесс электрической релаксации, полярные полимеры характеризуются по меньшей мере двумя областями максимумов диэлектрических потерь [206, 313]. Связано это с тем, что в полимерах следует учитывать две структурные единицы, участвующие в тепловом движении, — цепную молекулу и звено (характерная группа атомов, входящая в состав цепи) [442]. Низкотемпературный процесс электрической релаксации (дипольно-групповой, или β -про-

цесс) связан с движением групп малого размера и характеризуется энергией активации 42—84 кДж/моль. Высокотемпературная область релаксации (дипольно-сегментальный, или α -процесс) отражает существование специфической формы подвижности структурных единиц, присущей только высокомолекулярным веществам, а именно — взаимообусловленное движение сегментов цепи без нарушения их внутренней конформации. Энергия активации для дипольно-сегментального процесса лежит в пределах 126—420 кДж/моль [389].

В результате электрической поляризации полимеры переходят в электретное состояние. Описание электретного эффекта в общем виде дает феноменологическая теория, основные положения которой сформулированы в работах [2, 411]. Современное состояние феноменологической теории электретов изложено в работах [151—156, 282, 283]. Согласно существующим представлениям, эффективная поверхностная плотность заряда $\sigma_{эфф}$ состоит из двух компонент — свободного заряда σ_p (гомозаряд) и остаточной поляризации P (гетерозаряд):

$$\sigma_{эфф}(t) = \sigma_p(t) - P(t). \quad (4.9)$$

Принято считать [151, 411], что процессы разрушения остаточной поляризации и уменьшения свободного заряда происходят по экспоненциальному закону с временем релаксации τ_H и τ_M соответственно:

$$P(t) = P_0 \exp(-t/\tau_H), \quad \sigma_p(t) = \sigma_p(0) \exp(-t/\tau_M), \quad (4.10)$$

где $\tau_M = \epsilon \epsilon_0 \rho$ — максвелловское время релаксации; P_0 и $\sigma_p(0)$ — начальные значения P и σ_p ; ρ — удельное объемное электрическое сопротивление.

Основное уравнение феноменологической теории для скорости изменения заряда имеет вид

$$\frac{d\sigma_{эфф}(t)}{dt} + \frac{\sigma_{эфф}(t)}{\epsilon \epsilon_0 \rho} + \frac{dP(t)}{dt} = 0. \quad (4.11)$$

Решением этого уравнения является сумма экспонент:

$$\sigma_{эфф}(t) = \sum_i \sigma_i(0) \exp(-t/\tau_i), \quad (4.12)$$

где обычно $i \leq 3$, причем каждое из слагаемых характеризует определенный вид заряда или поляризации [156, 282].

Для неполярных полимеров характерна в основном электронная поляризация, практически не зависящая от частоты приложенного поля, поэтому статическая диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{ст}$ близка к диэлектрической проницаемости при бесконечно большой частоте поля ϵ_{∞} . Полярные полимеры содержат полярные группы — диполи, которые при низких

температурах упруго колеблются около положений равновесия. С увеличением температуры энергия диполей становится достаточной для преодоления межмолекулярного взаимодействия, и под действием внешнего поля происходит направленная ориентация полярных групп, что вызывает рост ϵ и возникновение инкремента диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon = \epsilon_{ст} - \epsilon_{\infty}$.

Как уже отмечалось, механизм поляризации характеризуется видом заряженных частиц и величиной их отклонения во внешнем электрическом поле, при этом тип электродов значения не имеет. Однако учитывая то, что полимеры в определенных условиях обладают рядом свойств, характерных для низкомолекулярных электролитов [122, 227, 321], логично предположить возможность *электрохимической поляризации*, т. е. изменения потенциала электродов под влиянием прохождения тока через полимер. Это явление сопровождается изменением состава приэлектродных слоев электролита, диффузией ионов, образованием веществ, отличающихся от материала электрода и электролита [26,447].

Анализ работ, посвященных исследованию влияния электрического поля на полимеры, показал, что лишь в немногих публикациях содержатся данные об электрохимической поляризации полимеров, да и те в определенной степени противоречивы. Так, авторы работ [97, 258, 259] рассматривают систему металл — полимер — металл как гальванический элемент с высоким внутренним сопротивлением, а возникновение напряжения на электродах связывают с окислением последних. В работах же [80, 416, 498] влияние природы электродов на протекание поляризационных процессов не учитывается.

Вопросы, связанные с поляризацией полимеров в контакте с металлами, получили дальнейшее развитие в работах [43, 111—113, 115, 131]. Оказалось, что протекание ГСТ в системах М1-П-М2 приводит к электрической поляризации полимерной прослойки, возникновению электретного состояния. При этом происходят физико-химические изменения материалов электродов и полимерной прослойки. В частности, эксперименталь-

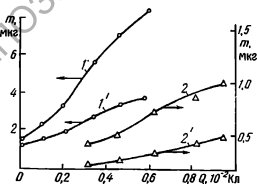


Рис. 4.4. Зависимость массы меди (1, 1') и алюминия (2, 2') в образцах из ПВХ (1, 2) и ППл (1', 2') от величины заряда поляризации

но установлено [42, 43, 112], что поляризация полимера в контакте с разнородными металлами сопровождается переходом металла из электродов в полимерную матрицу. Следы металлов в поляризованных между электродами из меди и алюминия полимерных материалах зарегистрированы методами аналитической химии — экстракцией из растворов остатков, полученных при сжигании полимерных образцов (рис. 4.4). В контрольных образцах также обнаружен металл, но в меньшем количестве (менее 0,2 мкг). По-видимому, э. д. с., которая возникает при замыкании электродов в процессе термообработки, ускоряет переход металла. Э. д. с. достаточно велика и достигает, например, в склейках Cu-PVB-Al площадью 20 см², термостатированных при 423 К, величины 0,65В, однако вследствие высокого внутреннего сопротивления полимерной прослойки (3—4 МОм) напряжение на электродах не превышает 10 мВ.

Аналогия между системой М1-П-М2 и гальваническим элементом с высоким внутренним сопротивлением дает основание предположить, что в процессе поляризации положительный электрод получает из внешней цепи электроны, восстанавливающие окислы на поверхности контактирования с полимерной прослойкой. Металл с более низким электронным потенциалом переходит в виде ионов в полимер, создавая на электроде избыток отрицательного заряда, что обуславливает направление тока поляризации во внешней цепи. Внутренняя цепь может замыкаться генерируемыми при нагревании полимера ионами H^+ и OH^- [515]. Однако если бы взаимодействие материалов электродов и полимерной прослойки происходило по предложенному механизму, то наблюдалось бы преимущественное растворение более отрицательного электрода. Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что в поляризованных образцах увеличивается количество обоих металлов. Следовательно, процессы, происходящие при поляризации в системах М1-П-М2, существенно отличаются от процессов в гальванической паре.

Металлическую структуру в полимерной матрице удалось обнаружить в пленках ПВБ, поляризованных между медной и свинцовой обкладками при 445 К в течение 10 ч [43]. Интенсивность рефлекса свинца на дифрактограммах поляризованных пленок, соответствующего межплоскостному расстоянию $d = 0,285$ нм, уменьшается при снятии слоев полимера толщиной $h = 20$ мкм практически до 0. Аналогичные данные ($h \leq 15$ мкм) получены на образцах из полиэтилена, поляризованных в контакте с Cu и Pb . Присутствие металла в полимерной матрице установлено также методом микрорентгено-спектрального анализа. Металл с более положительным потенциалом сосредоточен в слоях 40—80 мкм.

Анализ результатов исследования поляризованных образ-

цов из ПВХ, ППл и ПЭ методом ИК-спектроскопии и спектроскопии ЭПР позволил сделать вывод об образовании при термообработке полимера в контакте с замкнутыми электродами из меди и алюминия, меди и никеля, меди и цинка, продуктов взаимодействия металла с карбоновыми группами, возникающими в результате окисления полимера. В частности, возможно образование солей карбоновых кислот [194, 195]. На рис. 4.5 представлено изменение оптической плотности

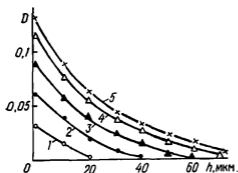


Рис. 4.5. Изменение оптической плотности полосы поглощения 1610 см^{-1} в ИК-спектрах пленок ПВХ, поляризованных в контакте с электродами Cu—Al, в зависимости от толщины снятого слоя h и времени поляризации, мин: 1—20; 2—50; 3—90; 4—120; 5—180 (температура поляризации 383 К)

полосы поглощения симметричных колебаний карбоксилат-аниона 1610 см^{-1} [432] в зависимости от толщины снятого слоя полимера и времени поляризации. Накопление металлосодержащих соединений происходит в слое до 60 мкм. В контрольных образцах полоса поглощения 1610 см^{-1} отсутствует.

Наличие металла в объеме полимерного материала, а также обусловленность электретного состояния полимера контактированием с разнородными металлами послужили авторам основанием для того, чтобы назвать новый вид электретов *металлополимерными электретами* (МПЭ) [111].

Механизм образования МПЭ можно представить как сочетание объемно-зарядовой и электрохимической поляризации,

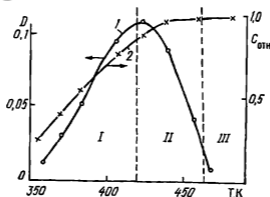


Рис. 4.6. Изменение оптической плотности D полосы 1610 см^{-1} в ИК-спектрах пленок ПВХ, поляризованных в контакте с электродами Cu—Al (1), и количество меди в пленках (2) в зависимости от температуры поляризации

протекающей при термообработке систем М1-П-М2 [131]. Процесс поляризации в таких системах по температурной шкале можно разделить на три зоны (рис. 4.6): I — образование в прикатодных слоях металлосодержащих соединений в результате взаимодействия диффундирующего металла и карбоксильных групп в полимерном материале. Образование металлосодержащих соединений происходит, по-видимому, в зонах диффузии ионов металла, т. е. в дефектах полимерной

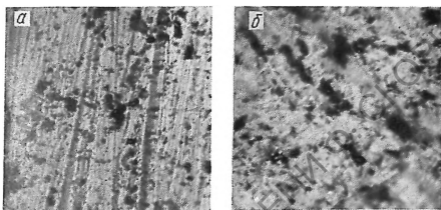


Рис. 4.7. Фотографии микрочастиц, образовавшихся при поляризации ПВБ: при $T_n = 420$ К (а) и 465 К (б)

матрицы [192, 490], причем более интенсивно этот процесс протекает в некристаллизующихся полимерах (см. рис. 4.4).

На втором температурном участке в полимерном материале одновременно присутствуют металлосодержащие соединения и частицы металла, образовавшиеся в результате их разложения (рис. 4.7). На третьем участке металл присутствует преимущественно в виде частиц, образующих агрегаты размерами до 2 мкм. Следует отметить, что суммарное количество металла, определенное методом спектрофотометрии, практически не меняется на участках II и III, т. е. его переход из электродов прекращается. В приэлектродных слоях полимерных прослоек, контактировавших при поляризации с анодом, не обнаружено следов металлосодержащих соединений. По-видимому, ионы металла переходят из анода по «фарадеевскому» механизму, локализуясь на структурных ловушках [282, 513] и внося вклад в образующийся при термообработке полимерного материала электретный заряд.

Электретный заряд может возникать при функционировании гальванической пары М1-П-М2 в силу следующих причин. При перемещении в объеме полимера под действием электрического поля ионов металла и продуктов электрохимических

реакций, несущих электрический заряд, может происходить захват носителей электрического заряда структурными ловушками полимерной матрицы в приэлектродной зоне [156]. Это происходит в том случае, когда скорость поступления ионов в приэлектродные слои полимера превышает скорость их разряда на электродах, что ведет к образованию приэлектродных объемных зарядов. Причины этих явлений до сих пор полностью не выяснены.

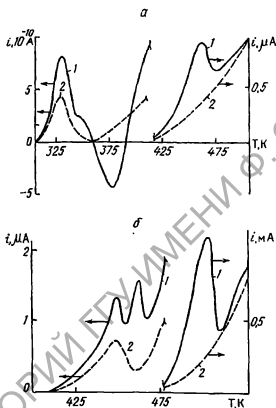


Рис. 4.8. Токи ТСД образцов ПВВ (а) и ППл (б), поляризованных в контакте с электродами Cu—Al в течение 3 ч при температуре 393 К (а) и 484 К (б): 1 — электроды при термообработке замкнуты; 2 — электроды разомкнуты

Важным фактором, обуславливающим формирование электретоного заряда, является накопление зарядов на поверхностях раздела полимера с частицами металла или металлсодержащих соединений (эффект Максвелла — Вагнера). Это предположение подтверждают результаты электретоно-термического анализа. Приведенные на рис. 4.8 термограммы МПЭ из ПВВ и ППл имеют несколько экстремумов, т. е. поляризационный заряд образуется по разным механизмам.

Для ПВВ (кривая 1 на рис. 4.8, а) первый максимум находится в области температуры стеклования ($\sim 333 \text{ K}$) и

обусловлен, по-видимому, релаксацией заряда, образовавшегося вследствие электронной эмиссии при расслаивании адгезионного соединения полимер — металл. Об этом свидетельствует тот факт, что такой же максимум тока наблюдается на термограмме образца, термообработанного в режиме поляризации с разомкнутыми электродами (кривая 2 на рис. 4.8, а). Поскольку релаксационные параметры заряда ТСД связаны со структурой полимера [282], то можно ожидать схождения значений энергии активации процесса, обуславливающего первый пик на термограмме, и энергии активации сегментальной подвижности. Действительно, значения этих величин равны соответственно 1,28 и 1,14 эВ, т. е. увеличение сегментальной подвижности в области температуры стеклования и вызванное им разрушение ловушек приводят к высвобождению заряда и появлению первого пика на термограмме ПВБ.

Аналогичный пик, только в области температуры плавления (~ 453 К), наблюдается на термограммах образцов ППл, как поляризованного, так и неполяризованного (рис. 4.8, б).

Происхождение второго и третьего пиков ТСД обусловлено особенностями поляризации полимера в контакте с разнородными металлами, так как на термограммах неполяризованных образцов они отсутствуют (кривые 2 на рис. 4.8). Объяснить их можно следующим образом. Разложение накопленных в прикатодной зоне металлоорганических соединений приводит к возникновению в полимерной прослойке неравновесного распределения носителей электрического заряда по нормали к поверхности электродов. Восстановление равновесия, сопровождающееся переносом заряда внутри полимера, обуславливает протекание тока во внешней цепи.

Энергия активации пиков, соответствующих релаксации заряда в области высоких температур, составляет 1,93 эВ для ПВБ и 2,24 эВ для ППл, что характерно для процесса релаксации заряда межфазовой поляризации [282]. Нарушение принципа зарядовой инвариантности Гросса при ТСД также свидетельствует в пользу поляризации Максвелла — Вагнера или существования пространственного заряда. Возможность объемно-зарядовой поляризации на границе металл — полимер подтвердили также результаты исследования фототока при облучении системы М1-П-М2 УФ светом [52].

4.3. Структура и механическая прочность

Под действием электрического поля происходит ориентация сегментов и полярных групп макромолекул, что вызывает изменение структуры и свойств полимеров. Так, например, после поляризации ПА в электрических полях напряженностью 50—500 кВ/см обнаружено увеличение рентгеновской степени кристалличности [311]. В электретах из ПК по

сравнению с неполяризованными образцами снижается скорость звука и несколько возрастает плотность [285], что объясняют образованием в полимере более плотных упорядоченных областей. В работе [361] показано, что изменения в ИК-спектрах ПЭТФ после поляризации обусловлены появлением ориентированных групп $C=O$. Увеличение степени упорядоченности структуры и плотности упорядоченных областей обнаружено также в электретах из ПАН [436, 513].

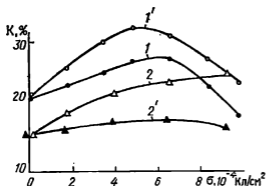


Рис. 4.9. Зависимость степени кристалличности ПА (1, 1') и ППл (2, 2') от плотности заряда поляризации между электродами $Cu-Al$ со стороны Al (1, 2) и Cu (1', 2')

В кристаллизующемся полимере ПВДФ под действием поляризующего электрического поля происходит перестройка α -формы в β -форму, что обусловлено вращением групп CF_2 вокруг оси макромолекулы [172, 270, 281]. Авторы работы [286] считают, что изменение ИК-спектра ПВДФ в области частот $400-600\text{ см}^{-1}$ после длительного хранения поляризованной пленки свидетельствует о постепенном переходе α -формы в β -форму в поле инжектированного заряда. По мнению Сесслера [413], это явление может быть обусловлено релаксацией объемного заряда.

В металлополимерных электретах формирование объемного заряда сопровождается перестройкой структуры приэлектродного слоя [114]. Так, в образцах ПА (со стороны Al электрода) наблюдается повышение рентгеновской степени кристалличности на 4—6% по сравнению с образцами, термообработанными в режиме поляризации, но с разомкнутыми электродами (рис. 4.9). Аналогичное увеличение степени кристалличности поляризованных образцов зарегистрировано для ППл. После снятия слоя полимера толщиной 80—100 мкм различий в степени кристалличности поляризованных и неполяризованных образцов не обнаружено.

Структурные изменения в МПЭ обусловлены протеканием двух конкурирующих процессов: во-первых, увеличением степени кристалличности под воздействием поляризующего электрического поля, обусловленного существованием э. д. с. в системе $M1-P-M2$, во-вторых, образованием объемного заряда

Таблица 4.2. Разрушающие напряжения при растяжении (σ_r) и изгибе (σ_n) полимерных образцов в зависимости от технологии их получения

Образцы	σ_r , МПа							σ_n , МПа
	ПВХ	ППл	ПА	ПВХ+СТ	ППл+СТ	ПА+СТ	ППл+ПЭТФ	ПМ АГ-4В
Контрольные	35	42	50	46	45,9	59,2	31,3	13,5
Из МПЭ	42	49	58	86	63,8	90,7	56,0	17,0

и проникновением атомов металла в глубь полимерной матрицы, затрудняющим кристаллизацию в поверхностных слоях электрета.

Перестройка структуры полимеров, происходящая при поляризации под воздействием электрических полей, обуславливает повышение прочностных и ухудшение деформационных характеристик полимеров. По данным работ [285, 288], в поляризованных пленках из ПК и ПЭТФ разрушающее напряжение при растяжении и предел вынужденной эластичности возрастают на 15—50%, а время релаксации механических напряжений — в несколько раз. Аналогичные результаты получены в работе [311] для полярных ПА и ПТФХЭ. Прочность электретов из этих материалов экстремально зависит от напряженности поляризуемого поля. Максимальное обнаруженное увеличение σ_r для сильно полярного ПА составляет 17%, для слабо полярного ПТФХЭ — 11%. В то же время для неполярного ПЭ изменения прочности в процессе поляризации не обнаружено, что, по мнению автора работы [311], свидетельствует о влиянии именно дипольной поляризации на физико-механические характеристики полимеров.

В МПЭ дипольная поляризация практически отсутствует, однако наблюдаемое упрочнение довольно существенно. При оптимальной величине заряда, прошедшего через пленку при поляризации, σ_r увеличивается на 10—15% для ПЭ, на 10—12% для ППл и 15—18% для ПА.

В работе [42] исследована прочность полимерных композитов типа стеклопластиков, термообработанных в контакте с металлами. В качестве связующего использовали ПА, ПВХ и ППл; наполнителями служили стеклоткань (СТ) и ПЭТФ волокно, взятые в количестве 40 мас. %.

В табл. 4.2 приведены результаты измерения прочности образцов, свидетельствующие о том, что термообработка полимерных материалов в контакте с короткозамкнутыми обкладками из разнородных металлов приводит к увеличению разрушающего напряжения в 1,2—1,8 раза. Это обусловлено увеличением прочности полимерного связующего, а также усилением адгезионного взаимодействия связующего и напол-

нителя. Увеличение прочности связующего связано с изменением его кристаллической структуры и с присутствием мелкодисперсных металлических включений. Наличие металла во всех поляризованных образцах зарегистрировано методом спектрофотометрии [112]. Концентрация меди в образцах ПВБ, подвергнутых термообработке в контакте с электродами $\text{Cu}-\text{Al}$, составляет 2 мкг/см^3 , а алюминия — $0,25 \text{ мкг/см}^3$. Для контрольных образцов соответствующие концентрации в 3—5 раз меньше.

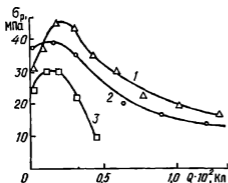


Рис. 4.10. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении МПЭ из ППл (1), ПВБ (2) и ПЭ (3), поляризованных в контакте $\text{Cu}-\text{Al}$, от величины заряда поляризации

Одним из факторов, обуславливающих прочность полимеров, является молекулярная ориентация. О повышении степени молекулярной ориентации МПЭ свидетельствуют результаты измерения температурного коэффициента линейного расширения (β_{\perp}) образцов в направлении, перпендикулярном вектору поля. При нагревании ориентированного образца макромолекулы под действием теплового движения стремятся вернуться в исходное состояние и коэффициент β_{\perp} возрастает. Так, у электретных образцов ПВХ $\beta_{\perp} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ 1/К}$, у контрольных $\beta_{\perp} = 1,52 \cdot 10^{-4} \text{ 1/К}$.

Следует, однако, отметить, что влияние поляризации на механические свойства полимеров неоднозначно. С ростом заряда поляризации, т. е. увеличением длительности термообработки свыше оптимальной, начинает снижаться прочность полимерного материала (рис. 4.10). Это может быть обусловлено термодеструкцией полимера, имеющей место при длительной термообработке, которая необходима для прохождения большого поляризационного заряда.

Представляло интерес оценить влияние реологических условий формирования контакта полимер — металл на свойства поляризованного полимерного материала. С этой целью была экспериментально исследована поляризация полимера от внешнего источника питания с использованием жидкометаллических электродов. Поляризацию ППл осуществляли путем термообработки образцов в контакте с электродами из легко-

плавкого сплава висмут-свинец-олово ($T_{пл}=325\text{ K}$) в слабых электрических полях напряженностью от 0 до 10 кВ/см [487]. С ростом напряженности поля наблюдается симбатное изменение плотности заряда ТСД и прочности ППл (рис. 4.11), т. е. обнаруживается связь между физико-механическими характеристиками полимера и величиной поляризованного заряда. Наиболее вероятной причиной этих изменений можно считать структурную перестройку полимера в приэлектродных слоях, обусловленную диффузией в полимер атомов или ионов ме-

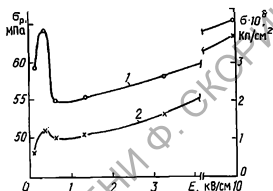


Рис. 4.11. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении (1) и заряда ТСД (2) поляризованных образцов ППл от напряженности поля при поляризации между жидкометаллическими электродами

таллов. Это играет существенную роль именно для образцов с жидкометаллическими электродами, когда увеличивается фактическая площадь контакта полимер — металл.

4.4. Адгезия

Электрическое поле может быть использовано для варьирования адгезионного взаимодействия полимерных пленок с подложками, причем как для усиления адгезии, так и отрыва прилипших пленок [202].

Увеличение адгезионной прочности достигается в результате модифицирования контактирующих поверхностей под действием коронного разряда. Так, после обработки в коронном разряде прочность сцепления ПЭТФ с ПЭ пленкой увеличивается до 10 раз [367]. Такая обработка позволяет настолько увеличить адгезию пленок ПЭ, ПВХ и ПЭТФ, что под действием внешнего усилия вместо адгезионного имеет место когезионный отрыв [465].

Результатом воздействия на полимеры коронного разряда является образование кислородсодержащих функциональных групп. Так, например, было установлено, что обработка ПЭТФ приводит к генерированию фенольных гидроокислов [271]. Сохранение последних немонотонно связано с прочностью соответствующих адгезионных соединений, из чего следует, что

обработка приводит к изменению топографии поверхности субстрата в результате преимущественного окисления вещества в поверхностном слое по местам локальных микродефектов [82]. В ПЭ под воздействием коронного разряда образуются свободные радикалы и пероксидные группы, причем концентрация последних коррелирует со смачиваемостью ПЭ и прочностью его адгезионных соединений [218]. Аналогичные данные получены при изучении гомо- и сополимеров ПП [261].

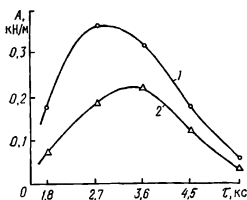


Рис. 4.12. Напряжение отслаивания алюминиевых обкладок в склейках Cu—ППл—Al в зависимости от времени формирования при $T=433$ К: 1 — обкладки замкнуты; 2 — разомкнуты

Обработка коронным разрядом синтетических и углеродных волокон заметно улучшает их смачивание эпоксидным олигомером, существенно повышая прочность, ударную вязкость и водостойкость соответствующих композитов [21, 471].

На практике для модифицирования поверхности используют не только обработку в коронном разряде, но и другие методы: обработку в тлеющем и высокочастотном газовых разрядах, бомбардировку электронами и т. п. В результате обработки тлеющим разрядом пленок ПЭТФ образуются реакционноспособные перекисные радикалы, которые являются причиной повышения адгезии этих пленок [182, с. 170]. При помощи высокочастотного газового разряда можно повысить адгезию пленок ПЭ толщиной до 200 мкм [385]. Для усиления адгезионного взаимодействия пленки ПЭ с подложкой применяют тлеющий разряд в вакууме [175].

Существенное влияние на прочность адгезионных соединений полимер — металл оказывает электрическая поляризация полимера в контакте с разнородными металлами [46]. Если во время формирования склеек обкладки замкнуты, адгезия ППл к алюминию увеличивается в 1,5—2 раза (рис. 4.12). Экстремальный вид зависимостей обусловлен суперпозицией процессов термоокисления и термодеструкции макромолекул [430], стимулирующих образование ионов и радикалов. Электрическая поляризация полимера приводит к образованию двойного электрического слоя на границе раздела полимер —

металл, что, согласно представлениям электрической теории адгезии [182], приводит к увеличению прочности адгезионных соединений.

Поляризация полимеров может быть использована для улучшения эксплуатационных характеристик полимерных покрытий на металлах. Известно, что наведенное электрическим зарядом электрета поле и поляризация макромолекул приводят к значительному росту адгезии полимера к металлу и

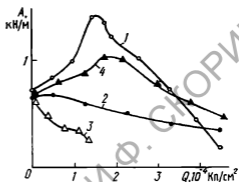


Рис. 4.13. Напряжение отслаивания покрытий из ППл от стальной подложки в зависимости от плотности заряда поляризации и материала второго электрода: 1 — Cu; 2 — Pt; 3 — Al; 4 — Ni

возникновению в полимерной пленке поверхностного слоя толщиной до 10—15 мкм, твердость которого в 2—3 раза выше твердости «свободной» пленки [493]. Эксперименты показали, что термообработка полимерных покрытий на стали в контакте с замкнутым на подложку электродом из более электроположительного металла приводит к значительному увеличению адгезионной прочности покрытий (рис. 4.13, кривые 1, 2). Уменьшение адгезии при больших значениях поляризационного заряда обусловлено, по-видимому, накоплением продуктов контактных реакций, в частности солей карбоновых кислот [195], в прилегающей к стали зоне покрытия. При использовании в качестве второго поляризующего электрода электроотрицательного металла адгезия покрытия к стали уменьшается (кривые 3 и 4).

Повышение адгезионной прочности связующего и наполнителя вносит существенный вклад в упрочнение композиционных материалов, свойства которых были приведены в табл. 4.2. Усиление отслаивания стеклоткани от стеклопластиковых образцов на основе ПВХ возрастает при поляризации от 3,4 до 4,4 кН/м, а для образцов из ППл — от 1,7 до 2,6 кН/м. По-видимому, это также связано с изменением состояния двойного электрического слоя на границе полимер — наполнитель вследствие формирования объемного заряда.

4.5. Триботехнические характеристики

В последнее время внимание исследователей привлекают электрические явления при трении диэлектриков, в частности полимерных материалов. В этой проблеме можно условно выделить два аспекта — электрофизический, связанный со статической электризацией полимеров и отводом или нейтрализацией зарядов, и триботехнический, или фрикционный, обусловленный влиянием электрических зарядов и полей на трение и износ полимерных материалов.

Основные закономерности и механизмы электризации полимеров при трении изложены в работах [67, 98, 239]. Важное практическое значение имеют исследования возможности управления процессами трения и изнашивания с помощью электромагнитных полей и излучений [68, 193]. Так, например, было показано [68], что подавление трибоэлектричества в металлополимерных парах трения путем нейтрализации зарядов наложением внешних электрических полей приводит к снижению на порядок коэффициента трения и повышению износостойкости.

Существенное влияние на фрикционные свойства полимерных материалов оказывает электрическая поляризация полимеров. Так, предварительное формирование в полимерных покрытиях электретного состояния в зависимости от величины электретного заряда может приводить к снижению силы трения на 10—30% и интенсивности изнашивания в 1,5—3 раза при фрикционном взаимодействии с металлом [238]. Обработка поверхности полимерных покрытий потоком непроникающих электронов, сопровождающаяся формированием в полимере радиоэлектретного состояния, также существенно влияет на фрикционные характеристики покрытий, которые в основном обусловлены физико-химическими и структурными превращениями материала [312].

В металлополимерных электретах также наблюдается существенное изменение фрикционных характеристик по сравнению с неполяризованными полимерами [136]. Влияние неравномерного распределения заряда в МПЭ на величину фрикционного износа изучали методом послойного снятия материала в плоскостях, параллельных поверхности трения [114]. Показано, что максимальной износостойкостью обладают поверхностные слои МПЭ толщиной 40—60 мкм, в которых сосредоточена основная часть объемного заряда.

Изменение фрикционных свойств МПЭ обусловлено тем, что формирование объемного заряда сопровождается перестройкой структуры приэлектродного слоя (см. параграф 4.3). После снятия слоя толщиной 80—100 мкм поляризованные и неполяризованные образцы не отличаются ни по степени кристалличности, ни по интенсивности изнашивания.

Анализ приведенных результатов свидетельствует о возможности рационального использования поляризованного состояния полимеров для улучшения фрикционных характеристик металлополимерных узлов трения. Конкретные технологические и конструктивные решения, реализующие эту возможность, приведены в гл. 13. Здесь же на примере металлополимерного узла рассмотрим лишь принципиальную схему управления свойствами (не только триботехническими) материалов и изделий в процессе их эксплуатации [129].

Металлополимерный узел (МПУ) — это совокупность совместно работающих металлических и полимерных деталей [53]. Работоспособность МПУ определяется его конструкцией, свойствами материалов, из которых он изготовлен, и условиями эксплуатации, т. е. температурой, давлением, скоростью взаимного перемещения деталей, воздействием сред, физических полей, излучений и др. Эксплуатация МПУ приводит к изменению структуры материалов и изнашиванию деталей, снижая работоспособность и ресурс узла (рис. 4.14, сплошные стрелки).

Специфика МПУ состоит в том, что он содержит электродные элементы — металлы, а также полимерные материалы, которые обладают свойствами электролитов, и в то же время, являясь диэлектриками, способны поляризоваться под действием электрического поля.

Отрицательное влияние условий эксплуатации на работо-

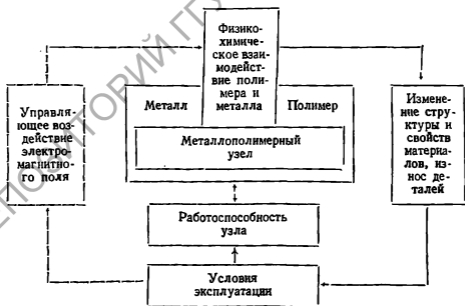


Рис. 4.14. Принципиальная схема управления работоспособностью металлополимерного узла в процессе его эксплуатации

способность МПУ можно уменьшить с помощью электромагнитных полей. Путем электрической поляризации удастся модифицировать структуру полимерных материалов, улучшить показатели прочности, повысить коррозионную стойкость и адгезию, снизить проницаемость [136]. Под влиянием магнитного поля происходит ориентация частиц магнитотвердого наполнителя или структурных единиц полимерного материала, что приводит к модифицированию структуры и изменению эксплуатационных характеристик полимерных композитов (см. гл. 5). В целом использование электромагнитного поля позволяет регулировать структуру поверхностных слоев контактирующих деталей и, следовательно, управлять взаимодействием компонентов МПУ.

Задача повышения работоспособности МПУ может иметь эффективное решение только в том случае, если будет создана замкнутая система слежения за изменением условий эксплуатации МПУ с обратной связью, приводящей в действие механизм регулирования электромагнитного поля. Схема управления работой узла с помощью электромагнитного поля показана на рис. 4.14 пунктиром. Изменение условий эксплуатации инициирует управляющее воздействие электромагнитного поля. Результатом может быть электрическая поляризация полимера, смещение электродного потенциала металла и ориентация частиц наполнителя или структурных единиц полимерного материала, что приводит к изменению параметров смачивания поверхности трения, снижению проницаемости герметизирующего элемента, возникновению анизотропии прочности детали и т. п.

Таким образом, в результате рационального использования электромагнитных полей (как при формировании материалов и изделий, так и в процессе их эксплуатации) можно в значительной мере реализовать резервы работоспособности изделий из полимерных материалов, прежде всего путем регулирования их прочности, стойкости в средах, фрикционных, электрических и магнитных характеристик (см. раздел III).

Глава 5

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Теоретические и экспериментальные исследования полимерных материалов и композитов на их основе в магнитных полях охватывают широкий круг вопросов и посвящены изучению структуры и свойств материалов на различных стадиях синтеза, переработки и использования. В последние годы происходит накопление экспериментальных данных по изучению

кинетики химических реакций под действием МП [79, 404, 520], структуры полимерных материалов [228, 296, 297, 318, 319, 398], их механических [5, 14, 613], электрических [159, 165, 229, 340, 466], магнитных [434, 619] и других свойств [292].

5.1. Структурообразование: кристаллизация, сшивка, ориентация

Изменение структуры полимерных материалов под действием магнитного поля в первую очередь вызвано наличием анизотропии диамагнитной восприимчивости макромолекул, их фрагментов и ассоциатов [189]. Возможность влияния слабых магнитных полей на структуру и свойства полимеров рассмотрены в работе [474]. При кристаллизации из расплава или раствора, а также при полимеризации в жидкой фазе постоянное магнитное поле ориентирует диамагнитные кристаллы в период их роста. Вычисление энергии активации роста в магнитном поле анизотропного кристалла, состоящего из макромолекул на основе групп $-\text{CH}_2-$, содержащих 10^{11} звеньев, показало, что при $T=400$ К и напряженности МП $H=80$ кА/м выращенные из расплава микрокристаллы окажутся практически полностью ориентированными вдоль внешнего магнитного поля. Специфика воздействия магнитных полей на диамагнитные макромолекулы в растворах рассмотрена в работах [396, 397]. Ориентация макромолекул в однородном постоянном магнитном поле описана аналитически, исходя из модели жестких, асимметричных по форме, невзаимодействующих частиц. Нами рассмотрена ориентация макромолекул ПЭ в расплаве при воздействии магнитного поля [426]. Макромолекула ПЭ, имеющая простое строение и высокую гибкость, может образовывать складки в любом месте цепи [184]. В простейшем случае моделью макромолекулы ПЭ в однородном ПМП может служить гибкая цепь из жестких асимметричных по форме частиц (сегментов), обладающих анизотропией диамагнитной восприимчивости $\Delta\chi$. Такая частица в МП приобретает механический момент [189]:

$$K_1 = \frac{\Delta\chi}{2\mu_0} B^2 V \sin \varphi, \quad (5.1)$$

где B — индукция магнитного поля; V — объем частицы; φ — угол между вектором магнитной индукции и направлением с наибольшей магнитной восприимчивостью.

Вместе с этим необходимо учитывать и ориентацию более крупных структурных элементов, существующих в расплаве ПЭ до температуры 470—490 К [57, 184]. На такие элементы

в ПМП действует механический момент, зависящий от их геометрических размеров [327]:

$$K_2 = \frac{\chi^2(1-3Q)}{4\mu_0} B^2V \sin \varphi, \quad (5.2)$$

где χ — диамагнитная восприимчивость ПЭ; Q — размагничивающий фактор.

Структурная анизотропия магнитной восприимчивости макромолекулы ПЭ $\Delta\chi$ может быть рассчитана на основе системы Паскаля [189], и для молярной восприимчивости группы CH_2 дает величину $\Delta\chi_{\text{CH}_2} = 11,36 \cdot 10^{-6}$ [86]. Анизотропия молярной восприимчивости сегмента макромолекулы ПЭ будет равна:

$$\Delta\chi_{\text{см}} = \frac{b\chi_{\text{CH}_2}}{M_c}, \quad (5.3)$$

где M_c — молекулярная масса сегмента макромолекулы; b — количество групп CH_2 . Тогда значение суммарной магнитной анизотропии сегментов при их полной ориентации равно:

$$\Delta\chi = \frac{M}{M_c} \Delta\chi_{\text{см}}.$$

Следовательно, в магнитном поле будет происходить ориентация участков (сегментов) макромолекул полимера, находящегося в вязко-текучем состоянии, обусловленная анизотропией магнитной восприимчивости, и ориентация структурных элементов (доменов), обусловленная асимметричностью их геометрических размеров. Наличие этих двух факторов позволяет описать ориентацию макромолекул ПЭ в магнитном поле с помощью двух функций распределения их продольных осей по углам ориентации [396]:

$$\rho_1 = \rho_0 \left[1 - \frac{\beta_1}{\sigma_1} (1 - e^{D_1\sigma_1 t}) \cos \varphi \right], \quad (5.4)$$

$$\rho_2 = \rho_0 \left[1 - \frac{\beta_2}{\sigma_2} (1 - e^{D_2\sigma_2 t}) \cos \varphi \right], \quad (5.5)$$

где D_2 и D_1 — коэффициенты вращательной диффузии сегмента и домена соответственно, связанные с коэффициентом вращательного трения f_0 соотношением Эйнштейна—Дебая:

$$D_0 = \frac{kT}{f_0}. \quad (5.6)$$

Если рассматривать сегменты и домены как вытянутые эллипсоиды вращения, у которых соотношение полуосей $\rho \gg 1$, то, согласно [486], выражение (5.6) примет вид

$$D_0 = \frac{3kT}{\pi\eta_0 L^3} (\ln 2\rho - 0,8), \quad D_{1,2} = D_0 e^{\beta_{1,2}}, \quad (5.7)$$

где L^3 — объем структурного элемента; η_0 — вязкость расплава ПЭ.

Коэффициенты β_1, β_2 в формулах (5.4), (5.5) и (5.7) характеризуют отношение интенсивностей магнитного и теплового воздействий:

$$\beta_1 = \frac{\chi^2 (1 - 3Q) B^2 V}{4\mu_0 kT}, \quad (5.8)$$

$$\beta_2 = \frac{\Delta\chi^2 B^2 V}{2\mu_0 kT}, \quad (5.9)$$

$$\sigma_{1,2} = 1 - \beta_{1,2} \frac{\cos 2\varphi}{\cos \varphi}. \quad (5.10)$$

Ориентация структурных элементов полимеров приводит к возникновению явления инфракрасного дихроизма [16]. При известной функции распределения ρ и с учетом того, что для валентных колебаний групп CH_2 угол между моментом перехода и осью сегмента $\theta = 90^\circ$, степень ориентации R может быть рассчитана по формуле [118]

$$R = \frac{1 + S}{S}. \quad (5.11)$$

Формула (5.11) характеризует степень ориентации полиэтилена с помощью параметров S, N и F [200]:

$$S = \frac{F}{N - \frac{3}{2} F}, \quad (5.12)$$

где

$$N = \int_0^{\pi/2} \rho d\varphi, \quad (5.13)$$

$$F = \int_0^{\pi/2} \rho \sin^2 \varphi d\varphi. \quad (5.14)$$

При малых временах воздействия t после интегрирования получаем

$$N = \rho_0 (\pi + at), \quad (5.15)$$

$$F = \rho_0 \left(2 + \frac{1}{2} at \right), \quad (5.16)$$

где

$$a = D(\beta_1 + \beta_2). \quad (5.17)$$

С учетом этих преобразований выражение для степени ориентации приобретает вид [397]:

$$R = \frac{8,56 + 3at}{8 + 2at}. \quad (5.18)$$

Подставляя (5.7)—(5.9) в формулу (5.17) и проведя некоторые преобразования, получаем

$$a = \frac{B^2}{4\mu_0} \left[\chi(1 - 3Q)e^{\beta_1} + \frac{2M}{M_c^2} b\chi_{\text{СН}_2} e^{\beta_2} \right] \frac{\ln 2p - 0,8}{\eta_0}. \quad (5.19)$$

При подстановке (5.19) в (5.18) получаем зависимость R от напряженности магнитного поля $H = B/\mu_0$ и времени его воздействия t .

Из анализа предложенной модели следует, что кристаллизация расплава ПЭ в однородном ПМП должна приводить к появлению ориентационной анизотропии. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что при воздействии магнитного поля в ПЭ образуется ориентированная структура, ось текстуры которой совпадает с направлением действия поля. Угол разориентации кристаллитов в плоскости (110) уменьшается до 20° с увеличением напряженности магнитного поля до 600 кА/м, а направление анизотропии магнитной восприимчивости образца ПЭ совпадает с направлением его кристаллографической ориентации [426].

На микроЭВМ «Искра-226» по формулам (5.18) и (5.19) был проведен расчет зависимости $R = f(H, t)$. Экспериментальные значения определяли по данным рентгеноструктурного анализа, так как, согласно [16], рентгеновская степень ориентации количественно согласуется со степенью ориентации химических связей, оцениваемой по величине ИК-дикро-

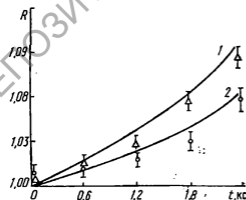


Рис. 5.1. Зависимость степени ориентации ПЭ от времени термомагнитной обработки в поле напряженностью, кА/м: 1 — 560; 2 — 240; точки — экспериментальные значения, сплошные кривые — теоретические зависимости [426]

изма. Расчетные значения хорошо совпадают с экспериментальными (рис. 5.1), что подтверждает правомерность модели, предложенной для описания ориентационных эффектов в расплаве ПЭ под действием постоянного магнитного поля.

Наличие ориентированной структуры в полистироле и капроне, обработанных в постоянном магнитном поле напряженностью 640 кА/м, обнаружено оптическими методами [318]. Разработан метод исследования структурных и фазо-

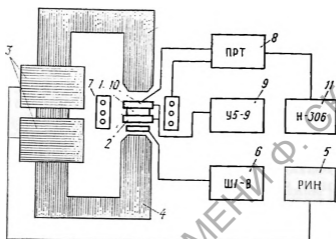


Рис. 5.2. Блок-схема установки для магнитотермического анализа: 1 — образец; 2 — электроды; 3 — обмотка электромагнита; 4 — магнитопровод; 5 — регулируемый источник напряжения; 6 — измеритель магнитной индукции; 7 — нагреватель; 8 — программный регулятор температуры; 9 — электрометрический усилитель; 10 — термопара; 11 — двухкоординатный графопостроитель

вых переходов в полимерных материалах, названный магнитотермическим анализом (МТА) [573]. Суть метода заключается в следующем: при нагреве образца из полимерного материала до температуры фазового или структурного перехода повышается подвижность макромолекул, которые, как правило, обладают анизотропией диамагнитной восприимчивости. Ориентирование макромолекул под действием ПМП приводит к появлению в электрической цепи между контактирующими с полимером электродами магнитотермостимулированного тока (МТСТ), обусловленного объемно-зарядовыми эффектами ориентации [56]. Регистрация зависимости этого тока от температуры позволяет определять температуры фазовых переходов в ПМП и оценивать параметры релаксационного процесса (энергию активации, время релаксации и др.).

Исследование полимерных материалов методом МТА проводили на установке, блок-схема которой приведена на

рис. 5.2. Анализ зависимостей $J_m \sim f(T)$ осуществляют по методикам, описанным в работах [139, 513]. Энергию активации W_a определяют по формуле

$$\frac{\Delta T}{T_{\max}} = \frac{2,47kT_{\max}}{W_a}, \quad (5.20)$$

где ΔT — полуширина максимума, К; T_{\max} — температура максимума МТСТ; k — постоянная Больцмана. Время релаксации рассчитывают по формуле

$$\tau_p = \frac{kT_{\max}}{\beta W_a}, \quad (5.21)$$

где β — линейная скорость нагрева образца.

Температуры фазовых и структурных переходов определяют по максимумам пиков МТСТ. Эффективный объем кинетической единицы ω_k , обуславливающей релаксационный процесс, оценивают по методике, приведенной в работе [33].

Исследования кристаллизующихся полимеров методом МТА показали, что воздействие постоянного магнитного поля приводит к появлению на зависимости ток—температура максимумов, лежащих выше температуры плавления полимера (рис. 5.3). Наличие этих максимумов обусловлено ориентацией под действием ПМП структурных элементов, существующих в расплавах полимерных материалов [57]. Такие элементы представляют собой локализованные области (домсны), в которых сегменты макромолекул упакованы параллельно друг другу.

По структуре они близки к кристаллической упаковке, отличаясь от нее отсутствием жесткого порядка в поперечном и продольном направлениях [184]. Подобно кристаллам, они

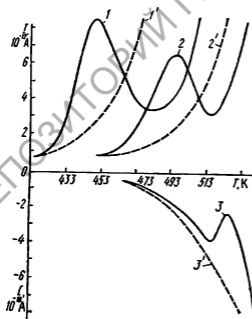


Рис. 5.3. Температурная зависимость магнитотермостимулированного тока расплава полимера: 1 — ПЭНП; 2 — ПП; 3 — ППл ($H=560$ кА/м); 1', 2', 3' — соответствующие зависимости термостимулированного тока в отсутствие магнитного поля (скорость нагрева 1 К/мин)

Таблица 5.1. Значения температуры T_{II} , соответствующей максимуму МТСТ, энергий активации релаксационного процесса в ПМП W_a и проводимости на постоянном токе W_e некоторых полимеров

Материал	Напряженность ПМП H , кА/м	Температура максимума МТСТ T_{II} , К	Энергия активации	
			в ПМП W_a , эВ	проводимости W_e , эВ
ПЭНП	560	446	1,39	1,5*
ПЭВП	560	458	1,42	1,5*
ПП	480	495	1,48	1,6*
ППл	560	524	1,68	1,5
ПЭТФ	480	561	1,85	1,7—2,2*

* Значения W_e приведены по данным работы [513].

характеризуются анизотропией диамагнитной восприимчивости и ориентируются в ПМП таким образом, что углеводородные цепи направлены по нормали к вектору напряженности МП [222].

Ориентация доменов приводит к изменению электрических свойств расплава. Об этом свидетельствуют значения энергии активации релаксационного процесса в ПМП, определенные по данным МТА (табл. 5.1). Видно, что активационная энергия релаксационного процесса в ПМП при $T=T_{II}$ близка к значениям энергии активации проводимости на постоянном токе. Изменение электрических характеристик расплава, а также наличие у ориентирующихся в ПМП структурных элементов индуцированного дипольного момента приводят к появлению максимума при $T=T_{II}$ на зависимости $J_M \sim f(T)$. Минимальное значение напряженности магнитного поля, при котором проявляется этот максимум, для большинства иссле-

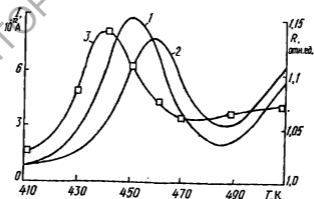


Рис. 5.4. Зависимость тока МТА I (1, 2) и степени ориентации R кристаллитов ПЭ (3) от температуры в ПМП напряженностью 480 кА/м (скорость нагрева образцов при МТА, К/мин: 1 — 2,5; 2 — 6)

дованных полимеров составляет 80—120 кА/м. Максимальных значений J_M достигает при напряженности магнитного поля 480—600 кА/м.

Характерно, что на зависимости степени ориентации ПЭ от температуры обработки в ПМП наблюдается максимум в том же температурном интервале, что и максимум МТСТ (рис. 5.4). Наличие этих максимумов свидетельствует о протекании двух конкурирующих процессов, оказывающих влия-

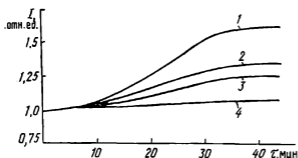


Рис. 5.5. Зависимость светопропускания ПЭ (поляроиды скрещены) от времени воздействия ПМП напряженностью 200 кА/м при различной температуре, К: 1 — 443; 2 — 468; 3 — 428; 4 — 503

ние на изменение структуры расплава ПЭ. Во-первых, с повышением температуры возрастает подвижность макромолекул, что способствует ориентации сегментов и образованных ими агрегатов в ПМП. Во-вторых, увеличение интенсивности теплового движения сегментов приводит к разрушению образованных ими агрегатов (доменов). Расхождение температур, которым соответствуют максимальные значения зависимостей на рис. 5.4, вызвано инерционностью процессов ориентации макромолекул в ПМП. Степень ориентации исследовали на образцах, подвергнутых ТМО в течение 45 мин в стационарном режиме ($T = \text{const}$), а МТА проводили в динамическом режиме нагрева. Увеличение скорости нагрева от 2,5 до 6,0 К/мин приводит к сдвигу максимума МТСТ в сторону высоких температур на 5—6 К. В пользу рассмотренного механизма ориентационных процессов свидетельствует температурно-временная зависимость светопропускания расплава ПЭ в ПМП при скрещенных поляроидах (рис. 5.5). Увеличение светопропускания свидетельствует о вращении вектора поляризации, что возможно только при наличии в расплаве ПЭ упорядоченной структуры.

При помощи модели [426] с учетом данных [396, 474] на ЭВМ был проведен расчет эффективного объема ω_k кинетической единицы, ориентирующейся под действием ПМП. Для ПЭНП со средней молекулярной массой $M = 10^5$ объем структурного элемента составляет $\omega_k = 10^{-18} - 10^{-19}$ см³. Полученные результаты позволили интерпретировать ориентационные явления, происходящие в ПЭ под воздействием

МПП при $T=430-470$ К, как переход в квазижидкокристаллическое состояние [57]. Аналогичный структурный переход зафиксирован авторами работы [181] методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Структурные изменения в ПВХ, термообработанном в магнитном поле, исследовали методом ИК-спектроскопии в поляризованном свете [166]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что ориентационные эффекты в поливинилхлориде в результате магнитной обработки связаны в основном с конформационными превращениями С—С1 связи. В зависимости от температуры магнитной обработки наблюдали изменения *гош*-, *транс*- и *цис*-форм конформационной изомерии.

Одним из эффективных методов регулирования структуры и свойств полимерных материалов является термомагнитная обработка (ТМО) [292]. Экспериментально установлено, что ТМО может быть использована в процессах синтеза [566, 613] и переработки полимеров [240, 400, 616], при отверждении смол [291, 500] и получении полимерных композиционных материалов [619]. Эффект обработки зависит от величины МП и температуры, при которой ведется обработка, а также от стадии процесса, на которой осуществляется иницирование [6, 231]. Так, например, при синтезе полимеров МП может влиять на скорость процесса, уменьшая или увеличивая выход продукта [542]. В процессе отверждения смол магнитная обработка может приводить как к положительному эффекту — возрастанию степени полимеризации (поликонденсации) [302], так и к отрицательному — уменьшению скорости отверждения [301]. Кроме того, при ТМО наблюдается снижение энергии активации процесса отверждения и увеличение энергии связи макромолекул, изменение направления распространения реакций [372, 613].

В результате воздействия МП на реактопласты происходит изменение пространственной структуры молекул и увеличение доли кристаллической фазы полимера [228, 318]. Так, например, при отверждении эпоксидной смолы в МП напряженностью 1600 кА/м происходит образование «сильных» ОН...ОН-связей и увеличение количества С—О—С групп, что свидетельствует о развитии сшивания через более прочную простую эфирную связь наряду со сшиванием через аминокгруппу [393].

В настоящее время установлено влияние магнитного поля на химические реакции свободных радикалов в растворах полимеров и процессы с участием возбужденных молекул в твердых органических полупроводниках [404, 509]. Магнитное поле уменьшает вероятность рекомбинации радикалов, причем величина этого эффекта пропорциональна времени пребывания пары радикалов в триплетном состоянии [216]. Разработана теория, объясняющая механизм влияния магнит-

ного поля на кинетику химических реакций с учетом тонких спиновых эффектов [79].

Значительный интерес с позиций материаловедения представляет исследование влияния магнитного поля на полимеры, находящиеся в высокоэластическом состоянии, так как многие полимерные материалы (особенно в электротехнических и радиоэлектронных изделиях) эксплуатируются при воздействии магнитных полей. Установлено, что ПМП ускоряет про-

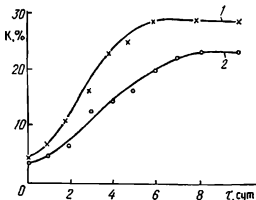


Рис. 5.6. Изменение степени кристалличности ППл в процессе «холодной» кристаллизации: 1 — в ПМП ($H=320$ кА/м); 2 — без наложения магнитного поля

цесс «холодной» кристаллизации (кристаллизация закаленного образца при комнатной температуре) и повышает степень кристалличности ППл (рис. 5.6). Это обусловлено тем, что «холодная» кристаллизация жесткоцепных полимеров проходит через промежуточное метастабильное жидкокристаллическое состояние, структурночувствительное к воздействию магнитного поля [347]. Это подтверждается данными, приведенными в табл. 5.2.

Увеличение скорости роста кристаллитов вызвано, по-видимому, образованием под действием магнитного поля такой структурной упорядоченности метастабильного жидкокристаллического состояния, которая имеет наименьший индукционный период перехода жидкий кристалл—кристалл. В этом случае рост кристаллитов происходит в направлении, соответствующем направлению поля, что и приводит к образованию ориентированной структуры. На рентгеновских дифрактограммах образцов ППл, в течение длительного времени (2—

Таблица 5.2. Зависимость размеров кристаллитов и степени их ориентации от напряженности ПМП

Напряженность ПМП H , кА/м	0	30	160	240	320	400
Размер кристаллитов L , нм	45	45	50	58	61	61
Степень ориентации кристаллитов R , отн. ед.	1,01	1,01	1,02	1,04	1,08	1,08

6 мес.) подвергнутых воздействию ПМП, появляется дифракционный максимум при угле отражения $2\theta = 10^\circ 40'$, соответствующий межслоевому расстоянию $d = 0,92$ нм. Это свидетельствует о том, что при длительном воздействии магнитного поля в ППл образуется относительно стабильная квазижидкокристаллическая фаза, сходная по структуре с псевдогексагональной упаковкой [198].

В последние 20—25 лет влияние МП на жидкокристаллическое состояние полимеров вызывает значительный интерес исследователей [59]. Это обусловлено существенными изменениями свойств жидкокристаллических полимеров вследствие высокой степени ориентации мезоморфных фаз.

Полимеризация жидкокристаллических мономеров в магнитном поле напряженностью до 600 кА/м приводит к ориентации анизотропных доменов и образованию однородно ориентированных пленок полимеров (сополимеров) [237, 273, 353—355]. Авторами работ [409, 410] на примере представителя класса спиральных полимеров — поли- γ -бензил-L-глутамата (ПБГ) была показана возможность сохранения нематической структуры после медленного испарения растворителя в присутствии МП. Полученные образцы ПБГ характеризуются высокой степенью одноосной ориентации макромолекул в направлении магнитного поля. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что упорядоченность таких образцов ПБГ сравнима с той, которую получают при механической деформации волокон.

5.2. Электрофизические и магнитные свойства

Сравнительно новой областью в физикохимии полимеров является изучение магнитоэлектретов, т. е. электретного эффекта, возникающего в полимерах под действием МП [183, 266, 267, 307, 326]. Впервые магнитоэлектреты были получены Кхаре и Бхатнагаром в 1965 г. К настоящему времени исследованы поляризационные заряды магнитоэлектретов из различных полимеров, сформированных в широких диапазонах напряженности МП, температуры и времени поляризации. Поверхностная плотность зарядов магнитоэлектретов, по-видимому, складывается из дипольной поляризации, объемных зарядов и поляризации Максвелла—Вагнера [282]. Полагают, что возникновение поляризации обусловлено изменением диэлектрической проницаемости материалов в МП в связи с анизотропией магнитной восприимчивости макромолекул. В работе [435] установлено наличие анизотропии и изменение электрических свойств ПС, ПММА и ПЭ после термомагнитной обработки. Наблюдаемые явления связывают с ориентацией агрегатов макромолекул, а также со смещением носи-

Таблица 5.3. Плотность зарядов электретов из термопластов, формируемых в процессе ТМО

Материал	Режимы ТМО			Эффективная поверхностная плотность зарядов $\sigma_{эфф}$, нКл/см ²
	напряженность ПМП H , кА/м	температура T , К	время обработки t , кс	
ПЭНП	560 (200)	443	2,4	2,2 (1,85)
ПЭВП	560	458	1,2(2,4)	1,4 (1,7)
ПП	480	493	1,8(3,6)	1,75 (2,1)
ППл	560 (240)	528	2,4	1,8 (1,7)
ПЭТФ	480	558	2,4	2,9
ПВХ	480	378	3,6	2,4

телей зарядов, относящихся к примесям [284]. Полагают также [189], что МП сдвигает освободившиеся в процессе термодеструкции электроны и ионы, и они захватываются неоднородностями структуры полимера.

Дальнейший прогресс в изучении магнитоэлектретного эффекта связан, на наш взгляд, с исследованием процесса образования поляризованного состояния как термодинамически стабильной мезофазы, т. е. через изучение жидкокристаллического состояния полимера.

Как показано в параграфе 5.1, воздействие магнитного поля приводит к ориентации структурных элементов полимерных материалов, которая сопровождается поляризационными эффектами, регистрируемыми по изменению термостимулированного тока в процессе термомагнитной обработки. Электрическая поляризация полимерных материалов приводит к образованию в них электретного заряда (табл. 5.3).

Как следует из табл. 5.3, значение $\sigma_{эфф}$ зависит от напряженности магнитного поля и времени термомагнитной обработки, а зависимость от температуры имеет экстремальный характер (рис. 5.7). Температура, при которой создается максимальный заряд магнитоэлектретов, совпадает с температурным интервалом, в котором полимерные материалы при воздействии ПМП находятся в квазижидкокристаллическом состоянии.

Исследование магнитоэлектретов из ПЭ и ПП методом электретно-термического анализа показало, что зависимость ток деполяризации — температура характеризуется наличием двух максимумов [56, 422, 426]. Образование максимума на кривой ЭТА при $T=382$ К (рис. 5.8) обусловлено смещением носителей зарядов (относящихся к примесям [282]) в магнитном поле и их последующим перераспределением при деполяризации [56]. Одновременно на кривой ЭТА магнитоэлектрета появляется высокотемпературный максимум, соответствующий заряду, который высвобождается при деполя-

ризации ($Q_{тсд}$) и имеет величину, в 3—5 раз превышающую $Q_{тсд}$ термоэлектрета из ПЭ. Наличие столь интенсивного максимума не может быть объяснено дипольной поляризацией макромолекул, так как ПЭ является неполярным полимером, а величина объемного заряда, обусловленного примесями, не обеспечивает $I \sim 10^{-11}$ А и реализуется при более низких температурах [282].

Можно предположить, что магнитное поле способствует

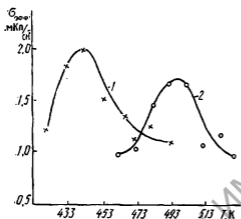


Рис. 5.7. Зависимость эффективной поверхностной плотности зарядов магнитоэлектретов из ПЭНП (1) и ПП (2) от температуры ТМО при напряженности поля $H=480$ кА/м и времени обработки $t=45$ мин

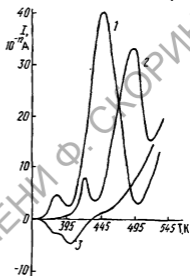


Рис. 5.8. Зависимость тока термостимулированной деполяризации от температуры для ПЭ (1, 3) и ПП (2); 1, 2 — магнитоэлектрет; 3 — термоэлектрет

образованию магнитной анизотропии неполярных макромолекул ПЭ, уменьшая вероятность рекомбинации парамагнитных радикалов [216], образовавшихся вследствие разрыва макромолекул при термодеструкции. Нерекombинировавшие радикалы могут вступать в реакцию с кислородом и образовывать полярные $C=O$ группы [520].

Экспериментально установлено, что оптическая плотность полосы поглощения 1720 см^{-1} (валентные колебания $C=O$) термообработанных образцов меньше, чем термомагнитообработанных. В начальный период термодеструкции разрыв макромолекул наиболее вероятен на границах ламелярных образований [189]. В таком случае наличие высокотемпературного максимума может быть обусловлено разрушением упорядоченной структуры, образовавшейся при ТМО, высвобождением носителей заряда из глубоких ловушек и разориентацией полярных $C=O$ групп.

Таблица 5.4. Параметры высокотемпературного релаксационного процесса магнитоэлектретов

Материал	Температура, К			Энергия активации W_a , эВ	Время релаксации τ_p , с
	T_1	T_2	T_m		
ПЭНП	415—420	475—480	445	0,55—0,65	$7,1 \cdot 10^2$
ПЭВП	423—427	483—488	454	0,6—0,7	$6,8 \cdot 10^2$
ПП	460—465	520—524	493	0,75—0,85	$6,5 \cdot 10^2$
ПЭТФ	520—520	584—589	557	0,8—0,9	$7,9 \cdot 10^2$

Разориентация экспериментально установлена по изменению величины дихроичного отношения R термомагнитообработанного и термомагнитообработанного, а затем деполяризованного образцов ПЭНП. Уменьшение R от 1,14 до 1,03 в термомагнитообработанных образцах ПЭ после термодеполяризации свидетельствует о разориентации карбонильных групп [56, 422]. По данным ЭТА определяли энергию активации W_a высокотемпературного релаксационного процесса и время релаксации τ_p (табл. 5.4).

Анализ приведенных данных и сравнение их с результатами работ [32, 33] позволяют сделать вывод о том, что при термостимулированной деполяризации образцов, подвергнутых ТМО, наблюдался пик, соответствующий λ -процессу релаксации, связанному с подвижностью и распадом микроблоков и надмолекулярных образований [18, 33]. Для λ -процессов

характерными значениями энергии активации и времени релаксации являются $W_a=0,3—0,7$ эВ и $\tau_p=10^2—10^4$ с [32], что практически совпадает с данными, приведенными в табл. 5.4.

Таким образом, исследование магнитоэлектретов методом ЭТА свидетельствует о том, что возникновение в них электретного состояния обусловлено структурными

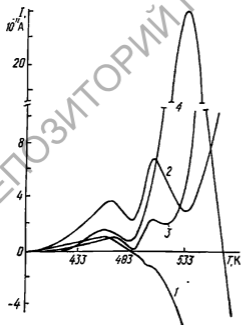


Рис. 5.9. Спектры ТСД: 1, 2 — ПТФХЭ; 3, 4 — ПТФХЭ+10 мас. % феррита стронция; 1, 3 — до ТМО; 2, 4 — после ТМО

изменениями, происходящими в полимерных материалах под действием ПМП, в первую очередь, образованием квазижидкокристаллического состояния.

ТМО оказывает существенное влияние на электретные свойства ферропластов — полимерных композитов, содержащих ферромагнитные наполнители [427].

На зависимости ток деполяризации — температура ферропласта на основе ПТФХЭ, содержащего 10 мас. % феррита стронция, наблюдаются два максимума (рис. 5.9). Появление пика при температуре выше температуры размягчения ПТФХЭ (~403 К) обусловлено разрушением структурных ловушек в аморфной фазе полимера [513]. Воздействие магнитного поля приводит к возникновению напряженного состояния на границе раздела аморфной и кристаллической фаз полимера, уменьшению глубины ловушек и снижению энергии активации процесса релаксации электретного заряда (табл. 5.5). Введение ферромагнитного наполнителя, по-видимому, приводит к увеличению дефектности кристаллической структуры связующего, что обуславливает образование большого количества мелких ловушек. При обработке в магнитном поле образцов, содержащих феррит стронция, воздействие магнитного поля на полимер усиливается вследствие высокой магнитной проницаемости наполнителя. В результате энергии активации процесса релаксации заряда еще более снижается.

Изменение энергии активации релаксационных процессов в области температур 480—530 К носит обратный характер. У наполненного ПТФХЭ, обработанного в магнитном поле, значение энергии активации наибольшее — 2,12 эВ. Можно предположить, что пики на кривой ЭТА при $T=480-530$ К обусловлены высвобождением носителей заряда из ловушек, сконцентрированных на границах раздела полимер—напол-

Таблица 5.5. Параметры релаксации электретного заряда в ферропластах на основе ПТФХЭ

Содержание ФС, мас. %	Напряженность ПМП H , кА/м	Температура максимума пика ТСД T , К	Энергия активации процесса релаксации заряда W , эВ	Время релаксации заряда t , с	Частота наклона носителей заряда из ловушек ν , с ⁻¹	Сечение захвата носителей заряда S , м ²
0	0	456	2,01	$3,2 \cdot 10^{14}$	$2,35 \cdot 10^{13}$	$3,90 \cdot 10^{-17}$
0	400	461	0,99	$4,6 \cdot 10^8$	$2,19 \cdot 10^8$	$3,55 \cdot 10^{-23}$
		503	1,33	$8,6 \cdot 10^{11}$	$6,2 \cdot 10^{10}$	$8,5 \cdot 10^{-20}$
10	0	464	0,92	$2,6 \cdot 10^8$	$2,02 \cdot 10^7$	$3,24 \cdot 10^{-23}$
		503	2,07	$1,6 \cdot 10^{17}$	$3,5 \cdot 10^{16}$	$4,8 \cdot 10^{-14}$
10	400	456	0,41	$3,0 \cdot 10^6$	$1,35 \cdot 10^2$	$2,24 \cdot 10^{-28}$
		528	2,12	$4,0 \cdot 10^{18}$	$7,7 \cdot 10^{17}$	$9,5 \cdot 10^{-13}$

нитель (поляризация Максвелла—Вагнера). Термомагнитная обработка образцов ферропласта приводит к перзахвату носителей заряда более глубокими ловушками, о чем свидетельствует увеличение энергии активации релаксационного процесса. Наличие наполнителя увеличивает количество межфазных границ и, следовательно, число глубоких ловушек на границе раздела феррит—полимер. Воздействие постоянного магнитного поля приводит к повышению интенсивности пиков.

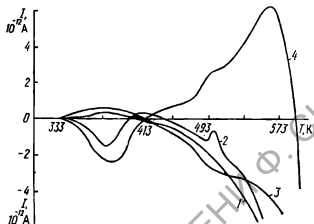


Рис. 5.10. Спектры ТСД: 1, 2 — ППл; 3, 4 — ППл+1 мас.% феррита стронция; 1, 3 — до ТМО; 2, 4 — после ТМО

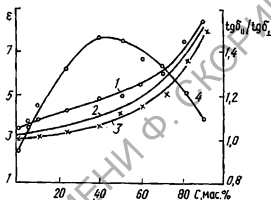
ЭТА, что свидетельствует об увеличении количества захваченного заряда и, по-видимому, обусловлено существованием преимущественного направления перзахвата носителей заряда в ПМП. Это коррелирует с расчетными величинами сечения захвата носителей заряда, которое значительно возрастает при введении ферромагнитного наполнителя и ТМО образцов (табл. 5.4).

Аналогичный характер имеют зависимости ток деполяризации — температура для образцов на основе ППл (рис. 5.10). Исследование релаксационного процесса при $T=533-573$ К показало, что наличие этого максимума обусловлено подвижностью частиц наполнителя (φ -процесс релаксации). Энергия активации $W_a=0,62$ эВ и время релаксации $\tau_p=7,6 \cdot 10^5$ с в этом случае соответствуют релаксационным характеристикам φ -процесса релаксации [31], а вычисленный по ним объем кинетической единицы $\omega_k=10^{-14}-10^{-13}$ см³ сопоставим с объемом частиц феррита $V=(3-8) \cdot 10^{-13}$ см³.

Установлено [427], что длительное воздействие ПМП на ферропласты на основе ППл приводит к образованию в них электретоного заряда, величина которого зависит от концентрации наполнителя. Максимальная величина заряда ($5,9$ нКл/см²) достигается при концентрации наполнителя

1—2 мас.%. Наличие максимума можно объяснить влиянием наполнителя на плотность упаковки надмолекулярных структур связующего. Известно, что величина электретенного заряда является функцией электропроводности материала, которую считают структурно-чувствительной характеристикой наполненных полимеров [516]. Введение небольшого количества наполнителя способствует образованию более совершенных структур [277], что обуславливает снижение проводимости и

Рис. 5.11. Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ (1—3) и отношения тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ в направлениях, параллельном и перпендикулярном действию ПМП (4), для ферропласта на основе ПВХ от концентрации C феррита стронция: 1, 3 — после ТМО; 2 — до ТМО; 1 — в направлении ПМП; 3 — по нормали к направлению ПМП



увеличение поляризационного заряда. Дальнейший рост концентрации наполнителя приводит к увеличению проводимости материала (электропроводность феррита стронция на ~ 6 порядков выше электропроводности ППл) и соответственно уменьшению электретенного заряда. Кроме того, увеличение концентрации наполнителя снижает подвижность макромолекул [329], что приводит к уменьшению степени ориентации кристаллитов под действием ПМП, а следовательно, поляризационных эффектов, обусловленных ориентацией магнитно-анизотропных макромолекул и их ассоциатов.

ТМО полимерных материалов оказывает влияние на их диэлектрические характеристики, в частности приводит к созданию в ферропластах анизотропии диэлектрической проницаемости и $\text{tg } \delta$ (рис. 5.11). Максимальные значения анизотропии диэлектрической проницаемости достигаются при концентрации наполнителя 25—45 мас.% и напряженности магнитного поля 240—480 кА/м. При этих же концентрациях наблюдаются максимальные значения анизотропии тангенса угла диэлектрических потерь. По-видимому, ферропласт с концентрацией наполнителя 25—45 мас.%, подвергнутый ТМО, можно рассматривать как слоистый диэлектрик, образованный цепочечными структурами наполнителя в ПМП. В таком случае полученные экспериментальные результаты хо-

рошо согласуются с расчетными значениями, полученными по формулам [516]:

$$\varepsilon_{\parallel} = v_1\varepsilon_1 + v_2\varepsilon_2, \quad (5.22)$$

$$\operatorname{tg} \delta_{\parallel} = \operatorname{tg} \delta_1 + \frac{\mu (\operatorname{tg} \delta_2 - \operatorname{tg} \delta_1)}{\eta + \mu}, \quad (5.23)$$

$$\varepsilon_{\perp} = \varepsilon_1\varepsilon_2/(v_1\varepsilon_2 + v_2\varepsilon_1), \quad (5.24)$$

$$\operatorname{tg} \delta_{\perp} = \operatorname{tg} \delta_1 + \frac{\mu (\operatorname{tg} \delta_2 - \operatorname{tg} \delta_1)}{\mu + 1/\eta}. \quad (5.25)$$

Наличие максимума на зависимости $\operatorname{tg} \delta_{\parallel}/\operatorname{tg} \delta_{\perp} = f(C)$ объясняется тем, что при концентрации наполнителя 25—45 мас. % образуются цепочки частиц наполнителя, ориентированные в ПМП и отделенные друг от друга слоем полимера. Дальнейшее увеличение содержания наполнителя приводит к контакту цепочек между собой и соответственно к преимущественному вкладу в значения ε_{\perp} и $\operatorname{tg} \delta_{\perp}$ диэлектрической проницаемости наполнителя. Уменьшение значений $\operatorname{tg} \delta_{\parallel}/\operatorname{tg} \delta_{\perp} < 1$ для наполненного ПВХ обусловлено процессами дипольной поляризации полимера в ПМП [165]. Наполнение полимерных материалов электропроводными ферромагнитными частицами позволяет регулировать электропроводность ферропластов посредством ТМО [168].

Электропроводность ферропластов на основе кристаллизующихся полимеров, содержащих 5—20 об. % дисперсного никеля, при нагреве в ПМП изменяется скачкообразно при температуре, близкой к температуре плавления полимера. Это обусловлено тем, что при плавлении полимера резко возрастает подвижность ферромагнитных частиц, которые ориентируются вдоль силовых линий ПМП и образуют электропроводящие агрегаты. Для некристаллических полимеров при нагреве в ПМП характерно постепенное возрастание электропроводности в интервале от температуры стеклования до температуры текучести. Полученные результаты позволили оптимизировать температурные режимы ТМО ферропластов с целью повышения их электропроводности [423]. Исследованию электропроводности полимерных композитов при воздействии МП посвящены работы [157, 168, 233, 377, 456], в которых рассмотрены механизм повышения электропроводности и взаимосвязь структуры и электрических свойств полимерных композиционных материалов.

Следствием ориентации магнитоанизотропных макромолекул в МП является изменение магнитных свойств полимеров [232]. ТМО приводит к некоторому изменению значений магнитной восприимчивости ПЭ и ЭС, а также к возрастанию $\Delta\chi$ [434]. Теоретическое описание изменения намагниченно-

сти фаз кристаллизующихся полимеров, в которых имеет место обмен намагниченностью между аморфной и кристаллической фазами за счет спиновой диффузии, предложено автором [145]. ТМО является эффективным средством повышения магнитных характеристик постоянных магнитов на основе высоконаполненных ферропластов [37, 425]. Положительный эффект достигается вследствие ориентации частиц ферритового наполнителя осями легкого намагничивания в направлении внешнего магнитного поля [10, 424].

5.3. Прочность и адгезия

Воздействие магнитного поля на полимеры и композиты на их основе оказывает неоднозначное влияние на прочностные характеристики материалов [167, 427]. Прочность наполненных полимерных композитов зависит от дисперсности и конфигурации наполнителя, напряженности МП и времени его действия [7, 456, 546]. Природа и количество наполнителя существенно влияют на эффективность модифицирования в МП полимерных покрытий [334]. Регулирование структуры и свойств материалов с волокнистыми наполнителями (стеклопластиков, углепластиков, органоластиков) в МП достигается за счет изменения свойств связующего и усиления химического взаимодействия между связующим и волокнами [217, 545]. При этом повышение прочности наблюдается не только при нагрузке поперек оси армирования и между слоями [395, 399], но и в направлении оси укладки волокон даже в тех случаях, когда процент содержания связующего мал [537]. При ТМО полимерных материалов в ПМП образуется анизотропия прочности, обусловленная ориентацией структурных элементов полимера под действием магнитного поля [427].

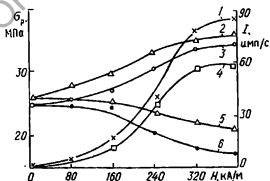


Рис. 5.12. Зависимости разрушающего напряжения при растяжении σ_p (2, 3, 5, 6) и интенсивности дифракционного максимума $I_{0,922 \text{ нм}}$ (1, 4) от напряженности ПМП для ППл (4, 3, 6) и ППл, содержащего 1 мас.% феррита стронция (1, 2, 5); 2, 3 — растяжения в направлении ПМП; 5, 6 — в перпендикулярном направлении

Разрушающее напряжение при растяжении образцов ферропласта на основе ППл возрастает в направлении действия поля и снижается в перпендикулярном направлении. По-видимому, повышение прочностных характеристик обусловлено структурными изменениями в материале: образованием жидкокристаллической ориентированной структуры в полимерной матрице (рис. 5.12) и ориентацией наполнителя под действием ПМП. Это подтверждается изменением коэффициента внутреннего трения f в пентапласте. Введение в ППл ферро-

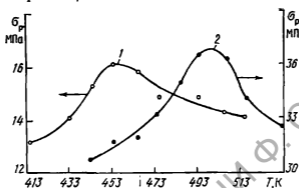


Рис. 5.13. Зависимости разрушающего напряжения при растяжении от температуры ТМО ($H=400$ кА/м) для образцов ферропласта на основе ПЭНП (1); ПП (2)

магнитного наполнителя практически не влияет на характер зависимости $Q=f(\lg f)$, в то время как ТМО приводит к снижению коэффициента внутреннего трения в области низких частот.

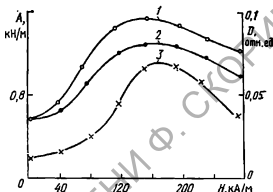
Зависимость прочности при растяжении ферропластов, содержащих 1—2 мас. % наполнителя, от температуры термомагнитной обработки в ПМП имеет экстремальный характер (рис. 5.13), причем максимальные значения прочности наблюдаются в интервале температур, соответствующем переходу полимера в квазижидкокристаллическое состояние [57]. Увеличение прочности при этих температурах обусловлено, по-видимому, образованием упорядоченной структуры полимерной матрицы.

Упрочнение ферропластов, содержащих 5—10 мас. % наполнителя, под действием переменного магнитного поля можно объяснить следующим: МП приводит частицы наполнителя в колебательное движение и вызывает их равномерное распределение в объеме матрицы, что, как известно, увеличивает прочностные характеристики композитов [277].

Установлено, что термомагнитная обработка в постоянном и переменном магнитных полях увеличивает адгезию ферропластов к металлам [332, 423]. Зависимость напряжения отслаивания покрытий на основе ПЭНП, содержащего 2 мас. %

феррита стронция, от напряженности магнитного поля имеет максимум при $H=100-200$ кА/м (рис. 5.14). Повышение прочности полимерных покрытий после обработки в магнитном поле связывают с ориентацией макромолекул, а также с увеличением смачиваемости субстрата [333]. Увеличение адгезионной прочности, согласно адсорбционной теории адгезии, достигается изменением химической природы полимера (накоплением полярных групп, уменьшением молекулярной массы, повышением подвижности цепей) [526].

Рис. 5.14. Напряжение отслаивания A (1, 2) покрытия из ПЭНП, содержащего 2 мас. % феррита стронция, от стальной подложки и оптическая плотность D (3) полосы поглощения 1720 см $^{-1}$ при различной напряженности H постоянного (2, 3) и переменного (1) магнитного поля



Установлено, что ТМО приводит к увеличению содержания карбонильных групп в полиэтилене [56]. Оптическая плотность полосы поглощения 1720 см $^{-1}$, характеризующая степень окисления ПЭ, изменяется соответственно адгезионной прочности (рис. 5.14) в зависимости от напряженности магнитного поля. Окисление ПЭ в этом случае обусловлено снижением вероятности рекомбинации свободных радикалов вследствие изменения динамики спинов двух парамагнитных частиц, т. е. скорости процессов изменения мультиплетности пары парамагнитных частиц в магнитном поле [79]. А так как реакция окисления в магнитном поле обладает селективностью по спину, то она зависит и от напряженности магнитного поля [23]. В таком случае увеличение адгезионной прочности ферропластовых покрытий к металлам обусловлено, по-видимому, окислением полимера под действием магнитного поля. Некоторое возрастание адгезионной прочности ферропластовых покрытий при ТМО в переменном магнитном поле, по-видимому, вызвано тем, что колебательное движение частиц ферритового наполнителя приводит к увеличению фактической площади касания покрытия с подложкой, а также к активации подложки абразивными частицами.

Раздел II

ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Использование электрических и магнитных полей в технологии формирования полимерных композитов является одним из наиболее перспективных направлений в поиске путей создания материалов с заданными и регулируемыми при эксплуатации свойствами. Разработанные в последние годы технологии позволяют получать композиционные материалы с высокими эксплуатационными характеристиками благодаря возможности регулирования структуры компонентов и активного влияния на процессы их физико-химического взаимодействия с помощью физических полей. Электрические и магнитные поля используются в настоящее время для нанесения покрытий [50, 332], изготовления электропроводящих композитов [168, 257, 338], антифрикционных [136], противокоррозионных [128], герметизирующих [51] и других материалов.

В настоящем разделе рассмотрены наиболее перспективные, по нашему мнению, технологии с использованием электрических и магнитных полей, позволяющие в широком диапазоне регулировать эксплуатационные свойства композиционных материалов на полимерной матрице.

Глава 6

ПРИНЦИПЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ КОМПОНЕНТОВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Переход от разработки физических принципов модифицирования материалов с помощью электрического и магнитного полей к организации технологических процессов промышленного производства модифицированных полимерных композитов связан с преодолением ряда технико-экономических ограничений. Прежде всего должна быть доказана экономическая целесообразность модифицирования. Энергетическая проблема является одной из глобальных проблем современности, поэтому затраты энергии на создание модифицирующих физических полей должны быть экономически оправданы.

Это обуславливает поиск наиболее эффективного воздействия на композиты, что привело бы к значительным изменениям их структуры и свойств.

Традиционным консерватизмом промышленного производства порождено требование минимального изменения сложившихся технологий вследствие дополнения их новыми технологическими процессами обработки композитов в электромагнитном поле. Наконец, новые методы должны отвечать принятым в производстве требованиям техники безопасности и предъявляемым к промышленности требованиям экологической чистоты. Даже простое перечисление некоторых из этих критериев свидетельствует о том, что промышленная реализация принципов модифицирования полимерных композитов в электрическом и магнитном полях является сложной технической проблемой.

В настоящей главе затронуты основные вопросы, которые возникают при построении технологических процессов формирования и переработки полимерных композитов с применением электрического и магнитного полей.

6.1. Проблемы и тенденции развития новых технологий

Основная цель модифицирования полимерных композитов с помощью электрического и магнитного полей состоит в решении следующих задач:

1) реализация технологического процесса, заключающаяся в смешивании разнородных компонентов, приведении их во взаимодействие, регулировании кинетики этого процесса, преодолении трудностей, вызванных термодинамической несовместимостью или излишней реакционной активностью компонентов, а также кинетическими ограничениями процессов взаимодействия компонентов, вследствие взаимовлияния реакций между ними в композитах сложного состава;

2) упорядочение структуры композитов в процессе или после завершения формирования материалов, что позволяет улучшить деформационно-прочностные, электрические, магнитные и другие параметры, реализовать анизотропию или изотропию свойств композитов, регулировать структуру поверхностного слоя изделий с целью придания ему специальных свойств и т. д.;

3) управление структурой и свойствами композитов в процессе эксплуатации с помощью внешнего физического поля для достижения оптимального соответствия условиям эксплуатации и максимальной реализации достоинства материалов при работе изделий машиностроения;

4) создание материалов и изделий — носителей электромагнитного поля, выполняющих функции регулирующего

элемента, поле которого оказывает влияние на структуру и свойства материалов сопряженных деталей, а также на процессы, протекающие в контакте сопряженных деталей (смазывание, растекание, химические реакции и др.).

Основными технологическими средствами достижения этих целей в современном материаловедении являются электрическая поляризация диэлектрических компонентов, активация поверхности твердых компонентов, термомагнитная обработка полимерных связующих, наполнение матриц магнетиками и др.

Электрическую поляризацию диэлектрических компонентов композита можно осуществить с помощью различных методов, поскольку электретный эффект — такое же общее явление в диэлектриках, как поляризация и проводимость [136]. Методология электрической поляризации состоит в том, что диэлектрик помещают в электрическое поле и подвергают дополнительному физическому или химическому воздействию, которое уменьшает время релаксации диполей или ускоряет процесс миграции заряженных частиц. Методы получения электретов весьма разнообразны (см. гл. 2, 4). Диапазон технологий электрической поляризации композитов значительно расширяется благодаря возможности нанесения на твердые компоненты покрытий из диэлектриков, приводимых в электретное состояние в процессе формирования покрытий.

Активация поверхности твердых компонентов — технологическая операция, заключающаяся в придании поверхностному слою компонентов свойств активной среды — вещества, в котором распределение атомных частиц (атомов, ионов, молекул) не является равновесным [429]. Методология активации заключается в обработке компонентов СВЧ-полем, коронным или тлеющим разрядом, потоками электронов, ионов и т. д.

СВЧ-поле — поле электромагнитных колебаний в диапазоне сверхвысоких частот, т. е. от $3 \cdot 10^8$ до $3 \cdot 10^{11}$ Гц. Обработка материалов с помощью источников СВЧ-энергии представляет собой самостоятельную область техники сверхвысоких частот.

Воздействие на компоненты полимерных композитов электрическими разрядами в газе — коронным и тлеющим — является эффективным средством повышения адгезионной прочности листовых материалов различного состава и структуры. Такая технология подтверждает ряд положений электрической теории адгезии, согласно которой система адгезив—субстрат отождествляется с конденсатором, а двойной электрический слой, возникающий при контактировании твердых тел, — с обкладками конденсатора [182].

В основе обработки материалов потоком электронов с энергией до 100 кэВ лежит высокая плотность энергии электрон-

ного пучка, достигающая 10^{13} Вт/м². С помощью ионных источников — устройств для получения направленных потоков ионов — осуществляют ионное травление твердых компонентов, т. е. удаление примесей и загрязнений с их поверхности в результате ионной бомбардировки.

Термагнитная обработка материалов — разновидность термической обработки, заключающаяся в нагревании и охлаждении полуфабрикатов и изделий в магнитном поле. В результате термагнитной обработки полимерные материалы претерпевают структурные превращения, существенно изменяются их электрофизические и магнитные свойства, а также физико-механические характеристики (см. гл. 5).

Наполнение матриц магнетиками — простейший путь создания материалов-носителей магнитного поля. В зависимости от магнитных свойств наполнителя можно получать магнитомягкие или магнитотвердые эластичные материалы, а также более сложные композиты, например на основе полимерных студней, в которых дисперсионной жидкостью служат магнитные жидкости — жидкие дисперсные системы, содержащие микрочастицы ферро- или ферримагнетика, имеющие постоянный магнитный момент. Очевидно, что многие эксплуатационные свойства таких композитов поддаются регулированию с помощью магнитного поля.

Об эффективности этих технологических методов свидетельствует реализация следующих эффектов, позволяющих упростить формирование и повысить надежность эксплуатации полимерных композитов.

Электрическая поляризация полимерных материалов является распространенной технологической операцией в электрофотографии, при электростатической записи, фильтрации газов, производстве различных преобразователей, высоковольтных генераторов, радиационных дозиметров и т. д. [282, 513]. Целесообразность такого применения полимерных электретов определяется главным образом их свойством быть источником электрического поля и большей по сравнению с другими электретными материалами технологичностью переработки в изделия. Между тем модификация структуры, происходящая в процессе электрической поляризации полимеров, приводит к ощутимым изменениям прочностных [282], электрических [515], триботехнических [238] параметров полимерных материалов, характеристик поверхностного слоя изделий [489] и др. Это существенно влияет на работоспособность изделий из полимерных электретов при восприятии и передаче механической нагрузки.

Кроме того, поле электретов может служить средством повышения ресурса многих деталей и узлов современной техники, эксплуатируемой при интенсивном воздействии сред и физических полей. С помощью деталей из полимерных ком-

позитов-генераторов электрического поля можно реализовать в машинах электрокапиллярные явления, заключающиеся в изменении поверхностного натяжения на границе двух фаз вследствие скачка электрического потенциала на этой границе [429]. Это путь к повышению эффективности уплотнений ресурса подшипников, механического привода и т. д.

Наметилась тенденция к использованию таких композитов в соединениях деталей машин, где вероятна коррозия, в частности, один из наиболее опасных ее видов — щелевая коррозия. Многие подвижные соединения подвержены коррозионно-механическому изнашиванию, торможение которого в ряде случаев осуществляют с помощью локальных электрических полей [380]. Элементы конструкций из электретных композитов могут служить датчиками износа, герметичности соединений, напряженно-деформированного состояния деталей, наличия смазки и т. д.

Активация поверхности твердых компонентов полимерных композитов приводит к удалению примесей, загрязнений, окисных слоев и т. д. и направлена прежде всего на повышение адгезии при совмещении компонентов и полимерного связующего. Эта операция интересна с технологической точки зрения, так как позволяет реализовать в процессе смешивания компонентов электростатические силы и электрокапиллярные явления. Активация поверхности частиц полимерных порошков инициирует релаксационные переходы, обуславливающие ориентацию сегментов макромолекул, увеличение упорядоченных областей с повышенной регулярностью надмолекулярной структуры [282]. Высказана точка зрения [136], что контактирование деталей с позиций материаловедения не является чисто механическим процессом, заключающимся в касании материалов, перераспределении давления и деформации в контакте.

Контактирование создает условия для протекания физико-химических процессов, приводящих к переносу заряженных частиц, накоплению в диэлектрических компонентах пространственных зарядов и образованию электрического поля или стеканию зарядов через электропроводные компоненты. Активация поверхности полимерных композитов является инструментом для рационального использования этих эффектов при формировании композитов, получении из них изделий и эксплуатации последних.

Термомагнитная обработка — один из эффективных технологических процессов, позволяющих регулировать распределение в полимерной матрице частиц магнетика. С помощью магнитного поля можно создать в структуре полимерного композита электропроводящие «мостики» [168]; осуществить текстурирование постоянных эластичных магнитов, повернув магнитотвердые частицы в полимерной матрице осями лег-

кого намагничивания в направлении внешнего магнитного поля [9]; сформировать устойчивый к изнашиванию текстурированный слой на рабочих поверхностях триботехнических изделий [424] и т. д. Существенным аспектом является трансформация надмолекулярной структуры полимеров под влиянием термомагнитной обработки. Некоторые результаты исследования этих процессов изложены в гл. 5 и 8.

Наполнение полимерных матриц магнетиками, в простейшем случае — порошками магнитотвердых или магнитомягких материалов — тривиальная технологическая операция, связанная иногда с предварительной магнитной обработкой наполнителей. Магнитоэлектрики — полимерные композиты, наполненные ферромагнитными порошками, — находят применение в технике ВЧ для изготовления магнитопроводов, сердечников катушек индуктивности и других изделий, позволяющих регулировать работу машин. Они превосходят традиционные магнитомягкие металлические материалы по технологичности и деформационным параметрам.

Введение в состав полимерных композитов магнитных жидкостей осуществляют с помощью довольно сложной технологии, базирующейся на достижениях многих направлений физической химии. Получаемые таким путем материалы обладают уникальным свойством: возможностью перемещения магнитной жидкости в объеме полимерной матрицы и за ее пределами под действием внешнего магнитного поля. Таким образом удастся создать самосмазывающиеся подшипниковые материалы, универсальные герметизаторы, одинаково успешно работающие при перепадах избыточного давления и в вакуумных уплотнениях [132], решить ряд задач регулирования электропроводности контакта и т. д.

Естественно, что массовое применение электрического и магнитного полей в технологии полимерных композитов требует соблюдения специальных требований техники безопасности, предъявляемых к технологическим процессам, оборудованию и производственным помещениям. В то же время электрическое и магнитное поля как технологические средства привлекают экологической чистотой, так как не усугубляют важнейшую на сегодняшний день экологическую проблему, вызванную загрязнением окружающей среды промышленными отходами. Безотходность электрических и магнитных технологий модифицирования полимерных композитов обусловила тенденцию к увеличению их значения в технике будущего.

Далеко не полный перечень достоинств технологий формирования и переработки полимерных композитов с применением физических полей свидетельствует о целесообразности совершенствования промышленных технологий обработки композитов и их компонентов электромагнитным полем, оты-

скания областей оптимального применения в машиностроении материалов и деталей — носителей поля. Перед создателями новой техники откроются широкие возможности, когда обработка композиционных материалов и изделий в электрическом и магнитном полях станет массовой технологической операцией машиностроения.

6.2. Технологические решения

Электрическое и магнитное поля в технологии полимерных композитов могут выполнять роль технологических или эксплуатационных факторов.

Типичными примерами использования полей как технологического средства при формировании композитов и изделий из них являются классификация (разделение на фракции с определенным размером частиц) парамагнитных порошков в электромагнитном поле [488];

сушка капиллярно-пористых наполнителей СВЧ-полем; активация поверхности наполнителей;

разнополярное зарядение порошковых компонентов при смешении с целью формирования частиц смеси с заданным составом и формой [231];

интенсификация адгезионного взаимодействия компонентов слоистых пластиков путем обработки электрическим разрядом [309];

иницирование электрокапиллярных явлений с целью интенсификации пропитки тканей и волокнистых наполнителей полимерными смолами [523];

ускорение химических реакций образования пространственной структуры в связующем с помощью магнитного поля [301];

текстурирование эластичных постоянных магнитов [424] и электропроводных металлонаполненных пластиков [168];

заполнение микропор в полимерных матрицах магнитными жидкостями в магнитном поле, направленном по нормали к границе матрица—жидкость [132];

получение металлополимеров методами совмещения вибропомола и электроэрозионной обработки металла в среде полимера или мономера, электролитического разложения металлоорганических соединений в мономерах, олигомерах, растворах и расплавах полимеров [329];

формирование вспененных полимерных материалов в переменном электрическом поле ультравысокой частоты [308] и т. д.

Полимерным композитам и изделиям из них с помощью полей могут быть приданы дополнительные функциональные свойства:

обеспечение постоянного контактного давления в соеди-

нении герметизатора из ферропласта и сопряженной стальной детали [424]; запрограммированное включение химического источника тока с электретным сепаратором из полимерного материала, обладающим свойством инверсии знака электретного заряда [136];

уменьшение смачивания электретных герметизаторов некоторыми полярными жидкостями [132];

снижение трения в торцовых подшипниках с ферропластовыми опорными элементами, которые контактируют одноименными магнитными полюсами [177];

регулирование свойств поверхностного слоя электретных мембран независимо от их проницаемости [268];

замедление коррозионно-механического изнашивания опор скольжения путем электрической поляризации зоны трения с помощью металлополимерного подшипникового вкладыша — источника тока [564];

придание антитромбогенных свойств искусственным сосудам из полимерных электретных материалов с отрицательным зарядом на поверхности, контактирующей с кровью [513];

снижение аэродинамического сопротивления газовых фильтров с волокнистыми наполнителями путем их перевода в электретное состояние [282];

регулирование степени герметичности уплотнений с герметизаторами из полимерных композитов, наполненных магнитными жидкостями или жидкими металлами, с помощью магнитного или электрического полей [51];

стимуляция остеосинтеза эндопротезами из полимерных композитов с определенным распределением электретного заряда [513] и др.

Функция, которую выполняет поле при формировании полимерных композитов и получении изделий из них, является основным критерием, определяющим место электромагнитной обработки в структуре технологического процесса. С помощью полей может быть осуществлена модификация исходных компонентов или промежуточных продуктов их взаимодействия. Не исключено последующее влияние электромагнитного поля, наведенного при такой обработке, на дальнейшие технологические операции и взаимодействие компонентов. Это происходит, например, при формировании волокнистых магнитных фильтрующих материалов, когда пневматическое распыление полимерного расплава, наполненного магнитными частицами, можно регулировать, используя взаимодействие внешнего электромагнитного и ранее наведенного на частицах магнитного полей. Во многих случаях обработка сформированных материалов и отформованных изделий в электрическом и магнитном полях является заключительной операцией технологического процесса, как например, намагничивание изделий

из магнитотвердых ферропластов. Возможны технологические процессы, в которых обработка электромагнитным полем имеет место на каждой стадии переработки компонентов. Схемы технологических процессов, отличающихся этими признаками, показаны на рис. 6.1.

Проектирование технологических процессов формирования конкретных материалов, входящих в обширную номенк-

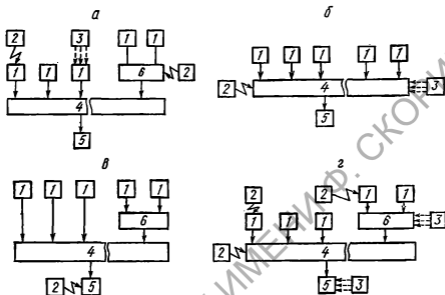


Рис. 6.1. Схемы технологических процессов формирования полимерных композитов и получения изделий из них с применением электрического и магнитного полей для модифицирования: а, б — исходных компонентов и промежуточных продуктов их взаимодействия; в — конечного продукта; г — исходных компонентов, промежуточных и конечного продуктов на всех стадиях их переработки (1 — исходные компоненты; 2 и 3 — источники электрического и магнитного полей; 4 — зона физико-химического взаимодействия компонентов; 5 — готовый продукт; 6 — промежуточный продукт)

латуру полимерных композитов, и получение из них изделий той или иной степени сложности является творческой работой, успех которой часто определяется нахождением оригинальных решений. Тем не менее можно сформулировать общие рекомендации, благодаря которым удастся избежать типичных ошибок, вызванных неверной оценкой последствий воздействия электрического и магнитного полей на свойства материалов и ход технологических процессов. Они заключаются в следующем:

обработку в полях исходных компонентов и промежуточных продуктов их взаимодействия целесообразно проводить с целью решения технологических задач формирования композитов;

наиболее эффективный путь придания композитам и изде-

лиям из них дополнительных функциональных свойств — обработка полем окончательно отформованных изделий на заключительной операции технологического процесса;

модифицирование с помощью электромагнитного поля исходных компонентов и промежуточных продуктов их взаимодействия с целью придания материалам или изделиям дополнительных функциональных свойств всегда связано с потерей энергии и снижением к. п. д. операции модифицирования; в этом случае оптимальный путь снижения производственных потерь — направление части энергии модифицирующего поля на решение технологических задач формирования композитов;

электрическое и магнитное поля, наведенные на промежуточных этапах взаимодействия компонентов, не должны мешать осуществлению последующих операций формирования композитов и реализации дополнительных функциональных свойств готовых изделий;

конечным продуктом технологий формирования полимерных композитов и переработки их в изделия с применением электрического и магнитного полей могут быть материалы и изделия, не являющиеся носителями поля, дополнительные функциональные свойства которых реализуются при воздействии внешних полей или наведения в материале внутреннего поля в процессе эксплуатации изделия.

Специальные требования безопасности при формировании и переработке полимерных композитов обусловлены прежде всего необходимостью предотвратить или уменьшить вредное воздействие на работающих электрического поля. Кроме поля от источников электрической энергии, используемой для генерирования технологических полей, опасным или вредным производственным фактором могут быть электростатические поля, образующиеся в процессе переработки композитов. Большинство компонентов полимерных композитов, прежде всего полимерные материалы, минеральные и органические наполнители, в том числе органические жидкости, характеризуются высоким удельным электрическим сопротивлением, что обуславливает их низкую электропроводность и свойство электрической поляризации. Любые технологические операции с участием таких компонентов сопровождаются возникновением электростатических зарядов, проблема нейтрализации или полезного использования которых по-прежнему остается актуальной в технике.

Меры безопасности, которые необходимо соблюдать при проектировании, строительстве, монтаже и устройстве электроустановок для генерирования технологических полей, определены в директивных документах, основными из которых являются государственные стандарты СССР, «Правила устройства электроустановок» (ПУЭ), строительные нормы

и правила (СНиП) Госстроя СССР. Главным управлением государственного энергетического надзора Министерства энергетики и электрификации СССР установлены обязательные для всех потребителей электроэнергии правила технической эксплуатации и техники безопасности электроустановок [379]. Любая разработанная в отраслях техническая документация по использованию электрического и магнитного полей в технологических процессах не должна противоречить этим документам.

Правилами регламентировано применение средств защиты, предотвращающих или уменьшающих воздействие на работающих электрического тока, электрического и магнитного полей. Средства защиты должны быть рассчитаны на эксплуатацию при наибольшем допустимом рабочем напряжении электроустановки [140, 142]. Специальные требования к электрооборудованию и меры безопасности при нанесении полимерных покрытий с применением электрического поля изложены в работах [205, 378]. Установление норм безопасного влияния магнитных полей на человека в настоящее время находится в стадии исследования [517].

Глава 7

ЭЛЕКТРОТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

В данной главе рассматриваются основы технологий получения материалов, свойства которых в значительной мере определяются взаимодействием полимерного связующего и наполнителей, а также влиянием электрических полей на процессы такого взаимодействия. Разработанные в последнее время технологии позволяют не только направленно регулировать свойства полимерных композитов, но и получать изделия, обладающие свойством в процессе эксплуатации воздействовать на сопряженные с ними элементы конструкций посредством электрического поля [136]. Это направление является новым в материаловедении и первые результаты свидетельствуют о том, что его дальнейшая разработка приводит к созданию материалов с уникальными служебными свойствами.

7.1. Электролитический метод получения металлополимеров

Металлополимерами называют полимеры, наполненные сверхтонкими коллоидными порошками металлов, представляющие собой двухфазные предельно однородные системы [329]. Металлополимеры применяют в качестве электропроводящих,

антифрикционных, антикоррозионных, ферромагнитных и других материалов. Специфические свойства металлополимеров, отличающие их от традиционных полимеров и материалов, наполненных металлами, обусловлены технологией их получения — коллоидные частицы не добавляются в виде отдельного заранее изготовленного компонента, а образуются в объеме полимерного связующего. За счет возникновения активных центров на поверхности коллоидных частиц металлов в момент их образования происходит химическое взаимодействие с макромолекулами, сопровождающееся возникновением хемосорбционной связи [329]. Способ получения металлополимеров определяет их свойства, в значительной степени зависящие от дисперсности и равномерности распределения частиц металла, природы связи между поверхностью частиц металла и макромолекулами.

Электролитический метод получения металлополимеров разработан Э. М. Натансоном с сотр. и описан в его работах [329—331, 462]. Сущность метода состоит в выделении металлов из водных растворов соответствующих солей в виде высокодисперсных катодных осадков, которые диспергируются в верхнем слое электролитической ванны, представляющей собой раствор полярных полимеров с добавлением поверхностно-активных веществ (ПАВ). Коллоидные частицы металла в момент их образования на вращающемся у поверхности раздела фаз катоде взаимодействуют с макромолекулами и переходят в верхний слой ванны, образуя устойчивые органонолы.

После удаления дисперсионной среды дисперсные фазы концентрированных органонолей металлов, стабилизированные полярными полимерами, представляют собой металлополимеры. Размеры частиц металла в таких материалах колеблются от сотых долей до единицы микрона, а содержание металла достигает 70—80%.

Структуру и свойства металлополимеров в значительной степени определяют следующие параметры: состав, концентрация и температура электролита, плотность тока на катоде, поляризация катода, скорость его вращения, продолжительность электролиза, воздействие ПАВ на процессы адсорбции макромолекул полимера на поверхности коллоидных частиц металла в момент их образования.

Для получения продуктов взаимодействия макромолекул коллоидных частиц металла по электролитическому методу используют электролизер, принципиальная схема которого представлена на рис. 7.1. В электролитической ванне 7 находится нижний слой 5, представляющий собой водный раствор электролита, который содержит соли металла, верхний слой 3 — разбавленный раствор полимера и ПАВ в углеводородной среде. Анод 4 изготовлен из металла, соль которого растворе-

на в электролите. Катод 2 представляет собой диск, вращающийся с регулируемой скоростью на валу 8. Катод отделен от анода диафрагмой 6, изготовленной из стекловолокна. Электролитическая ванна охлаждается водяным холодильником 9, а окисление коллоидных частиц металла предотвращается путем пропускания азота через борбатер 1.

В работах [330, 462] изучены условия образования металлополимеров на основе эпоксидной смолы, свинца и кадмия

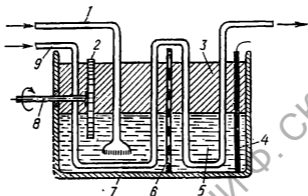


Рис. 7.1. Схема электролизера для получения металлополимеров [329]

в двухслойной электролитической ванне. Электролитами служили водные растворы свинца и кадмия. Верхний слой состоял из раствора эпоксидной смолы в толуоле. Коллоидные частицы металлов, выделяющиеся на катоде, лиофилизировались эпоксидной смолой, благодаря чему происходит образование устойчивых концентрированных органоэполей металлов. При проведении электролиза использовали режимы, приведенные в табл. 7.1. Полученные продукты отделяли от электролита и высушивали в вакууме в течение 20 ч при 50—80 °С до полного удаления воды, спирта и толуола.

Диспергирование частиц высокодисперсных металлов в

Таблица 7.1. Режим электролиза при получении металлополимеров свинца и кадмия на основе эпоксидно-диановой смолы [329]

Режим электролиза	Свинец	Кадмий
Концентрация органического слоя электролита, кг/м ³	100	150
Напряжение на электродах, В	60—80	50—80
Плотность тока, А/дм ²	20	20
Температура ванны, °С	30—35	30—35
Скорость вращения катода, об/мин	60—80	60—70
Время электролиза, мин	45	30

органическом верхнем слое и образование органозолей начинается при концентрации эпоксидно-диановой смолы 2—2,5%, т. е. когда концентрация функциональных групп становится достаточной для лиофилизирования поверхности образующихся коллоидных частиц металла и их перевода в раствор полимера. Максимальное содержание свинца в металлополимере составляет 62% при относительной концентрации эпоксидно-диановой смолы в органическом слое 5—6%. При более высокой концентрации смолы количество металла в металлополимере снижается на порядок.

Изменение в пределах 2—5 кг/см³ концентрации электролита в нижнем слое ванны незначительно влияет на состав металлополимеров. При более высоких концентрациях электролита металл выделяется в виде грубодисперсных дендритов, которые слабо диспергируются в органическом слое. Для каждого сочетания раствора полимера и электролита необходимо находить оптимальную концентрацию в верхнем и нижнем слоях.

Выделение высокодисперсных металлов и диспергирование их в органическом слое начинается при плотности катодного тока 2—3 А/дм². Оптимальной является плотность тока 14—16 А/дм², ее увеличение интенсифицирует выделение водорода и накопление окисленного металла на поверхности раздела между водным и органическим слоями ванны.

Содержание металла в металлополимерах при одном и том же режиме электролиза зависит от его продолжительности. В большинстве случаев эта зависимость прямо пропорциональна, отклонение от нее объясняется частичным окислением выделенного металла и переходом его в водный слой в виде оксидов, что в большинстве случаев происходит после 35—40 мин электролиза.

Эффективность получения металлополимеров на основе полистирола, полиизобутилена, натурального каучука в значительной мере зависит от добавки поверхностно-активных веществ. Наиболее эффективным является применение 0,2—0,4% олеиновой кислоты. Влияние ПАВ на переход катодных осадков металла в органический слой и диспергирование осадков объясняют образованием прочных ориентированных адсорбционных слоев этих веществ на поверхности металлических частиц и лиофилизированием последних согласно уравнению Ребиндера [391]. Эффективное действие олеиновой кислоты в качестве ПАВ обусловлено химической связью ее полярных групп с поверхностью коллоидных частиц.

Модифицирование поверхности частиц металлов влияет также на их распределение в объеме металлополимера и, следовательно, на прочность получаемого материала. В случае слабо выраженного лиофилизирования поверхности частицы независимо от степени дисперсности могут распределяться в

объеме полимера в виде агрегатов, что обуславливает снижение прочностных свойств металлополимера.

Природа и концентрация полимеров в верхнем органическом слое, а также температура и катодная плотность тока при электролизе в значительной степени влияют на размеры и форму образующихся металлических частиц. В работе [331] исследованы изменения структуры, формы, дисперсности и размеров блоков кристаллической решетки образующихся коллоидных частиц металлов методом электронной микроскопии. Установлено, что в зависимости от режима электролиза наряду с мелкими частицами металла размерами 0,1—0,2 мкм выделяются дендриты размерами 1,0—1,5 мкм и более крупные агрегаты. В присутствии полистирола происходит образование округлых, плотных частиц металла и полное исчезновение дендритов. Использование в качестве ПАВ оленновой кислоты позволяет получать частицы игловидной формы. При получении металлополимеров на основе эпоксидно-диановой смолы и кадмия образуются как дендритные, так и бесформенные частицы. Образование крупных рыхлых агрегатов авторы связывают с эффектом сшивания смолы под действием высокодисперсных металлов. Совместное действие эпоксидной смолы и оленновой кислоты приводит к образованию катодных осадков большой степени дисперсности и определенной формы.

Изменение концентрации полимера в верхнем слое электролитической ванны изменяет условия роста кристаллов металла вследствие движения ионов к поверхности разряда. Например, изменение концентрации поливинилацетатей от 5 до 30 кг/м³ обуславливает изменение формы осадков от крупных агрегатов размерами 2—3 мкм, состоящих из длинных тонких игл, до мелких (0,02—0,2 мкм) частиц.

С уменьшением молекулярного веса полимера происходит уменьшение размера частиц образующегося металла. Авторы [329] считают, что это связано с адсорбционной активностью полимера. Установлено, что поверхность частиц металла пассивируется полимерами более низкомолекулярных фракций.

Электролитическим методом можно получать металлополимеры на основе совмещенных полимерных систем. В работе [461] исследованы условия образования металлополимеров на основе коллоидного свинца и смесей полимеров: поливинилацетата и эпоксидно-диановой смолы ЭД-5; эпоксидно-диановой смолы и полисульфидного каучука; поливинилацетата-полисульфидного каучука (ПСК). Процессы образования металлополимеров на основе коллоидных металлов и смесей полимеров обуславливаются совместимостью полимерных композитов, а также характером взаимодействия макромолекул этих компонентов и образующихся в их среде коллоидных частиц металлов. Из трех исследованных пар полимеров

наиболее целесообразно использовать полимерные системы ПСК-смола ЭД-5 и ПВА-смола ЭД-5. Образование поверхностных соединений на коллоидных частицах металлов в этих системах происходит за счет раскрытия оксидных циклов и разрыва связей —S—S— в совмещенном полимерном продукте.

7.2. Металлополимерные электреты

Электрическая поляризация приводит к частичному изменению структуры и влияет на физические свойства полимерных материалов [156, 513]. Такие изменения, вызванные поляризацией, большинство авторов связывают с анизотропией свойств, обусловленной ориентационными явлениями [93, 209]. При этом не учитываются взаимодействие материалов электродов и поляризуемых полимерных материалов, а также значительные изменения приэлектродных слоев полимеров, вызванные прохождением электрического тока. Во многих случаях физико-химическое взаимодействие металла и полимерного материала при электрохимической поляризации и объемно-зарядовая поляризация, связанная с этим взаимодействием, оказывают на композит модифицирующее влияние в большей степени, нежели ориентация структурных элементов полимерной матрицы. Это подтверждают, в частности, результаты исследования нового класса электретов — металлополимерных электретов (МПЭ), формируемых путем термообработки полимеров в контакте с металлами, различающимися величиной электрохимического потенциала, без использования внешних электрических источников [111, 136].

Таблица 7.2. Режимы изготовления и максимальные заряды металлополимерных электретов

Полимер	Температура поляризации, К	Время поляризации t , мин	$\sigma_{эфф}$ для пар электродов, МКл/см ²								t_e , сут
			Al—Cu	Zn—Cu	Fe—Cu	Ni—Cu	Au—Cu	Al—Pt	Al—Ag	Ti—Cu	
ПЭ	438	60—220	1,8	1,0	1,1	0,8	—	0,4	0,7	0,5	7
ПВБ	408	30—65	14,5	8,5	2,0	6,0	1,2	2,0	4,2	4,0	10
ППл	478	40—110	7,0	4,0	3,5	3,0	1,5	2,5	8,0	8,5	20
ПВХ	403	30—90	3,1	2,8	1,5	1,4	0,2	2,1	2,3	3,1	19
ПП	433	40—140	1,1	1,0	1,0	0,8	—	1,1	1,0	0,9	24
ПС	413	30—85	7,0	4,5	4,5	3,3	0,8	2,5	2,0	5,1	30
ПА-6	433	40—80	7,0	6,0	6,0	3,1	0,5	4,1	4,5	3,1	25
ЭД-10	313	Время от- верждения 14—40 ч	2,4	2,0	1,8	1,8	0,2	1,5	1,5	1,8	23

Таблица 7.3. Температуры начала термоокислительной деструкции T , К, пленок из МПЭ

Полимер	Плотность заряда, 10^{-2} Кл/см ²							
	0	0,03	0,06	0,10	0,15	0,25	0,30	0,35
ПВБ	520	527	530	532	536	540	525	518
ПА-6	534	541	546	549	545	538	532	528
ПЭ	515	524	525	528	524	518	512	—
ПС	522	526	528	532	535	530	524	520

Как было показано в работе [48], достаточным условием для перевода полимерных диэлектриков в электретное состояние является контактирование полимерной прослойки с короткозамкнутыми электродами из разнородных металлов. Поверхностный заряд, приобретаемый полимерами при такой поляризации, отрицательный. Его величина в 5—10 раз больше на поверхности, контактировавшей с металлом, имеющим более положительный электрический потенциал, чем на противоположной. В табл. 7.2 приведены максимальные значения $\sigma_{\text{эфф}}$, режимы получения электретов при термообработке полимеров в контакте с различными парами металлов, а также время t_e , в течение которого значение $\sigma_{\text{эфф}}$ уменьшается при хранении в e раз. Заряды МПЭ сравнимы по величине и стабильности с зарядами термоэлектретов, полученных при напряженности поляризующего поля 10—25 кВ/см, однако длительность периода их формирования несколько больше, чем у термоэлектретов [282]. Стабильная величина заряда $\sigma_{\text{эфф}}$, составляющая 25—40% от исходной, устанавливается в МПЭ через 10—20 сут после поляризации.

Поляризационный заряд МПЭ сосредоточен в основном в поверхностных слоях, до 70 мкм — в некристаллизующихся полимерах, и до 40 мкм — в частично кристаллических. Заряд ТСД достигает 10^{-5} — 10^{-4} кг/см², он является связанным, так как в свободном виде электрический заряд столь большой величины не может присутствовать в диэлектрике, не вызывая его пробоя. Заряд, высвобождающийся при ТСД, обусловлен электрохимическими процессами, происходящими на границе раздела полимер—металл (см. параграф 4.2).

Одним из факторов, определяющих область применения МПЭ, является их термостойкость. Термостойкость — важнейший эксплуатационный параметр полимерных материалов, работающих при повышенных температурах. Она определяется инертностью полимера по отношению к атмосферному кислороду, взаимодействие с которым обуславливает старение полимерных материалов в процессе эксплуатации [329]. При нагревании МПЭ могут возникать специфические явления, обусловленные взаимодействием частиц металла и металлосодер-

жащих соединений, находящихся в МПЭ, с полимером. Исследования термоокислительной деструкции необходимы при подборе оптимальных режимов переработки металлополимерных электретных материалов в изделия и при эксплуатации последних. Термостойкость МПЭ существенно зависит от величины заряда, прошедшего через полимер при поляризации (табл. 7.3). Увеличение температуры начала окислительной деструкции обусловлено интенсивным взаимодействием между высокодисперсными частицами металла, образовавшимися в полимерной матрице в процессе поляризации, и отдельными звеньями макромолекул полимеров, которое приводит к ограничению подвижности полимерных цепей [329].

В работе [251] показано, что малые количества металла оказывают заметное влияние на молекулярное движение в полимере. Эти динамические эффекты наряду с уменьшением дефектности и «рыхлости» структурных образований полимера приводят к увеличению термостойкости и плотности МПЭ. Кроме того, высокодисперсные частицы металла взаимодействуют при нагревании с возникающими гидроперекисями и радикалами. Как показано в работе [329], такое взаимодействие замедляет процесс деструкции полимера и способствует повышению температур термоокислительной деструкции и переходов из высокоэластического в вязкотекучее состояние.

Ухудшение термостойкости МПЭ при высоких значениях заряда, прошедшего при поляризации через полимер, обусловлено деструктивными процессами, неизбежными при длительной термообработке, сопровождающей поляризацию в режиме больших зарядов.

Способы получения металлополимерных электретов просты и вписываются в промышленные технологии производства полимерных пленок, листов, других изделий. Основной операцией этих способов является термообработка полимеров при температурах выше температуры плавления (стеклования) в контакте с замкнутыми электродами из разнородных металлов.

Примеры реализации технологий получения изделий с электретными свойствами приведены на рис. 7.2, 7.3. Конструк-

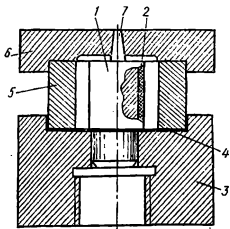


Рис. 7.2. Устройство для поляризации подшипника скольжения в процессе его изготовления

ция пресс-формы для изготовления подшипников скольжения (рис. 7.2) позволяет поляризовать участки рабочей поверхности без использования внешних источников напряжения [568]. Пуансон 1, формирующий поверхность трения подшипника, выполнен из алюминия и содержит вставки 2 из неэлектропроводной керамики, закрепленные в пазах на оформляющей поверхности. Пуансон 1 посажен в стальную плиту 3, снабженную эмалевым покрытием 4 и сопряженную

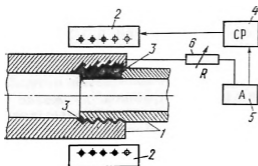


Рис. 7.3. Схема процесса герметизации резьбовых соединений стальных деталей: 1 — соединяемые детали; 2 — нагреватель; 3 — полимерная прослойка; 4 — система регулирования; 5 — источник постоянного тока; 6 — изменяемая нагрузка

с втулкой 5 из стали, оформляющей наружную поверхность подшипника. С втулкой 5 и пуансоном 1 контактирует стальная крышка 6, в которой выполнены литниковые каналы 7.

Форму закрепляют на штоке гидроцилиндра вертикальной литейной машины, обеспечивающего сжатие деталей формы и контактирование крышки 6 с пуансоном 1 и втулкой 5. После подачи расплава полимерного материала (ПА-66) через литниковые каналы 7 форму выдерживают в закрытом состоянии 20—60 с до затвердения материала. В течение этого времени в цепи алюминиевый пуансон 1 — расплав полимера — стальная втулка 5 — крышка 6 протекает ток поляризации, обусловленный разностью электрохимических потенциалов алюминия (—1,66 В) и стали (—0,44 В) [460] и ионной проводимостью расплава. Указанное направление и минимальная утечка тока поляризации обеспечиваются тем, что плита 3 электрически изолирована покрытием 4 от втулки 5. На участках контактирования со стержнем 1 полимерный материал приобретает объемный заряд, который отсутствует на участках, контактировавших с неэлектропроводными вставками 2. В процессе последующей термообработки (40—60 мин) в минеральном масле МС-20 неполяризованные участки поглощают до 0,1 мг/см² смазочной жидкости, а поляризованные остаются практически без изменения.

На рис. 7.3 представлена схема, иллюстрирующая способ герметизации резьбовых соединений стальных деталей, основанный на использовании эффекта повышения адгезионной прочности соединения полиэтилен—сталь после электрической

поляризации [572]. В качестве источника поляризующего напряжения использовали разность электрохимических потенциалов стали различных марок, достигающую значения 0,4 В. Плотность тока между такими деталями, разделенными прослойкой расплава полиэтилена, составляет $1,8 \cdot 10^{-4}$ А/м². При контактировании с расплавом полиэтилена деталей из стали одной марки плотность тока не превышает $0,3 \cdot 10^{-4}$ А/м². Разность потенциалов возникает в данном случае за счет градиента температур и неодинаковой площади контактирующих деталей.

Ниже приведены значения плотности тока при 240 °С, регистрируемого измерительным прибором, клеммы которого замкнуты на пару свинчатых стальных труб, разделенных прослойкой полиэтилена толщиной 0,2—0,5 мкм в резьбовом зазоре.

Марка стали	05кп	38ХИ2МА	15Г2СФ	60Г	Ст 45
Максимальная плотность поляризационного тока, 10^{-4} А/м ²	0,4	1,8	1,1	0,7	0,2

Одну из деталей, выполненную из стали Ст 45, использовали в эксперименте постоянно, а вторую (сменную) изготавливали из сталей различных марок.

Основной операцией технологии является осуществление электрического контакта между соединяемыми деталями, изолированными друг от друга полимерной прослойкой, через оптимальное сопротивление, обеспечивающее протекание наибольшего поляризационного заряда. При использовании сопротивления ниже оптимального плотность тока поляризации первоначально имеет большую величину, но блокировка металлической поверхности продуктами поляризации вскоре снижает его практически до нуля. Сопротивление выше оптимального значения снижает интенсивность перетока электронов по внешней цепи, в результате чего не достигается уровень тока, достаточный для осуществления электрохимических реакций на границе полимер—металл. Наибольшая плотность поляризационного заряда реализуется при оптимальном сочетании сопротивления внешней цепи, температуры предварительного нагрева и времени термообработки, которые определяются из уравнения регрессии:

$$y = 23,33 + 0,17x_1 + 3,31x_2 + 1,66x_3 - 2,57x_1^2 - 3,83x_2^2 - 2,57x_3^2 + 4,17x_1x_2 + 1,67x_2x_3, \quad (7.1)$$

где x_1 , x_2 , x_3 — кодированные переменные, соответствующие

сопротивлению внешней цепи, температуре термообработки и времени охлаждения; y — адгезионная прочность соединения деталей.

7.3. Электропроводные материалы

Большинство полимерных материалов являются диэлектриками с удельным объемным сопротивлением от 10^{10} до 10^{15} Ом·м (см. гл. 3). Увеличить проводимость полимеров можно путем введения в них веществ с высокой проводимостью — технического углерода, графита, углеграфитовых волокон или металлов. При использовании углеродных наполнителей получают материал с удельной проводимостью 10^3 См/м, а введение порошков золота и серебра позволяет повысить электрическую проводимость до 10^6 См/м, что сравнимо с проводимостью металлов [516].

Электропроводящие полимерные композиции широко применяются в различных областях техники. Наиболее массовым применением их в промышленности является изготовление антистатических материалов. Проводящие резины и пластмассы используют для борьбы со статическим электричеством в химической, текстильной, полиграфической, электронной и других отраслях промышленности [168]. Сопротивление применяемых для этой цели изделий из электропроводящих композитов составляет $5 \cdot 10^4$ — 10^{12} Ом в зависимости от назначения.

В последнее время антистатические материалы нашли широкое применение в медицинской технике, в частности, для изготовления шлангов и трубок для аппаратов искусственного дыхания, антистатического линолеума для операционных [141], проводящих плиток для покрытия пола [494], антистатической обуви для операционных [306].

Проводящие композиты на основе резины и ПВХ используют для изготовления кабелей различного назначения. Применение проводящих композиций для нанесения слоев между металлической жилой и изоляцией уменьшает вероятность разрушения изоляции вследствие воздействия коронных разрядов, которые возникают в пустотах между жилой и изоляцией [470]. Оболочки из проводящей резины или композиции на основе ПВХ используют для отвода токов повреждения без использования металлических экранов [168].

Применение слоя проводящей резины между жилой и изоляцией и между изоляцией и металлическим экраном в гибких экранированных кабелях позволяет устранять искажения передаваемого по кабелю сигнала, связанные с локальными отслоениями изоляции от жилы и экрана. Удельное сопротивление композиций, используемых в кабелях, составляет $(1,3$ — $1,4) \cdot 10^2$ Ом·м.

В кабелях применяют резины на основе каучуков, наполненные техническим углеродом и графитом [107], наполненные техническим углеродом пластикаты ПВХ и смеси ПВХ с бутадием-нитрильным каучуком [168]. Предложены композиции на основе смесей ПЭ с полиизобутиленом [168], сополимера этилена с винилацетатом [472], хлорированного ПЭ или сополимера этилена с пропиленом, ПЭ и бутилкаучука [168] и т. д.

Проводящие клеи нашли широкое применение в электронике для монтажа деталей электронных приборов [27, 76, 96]. Электрические соединения, полученные с помощью проводящих клеев, характеризуются невысоким значением переходного сопротивления и достаточно высокой прочностью.

Клеевые композиты изготавливают на основе эпоксидных, фенольных, акрилатных, полиэфирных, алкидных, полиуретановых и силоксановых полимеров [168]. В качестве наполнителей (60—85%) используют порошки серебра, посеребренного никеля, посеребренного графита, меди, посеребренной меди, алюминия, золота, железа, кобальта.

Электропроводящие полимерные композиты используют для изготовления нагревательных элементов. Нагреватели на основе силоксанового каучука, наполненного графитом, эксплуатируются до максимальной температуры 180 °С; удельная мощность составляет 5—10 кВт/м² [168]. Разработаны нагревательные элементы, изготовленные из проводящих резин на основе бутилкаучука и бутадиемметилстирольного каучука, с удельной мощностью 0,35 кВт/м² при температуре 40 °С [162]; на основе полиуретана, наполненного графитом [168]; фенолформальдегидной смолы, наполненной смесью технического углерода и графита [544]. Последняя смесь применяется для пропитки стеклоткани. С целью снижения подводимого напряжения разработан нагреватель из эпоксидной композиции, наполненной очищенным медным порошком [168].

Эластичные нагреватели используют для нагрева жидкостей в емкостях, стен, потолков в помещениях, изготовления калориферов, для защиты стекол от обледенения, обогрева аэрокосмических объектов и др. [168].

Электропроводящие композиты используют для изготовления резисторов и датчиков давления. В состав композиций для изготовления резисторов кроме связующего и технического графита или углерода входит минеральный наполнитель, снижающий удельное сопротивление и термический коэффициент расширения [119]. Для изготовления резисторов используют фенольные смолы, диаллилфталаты и диаллилизфталаты [278].

Датчики давления изготавливают из резин, ПВХ, ПВХ, ПЭ, ПА, наполненных железом, никелем, хромом, вольфрамом, бронзой, сажей, графитом и т. п. [168, 384]. Используются для

измерения статических и динамических нагрузок от десятых Па до несколько МПа.

Проводящие материалы используют [168] для изготовления экранов электромагнитных излучений. Экранирующие покрытия имеют низкие значения удельного сопротивления (10^{-1} — 10^{-3} Ом·м) и хорошие механические свойства [440, 531]. В некоторых случаях проводящие композиты используют для герметизации электронных устройств с одновременной защитой от электромагнитного излучения. Применяют резины и пластмассы, наполненные как металлическими порошками [484], так и волокнистыми наполнителями, в частности пикелированными стеклянными [65], алюминиевыми [66], углеродными [300] волокнами.

Электропроводность проводящих полимерных композиций связана с переносом электрических зарядов в проводящих компонентах через диэлектрические прослойки полимерного связующего. Наличие эффекта Холла у большинства исследованных композиций позволяет считать, что их электропроводность имеет электронный характер [515]. Перенос носителей заряда осуществляется по активационному или по туннельному механизму.

Проводящие композиты разделяют по критерию распределения компонентов на матричные системы, статические смеси и структурированные композиции. В матричных системах одна фаза образует сплошную матрицу при любой концентрации. В статистических смесях компоненты распределены хаотически без образования регулярных структур. Структурированные композиции включают слоистые материалы, армированные полимеры, системы, в которых компоненты образуют упорядоченные цепочные, плоские или объемные структуры. Для реальных электропроводящих композиций характерны элементы всех перечисленных выше типов распределения компонентов.

Электрическое поле в технологиях получения полимерных проводящих компонентов используют для модификации их структуры, увеличения электропроводности без изменения состава композитов. Для искусственного создания ориентированной цепочечной структуры металлического наполнителя применяют метод ориентации частиц наполнителя в электрических полях [168]. Через отверждающийся композит пропускают постоянный или переменный электрический ток плотностью до $5 \cdot 10^5$ А/м². Метод используют для композитов, содержащих как ферромагнитные, так и неферромагнитные металлы. Недостатком метода является необходимость пропускания больших токов. Исключения составляют электропроводящие клеи, которые нашли наиболее широкое применение в электронике для монтажа электросхем приборов, рассчитанных на малые токи.

Наполненные металлом композиции резко повышают электропроводность после пробоя, обусловленного высокой напряженностью электрического поля. Увеличение электропроводности происходит вследствие возникновения сварных мостиков между частицами, расположенными в области пробоя [168].

В полимерных композитах с углеродными наполнителями не удалось получить увеличения проводимости путем приложения постоянного поля высокой напряженности. Напротив, при достижении напряженности поля определенной величины происходит необратимое увеличение сопротивления. Это объясняют неспособностью частиц графита к свариванию и блокированию частиц графита продуктами деструкции полимера [168].

Значительного уменьшения удельного объемного сопротивления электропроводных композиций можно достигнуть путем их обработки импульсами высокого напряжения постоянного тока и высокочастотными импульсами постоянного напряжения [160, 163]. Так, для эпоксидных композиций, содержащих 80 мас. частей железа, после 4—5 импульсов амплитудой 13,5 кВ отмечается снижение сопротивления в 10—15 раз [168]. Наибольшее влияние оказывают первые 20—30 импульсов, а после 400—500 импульсов сопротивление стабилизируется. С ростом амплитуды импульсов происходит уменьшение сопротивления образца. В работе [485] высказано предположение, что под действием импульсов высокого напряжения происходит пробой оксидных пленок и вследствие этого уменьшение контактного сопротивления между частицами.

Удельное сопротивление композиций, обработанных импульсными разрядами, уменьшается с увеличением размеров частиц наполнителя и в значительной мере зависит от степени окисленности металлических порошков наполнителя.

При обработке композиций высокочастотными импульсами наибольшее снижение удельного объемного сопротивления происходит в первые секунды, а затем оно стабилизируется. При низкой концентрации наполнителя, когда расстояние между частицами велико, обработка не влияет на проводимость. Влияние высокочастотной обработки незначительно при использовании в качестве наполнителя малоокисленных металлических порошков. Чем выше степень окисления наполнителя, тем больше относительное уменьшение сопротивления после обработки [168].

Для высокопроводящих композиций с ацетиленовым техническим углеродом обработка высокочастотными разрядами неэффективна, так как частицы контактируют друг с другом в большом количестве. Композиции с коллоидным графитом после обработки снижают сопротивление на 2—5 порядков.

Например, удельное сопротивление эпоксидных смесей, содержащих 40 и 60 мас. ч. графита, уменьшается вследствие обработки с $2 \cdot 10^7$ и $6 \cdot 10^2$ до 10 и 5 Ом·м. В работе [168] это явление объясняется тем, что частицы графита, не имеющие оксидных пленок, изолированы друг от друга прослойками ПАВ и полимера. Под действием разрядов происходит пробой прослоек и уменьшение контактных сопротивлений между частицами.

Увеличение сопротивления электропроводных композитов под действием импульсов высокого напряжения наблюдается в определенной области концентраций наполнителя. Например, в эпоксидных композициях эффект имеет место при концентрации никеля от 17 до 19 об.%, карбонильного железа — от 21,5 до 45 об.%. Для высокопроводящих малоокисленных наполнителей эта область уже, чем для окисленных порошков с высоким удельным сопротивлением [164].

По данным, приведенным в работах В. Е. Гуля и соотр., природа связующего в значительной степени изменяет эффективность воздействия высокочастотных разрядов на композиционный материал. Наибольшее увеличение электропроводности можно достичь при обработке эпоксидных композиций, в меньшей степени — композиций на основе ПУ, ПВХ и ПММА. Наименьший эффект достигается в случае смесей на основе ПП.

Обработку разрядами рекомендуется проводить при температурах, превышающих температуру эксплуатации электропроводных композитов. Это обусловлено необходимостью уменьшения температурного коэффициента сопротивления (ТКС) композиции, который в значительной степени зависит от температуры обработки. Обработка электропроводных композитов импульсами высокого напряжения обуславливает уменьшение ТКС при нагревании [127], а также стабилизацию величины проводимости при механическом воздействии. Это характерно, в частности, для эпоксидных композиций с металлическим наполнителем.

При хранении эпоксидных композиций, обработанных высокочастотным разрядом, наблюдалось увеличение электропроводности композиций, наполненных графитом, и уменьшение проводимости в случае металлических наполнителей. Высокопроводящие смеси с большим содержанием наполнителя при длительном хранении (до 4 лет) изменяют проводимость незначительно [168].

Пробой импульсными или высокочастотными электрическими разрядами высокого напряжения не связан с изменением микроструктуры материала по типу образования сварных мостиков [168]. Высказано предположение, что при импульсной обработке вокруг каждой частицы возникают ветвистые разрядные каналы, образующие трехмерную сетчатую струк-

туру. При воздействии разрядов на всю поверхность образца сетчатая структура представляет собой разветвленную и равнономерную систему исходящих от разных частиц, переплетенных и соединяющихся друг с другом каналов. Степень развития каналов зависит от диэлектрической проницаемости и электрической прочности полимера.

При разработке технологических установок, в основу которых положен эффект увеличения электропроводности полимерных композитов при обработке высокочастотными импульсами, необходимо учитывать зависимость электропроводности от времени обработки и расстояния от источника до точки обработки (рис. 7.4). Полное поглощение высокочастот-

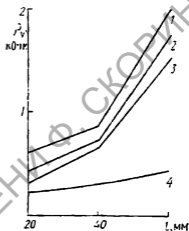


Рис. 7.4. Зависимость электропроводности эпоксидной композиции, содержащей 240 мас. ч. карбонильного железа, от расстояния до точки попадания импульсов и продолжительности обработки, с: 1 — 3; 2 — 12; 3 — 24; 4 — 45 [168]

пой волны, например, в эпоксидных композициях происходит на расстоянии около 25 см от точки попадания на образец высокочастотного импульса [168].

В последнее время разработаны перспективные электропроводящие материалы, представляющие собой полимеры с металлоподобной электропроводностью — так называемые «синтетические металлы» [64]. В различных областях новой техники применяют чистый и легированный полиацетилен (ПАЦ) [34, 64], а также смеси на его основе [275, 455]. Легирование ПАЦ и смесей с его добавками донорными или акцепторными примесями осуществляют химическим методом в жидкой и паровой фазе, в УФ-лучах. В работе [64] рассмотрены методы ионного и электрохимического легирования. Используемые методы позволяют получать материалы как с полупроводниковыми свойствами, так и электропроводящие. Совместно с легированием применяют вытяжку материала, обуславливающую увеличение электропроводности от 10 до $7 \cdot 10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [275]. Модифицирование полиацетилена позволяет придавать ему парамагнитные свойства [34].

Электрохимическое легирование применяют также для увеличения электропроводности политиофена (ПТФ). Электрохимическое легирование ПТФ в водной среде позволяет

увеличить его электропроводность от 10^{-7} до $10-20 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [455].

Аномально высокую проводимость тонких полимерных пленок при высоких давлениях связывают [196] со стимулированной давлением инжекцией носителей тока из металла в зону проводимости диэлектрика. Инжекция осуществляется при определенном соотношении между величиной работы выхода электронов из металла φ_m и значением энергии дна зоны проводимости диэлектрика ε_c ($\varphi_m > \varepsilon_c$) [61, 62]. Показано, что давление, соответствующее аномально высокой проводимости ($P_{кр}$), тем выше, чем больше работа выхода электрона из металла [60]. Возможность стимулированной давлением инжекции электронов из металла в зону проводимости политетрафторэтилена (ПТФЭ) установлена путем измерения коэффициента Зеебека, который уменьшается скачкообразно при давлении $P = P_{кр}$, что свидетельствует о появлении значительного количества электронов и увеличении их подвижности.

В работах [60—62, 196] сформирован новый подход к созданию электропроводящих материалов, основанный на предположении, что при инжекционном механизме проводимости композитов типа «диэлектрическая матрица — проводящая добавка» полимеризационно-наполненные системы должны обладать большей электропроводностью, чем аналогичные композиции, полученные простым смешением [59]. Это обусловлено более низким потенциальным барьером, препятствующим в полимеризационно-наполненных композициях инжекции носителей заряда в полимер. Например, прессованная композиция полипропилена, полимеризационно-наполненная графитом, обладает на несколько порядков большей электропроводностью, чем прессованная смесь порошков тех же компонентов [146]. Это обусловлено формированием в структуре композита электропроводных каналов, в которых полимерные прослойки между частицами графита достаточно тонки, и через них возможен прямой перенос носителей электрического заряда [188].

В настоящее время результаты описанных выше перспективных исследований процессов, происходящих на границе раздела полимер — металл, уже используются в промышленных технологиях.

7.4. Полимеризация в электрических полях

Электрохимическая поляризация — полимеризация, в которой генерирование активных частиц осуществляется во внешнем электрическом поле [523]. Реакции полимеризации протекают в мощных электрических полях напряженностью от 10^7 до 10^8

В/см, главным образом по катионному механизму. Если при ионизации в поле возникают радикальные состояния, возможен также радикальный механизм полимеризации [479]. Анионные активные частицы образуются в процессе восстановления на катоде мономера или электрохимического инициатора, катионные — при анодном окислении этих компонентов. Радикальные частицы образуются как на аноде, так и на катоде. Активные частицы, имеющие заряд одного знака с электроном, диффундируют в объем реакционной смеси. Взаимодействие ионов, анион-радикалов, катион-радикалов происходит без дезактивации. Свободные радикалы при взаимодействии с растворителями, а также в результате димеризации, окисления или восстановления гибнут [523]. Поэтому для поддержания заданной скорости полимеризации ее проводят при высоких концентрациях мономера, а также используют вращающиеся электроды.

Электрохимическую полимеризацию проводят в объеме и на поверхности электродов. Пленочный материал получают на поверхности платиновых [245], стальных, никелевых и других [245, 523] электродов. Скорость полимеризации в большей степени зависит от концентрации мономера и в меньшей — от токового режима. Плотность тока в значительной степени определяет молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение полимера. С ростом плотности тока выход первичных активных частиц увеличивается, и соответственно снижается молекулярная масса полимера. При плотностях тока менее 10^{-4} А/см² получают полимеры с молекулярной массой до 10^6 .

Одним из перспективных направлений применения электротехнологий является полимеризация в плазме тлеющего разряда [210, 219, 449, 491]. Полимеризацию проводят, возбуждая в газовых смесях мономеров высокочастотный тлеющий разряд. Типичным примером такого процесса является газоразрядная полимеризация тетраметилолова [210]. Полимеризацию тетраметилолова и его смесей с CH_4 , C_2H_2 , N_2 проводили в тлеющем разряде, зажигая его в цилиндрической пирексовой трубке диаметром 3,5 см и длиной 40 см. Возбуждающая частота составляла 13,56 МГц, расход газовой смеси 1,0 см³/мин, давление 4 Па, мощность разряда 25 Вт.

Электрохимическую полимеризацию и полимеризацию в тлеющем разряде применяют в основном для нанесения полимерных покрытий и изготовления пленок. Эти технологии подробнее описаны в гл. 9.

Композиционные материалы с высокими эксплуатационными свойствами можно получить, применяя полимеризацию в электрическом поле в системах мономер—наполнитель. Например, при воздействии сильных электрических полей обнаружен эффект полимеризации в смеси полярных мономеров

и аэроспла в отсутствие инициатора [279]. Полимеризация обуславливает образование сшитых полимеров, устойчивых к большинству органических растворителей.

Полимеризация стирола в электрическом поле на поверхности ферритов бария и стронция позволяет получать магнитный материал с высоким содержанием (до 97%) наполнителя и хорошими физико-механическими характеристиками [38]. Полимеризация в данной системе протекает как по ионному, так и по радикальному механизму с участием неорганического наполнителя в электрохимических реакциях.

Электроиницирование химических реакций используют при получении композиционных материалов путем воздействия электрическими импульсами на реакционную смесь, контактирующую с металлическими электродами [549]. Например, ПВХ, привитый на 34% акрилонитрилом, получают, помещая пленки из ПВХ в раствор акрилонитрида в пиридине и осуществляя электрический разряд с энергией 150 Дж и напряжением 50 кВ. Разряд возникает между вольфрамовыми проволочными электродами, находящимися на расстоянии 15 мм друг от друга.

7.5. Композиты с электрически активированными наполнителями

Применение метода активирования полимерных композитов с помощью электрических полей распространяется в большинстве случаев на готовые изделия. Наиболее широко используют поверхностное модифицирование плоских изделий в плазме тлеющего разряда в вакууме [549] и в газовых смесях при низких давлениях [557, 598]. Прочностные свойства резиновых смесей улучшают обработкой на вальцах, в поле импульсного электромагнитного разряда с энергией импульса 0,1—0,5 Дж и длительностью 0,5—3,0 мс в течение 5—20 мин [528].

В последнее время разработаны технологии получения изделий из композиционных материалов, предусматривающие обработку в электрическом поле отдельных компонентов материала [563, 575]. Так, эксплуатационные свойства изделий из армированных полиолефиновыми нитями эпоксидных смол можно получить периодической обработкой наполнителя коронным разрядом [575].

Прочностные и антифрикционные характеристики изделий из материалов на основе термопластов и неорганических коротковолокнистых наполнителей улучшают, переводя наполнитель в электретное состояние и воздействуя на расплав полимера при литье электрическим полем с напряженностью 10—25 В/см в течение 10—15 мин [42] (10 мин — минимальное

время, необходимое для ориентирования наполнителя). Образование электретного заряда происходит следующим образом: базальтовое или стекловолоконно нагревают до 573—623 К, выдерживают 2 ч, а затем охлаждают в постоянном электрическом поле напряженностью 50—100 В/см. Описанным способом изготавливают вкладыши подшипников скольжения. В состав композиции входят поликапроамид и стекловолокно (СВ) в виде нитей длиной до 10 мм и диаметром до 10 мкм. Степень наполнения стекловолоконно составляет 30—36 мас.%. Для перевода СВ в электретное состояние из него прессуют давлением 1 МПа полотно толщиной 1—1,2 см. Полотно термообработывают между двумя электродами, на которые от источника постоянного тока подают напряжение. Процесс формирования изделия совмещают с ориентированием электретного наполнителя в электрическом поле, создаваемом между электродами, роль которых выполняют детали пресс-формы.

В результате воздействия электрического поля волокна СВ, несущие заряды, ориентируются в нем и равномерно распределяются по всему объему вкладыша, а сам материал поляризуется. На поверхности вкладыша образуется заряд, зависящий от электрических зарядов поликапроамидной основы композиции и наполнителя. Применение описанной технологии позволяет уменьшать коэффициент трения вкладыша по сравнению с изготовленным без обработки в электрическом поле от 0,68 до 0,38, прочность при растяжении увеличивать от 100 до 150 МПа, прочность при сжатии — от 120 до 140 МПа. Таким образом, удается исключить из состава композиции специальные технологические добавки, не являющиеся существенно необходимыми при последующей эксплуатации изделий, упростить технологию подготовки литьевой композиции за счет снижения количества добавок в наполнитель, а также аппаратурное оформление процесса ориентации наполнителя, исключить последствия действия поля на детали формирующего оборудования (намагничивание), а также улучшить прочностные и антифрикционные характеристики изделий.

Перспективными для многих отраслей техники являются композиционные материалы на основе наполненных термопластов (дисперсность частиц наполнителя 40—20 мкм), находящихся в электретном состоянии. Положительный эффект от введения в композицию добавки в электретном состоянии обусловлен возникновением в связующем полярных групп благодаря поляризации, наведенной полем частиц. Адгезионная прочность соединения частиц наполнителя и связующего возрастает с увеличением в связующем полярных функциональных групп. Одновременно изменяются и физико-механические характеристики материала, которые можно регулировать в широком диапазоне, изменяя зарядовое состояние частиц наполнителя.

Глава 8

ТЕХНОЛОГИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Методы модифицирования структуры полимерных материалов при помощи магнитного поля характеризуются технологичностью и экологической чистотой. Метод термомагнитной обработки используется в различных отраслях машиностроения в связи с расширяющимся применением ферропластов — полимерных композитов, содержащих ферромагнитные наполнители. Наличие в полимерной матрице ферромагнитных частиц существенно повышает магнитную восприимчивость композита, а следовательно, и эффективность воздействия магнитного поля на структуру и свойства таких материалов.

8.1. Магнитные материалы

К магнитным материалам на полимерном связующем (магнитопластам) помимо общетехнических требований, касающихся прочности и магнитных свойств, иногда предъявляют специфические требования: эластичность, виброустойчивость, способность «следить» за неровностями контактной поверхности движущейся сопряженной детали, стойкость к агрессивным средам и др. Таким образом, задача создания таких материалов заключается в выборе полимерного связующего и магнитного наполнителя в сочетании, позволяющем получить материал с оптимальными механическими, магнитными и другими эксплуатационными характеристиками.

Один из первых технологических процессов получения ферромагнетиков на основе эластичных полимеров и жестких ферритов с ориентированными частицами был разработан в 1960 г. исследовательской группой фирмы «Дженерал Моторс» и получил название «феррирол» [58]. Постоянные магниты по этой технологии изготавливают прессованием пакета тонких листов эластичного полимера, наполненного порошком феррита с частицами плоской формы [71]. В работах [443, 582] описан способ изготовления эластичных посто-

Таблица 8.1. Магнитные свойства эластичных постоянных магнитов фирмы «Бантинг Магнетик»

Марка магнитного материала	Остаточная магнитная индукция B_r , Тл	Коэффициентная сила H_c , кА/м	Магнитная энергия $(BH)_{max}$, кДж/м ³
W (Пластиформ-1)	0,220	118	1,08
W (Пластиформ-1Н)	0,214	115	1,04
N (Корсил 22-980)	0,200	128	0,93

янных магнитов путем наполнения натурального каучука 65 об. % порошка феррита бария. Введение большого количества наполнителя вызывает крошение маточной смеси при смешении, так как не все частицы наполнителя смачиваются каучуком. Такая смесь обладает хорошими магнитными свойствами, но технологические и механические свойства ее неудовлетворительны. Улучшение эластичности магнитотвердых резины достигается усложнением технологии путем вальцевания смеси на тонкие слои и наложения их друг на друга, что приводит к увеличению стоимости.

Магнитные ленты «Пластиформ» и «Корсил Р» шириной до 250 мм, наполненные ферритом $BaFe_{12}O_{19}$, производятся фирмой «Бантинг Магнетик» методом экструзии [443].

В табл. 8.1—8.3 приведены характеристики эластичных полимерных магнитов, а также ферритов, применяемых при их изготовлении.

Высокой прочностью и теплостойкостью отличаются магниты на основе низкомолекулярного полиэтилена (3—5 мас. %), полипропилена (6,3—22,5 мас. %), полиизобутилена (0,7—2,5 мас. %), наполненные ферритом бария. Магнитный материал на основе эластичного связующего и феррита бария, содержащий 4—15 мас. % сплава самария с кобальтом, обладает высоким электрическим сопротивлением [548]. Фирма «Сумитомо бакелит Ко» производит пластмассовый постоянный магнит «Сумигаус» с высокой термостойкостью и хорошими магнитными параметрами [365].

Фирма «Рилсам Корпорейшн» выпускает полимерные композиционные материалы для постоянных магнитов на основе полиамида 12, наполненного ферритом бария, которые используются в качестве конструкционных материалов [339]. Для экструзионного формования полимерных магнитных изделий также используют композиции на основе полиамида с вязкостью расплава менее 10 Па·с при 180 °С, содержащие 70—92 мас. % порошкового ферромагнитного наполнителя. При более высокой вязкости расплава ограничена возможность

Таблица 8.2. Магнитные характеристики ферритов, применяемых для изготовления эластичных постоянных магнитов «Пластиформ» и «Корсил Р»

Марка материала	Тип феррита	Ориентация частиц	B_r , Тл	BH_c , кА/м	JH_c , кА/м	$(BH)_{\max}$, кДж/м ³
FB ₁	Ba	Неориентированы	0,220	152	280	0,88
FB ₂ A	Ba	Ориентированы	0,285	144	148	2,74
FB ₃ A	Ba	Ориентированы	0,360	192	200	2,32
FB ₃ B	Sr	Ориентированы	0,340	240	272	2,08
FB ₄ A	Ba	Ориентированы	0,415	144	148	3,04
FB ₄ B	Sr	Ориентированы	0,380	256	280	2,56

Таблица 8.3. Физико-механические характеристики
эластичных магнитных лент

Показатель	Тип магнитной ленты	
	W (Пластиформ)	N (Корсил Р)
Плотность, кг/м ³	—	3720
Удельное поверхностное сопротивление, Ом	$7,55 \cdot 10^{-6}$	—
Удельное объемное сопротивление, Ом·см	$3,54 \cdot 10^{-10}$	—
Дугостойкость, с	102	—
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	4,4	9,0
Относительное удлинение при разрыве, %	3,25	150
Термический коэффициент линейного расширения, $\alpha \cdot 10^5, \text{K}^{-1}$	1,38	1,58
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0,62	—
Деформационная теплостойкость, °С	95	80

ориентации в нем частиц ферромагнитного наполнителя [611].

Актуальной задачей материаловедения магнитопластов является повышение их магнитных характеристик до уровня спеченных керамических магнитов. Технологические направления ее решения заключаются в увеличении степени наполнения полимерной матрицы магнитотвердыми частицами и создании анизотропии магнитных свойств МТПК путем текстурирования, т. е. ориентации частиц наполнителя осями легкого намагничивания в направлении внешнего магнитного поля [10, 328]. Однако увеличение степени наполнения приводит к ухудшению механических характеристик магнитопластов и затрудняет текстурирование вследствие возрастания внутреннего трения частиц наполнителя в полимерной матрице. Поэтому в связующее вводят пластификаторы и другие добавки, уменьшающие внутреннее трение [37, 425].

В материалах на основе поливинилхлорида (ПВХ) и поливинилбутирата (ПВБ) в качестве пластификатора использован дибутилфталат (ДБФ), а наполнение осуществляли порошками ферритов бария $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ и стронция $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ дисперсностью менее 16 мкм. Магнитное поле создавали с помощью электромагнита, размещенного в мундштуке экструдера.

Результаты измерения магнитных характеристик образцов, сформированных при идентичных технологических режимах, свидетельствуют (табл. 8.4), что составы 2 и 4, содержащие пластификатор, имеют более высокий уровень магнитных свойств по сравнению с непластифицированными составами 1 и 3 [425].

Таблица 8.4. Магнитные свойства анизотропных эластичных магнитов

Номер состава	Состав	Магнитные свойства		
		коэффициентная сила BH_c , кА/м	остаточная индукция B_r , Тл	$(BH)_{max}$, кДж/м ³
1	Феррит бария + ПВХ	111	0,13	2,9
2	Феррит бария + ПВХ + ДБФ	132	0,14	3,6
3	Феррит стронция + ПВБ	116	0,14	3,0
4	Феррит стронция + ПВБ + ДБФ	129	0,16	4,3

Пластификатор снижает жесткость полимерной матрицы и трение между частицами феррита, облегчая их ориентацию в магнитном поле. Поскольку в мундштуке экструдера затвердевание расплава практически заканчивается, для увеличения степени текстуры важно обеспечить условия, при которых процесс ориентации магнитотвердых частиц продолжался бы и при переходе связующего в высокоэластическое состояние. Разделение фаз в системах полимер—пластификатор при охлаждении из расплава происходит с образованием структуры в виде полимерной матрицы, снабженной системой пор (размерами до 10 мкм), заполненных пластификатором. Использование свободного пластификатора особенно эффективно при текстурировании высоконаполненных магнитопластов. Обычно при превышении оптимального для каждого связующего и наполнителя количества наполнителя (~90 мас.%) степень текстуры и магнитные свойства непластифицированных образцов снижаются (рис. 8.1). При прочих равных условиях степень текстуры пластифицированных образцов (рис. 8.2) заметно выше, чем непластифицированных (при воздействии одинаковых текстурирующих МП).

Таким образом, введение пластификаторов позволяет целенаправленно изменять реологические и магнитные свойства ферропластов. Взаимосвязь реологических и магнитных свойств полимерных композитов, наполненных магнетиками,

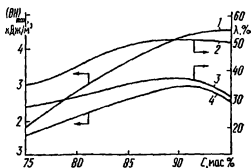


Рис. 8.1. Зависимость магнитной энергии $(BH)_{max}$ и степени текстуры λ (2, 3) от содержания феррита стронция в образцах на основе пластифицированного (1, 2) и непластифицированного (3, 4) ПВБ

дает возможность обеспечивать оптимальное сочетание в изделиях технологических и эксплуатационных характеристик.

В настоящее время промышленное изготовление магнитных материалов на полимерном связующем осуществляют по двум технологическим направлениям. Первое из них характеризуется получением материалов на основе натурального или синтетического каучука, наполненного ферритом бария. Резиновую смесь готовят на вальцах, затем разогревают и поддают на

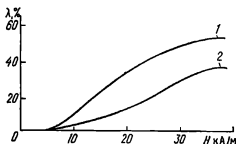


Рис. 8.2. Зависимости степени текстуры λ МТПК на основе пластифицированного (1) и испластифицированного (2) ПВХ от напряженности H текстурирующего магнитного поля

шприц-машину, где производят формование изделия. Готовые изделия вулканизуют, а затем намагничивают. Этот технологический процесс характеризуется такими недостатками, как низкая производительность оборудования, наличие ручных операций, сложность автоматизации. Поэтому многие зарубежные фирмы и отечественные предприятия перешли на изготовление магнитопластов по второму технологическому направлению, используя термопластичные полимерные связующие, которые можно перерабатывать методами экструзии, литья под давлением и прессования. Применение термопластов позволило значительно упростить технологический процесс изготовления эластичных магнитов, сделать его непрерывным, автоматизированным и экономичным.

Типовой технологический процесс включает следующие операции, совмещенные в одной технологической линии: смешение исходных компонентов и гранулирование смеси, формование изделий (экструзия, литье под давлением, прессование), намагничивание изделий.

Формование изделий методом прямого литьевого прессования и литья под давлением используют для изготовления конструктивных магнитных материалов, применяемых в электродвигателях с низким крутящим моментом, переключателях, магнитных катушках телевизионных трубок и т. д. Эти изделия изготавливают из порошка феррита бария, частицы которого покрыты тонкой пленкой полиамида 12, содержание наполнителя — до 98 мас. % [339].

Введение максимально возможного количества феррита бария позволяет достичь значения магнитной энергии без ориентации частиц в магнитном поле не более 4,8—5,6 кДж/м³.

[10]. Вместе с тем увеличение содержания ферритового порошка в смеси влечет за собой ухудшение технологических свойств. Кроме того, машины для литья под давлением, экструдеры не могут перерабатывать смеси с содержанием керамического ферритового порошка более 70 об.%, поэтому наиболее перспективный путь повышения магнитных характеристик (особенно B_r) — получение магнитопластов с ориентацией наполнителя в магнитном поле [424]. Для этого в технологическом процессе операцию формования изделий осуществляют во внешнем магнитном поле. При этом достигаются максимальные значения B_r , близкие к теоретическому уровню 0,31 Тл, которые выше значений B_r анизотропных спеченных ферритовых магнитов. Еще более эффективно использование ориентации наполнителя во внешнем магнитном поле для магнитов на основе сплавов редкоземельных элементов (например, SmCo_5).

Авторы работы [10] исследовали различные способы изготовления анизотропных магнитов на основе сплава SmCo_5 марки ПКС-37«Р».

1. Образцы изготавливали прессованием в вулканизационном прессе без наложения магнитного поля.

2. Образцы изготавливали прессованием в магнитном прессе. На них в течение 15 мин при 150°C воздействовали постоянным магнитным полем напряженностью 200 кА/м.

3. Образцы изготавливали в магнитном прессе. При $T=150^\circ\text{C}$ на смесь воздействовали ПМП напряженностью 2000 кА/м, нагрев отключали, а воздействие поля сохранялось до охлаждения смеси.

4. На нагретую до 150°C смесь воздействовали переменным магнитным полем напряженностью 2000 кА/м (при этом давление не прикладывали). После 10—12 циклов с интервалом 10 с включали постоянное магнитное поле напряженностью 2000 кА/м, прикладывали давление и охлаждали образец.

Результаты испытаний магнитных характеристик образцов приведены в табл. 8.5. Видно, что ориентация наполнителя даже в слабом магнитном поле (способ 2) позволяет увеличить магнитную энергию материала в 2 раза. Ориентация в

Таблица 8.5. Зависимость магнитных характеристик магнитопластов от способа изготовления

Способ изготовления	B_r , Тл	BH_c , кА/м	JH_c , кА/м	$(BH)_{\text{max}}$, кДж/м ³
1	0,20	133,6	480	6,76
2	0,27	190,9	469	13,13
3	0,45	270,6	—	35,81
4	0,56	295,5	—	41,38

Переменном и постоянном магнитных полях приводит к увеличению магнитной энергии магнитопласта более чем в 6 раз.

Наибольшее распространение получило формирование магнитопластов методом экструзии. Для повышения магнитных свойств композитов применяют ориентацию частиц наполнителя во внешнем магнитном поле в направлении намагничивания.

Разработан способ изготовления эластичных постоянных магнитов с повышенной анизотропией магнитных свойств по нормали к направлению экструдирования [569]. В его основе лежит, во-первых, способность частиц магнитотвердого материала ориентироваться нормально направлению экструдирования под действием постоянного магнитного поля, имеющего аналогичное направление. Во-вторых, такая ориентация совершается более полно и с меньшей затратой энергии под действием сканирующего магнитного поля, которое при многократном воздействии вызывает колебание частиц, облегчая их ориентацию вдоль силовых линий магнитного поля.

В-третьих, воздействие электрического поля напряженностью 1—50 кВ/см на охлаждаемый расплав экструдированной смеси приводит к поляризации связующего, которая, в частности, сопровождается ориентационной поляризацией диполей и ионной поляризацией смещения сегментов макромолекул. Это облегчает ориентацию частиц магнитотвердого материала и способствует их более жесткой фиксации в полимерном связующем, макромолекулы которого также получили преимущественную ориентацию в электрическом поле.

В-четвертых, запаздывание вектора электрического поля относительно вектора магнитного поля при сканировании создает благоприятные условия для фиксации магнитотвердых частиц, т. е. поворот частиц под действием магнитного поля вызывает смещение и деформацию макромолекул в слоях связующего вблизи частиц. Из-за протекания в связующем ре-

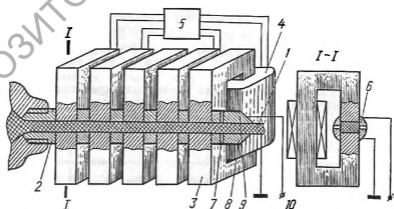


Рис. 8.3. Устройство для создания текстуры МТПК по нормали к направлению экструзии

лаксационных процессов создаются механические напряжения, которые возвращают частицы в исходное положение. Электрическая поляризация смещенных и деформированных макромолекул снимает эти напряжения и способствует более надежной фиксации частиц в связующем.

На рис. 8.3 представлено устройство для изготовления анизотропных эластичных постоянных магнитов, где сканирование осуществляется электрокоммутационным методом. При включении экструдера профиль 1 проходит по мундштуку 2. Блок 5 включает катушки 4 в последовательности, определяющей режим сканирования магнитного поля. При прохождении сме-

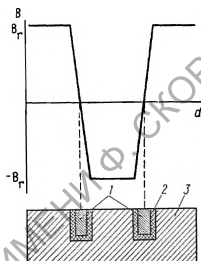


Рис. 8.4. Топография магнитного поля двух проводников с током: 1 — проводники; 2 — электроизоляция; 3 — индуктор из магнитного материала

си в зазоре магнитопровода 3, катушка которого включена, частицы наполнителя ориентируются в направлении поля. Контактное профилирование 1 с частями мундштука 8 и 9, на последнюю из которых подано напряжение от клеммы 10, приводит к поляризации полимерного связующего, способствующей фиксации ориентированного положения частиц наполнителя.

Увеличение силы магнитного притяжения постоянных магнитов является одной из важных проблем при их изготовлении. Предложен способ изготовления эластичных магнитов [570], позволяющий увеличить силу магнитного притяжения на 20—30% при одновременном уменьшении их массы на 10—20%. Он основан на ориентации частиц магнитотвердого материала, имеющих однодоменную структуру, осями легкого намагничивания вдоль силовых линий внешнего магнитного поля. Силовые линии магнитного поля, возникающего в проводнике с током, располагаются по концентрическим окружностям с центром на оси проводника, поэтому частицы магнитотвердого материала ориентируются аксиально сечению проводника. При наличии двух или более проводников, по которым пропускают ток в противоположных направлениях,

их магнитные поля взаимодействуют между собой одноименными полюсами. Топография магнитного поля, создаваемого двумя проводниками с током, показана на рис. 8.4. Создание в наполненном магнитотвердыми частицами полимерном материале аксиальной текстуры увеличивает анизотропию магнитных свойств и силу магнитного притяжения многополюсных эластичных магнитов.

Эластичные постоянные магниты изготавливают путем

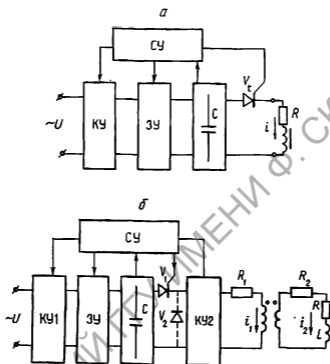


Рис. 8.5. Структурные схемы бестрансформаторной (а) и трансформаторной (б) ИФУ

смещения дисперсного магнитотвердого материала с полимерным связующим и экструзии полученной смеси. На экструдированную смесь одновременно воздействуют двумя или более противоположными по направлению постоянными или импульсными неоднородными магнитными полями, создаваемыми посредством пропускания по проводникам диаметром 1,5—2,5 мм тока силой 5—25 А или импульсного тока силой 15—100 А.

Для изготовления эластичного постоянного магнита профилированный материал должен быть намагничен в поле определенной топографии и напряженности. МТПК относятся к высококоэрцитивным магнитным материалам, для намагничивания которых необходимы поля с напряженностью, превышающей коэрцитивную силу материала в 5—7 раз. Создание

постоянных магнитных полей такой напряженности — весьма сложная задача, поэтому МТПК намагничивают в импульсных магнитных полях.

Наиболее простыми импульсными источниками тока для намагничивающих устройств являются источники бестрансформаторного типа, в которых энергия от сети, емкостного накопителя или источника электрической энергии другого типа поступает в виде импульса непосредственно в намагничивающий индуктор [335]. Наиболее распространенная схема бестрансформаторной импульсной намагничивающей установки (ИНУ) с емкостным накопителем энергии (ЕНЭ) приведена на рис. 8.5, а. ЕНЭ, представляющий собой батарею конденсаторов с емкостью C , заряжается до необходимого напряжения от специального зарядного устройства ЗУ. Это устройство в общем случае состоит из повышающего трансформатора, выпрямителя и регулятора зарядного тока.

Для получения мощных импульсов тока целесообразно применять конденсаторы повышенного напряжения. Так, в ИНУ типа УИН-100 использованы специальные масляные импульсные конденсаторы К 75-28 с номинальным напряжением 3 кВ. ЗУ подключают к сети с помощью коммутирующего устройства КУ (в простейшем случае — автоматический выключатель электромагнитного типа). Процессы включения и отключения ЗУ от сети, а также ЕНЭ управляются и контролируются системой управления СУ, работающей в автоматическом либо в ручном режиме.

В импульсных трансформаторных намагничивающих установках (ИТНУ) энергия от батареи конденсаторов поступает в индуктор через промежуточное звено — специальный импульсный трансформатор (ИТ). Применение ИТ приводит к некоторому снижению к. п. д. установки и увеличению обратного (размагничивающего) выброса тока в индукторе. С точки зрения потребляемой мощности понятие к. п. д. для ИНУ не имеет существенного значения. Путем правильного выбора параметров ИТ и схемы ИТНУ значение амплитуды обратного импульса может быть снижено до 3—5% от амплитуды прямого (намагничивающего) импульса. Как правило, такие поля существенно не воздействуют на современные высококоэрцитивные материалы, а в ряде случаев даже оказывают положительное стабилизирующее влияние на рабочие характеристики магнитов.

Применение ИТ в ИТНУ позволяет получить ряд важных преимуществ, которые, как показал опыт эксплуатации ИТНУ, в значительной мере перекрывают отмеченные выше недостатки [336]. К ним относятся пониженное напряжение на индукторе (единицы или десятки вольт), обеспечивающее надежную электробезопасность в работе с ИТНУ; возможность получения сложных видов намагничивания с помощью

простых и технологичных конструкций одновитковых индукторов; более высокая производительность по сравнению с бестрансформаторными ИНУ, обусловленная хорошими условиями отвода тепла от одновитковых индукторов; универсальность оборудования, позволяющая использовать одну установку со сменными индукторами для намагничивания изделий различной формы.

Кроме того, наличие ИТ позволяет повысить напряжение

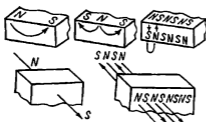


Рис. 8.6. Варианты намагничивания эластичных постоянных магнитов

заряда ЕНЭ, а значит и снизить его габариты при одной и той же запасаемой энергии. Структурная схема ИТНУ представлена на рис. 8.5, б. Ее отличие от бестрансформаторной ИНУ состоит в том, что вводятся ИТ и коммутирующее устройство реверса поля КУ2.

Магнитопласты, получаемые методом экструзии, можно намагничивать с образованием полюсов на противоположных сторонах профиля или многополюсным намагничиванием, при котором полюса расположены вдоль профиля на одной или обеих его поверхностях (рис. 8.6) [328]. Наибольшая удельная сила притяжения магнитов из МТПК обеспечивается при одностороннем многополюсном намагничивании. Для получения такой топографии используют намагничивание полем прямолинейного проводника, по которому пропускают импульс тока от ИНУ.

Основным критерием оценки свойств магнитопластов является величина остаточной магнитной индукции B_r . Существующие прямые методы измерения B_r не позволяют контролировать этот параметр в непрерывном технологическом процессе производства ленты из магнитопласта.

В ИММС АН БССР разработан метод и создан прибор для определения величины B_r в процессе производства эластичных магнитов (ЭМ) [298, 424], ее определяют по формуле

$$B_r = \frac{1}{S_m} \sqrt{F_\delta S_\delta},$$

где F_δ — сила магнитного притяжения; S_δ — площадь поверхности соприкосновения ферромагнитного тела с магнитом; S_m — площадь поперечного сечения магнита.

Принципиальная схема прибора, состоящего из механического и электронного блоков, приведена на рис. 8.7. Чувствительным элементом является тензобалка 2 с наклеенными тензорезисторами, закрепленная консольно на боковой стенке корпуса 1 и установленная под направляющими 5, по которым перемещается ЭМ. Тензобалка через рычаг 3 связана с притягиваемым элементом 4, выполненным в виде пермаллоевой пластинки площадью 1 см². В верхней части корпуса под

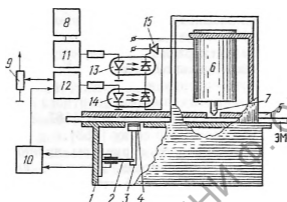


Рис. 8.7. Принципиальная схема прибора для измерения сил притяжения эластичных магнитов (ЭМ): 1 — корпус прибора; 2 — тензобалка; 3 — рычаг; 4 — притягиваемый элемент; 5 — направляющие; 6 — отметчик со штоком 7; 8 — блок питания; 9 — потенциометр «Порог»; 10 — тензоусилитель; 11 — генератор импульсов; 12 — устройство сравнения; 13, 14 — оптроны; 15 — тиристор

направляющими установлен отметчик 6, представляющий собой электромагнит с подвижным ярком-штоком 7, наконечник которого наносит на рабочую поверхность эластичного магнита насечку глубиной до 1 мм.

Эластичный магнит, проходя в направляющих над притягиваемым элементом, действует на него с силой, пропорциональной магнитной индукции этого участка материала. С тензорезисторов снимается сигнал, усиливается в тензоусилителе 10 типа ПА-1 и поступает на показывающий прибор и на устройство сравнения 12, уровень срабатывания которого регулируется потенциометром «Порог 9». При меньших, чем пороговые, величинах сигнала с тензоусилителя подается напряжение на отметчик. Управление работой отметчика осуществляется с помощью генератора импульсов 11 по сигналам с устройства сравнения. На оптронах 13, 14 выполнена гальваническая развязка силовой цепи от схемы управления.

Испытания показали, что при равных параметрах S_D , S_M и одинаковом токе намагничивания прибор позволяет оценить степень анизотропии эластичных многополюсных магнитов, так как изменение B_r в этом случае обусловлено преимущественно

щественно ориентацией частиц феррита осями легкого намагничивания в направлении текстурирующего магнитного поля.

8.2. Формирование электропроводящих структур

Проводимость полимерных материалов, содержащих электропроводящие наполнители, существенно зависит от того, каким образом частицы наполнителя расположены друг относительно друга [168]. Наполнитель распределяется в полимерной матрице с образованием различных структур: матричной, статистической, ориентированной и слоистой. Структура, получаемая в результате ориентации частиц ферромагнитного наполнителя вдоль силовых линий магнитного поля, является частным случаем цепочечной структуры [187, 360], в которой частицы образуют трехмерную сетку [168].

Моделью ориентированной структуры являются цепочки, состоящие из частиц наполнителя. Удельное сопротивление такой предельно ориентированной структуры в направлении ориентации состоит из двух слагаемых: сопротивления ρ'_v самих частиц наполнителя и сопротивления ρ''_v , являющегося суммой контактных сопротивлений R_k между частицами. Расчет этих величин описан в работах [158, 168]. Основной причиной различия экспериментальных и расчетных данных является присутствие оксидных пленок на поверхности ферромагнитных металлических частиц, увеличивающих контактное сопротивление. При использовании посеребренного никеля экспериментальные значения удельного сопротивления ниже расчетных, полученных для обычного никеля.

Таким образом, создание цепочечных структур наполнителя, ориентированных параллельно направлению тока, позволяет увеличить количество частиц, участвующих в прохождении тока. Этот тип структуры является единственным, в котором проводимость возрастает с увеличением размера частиц [168]. Для получения электропроводящих полимерных композитов с ориентированной цепочечной структурой применяют технологии с использованием электрического [108, 535] и магнитного полей [169, 280, 540]. В первом случае через отверждаемую композицию пропускают постоянный (до 5×10^6 А/м²) либо переменный ток или накладывают электрическое поле напряженностью около $3 \cdot 10^4$ В/м. В результате происходит структурирование частиц, которое при достижении критической напряженности может закончиться электрическим пробоем. Пробой приводит к сварке частичек и образованию жесткого мостика, закорачивающего цепь. Такой метод применим для композитов, содержащих как ферромагнит-

ные, так и неферромагнитные металлические наполнители. Однако используют его преимущественно для изготовления электрических контактов, предназначенных для пропускания больших токов, в то время как основная область применения электропроводящих композитов — слаботочные контакты электронных приборов.

Метод ориентации частиц наполнителя в магнитном поле с этой точки зрения более универсален и прост в аппаратурном оформлении, однако он применим только для композитов, наполненных ферромагнитными частицами (железо, кобальт, никель и их сплавы). Наибольшее применение метод формирования электропроводящих структур в магнитном поле нашел при отверждении электропроводящих клеевых соединений контактов электронных приборов [168]. Неотвержденные клеевые смеси, содержащие до 50 об. % никеля, в обычных условиях неэлектропроводны. Воздействие на них магнитного поля приводит к уменьшению удельного сопротивления в направлении действия поля. Скорость уменьшения ρ_v возрастает с увеличением напряженности поля H . В магнитном поле ферромагнитные частицы приобретают индуцированный магнитный момент M . В результате взаимодействия магнитного диполя и внешнего магнитного поля возникает крутящий момент L , стремящийся повернуть частицу и расположить ее так, чтобы прямая, соединяющая полюса намагниченной частицы, была параллельна вектору напряженности поля. Величина крутящего момента

$$L = MH \sin \varphi,$$

где φ — угол между вектором напряженности поля и прямой, соединяющей полюсы частицы.

Расчет показывает, что при $\varphi = 90^\circ$ на цилиндрическую частицу никеля длиной 10 мкм и диаметром 5 мкм в поле $H = 80$ кА/м действует крутящий момент $L = 2 \cdot 10^{-11}$ Н·м. Взаимодействие намагниченных частиц между собой обуславливает образование цепочек или замкнутых циклов. В результате в клеевом слое возникает ориентированная структура с высокой проводимостью.

Сопротивление клеевых пленок на основе эпоксидной смолы и никеля зависит от напряженности поля H и времени его воздействия. При $H = 0,8—50$ кА/м в логарифмических координатах имеет место линейная зависимость ρ_v от H при концентрации никеля ПНЭ от 2,5 до 21 об. %. Эта зависимость может быть выражена в виде уравнения [168]:

$$\rho_v = AH^{-k},$$

где A и k — константы.

Параметр k возрастает с увеличением размера частиц, так

как при этом увеличивается сила их магнитного взаимодействия. Отверждение клеевых соединений в магнитном поле приводит к анизотропии электропроводности получаемых материалов (рис. 8.8). Удельное сопротивление ρ_3 , измеренное в направлении поля, при всех концентрациях никеля меньше ρ_2 , измеренного в направлении, перпендикулярном вектору поля. Если сравнить эти величины с удельным сопротивлением ρ_1 образцов, отвержденных вне магнитного поля, то во всем ин-

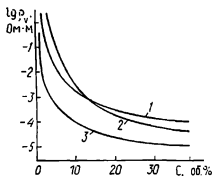


Рис. 8.8. Зависимость ρ_v композиций, отвержденных при 70°C , от содержания никеля ПНЭ: 1 — вне магнитного поля; 2, 3 — в магнитном поле (3 — в направлении поля, 2 — перпендикулярно направлению поля) [168]

тервале концентраций $\rho_3 < \rho_1$. Кривые 1 и 2 перескаются ($\rho_1 = \rho_2$) при содержании никеля ~ 11 об.%. При большем содержании никеля $\rho_1 > \rho_2$, при меньшем $\rho_1 < \rho_2$. Это свидетельствует о том, что при достаточно высоком содержании наполнителя действие магнитного поля приводит к уменьшению ρ_v и в направлении, перпендикулярном действию поля.

Удельное сопротивление в направлении ориентации цепочечных структур и, что весьма важно, разброс этого параметра можно существенно снизить, применяя для обработки клея низкочастотное пульсирующее магнитное поле с периодом пульсации 1—3 с [337] или переменное магнитное поле [574] с последующей выдержкой образцов в постоянном поле. По такой технологии можно получать электропроводящие отливки толщиной до 40 мм, причем во всех случаях падение напряжения на них не превышает 10%.

Вместо пульсирующего или переменного магнитного поля предложено использовать постоянное поле, но отверждаемый материал подвергать воздействию избыточного давления 0,03—0,05 МПа и ультразвуковых колебаний, направление распространения которых совпадает с направлением магнитных силовых линий [533]. Например, смесь, содержащую 82 мас. ч. эпоксидной смолы ЭД-6, 14 мас. ч. ПЭПА, 12 мас. ч. ДБФ и 20 мас. ч. никеля ПНҚ, заливают во фторопластовую форму и отверждают в течение 1,5 ч при $40\text{--}50^\circ\text{C}$ в постоянном магнитном поле $H=24$ кА/м при воздействии ультразвука с частотой 400 кГц и давлении 0,04 МПа. Полученный ма-

териал имеет удельное сопротивление от $3 \cdot 10^{-4}$ до $3 \cdot 10^{-5}$ Ом·м, т. е. в 3 раза меньше, чем без ультразвуковой обработки.

Существенного повышения электропроводности полимерных композиций, отверждаемых в магнитном поле, достигают применением посеребренных или позолоченных железного и никелевого порошков [168, 257, 497, 540]. Удельное сопротивление клеевых пленок, содержащих такие наполнители, в 2—6 раз меньше, чем сопротивление пленок с немодифицированными ферромагнитными порошками (табл. 8.6).

Таблица 8.6. Удельное сопротивление клеевых пленок, отвержденных в магнитном поле

Содержание наполнителя, об. %	Удельное сопротивление ρ , Ом·м	
	никель ПНЭ	посеребренный никель ПНЭ
4,32	$7,7 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
10,15	$5,7 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
18,40	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-6}$

В некоторых случаях для получения анизотропных клеевых соединений в качестве наполнителя используют отрезки железной проволоки, покрытые золотом. Такой клей на основе полиуретанового связующего, отвержденный в магнитном поле напряженностью 320 кА/м, имеет удельное сопротивление $8,4 \cdot 10^{-4}$ Ом·м [168].

Применение анизотропных клеев наиболее эффективно в тех случаях, когда на ограниченной площади необходимо разместить большое число электрических контактов [534, 543]. Это достигается отверждением клеевой пленки в неоднородном магнитном поле [530]. При формировании клеевых соединений в однородном магнитном поле наибольшие значения коэффициента анизотропии достигаются при содержании наполнителя около 2 об. %, что не обеспечивает высокой электропроводности. Использование неоднородного магнитного поля для приклеивания контактов из ферромагнитного металла (никель, ковар и др.) приводит к тому, что частицы наполнителя, притягиваясь к контактам, концентрируются в области повышенной напряженности поля. Отдельные цепочки собираются в агломераты именно в тех местах клеевой пленки, где необходима повышенная электропроводность. Это позволяет в 3—5 раз увеличить концентрацию наполнителя, уменьшить на два порядка удельное сопротивление и значительно увеличить значение коэффициента анизотропии клеевого слоя.

Магнитное поле используют в технологиях получения ли-

стовых материалов, содержащих никелированные алюминиевые или стеклянные волокна [66, 168]. Посредством магнитного поля волокна ориентируют в полимерной матрице, создавая структуру с хорошей электропроводностью и высоким коэффициентом анизотропии. Такие материалы используют для экранирования электромагнитных волн в диапазоне частот 1—10 МГц.

8.3. Упрочнение

Термомагнитная обработка является эффективным способом управления структурой и механическими свойствами полимерных материалов. В работах [4, 318, 320] показано, что применение однородного постоянного магнитного поля напряженностью 80—640 кА/м при переработке терморезистивных полимерных материалов позволило получить изделия с повышенной прочностью за счет создания ориентированной структуры в материале. Эпоксидный олигомер с отвердителем заливали в специальные формы, выполненные из немагнитного материала (фторопласт, латунь, алюминий и др.) и помещали на 15 мин в постоянное магнитное поле. Отверждение вели в течение 24 ч при 20 °С и 6 ч при 120 °С. Зависимость предела прочности при изгибе отвержденных образцов эпоксидной смолы ЭД-5 от напряженности МП имеет несколько максимумов. Таким образом, для одного и того же полимера может быть несколько оптимальных значений напряженности МП, при которых предел прочности при изгибе увеличивается на 35% [5].

Спрессованные образцы из фенолофурфурольной смолы устанавливали в цилиндрической печи, изготовленной из немагнитного материала. Печь размещали в межполюсном зазоре постоянного магнита, чтобы ось образцов была расположена вдоль вектора поля. Магнитное поле, напряженность которого у полюсов составляла 120 кА/м, в центре зазора — 100 кА/м, воздействовало на образцы в течение всего времени

Таблица 8.7. Прочность фенолофурфурольной смолы, термоотвержденной в магнитном поле
 $H = 120$ кА/м

Предел прочности при изгибе σ_d , МПа	
образцы, отвержденные в магнитном поле	контрольные образцы
45,1	32,6
45,3	31,7
40,5	37,4
47,0	35,7
45,0	27,2

термоотверждения. Прочностные характеристики образцов, отвержденных в магнитном поле, представлены в табл. 8.7. Повышение прочности на 30—40% связано с увеличением доли кристаллической фазы в исследуемом материале [228].

Для повышения прочности термопластов применяют метод термомагнитной обработки [318]. Атактический полистирол формовали литьем под давлением. Изделия в форме из немагнитного материала размещали между полюсами посто-

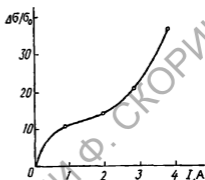


Рис. 8.9. Зависимость относительного предела прочности $\Delta\sigma/\sigma_0$ от силы тока в двух армирующих проволоках [320]

янного магнита ($H=640$ кА/м), нагревали до температуры перехода в вязкотекучее состояние и затем охлаждали до комнатной температуры при воздействии МП. В результате ТМО повышались предел прочности при растяжении с 6,4 до 14,2 МПа, а микротвердость с 14,5 до 24,8 МПа.

Разработан способ формования изделий из термопластов [601], по которому смесь из термопластичного и термотропного жидкокристаллического полимеров формуют при температуре выше температуры переработки термопласта в температурном интервале жидкокристаллического состояния термотропного полимера при воздействии статического МП. Полученные изделия обладают высокой механической прочностью.

Более эффективным является использование при изготовлении полимерных изделий неоднородного МП. Образцы из эпоксидной смолы ЭД-5 имели форму «лопатонок», армированных двумя медными проволоками, по которым при формировании пропускали постоянный ток. Изменение прочности таких образцов, %, $\Delta\sigma/\sigma_0$, где $\Delta\sigma$ — увеличение предела прочности вследствие пропускания тока по сравнению с исходным значением σ_0 , показано на рис. 8.9. Прочность образцов растет с увеличением силы тока, создающего неоднородное МП. При возрастании силы тока более 4 А происходит искажение эффекта действия магнитного поля [320]. Применение такого технологического приема упрощает аппаратное оформление обработки изделий в магнитном поле.

Для повышения прочности изделий из термопластов часто применяют импульсное МП. Охлаждение расплава полимера в поле с амплитудой напряженности 80—120 кА/м и частотой 0,1—10 Гц обеспечивает повышение разрушающего напряжения при растяжении образцов на 28—38% [546]. Обработка в МП приводит к увеличению прочности электропроводных клеевых соединений [167]. При концентрации никеля 25—30 об.% наблюдается максимум значений прочности при равномерном отрыве клеевых соединений, отвержденных в МП.

Необходимо отметить, что недостаточная изученность технологических аспектов термомагнитной обработки сдерживает разработку промышленных технологий переработки полимерных композитов с применением МП. Однако в последние годы интерес к таким технологиям возрос, что связано с расширяющимся применением жидкокристаллических полимеров. Некоторые зарубежные фирмы разработали технологии формирования в МП высокопрочных, высокомодульных волокон из жидкокристаллических полимеров. Эффективно использование магнитных полей при формировании изделий из конструкционных материалов на основе жесткоцепных жидкокристаллических полимеров или их смесей с термопластами.

8.4. Полимерные композиты, содержащие магнитные жидкости

Современная техника испытывает потребность в эластичных композитах, носителями магнитных свойств которых являются намагничивающиеся жидкости. Последние содержат размельченные до коллоидных размеров частицы магнитного материала, взвешенные в жидкости-носителе. Создание магнитоуправляемых полимерных материалов — перспективное направление триботехнического материаловедения, позволяющее по-новому решить проблему смазки узлов трения и герметизации подвижных соединений [134].

Технологическая основа формирования магнитожидкостных полимерных композитов (МЖПК) заключается в разделении фаз, которое характерно для полимерных материалов, пластифицированных низкомолекулярными жидкостями [363, 559]. Исходные компоненты — полимерное связующее и магнитные жидкости (МЖ) на жидкости-носителе, совмещающейся с полимером. Если последнее условие не выполняется, в композит вводят пластификатор связующего, совмещающийся с жидкостью-носителем. Нагреванием до температуры плавления полимера смесь компонентов переводят в состояние коллоидного раствора. Процесс распада последнего сопровождается вытеснением ферромагнитных частиц из полимерной фазы, даже если жидкость-носитель хорошо совмещается со связующим. Ферромагнитные частицы вместе с избытком

жидкой фазы попадают в поры полимерной матрицы, которая придает композиту свойства конструкционного материала и служит емкостью для МЖ. Такие композиты могут быть использованы как самосмазывающиеся конструкционные материалы, реологические свойства которых можно регулировать с помощью МП. Их недостатком является необходимость использования постоянных магнитов с полюсными наконечниками, что усложняет конструкции магнитожидкостных уплот-

Таблица 8.8. Физико-механические характеристики МЖПК

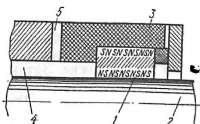
Материал	Предел прочности при растяжении σ_p , МПа	Удлинение при разрыве ϵ , %	Количество циклов до разрушения при изгибе
МЖПК с системой сообщающихся пор	8,8	1,5	2
Волокнисто-пористый МЖПК	12,1	10,0	68

нений (МЖУ) и снижает их работоспособность при воздействии ударных нагрузок и вибрации.

Разработку полимерных композиционных материалов, выполняющих в МЖУ функции постоянного магнита, эластичного и магнитожидкостного герметизатора, вели по двум направлениям. Первое состоит в наполнении дисперсными магнитотвердыми частицами полимерных матриц с системой сообщающихся пор, заполненных МЖ. Материалы этого класса имеют преимущественно конструкционное назначение и характеризуются невысокой эластичностью. Широкие перспективы связаны со вторым направлением — разработкой волокнисто-пористых композитов на термопластичной матрице с магнитотвердым дисперсным наполнителем, пропитанных МЖ. Такие материалы обладают высокими деформационными характеристиками и могут выполнять в уплотнениях функции контактного герметизатора [35].

Волокнисто-пористые МЖПК получали из смеси дисперс-

Рис. 8.10. Схема исследования герметизирующей способности МЖУ: 1 — кольцо из МЖПК; 2 — вал; 3 — корпус; 4 — камера; 5 — канал для размещения датчиков



ного магнитотвердого материала с полимерным связующим методом экструзии при температуре, превышающей температуру плавления полимерного связующего на 60—100 К. Экструдированную смесь распыляли сжатым воздухом ($P=0,3$ МПа) и осаждали на ферромагнитную подложку, одновременно воздействуя на распыляемый поток постоянным магнитным полем напряженностью (2—3) JH_c (JH_c — величина коэрцитивной силы по намагниченности феррита) и импульсным магнитным полем напряженностью (5—7) JH_c .

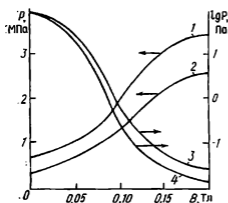


Рис. 8.11. Предельно допустимое избыточное давление воздуха P (1, 2) и степень герметичности уплотнения в вакууме $\lg P$ (3, 4) в зависимости от магнитной индукции B МЖПК: 1, 4 — волокнисто-пористый МЖПК; 2, 3 — МЖПК с системой сообщающихся пор

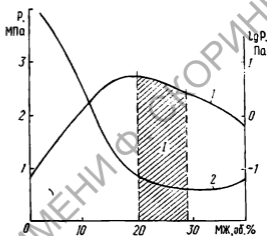


Рис. 8.12. Предельно допустимое давление воздуха P (1) и степень герметичности уплотнения в вакууме $\lg P$ (2) в зависимости от содержания МЖ в волокнисто-пористом МЖПК

Частицы магнитотвердого материала ориентируются при распылении осями легкого намагничивания в направлении текстурирующего магнитного поля. Такая ориентация происходит более полно и с меньшей затратой энергии за счет того, что температура расплава T_p на 60—100 К превышает температуру плавления полимерного связующего. Под действием импульсного МП распыляемые волокна намагничиваются. Прочностные и деформационные характеристики полученного материала повышаются вследствие образования ориентированной структуры волокон и расположения их определенным образом на подложке. Затем заготовки пропитывают магнитной жидкостью. В табл. 8.8 представлены физико-механические характеристики МЖПК на матрице из полиэтилена высокой плотности, наполненной ферритом стронция, и МЖ на силиконовой основе.

Для оценки герметизирующей способности МЖПК на стенде ЛК-3 по схеме (рис. 8.10) испытывали образцы в виде колец, которые предварительно подвергали многополюсному намагничиванию. Частота вращения вала при испытаниях на стенде составляла $13,5 \text{ с}^{-1}$. Результаты испытаний герметизирующей способности уплотнений из МЖПК представлены на рис. 8.11. Герметизаторы из волокнисто-пористых композитов выдерживают значительно большие избыточные давления по сравнению с композитами, снабженными системой сообщающихся пор, что обусловлено их более высокими деформационными характеристиками. Герметизирующая способность волокнисто-пористых МЖПК зависит от содержания МЖ в композите (рис. 8.12). Увеличение содержания МЖ выше оптимальных значений (зона I) приводит к ухудшению работоспособности МЖУ [35].

Таким образом, получение волокнисто-пористых полимерных композитов при воздействии магнитных полей позволяет повысить эффективность использования материалов в МЖУ.

Глава 9

НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ

Применение полимерных покрытий в различных областях техники позволяет значительно увеличивать долговечность изделий, стойкость к воздействиям агрессивных сред и излучений. Полимерные покрытия применяют также в качестве средств электроизоляции и борьбы с биологическими воздействиями, для декоративной отделки при изготовлении свето- и термочувствительных элементов, преобразователей механических воздействий и т. д. В последнее время широкое развитие получили электротехнологии полимерных покрытий, которые будут рассмотрены в настоящей главе. Их преимущества перед традиционными технологиями состоят в высокой производительности, возможности регулирования состава и свойств наносимых материалов, получении покрытий в широком диапазоне толщин; высоких эксплуатационных свойствах покрытий, экономичности, малоотходности. Достоинством электротехнологий является возможность наносить покрытия из композиционных материалов на основе полимеров.

9.1. Электротехнологии нанесения покрытий из газовой фазы

Осаждение полимерных пленок из газовой фазы на поверхности твердых тел включает адсорбцию низкомолекулярных веществ и их полимеризацию на покрываемой поверхности.

Преимуществом этого метода является возможность получения тонких покрытий, соизмеримых с адсорбционными слоями полимеров. Тонкие полимерные пленки характеризуются высокой химической стойкостью к кислотам, щелочам, органическим растворителям, имеют хорошую адгезию, стойки к воздействиям температуры и радиации [451]. Для получения полимерных покрытий из газовой фазы применяют электронно-ионную бомбардировку и методы пиролиза в вакууме с

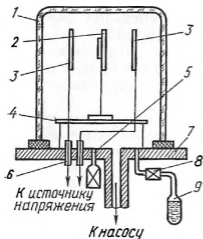


Рис. 9.1. Схема напылительной камеры установки УВР-1 для получения полимерных пленок в межэлектродном пространстве тлеющего разряда [451]: 1 — колокол; 2 — подложка; 3 — электроды; 4 — экран; 5 — манометр; 6 — высоковольтные вводы; 7 — базовая плита; 8 — вентиль; 9 — сосуд с мономером

последующей конденсацией и полимеризацией продуктов разложения.

Наиболее распространен первый способ, в частности получение покрытий в тлеющем разряде [451, 526]. Используют низкочастотный (до 100 кГц) и высокочастотный (до 100 мГц) разряды, которые создают в камере с газообразным мономером путем подачи на электроды напряжения 300—500 В [526]. Формирование полимерных покрытий происходит вследствие взаимодействия радикалов и ион-радикалов, образующихся в зоне разряда, друг с другом или с молекулами исходного вещества [451]. Полимеризация имеет место только на поверхности твердого тела и состоит из большого числа элементарных процессов и эффектов вторичных химических реакций, происходящих как в объеме, так и на поверхности твердого тела. Подробно механизм образования пленок в тлеющем разряде рассмотрен в работе [451].

Полимерные покрытия в тлеющем разряде получают на основе следующих мономеров: стирола [179], бензола [221, 124], фтормономеров [221, 173], толуола [124], виниловых [451, 589], акриловых [137], аллиловых [180] и др.

В настоящее время разработаны промышленные установки для получения покрытий из газовой фазы. С применением установок типа УВН-1, УВР-4 получены покрытия толщиной

от 10 нм до 1 мм. На рис. 9.1 показана схема установки для получения покрытий в тлеющем разряде. Под стеклянным колоколом 1, соединенным с вакуумной системой, на расстоянии около 40 мм параллельно друг другу установлены два металлических электрода 3, которые через высоковольтные вводы соединены с источником высокого напряжения. Устройство 8 позволяет осуществлять подачу паров мономера с заданной скоростью. Покрываемые изделия располагают непосредственно на одном или обоих электродах или, используя метод «обтекаемых» подложек, между ними на специальной системе базирования подложки [451]. При напылении технологические операции осуществляют в следующей последовательности: вакуумирование камеры до давления порядка 10^{-3} Па; подача аргона до установления давления 70—90 Па; очистка электродов от поверхностных загрязнений методом ионного травления в течение 5 мин; удаление аргона из системы; напуск паров исходных соединений; подача напряжения на электроды и осаждение пленки.

Давление паров мономеров, плотность тока, напряжение разряда подбирают экспериментально. Процесс осуществляют в плазме тлеющего разряда как постоянного, так и переменного тока. Применение переменного тока получило более широкое распространение, так как в разряде с постоянным полем ток разряда изменяется в процессе осаждения, низка воспроизводимость состава материала покрытия, возможен его пробой вследствие накопления поверхностных зарядов. Кроме того, необходимо создавать в реакционной камере более высокое давление паров мономера по сравнению с методом переменного тока.

Обычно нанесение покрытий в тлеющем разряде осуществляют при следующих параметрах [245, 451]:

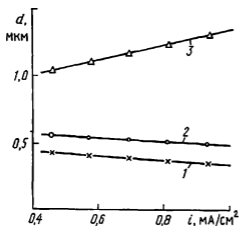
Частота тока, кГц	5—20
Плотность тока, мА/см ²	10—30
Давление в камере, Па	30—90
Межелектродное расстояние, мм	10—40
Продолжительность осаждения, мин	0,5—15
Напряжение горения разряда, В	350—550

Давление в зоне разряда во время полимеризации не должно превышать 100 Па, в противном случае происходит полимеризация не только на поверхности электродов, но и в газовой фазе, что приводит к осаждению полимера в виде порошкообразной пористой массы.

Процесс осаждения покрытия в тлеющем разряде проводят в статическом режиме (при однократном введении паров вещества в реакционный объем) и динамическом (при непрерывном введении паров мономера и их удалении). В большом объеме и при малом времени полимеризации оба режима

позволяют получить качественное покрытие, однако в других случаях предпочтителен динамический режим. При этом режиме можно длительное время поддерживать постоянные условия в рабочей зоне, исключать накопление низкомолекулярных продуктов разложения исходного вещества, а также охлаждать подложку газовым потоком.

В работе [451] исследовано влияние технологических параметров на скорость формирования покрытия и его толщину.



Установлено, что скорость образования покрытий из гексаметилдисилоксана линейно зависит от плотности тока разряда (рис. 9.2). Характер этой зависимости определяется в свою оче-

Рис. 9.2. Зависимость толщины пленки из гексаметилдисилоксана от плотности тока разряда; давление в реакционной камере, Па: 1 — 32; 2 — 44; 3 — 75

редь давлением в реакционной камере. Это вызвано влиянием давления на поступление активных частиц из зоны разряда к покрываемой поверхности, их адсорбцию и протекание двух конкурирующих процессов — полимеризации и деструкции.

Скорость роста покрытия не зависит от времени полимеризации [100] при низких мощностях разряда. Толщина пленки пропорциональна времени ее получения [99]. Линейное увеличение скорости роста в зависимости от мощности разряда наблюдали в среде бензола, толуола и этилбензола [92, 451] (рис. 9.3).

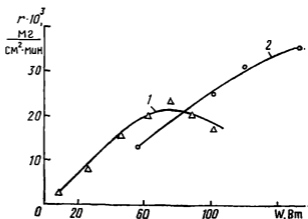


Рис. 9.3. Зависимость скорости роста пленки, полученной из винилтриметилсилоксана в присутствии аргона, от мощности разряда; давление в реакционной камере, Па: 1 — 4; 2 — 7

В табл. 9.1 приведены экспериментальные результаты, характеризующие зависимость скорости роста полимерных покрытий от температуры электрода [451]. Возрастание скорости при понижении температуры авторы связывают с увеличением числа адсорбированных молекул.

Толщина и скорость осаждения покрытия зависят также

Таблица 9.1. Зависимость скорости роста полимерных покрытий от температуры электрода [451]

Температура, °С	Скорость роста пленки, мкм/мин			
	из бензола	из толуола	из этилбензола	из стирола
30	0,54	0,28	0,44	0,80
50	0,51	0,24	0,39	0,51
80	0,44	0,21	0,30	0,37
100	0,40	0,19	0,26	0,30
130	0,38	0,18	0,22	0,25

от частоты разряда, увеличение которой позволяет существенно уменьшить деструкцию полимера, обусловленную воздействием быстрых ионов, образующихся в зоне разряда.

Методом пиролиза в вакууме получены тонкие полимерные покрытия из полиэтилена, политетрафторэтилена, поликапроамида, полиэтилентерефталата и других полимеров [253]. Использование этого метода позволяет осуществлять совместное осаждение полимера и металла и получать металлполимерные покрытия [253, 254]. Разработан метод формирования тонких пленок лазерным распылением полимеров в вакууме [255]. Совместное распыление термодинамически совместимых полимеров позволяет получать качественные композиционные покрытия, отличающиеся по свойствам от покрытий из исходных материалов [452].

Обработка поверхности растущей пленки плазмой ВЧ-разряда расширяет номенклатуру полимеров, наносимых совместным распылением, так как позволяет наносить однородные покрытия даже при плохой совместимости компонентов [452]. По механизму конденсации в условиях плазменной обработки формируются сложные сополимерные покрытия, обладающие электретыными свойствами вследствие захвата и локализации в пленке заряженных частиц плазмы. Применение плазменной обработки в процессе нанесения полимерных покрытий обуславливает повышение диэлектрической проницаемости, электрической прочности, улучшение антифрикционных и противокоррозионных характеристик покрытий. Оптимальные технологические параметры нанесения покрытий методом лазерного распыления и конденсации в плазме ВЧ-разряда приведены в работах [252, 255].

9.2. Электрохимические методы нанесения полимерных покрытий

Сходство технологических признаков и аппаратурного оформления объединяет такие способы нанесения покрытий, как электрофоретическое осаждение и электроосаждение. Исходными материалами для обоих методов могут служить растворы полимеров, а для последнего — и мономеры. Их отличие состоит в том, что электрофоретическое осаждение не сопровождается химическими и структурными превращениями полимера на электродах и в приэлектродном пространстве, а электроосаждение из растворов полимеров и мономеров происходит в результате химических превращений пленкообразователя на электроде или в приэлектродной области. [245, 250, 526].

Электрохимические методы нанесения покрытий в настоящее время быстро развиваются и являются перспективными благодаря своим преимуществам перед традиционными способами формирования покрытий: широте диапазона применения полимерных материалов; возможности регулирования структуры и толщины покрытий, в том числе особо тонких; скорости образования покрытий; невысоким энергетическим затратам; возможности автоматизации технологического процесса и др. [245, 289].

Электрофоретическое нанесение покрытий представляет собой перемещение под действием электрического поля заряженных коллоидных частиц, взвешенных в жидкости, их коагуляцию и образование электрофоретического осадка, формирующего покрытие. Заряд, появляющийся на частицах при электрофорезе, обусловлен наличием на их поверхности диффузионного электрического слоя, который возникает в результате адсорбции из жидкой среды ионов ПАВ, молекул растворителя и воды или за счет ионизации молекул в поверхностном слое [117].

В зависимости от заряда коллоидных частиц электрофорезные покрытия можно осаждать как на аноде, так и на катоде [245]. Наиболее распространенный в технике процесс анодного осаждения [526] имеет недостатки, связанные с анодным растворением металла, вызывающим коагуляцию солей из отрицательно заряженных частиц [245], и уменьшением интенсивности осаждения пленки. Для нейтрализации отрицательного воздействия анодного растворения металла применяют комплексообразующие вещества, которые связывают переходящие в раствор ионы металла.

К а т о д н о е электрофоретическое осаждение не вызывает перехода покрываемого металла в раствор и позволяет проводить соосаждение солей металлов, растворенных в дисперсионной среде, и полимеров, получая металлополимерные:

покрытия. К недостаткам катодореза относятся выделение водорода на катоде, ухудшающее сплошность покрытия, и необходимость применения разделительных диафрагм, для предотвращения пропикнования продуктов анодного растворения в прикатодное пространство.

Способом электрофоретического осаждения получают покрытия из водных и органических дисперсий поливинилацетата [244], капрона [408], полиэтилена [294], полиакрилонитрила [243], эпоксидных смол [524], эпоксифенольных смол [587], полипиромеллитимида [224], латексов [230], полистирола и поливинилхлорида [376], битумов [526] и т. д. В качестве растворителей используют бутиловый, амиловый, этиловый спирты, ацетон, пиридин, диэтиламин, бензол, бензальдегид и другие органические жидкости. При получении покрытий из композитов вблизи частиц наполнителя сконцентрированы молекулы связующего вещества, с которыми они осаждаются на покрываемую поверхность.

Нанесение покрытий проводят двумя способами: при постоянном напряжении и постоянном токе. При постоянном напряжении до 600 В/см получают равномерные слои высокого качества толщиной до 20 мкм в течение нескольких секунд. В режиме постоянного тока (плотность 1—100 А/дм²) получают слои до 200 мкм.

Процесс образования покрытия характеризуется следующими параметрами: условным выходом по току, который определяется отношением массы покрытия к количеству электричества, прошедшего через электролизер; массой осадка, приходящегося на единицу поверхности покрытия; толщиной и равномерностью покрытия по толщине [526]. Выход осадка зависит от концентрации диспергированных частиц, продолжительности осаждения, электрокинетического потенциала частиц дисперсии и приложенного напряжения. Электрофоретическая подвижность частиц u связана с их электрокинетическим потенциалом ξ следующей зависимостью [245]:

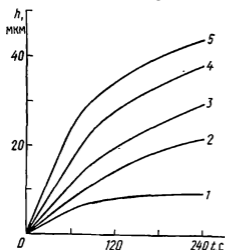
$$u = \epsilon \xi \Delta U / 4 \pi \eta, \quad (9.1)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость среды; ΔU — градиент потенциала внешнего поля; η — вязкость среды. Согласно выражению (9.1), подвижность, а следовательно, и выход осадка увеличиваются с ростом напряжения на ванне и с уменьшением вязкости среды, что подтверждается экспериментально (рис. 9.4).

Большое влияние на процесс осаждения покрытия оказывает стабильность дисперсии, зависящая от электропроводности и химического состава раствора, рН, температуры, размера диспергированных частиц, условий поляризации, состояния покрываемой поверхности [245, 587]. Для стабилизации кол-

лондных электрофоретических систем в растворы вводят стабилизаторы, представляющие собой ионы и ПАВы, которые адсорбируются на коллоидных частицах, образуя на них структурированные прочные слои. В качестве стабилизаторов используют Fe^{3+} , Al^{3+} , H^+ , OH^- , La^{3+} , жирные кислоты, нитроцеллюлозу, стеариновую кислоту, октадециламин [245].

Стабильность pH при осаждении покрытия поддерживают введением в раствор щелочи или кислоты, а также за счет



электродиализного удаления из рабочего раствора избыточного количества ионов, определяющих изменение величины pH.

Для нанесения покрытий применяют установки периодического или непрерывного действия [250, 526, 587, 588, 622].

Рис. 9.4. Изменение скорости электрофоретического осаждения поливинилацетата в зависимости от напряжения, В: 1 — 50; 2 — 100; 3 — 150; 4 — 200; 5 — 300

Практически все установки имеют общую схему (рис. 9.5) [526]. В качестве дополнительных элементов они содержат приспособления для перемешивания раствора, барботаж, поддержания температуры, химического состава, pH, усиленного протока раствора и т. д.

Диафрагмы в электролизерах используют в случаях, когда продукты электрохимических реакций, протекающих на противоположных электродах, отрицательно влияют на образование поли-

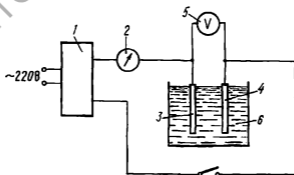


Рис. 9.5. Принципиальная схема установки для электрофоретического нанесения полимерных покрытий: 1 — источник постоянного тока; 2 — гальванометр; 3 — покрываемое изделие; 4 — противозлектрод; 5 — вольтметр; 6 — ванна с рабочим раствором

мерного осадка на рабочем электроде при разном составе растворов в анодном и катодном отсеках, а также при электролизной обработке рабочего раствора.

В работе [526] приведены установленные опытным путем оптимальные условия электрофоретического нанесения дисперсионных полимерных материалов:

Концентрация материала, %	10—50
Вязкость по ВЗ-4, с . . .	15—40
pH среды	6,5—8,5
Плотность тока, А/см ²	10—40
Напряжение, В	50—300
Температура, °С	20—40
Длительность осаждения, с	30—300
Толщина покрытий, мкм	10—200

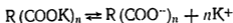
Для разных сочетаний материала покрытия, растворителя, покрываемой детали режимы определяют экспериментальным путем с учетом рекомендаций, приведенных в работах [22, 243—245, 289, 294, 408, 524, 587, 588, 627].

Электроосаждение из растворов полимеров позволяет получать равномерные по толщине покрытия, исключая недостатки электрофоретического метода, связанные с трудностями диспергирования полимерного вещества и созданием устойчивых дисперсных систем [245]. К преимуществам электроосаждения из растворов относят высокую скорость процесса, почти 100%-ное использование полимерных веществ, а также экологическую чистоту процесса вследствие применения воды в качестве растворителя. Метод позволяет получать очень тонкие пленки с высоким электрическим сопротивлением. К недостаткам электроосаждения из растворов относят ограниченность номенклатуры осаждаемых полимеров и необходимость оплавления нанесенных покрытий.

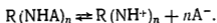
Электроосаждение водорастворимых материалов принципиально отличается от электрофоретического осаждения водных дисперсий полимеров тем, что сопровождается химическими превращениями пленкообразователя на электроде или в приэлектродном пространстве. Процесс состоит в осаждении на изделии пленкообразователя из водного раствора при воздействии постоянного тока [262]. Изделие служит электродом и связано с одним из полюсов источника постоянного тока, противоположным электродом является корпус ванны или металлические пластины, опущенные в раствор. Покрытия можно получать как на аноде, так и на катоде в зависимости от знака заряда полимерного иона. Обычно полимерные ионы заряжены отрицательно и осаждаются на аноде. Заряд, обусловленный диссоциацией, зависит от количества в макромолекуле диссоциирующих групп [245].

Применяемые для электроосаждения пленкообразующие

вещества диссоциируют в водной среде с образованием полианионов [526]:



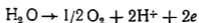
или поликатионов:



Кроме того, пленкообразующие вещества должны образовывать стабильный 5—10%-ный водный раствор, содержать достаточное число функциональных групп для образования покрытий трехмерной структуры, минимальное число несвязанных компонентов модификаторов, чтобы исключить возможность нарушения баланса в процессе электроосаждения [262]. Этим методом наносят покрытия из эпоксидной, фенолформальдегидной [245], алкидной, алкидо-эпоксидной [39, 105] смол, полиакрилового эфира [526].

Для того чтобы полимеры диссоциировали на ионы, их модифицируют, вводя в макромолекулы карбоксильные и гидроксильные группы путем сополимеризации с такими веществами, как акриловая и метакриловая кислоты, малеиновый ангидрид и др. После нейтрализации образовавшихся кислот аммиаком или аминами, органическими азотными основаниями или щелочами поликарбоксилаты образуют соли, представляющие собой растворимые, диссоциирующие на ионы высокомолекулярные соединения.

В промышленности наибольшее распространение получил способ анодного осаждения с использованием солей карбоксилсодержащих пленкообразователей. Основными электрохимическими процессами, протекающими на аноде в водной среде, являются электролиз воды, понижающий pH раствора в прикатодном пространстве:

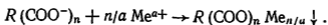
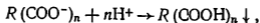


и анодное растворение металла



где a — валентность.

Благодаря накоплению ионов водорода и металла создаются благоприятные условия для образования кислотной и солевой форм пленкообразующего вещества [526]:



Так как степень ионизации образующихся продуктов мала, они осаждаются в виде нерастворимых осадков на поверхности анода покрываемого изделия.

Одной из важнейших характеристик эффективности процесса электроосаждения является выход полимера по току, определяемый по отношению количества полимера, осажденного при пропускании единицы количества электричества, к теоретически возможному [245]:

$$BT = \frac{M}{M_T} = \frac{g(Q - Q_1)}{QK}, \quad (9.2)$$

где BT — выход по току; M — масса осажденной пленки; M_T — теоретически возможная масса осажденной пленки; K — электрохимический эквивалент (мг/Кл); g — выход по току осажденной пленки без учета индукционного периода (задержка начала образования осадка после включения напряжения); Q — заряд, протекший за время осаждения (Кл); Q_1 — заряд, протекший за индукционный период.

На выход по току влияют температура раствора, pH раствора, материал и структура электрода и другие факторы.

Катодное осаждение покрытий имеет следующие преимущества перед анодными: исключаются электрохимическое растворение металла изделия и окисление пленкообразователя, появляется возможность получения металлополимерных покрытий путем одновременного осаждения металла и полимера на катоде. Наряду с методами анодного и катодного осаждения разработаны способы, позволяющие наносить покрытие одновременно на оба электрода при наложении на них переменного напряжения [245].

Полимерные покрытия получают катодным осаждением как при постоянном напряжении, так и при постоянной плотности тока. В работе [245] приведены наиболее типичные технологические параметры электроосаждения:

Напряжение, В	5—300
Плотность тока, А/дм ²	0,1—20
pH	2—9
Время осаждения, мин	0,6—120
Температура, °С	20—40
Толщина покрытия, мкм	5—80

На рис. 9.6 показана схема установки непрерывного действия для нанесения водорастворимых материалов способом электроосаждения. Установка включает ванну электроосаждения, систему электропитания ванны, секции мойки и обдувки горячим воздухом изделия после нанесения материала, перемешивающие устройства, фильтры, теплообменники, устройства для контроля и регулирования технологических параметров. Пену с зеркала ванны смывают в смежный с ней переливной карман. Изделия поступают в ванну на токопроводящих, покрытых гидрофобной смазкой подвесках. Рас-

стояние от поверхности изделий до стенок, дна и верхнего уровня раствора в крупногабаритных ваннах не менее 300 мм, в ваннах объемом до 1,5 м³ — 150—200 мм.

Система электропитания ванны состоит из выпрямителя переменного тока, регулятора напряжения, устройства защиты выпрямителя и токонесущей шины. Положительный потенциал подается на изделие, а отрицательный — на корпус ванны. Перемешивание жидкости в ванне осуществляют циркуля-

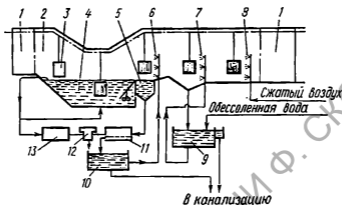


Рис. 9.6. Схема установки непрерывного действия для нанесения полимерных покрытий методом электроосаждения: 1 — входной и выходной тамбуры; 2 — конвейер; 3 — изделие; 4 — ванна; 5 — сливной карман; 6 — контур промывки ультрафильтратом; 7 — контур промывки обессоленной водой; 8 — контур обдувки сжатым воздухом; 9 — бак для промывочной воды; 10 — бак для ультрафильтрата; 11 — установка ультрафильтра; 12 — фильтр; 13 — теплообменник

ционным насосом и пропеллерными мешалками (в больших по объему ваннах). Сразу же после нанесения покрытия изделие промывают в промывных туннелях или специальных зонах промывки, оборудованных контурами с форсунками и насосом. Затем их обдувают горячим воздухом при 100—130 °С в течение 30—90 с.

Электроосаждение мономеров — это перспективный метод формирования покрытий, заключающийся в том, что покрываемое изделие помещают в ванну, содержащую раствор или расплав мономера и электролит. Изделие подключают к отрицательному или положительному полюсу источника постоянного тока. Второй полюс источника соединяют с противоэлектродом. При прохождении электрического тока через раствор (расплав) происходит поликонденсация или полимеризация мономеров с образованием на поверхности детали сплошного покрытия из высокомолекулярного соединения [245, 289]. Электролиз на поверхности электродов обуславливает образование радикалов, ионов, ион-радикалов, инициирующих свободно-радикальную или ионную полимериза-

цию [289, 454]. При поликонденсации происходит катодное восстановление и анодное окисление мономера.

Таким образом, рассматриваемый метод нанесения покрытий отличается от электрофоретического осаждения тем, что образование полимера и осаждение его на электроде происходит одновременно. В последнее время разрабатываются способы, позволяющие совместить электрохимически индуцируемую полимеризацию и электрофоретическое осаждение [70]. В настоящее время для нанесения покрытий описываемым способом используют анилин [234, 235], акриламид [290], акрилонитрил [305], стирол [204], винилацетат [242], поли-л-ксилилен [403], фенол [356], капролактамы [245] и др.

Растворители мономеров должны обладать диэлектрической проницаемостью больше 10, инертностью в отношении активных центров, образующихся на электроде, и активных концевых групп макромолекул, способностью хорошо растворять мономер, электролит и ограниченно растворять полимерный осадок [495]. В качестве растворителей применяют воду и органические жидкости: метанол, бензонитрил, формамид, пиридин, нитробензол, нитрометан, метилхлорид и т. д.

Электролиты вводят в растворитель для придания рабочей среде электропроводности. При выборе электролита учитывают его растворимость, влияние на скорость осаждения и структуру покрытия [289]. В качестве электролитов используют неорганические соли щелочных металлов, соли тетраалкиламмония, а также неорганические и органические кислоты. Для получения полимерных покрытий путем осаждения из растворов мономера используют оборудование, аналогичное применяемому при электрофоретическом осаждении (см. рис. 9.5).

Технологический процесс формирования покрытия рассматриваемым способом состоит из следующих операций: подготовка покрываемой поверхности и противоиэлектрода, приготовление растворов для электрохимически инициированной полимеризации, осаждение, промывка, сушка и отверждение покрытия.

Покрытия наносят в режиме постоянного тока или постоянного напряжения [245]. Используют также циклически меняющийся потенциал и переменный ток. Основные технологические параметры нанесения покрытий, применяемые на практике [289], приведены ниже:

Плотность тока, мА/см ²	0,1—50
Напряжение на ванне, В	3—150
Продолжительность процесса, мин	0,1—10
Температура, °С	18—40
Концентрация, моль/л	
электролита	0,01—0,1
мономера	0,61—5,10

Перспективы метода осаждения из растворов мономера связаны с получением композитных покрытий. В работах [203, 289] отмечается, что теоретически любое вещество, диспергированное в системе для электрохимически инициированной полимеризации, можно включить в структуру полимерного осадка, образующегося на электроде. Композиционные покрытия можно получать при совместном протекании на рабочем электроде электрохимически инициированной полимеризации и электрофореза [70, 203].

9.3. Плазменное напыление порошковых материалов

Перспективным, быстро развивающимся в настоящее время методом модифицирования поверхности изделий является плазменное напыление полимерных покрытий. Сущность его заключается в подаче напыляемого порошка в поток низкотемпературной плазмы (8000—20000 К), его расплавлению и нанесении потоком плазменного газа на поверхность изделия [41, 527]. Плазму получают посредством протекания газа (аргон, гелий, азот) через электрическую дугу.

Достоинством данного метода являются возможность нанесения покрытий на крупногабаритные изделия из материалов различной природы, высокая производительность, отсутствие операций оплавления, сушки и т. д., безотходность, экологическая чистота, экономичность.

При плазменном напылении благодаря быстрому нагреванию порошка исключается окисление полимеров, однако возможно их термическое разложение, поэтому первоначально способ применялся в основном для термостойких полимеров, в частности фторсодержащих [401, 402]. В последнее время разработаны технологии нанесения покрытий плазменным способом из пентапласта, полиолефинов, полиацеталей, полибутиленов и других полимеров [401], а также металлополи-

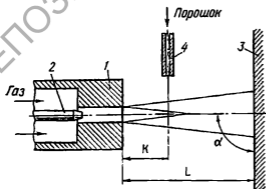


Рис. 9.7. Схема процесса плазменного напыления порошковых материалов [41]: 1 — анод; 2 — катод; 3 — подложка; 4 — патрубок; K — дистанция ввода порошка; α — угол напыления; L — дистанция напыления

мерных покрытий с использованием плазменной струи открытого истечения [84, 401].

В работах [41, 402] описана технология нанесения фторопластовых покрытий толщиной до 150 мкм с помощью установок плазменного напыления УПН-5-68 и УПУ-ЗД. Установки состоят из плазменной горелки, порошкового питателя и источника постоянного тока. В качестве плазмообразующего газа применяют аргон, азот, гелий. На рис. 9.7 показана схема процесса плазменного напыления порошковых материалов, в частности фторлонов Ф-3, Ф-3М, Ф-4М. На основе проведенных экспериментов рекомендуются следующие технологические режимы работы плазмотрона:

Сила тока дуги, А	270—280
Напряжение, В	75—80
Плазмообразующий газ	азот, аргон
Давление газа, МПа	0,17
Угол α , град	80—90
Дистанция напыления, м	0,15
Расход полимера, кг/с	$(1,5—2) \times 10^{-4}$

Для обеспечения прочности адгезионного соединения непосредственно перед нанесением порошка поверхность покрываемой детали обрабатывают плазменной струей без подачи полимера. Деталь прогревается при этом до 130—270 °С.

Основной задачей оптимизации технологических параметров плазменного напыления является определение наиболее эффективной зоны ввода полимера в плазменный факел [41]. С уменьшением параметра K (рис. 9.7) уменьшается вязкость расплава полимера, улучшается растекаемость его на поверхности детали. Средним значениям K соответствуют максимальная когезионная прочность и сплошность покрытия. Дефекты в покрытиях образуются как при больших значениях K (увеличивается вязкость расплава и уменьшается растекаемость), так и при малых (термодеструкции полимера) [41].

Продолжительность формирования покрытий зависит от многих факторов и колеблется в интервале от нескольких секунд до нескольких минут. Обычно напыление осуществляют путем нескольких последовательных проходов плазменной струей до получения требуемой толщины покрытия.

Из табл. 9.2 видно, что основной гранулометрический состав исходного порошка ПЭНД приходится на мелкие фракции (до 60 мкм). После пролета частиц в плазменной струе содержание этих фракций, особенно до 20 мкм, резко снижается. В плазменном высокотемпературном потоке не исключено выгорание пылевидных частиц, однако гранулометрический состав ПЭНД изменяется в основном за счет уменьшения мелких фракций и агломерирования частиц [54].

На покрытиях из ПЭНД, осажденных плазменной струей,

образуется поверхностный электрический заряд с плотностью несколько нКл/см². Энергия активации релаксации заряда составляет $1,7 \pm 0,2$ эВ, а эффективная глубина залегания — 2,8—4,5 мкм [54]. Это позволяет предположить, что зарядка покрытий обусловлена инжекцией ионов и локализацией их в структурных ловушках полимера. Такого рода процессы могут происходить в заключительной фазе пролета частиц в струе плазмы.

Таблица 9.2. Изменение гранулометрического состава дисперсного ПЭНД при осаждении полимера на поверхности стального образца

Фракции, мкм	Состав, %	
	исходный	плазменный
0—20	32	10
20—60	33	30
60—100	28	34
100—250	7	26

Возникновение электрической поляризации частиц полимера в струе плазмы необходимо учитывать при разработке технологий плазменного нанесения полимерных покрытий. Электризация полимерных частиц при плазменном осаждении оказывает существенное влияние на механизмы формирования полимерного слоя на поверхности твердых тел, адгезионного взаимодействия на границе полимер—подложка, а также на деструкцию полимера при плазменной обработке, что в значительной степени определяет качество покрытий.

9.4. Электростатическое напыление порошков

Способы нанесения полимерных покрытий, в которых используется электризация частиц полимера с их последующим нанесением на изделия в электрическом поле, относятся к электростатическим. В настоящее время они получили широкое распространение благодаря следующим технологическим достоинствам: высокой производительности, возможности регулирования процесса и его автоматизации, простоте контроля качества покрытий, экономичному расходу исходного сырья, возможности нанесения покрытий на детали сложных конструкций.

Подробно процессы нанесения порошков на изделия с применением электрических полей описаны в работах [50, 121, 458, 527]. На практике при нанесении покрытий применя-

ются несколько способов зарядки частиц, которые рассмотрены ниже.

Контактная электризация — процесс, характеризующийся передачей заряда частицам порошка при непосредственном соприкосновении с металлическим электродом, а также при трении частиц друг о друга или о другие материалы (трибоэлектризация). Контактную электризацию описывают следующим выражением [527]:

$$q = r^2 \frac{U}{R \ln \frac{2H}{R}} \left[1 - 10^{-12} A \frac{\epsilon \rho_v}{H^2} (U - U_k) \right], \quad (9.3)$$

где q — заряд частицы; r — ее радиус; U — напряжение между электродами; R — радиус кромки распылителя; H — расстояние от распылителя до изделия; A — константа; ϵ — диэлектрическая проницаемость наносимого материала; U_k — начальное напряжение, соответствующее появлению коронного разряда на распылителе. Заряд q и его стабильность во времени зависят от радиуса частицы, диэлектрической проницаемости, удельного объемного сопротивления и условий распыления. При электростатическом напылении наилучшие результаты дает использование порошков с размером частиц 50—80 мкм [527].

Заряженная частица движется к поверхности покрываемого изделия по траектории, определяемой действующими на нее силами [526]:

$$\Sigma F = F_g + F_k + F_E + F_e, \quad (9.4)$$

где F_g — сила тяжести; $F_k = Eq_{\max}$; F_E — сила, обусловленная неравномерностью электрического поля; F_e — сила взаимодействия между частицами.

Электризация поляризацией возникает вследствие ориентации диполей макромолекул под действием электрического поля. Этот метод не нашел широкого распространения, так как ориентация диполей представляет собой довольно длительный релаксационный процесс, и его осуществление за

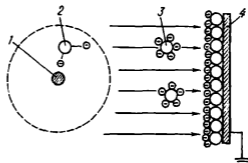


Рис. 9.8. Схема ионной зарядки частиц: 1 — коронирующий электрод; 2 — молекулы газа; 3 — частицы порошка; 4 — изделие

короткое время воздействия электрического поля при нанесении покрытия затруднено.

Электризация ионной адсорбцией (ионная зарядка) частиц порошка происходит посредством адсорбции ионов, возникающих при ионизации воздуха. Ионы адсорбируются до тех пор, пока поле адсорбированных ионов не блокирует этот процесс.

Способ ионной зарядки широко используется во многих технологических процессах нанесения полимерных покрытий благодаря простоте и возможности формирования большого заряда. Наиболее часто в качестве источников ионов используют коронный разряд, возникающий между двумя электродами, одним из которых является покрываемое изделие. Коронный разряд, или высоковольтный самостоятельный электрический разряд, в газе возникает обычно при давлении не ниже атмосферного, если электрическое поле вблизи электродов в значительной мере неоднородно [429], например, из-за большой кривизны поверхности электродов. Ионизация газа в коронном разряде происходит только в ограниченной области вблизи электродов. В качестве коронирующих применяют проволочные или игольчатые электроды, соединяя их с источником высокого напряжения. Обычно коронирующий электрод соединяют с отрицательным полюсом источника, а покрываемую деталь заземляют (рис. 9.8). Предпочтительное использование отрицательной короны обусловлено следующими обстоятельствами. При одинаковой конструкции электродов и прочих равных условиях для возникновения коронного разряда у положительного электрода требуется более высокая напряженность поля, чем у отрицательного [274]. Поэтому электроосаждение диэлектрических порошков происходит более интенсивно, если коронирующий электрод замкнут на отрицательный полюс источника высокого напряжения. Начальное напряжение $U_{нач}$, при котором возникает разряд между коронирующим электродом и поверхностью детали, определяется по формуле

$$U_{нач} = E_{нач} r_a \ln \frac{2l}{r_a}, \quad (9.5)$$

где $U_{нач}$ — начальное напряжение поля; l — расстояние между электродом и деталью.

Максимальный заряд q_{max} , который приобретает частица в поле коронного разряда, может быть вычислен по уравнению Потенье [541]:

$$q_{max} = \left(1 + 2 \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right) E r_{част}^2. \quad (9.6)$$

Зарядка в короне протекает за короткое время; в течение 0,1с частица приобретает заряд, составляющий 94%, а за 1с.— 99,5% от максимально возможного [527].

Частицы, получившие заряд в коронном разряде, движутся по силовым линиям электростатического поля в направлении заземленной детали и оседают на ее поверхности. При этом происходит накопление зарядов на поверхности осажденного слоя, обусловленное замедлением процесса разрядки

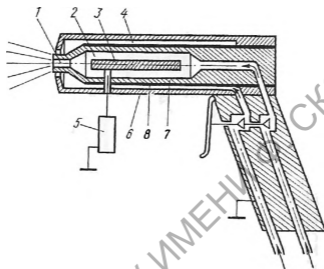


Рис. 9.9. Электростатический распылитель с внутренним зарядением порошка: 1 — сопло; 2 — канал; 3 — коронирующий электрод; 4 — воздушный канал; 5 — источник высокого напряжения; 6 — корпус; 7 — заземленный электрод; 8 — диэлектрическая прокладка

ионов вследствие роста толщины и электрического сопротивления покрытия. Накопление зарядов замедляет процесс осаждения порошка и может вызвать электрический пробой нанесенного покрытия.

Через возникающие при пробое поры возможно проникновение в межэлектродное пространство положительных ионов, которые образуют «обратную корону». Это обуславливает нейтрализацию отрицательно заряженных частиц, приводящую к снижению скорости осаждения покрытия, и осыпание уже нанесенного порошка [245, 527].

Конструктивные и технологические решения, позволяющие практически реализовать описанный метод, чрезвычайно разнообразны. Авторы [50] условно разделяют все известные методы на две группы по типу используемых устройств: струйные и камерные.

Струйное электростатическое напыление. Порошковый состав наносят на предварительно нагретую деталь из специального распылителя, конструкция которого по-

звояет заряжать наносимый порошок. Способ электростатического напыления в настоящее время широко применяют при получении покрытий из порошковых полимерных красок [527].

На рис. 9.9 показан электростатический распылитель [541], с помощью которого частицы порошкового материала заряжаются при сравнительно невысоком (до 20 кВ) напряжении на электроде. Особенностью распылителя является мощное силовое поле, возникающее в зазоре между коронирующим и и

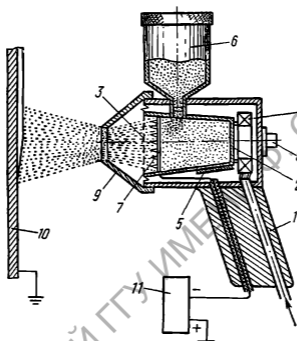


Рис. 9.10. Электростатический распылитель: 1 — корпус; 2 — рабочая камера; 3 — фильтр; 4 — вибратор; 5 — пористая перегородка; 6 — емкость с порошком; 7 — сетка с электродами; 8 — клапан; 9 — сменная насадка; 10 — покрываемая поверхность; 11 — источник высокого напряжения

заземленным электродами, которые разделены диэлектрической прокладкой, снабженной спиральными канавками. Путь порошка через зону действия электрического поля удлинится, что способствует увеличению заряда частиц. Распылитель безопасен в работе, так как высоковольтный электрод расположен внутри корпуса.

На рис. 9.10 изображен электростатический распылитель [529], принцип действия которого основан на контактом зарядении частиц в псевдооживленном слое. Основным элементом распылителя является рабочая камера, внутри которой расположен перфорированный электрод с зарядными иглами. Один торец камеры закрыт мелкоячеистой сеткой, а другой прикреплен к пневматическому вибратору. Заряженные час-

тицы под действием разности потенциалов между заземленным изделием и электродом проходят через сетку и двигаются к поверхности изделия. Газ, проходящий через фильтр в рабочую камеру, улучшает псевдооживление порошка. На зарядный электрод подают потенциал 20—25 кВ, исключая возникновение коронного разряда при минимальном расстоянии между распылителем и деталью [50].

Принцип трибоэлектризации дисперсных полимеров без использования внешних электрических источников реализуется в струйных электростатических распылителях [536]. Порошок электризуется вследствие трения частиц друг о друга или о специальные элементы конструкции при циркуляции по замкнутому контуру или в спиралеобразном потоке газа.

Для нанесения порошковых полимерных композиций применяют комбинированные способы с использованием электростатического и трибоэлектрического эффектов [603]. Вначале наносят покрытие с помощью распылительного электростатического устройства, обеспечивающего придание частицам композиции положительного заряда, а затем с помощью трибопистолета. Возможна и обратная последовательность операций. Подобная технология обеспечивает возможность утилизации потерь порошка и использование его при повторной окраске с помощью электростатических устройств и трибопистолетов.

При всех конструктивных различиях распылителей основные функциональные части у них одинаковы: система ввода порошка и воздуха, устройства для заряжения порошка и его распыления на покрываемую деталь.

Технологии электростатического напыления применимы как для термореактивных, так и для термопластичных порошковых материалов. Напыление, например, поливинилбутиральных и эпоксидных покрытий с помощью промышленной установки типа УЭНП осуществляют при следующих режимах [526]:

Рабочее напряжение, кВ	30—60
Давление воздуха, МПа	0,1
Время напыления поверхности 1 м ² , с	30—60
Размеры частиц, мкм	20—120
Производительность, кг/ч	1,5
Потребляемая мощность, кВт	0,12
Степень осаждения порошка, %	до 60

Камерный электростатический метод. Сущность метода состоит в том, что заземленное металлическое изделие погружают в кипящий слой порошкового материала, находящийся в электрическом поле высокого напряжения. Полимерные частицы заряжаются и под действием электростати-

ческих сил оседают на покрываемой поверхности. С помощью данного метода можно получать качественные покрытия на деталях сложной конфигурации.

Довольно широко используются установки псевдооживленного слоя, снабженные коронирующими электродами. Подобные установки получили название «ванны ионизированного кипящего слоя». На рис. 9.11 показана схема аппарата фирмы «Девильбис» (США), типичная для устройств такого типа.

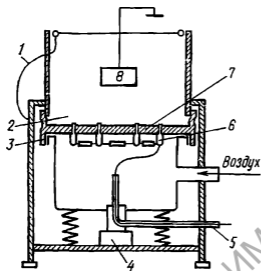


Рис. 9.11. Схема аппарата для нанесения полимерных порошков в ионизированном кипящем слое: 1 — провод заземления; 2 — камера напыления; 4 — вибратор; 5 — провод от источника высокого напряжения; 6 — коронирующие электроды; 3, 7 — пористая перегородка; 8 — изделие

Аппарат действует следующим образом. В ванну кипящего слоя помещают порошковый материал, затем подают сжатый воздух под давлением 0,01—0,4 МПа, который проходит через пористую перегородку и в сочетании с действием вибратора создает устойчивый кипящий слой. Пористые перегородки изготавливают обычно из поропласта, фетра, стеклоткани, пористой керамики, бельтинга и т. п. [526]. Частицы заряжают в электростатическом поле между отрицательным электродом, который вмонтирован в пористую перегородку, и заземленным электродом, установленным по периметру верхней кромки ванны. Заземленную деталь опускают в облако заряженных частиц, которые равномерно покрывают ее поверхность.

Известны установки, позволяющие наносить качественные покрытия без погружения изделий в кипящий слой [532, 539]. В случае, когда заземленное изделие находится над кипящим ионизированным слоем, происходит электроосаждение, эффективность которого определяется напряженностью поля вблизи покрываемой поверхности [50].

Разработан ряд автоматизированных установок для напыления, с помощью которых можно повысить производительность труда, уменьшить потери материала и улучшить экологию.

гические условия производства. Отечественные и зарубежные линии для нанесения полимерных покрытий описаны в работах [50, 458, 527]. Формирование покрытий с помощью автоматических линий включает следующие операции: подготовка поверхности изделий и закрепление их на конвейере или ином транспортирующем устройстве; определение параметров автоматического процесса (давление воздуха, напряжение электрического поля, скорость движения конвейера, температура в оплавительной печи); погружение изделия в ванну кипящего слоя или фиксация его над ионизированным слоем; вывод изделия из зоны напыления и транспортирование в оплавительную печь; формирование покрытия в печи; охлаждение изделия. В качестве материалов для покрытий используют термопластичные и терморезистивные порошки.

В последнее время интенсивно разрабатываются новые полимерные материалы и композиты на их основе, предназначенные для формирования покрытий с дополнительными функциональными свойствами как на металлических, так и на неметаллических изделиях. Подробно области применения полимерных материалов для этих целей рассмотрены в работах [50, 325, 458].

9.5. Нанесение и обработка покрытий в магнитном поле

Перспективным методом улучшения эксплуатационных свойств полимерных покрытий является обработка их в магнитном поле, осуществляемая непосредственно в процессе формирования покрытия [191]. Полимерный порошок наносят на горячую деталь (или оплавляют уже нанесенный слой) в магнитном поле напряженностью 15—180 кА/м. Воздействие магнитного поля обуславливает ориентацию структурных элементов расплава полимера и частиц наполнителя. Эти процессы в значительной степени влияют на физико-механические характеристики покрытий. Увеличиваются адгезия, твердость, износостойкость, прочность как полимерных, так и композиционных покрытий. Эти параметры зависят от напряженности магнитного поля, продолжительности обработки, направления поля, его вида (постоянное или пульсирующее) природы наполнителя и т. д.

Авторы [333] исследовали влияние магнитной обработки композиционных покрытий на адгезионную прочность (табл. 9.3). Адгезия покрытий зависит от ферромагнитных свойств наполнителя, полярности полимера и магнитных свойств подложки. Увеличение прочности соединения покрытие—металл наиболее существенно для покрытий на стальной подложке, в меньшей степени — для покрытий на алюминии и меди.

В Ташкентском автомобильно-дорожном институте разра-

Таблица 9.3. Зависимость адгезионной прочности, кН/м, композиционных покрытий, обработанных в магнитном поле, от природы и вида наполнителей [333]

Наполнитель	Связующие и обработка покрытий					
	пентапласт		полдэтилес		эпоксидная смола	
	обработанные в МП, $H=12 \cdot 10^4$ А/м	необработанные	обработанные в МП, $H=16 \cdot 10^4$ А/м	необработанные	обработанные в МП, $H=8 \cdot 10^4$ А/м	необработанные
Тальк	2,30	1,63	1,65	1,30	1,65	1,24
Сажа	1,98	1,60	1,52	1,35	1,72	1,28
Капрон	1,82	1,71	1,61	1,30	1,61	1,36
Алюминиевая пудра	2,04	1,72	2,3	1,4	2,16	1,48
Окись меди	2,29	1,91	1,71	1,30	1,97	1,36
Графит	2,35	1,80	1,82	1,30	1,92	1,51
Железный порошок	2,41	1,93	2,10	1,41	2,45	1,71
Без наполнителя	2,20	1,71	1,35	1,00	1,38	1,00

ботана установка для получения покрытий на основе полимеров при воздействии МП напряженностью до 40 кА/м. Обработку в магнитном поле осуществляют после нанесения покрытия во время его отверждения [191].

Повышение адгезионной прочности полимерных покрытий после обработки в магнитном поле объясняют увеличением молекулярной, электрической, диффузионной и других компонент адгезии. Магнитное поле создает ориентацию макромолекул, имеющих дипольные и реакционноспособные группы, что ускоряет процессы диффузии и адсорбции, протекающие при формировании покрытий. Кроме того, при магнитной обработке улучшается смачиваемость подложки и происходит увеличение напряженности двойного слоя на границе полимер—металл.

Для получения электропроводных покрытий разработана установка, конструкция которой позволяет проводить магнитную обработку в линейно-перемещающемся и вращающемся магнитных полях при различных температурных режимах (рис. 9.12) [168, 170]. Установка работает следующим образом. Деталь с нанесенным, но неотвержденным покрытием помещают в воздушный зазор электромагнита, который перемещается вдоль образца с помощью винтового устройства. Нагрев осуществляют с помощью электронагревателя и инфракрасной лампы, охлаждение — путем подачи в камеру сжатого воздуха. Кроме поступательного движения электромагнит может вращаться вокруг оси, перпендикулярной к плоскости отверждаемого покрытия.

Воздействие подвижного магнитного поля на композиционное покрытие позволяет регулировать распределение частиц наполнителя для обеспечения наилучших эксплуатацион-

ных свойств. Так, ρ_v эпоксикрезольных пленок, содержащих 15 об. % никеля и отвержденных в магнитном поле напряженностью 25—30 кА/м, на три порядка меньше ρ_v контрольных пленок, отвержденных без воздействия магнитного поля [168].

Разработан способ нанесения защитных покрытий с помощью вращающегося магнитного поля [561]. Смесь, состоящую из полимерного порошка и ферромагнитных дисперсных

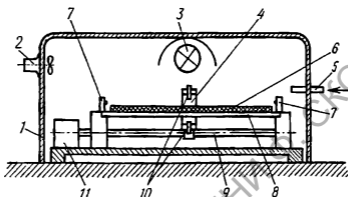
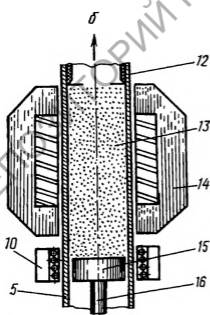
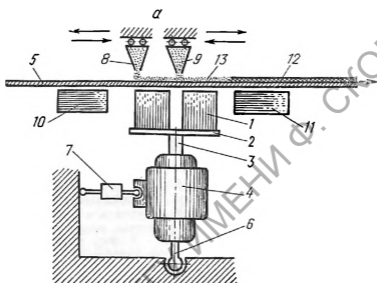


Рис. 9.12. Установка для отверждения покрытий в перемещающемся магнитном поле [168]: 1 — термокамера; 2 — вентилятор; 3 — инфракрасная лампа; 4 — катушка электромагнита; 5 — трубка для подачи сжатого воздуха; 6 — подложка с покрытием; 7 — концевые выключатели; 8 — нагревательный элемент; 9 — ходовой винт; 10 — полюса электромагнита; 11 — электродвигатель с редуктором

частиц, помещают на покрываемую поверхность изделия. С противоположной стороны изделия устанавливают с возможностью перемещения источник вращающегося электромагнитного поля. Ферромагнитные частицы движутся в электромагнитном поле, захватывая и увлекая за собой частицы полимерного порошка, который равномерно распределяется по покрываемой поверхности. Напряженность поля, обеспечивающего перемещение ферромагнитных частиц, должна быть больше 8 кА/м. Оптимальное содержание ферромагнитного порошка в смеси составляет 10—60% от объема полимера; при меньшей концентрации ферромагнитные частицы не увлекают за собой частицы полимерного порошка, при большей — резко ухудшается качество покрытий. Оптимальный размер ферромагнитных частиц зависит от дисперсности полимерного порошка и толщины покрытия. Термообработку покрытий можно осуществлять с помощью установки индукционного нагрева во время нанесения покрытия на металлическое изделие, а также путем предварительного либо последующего за нанесением нагревания изделия.

Устройство для реализации способа (рис. 9.13, а) содержит источник электромагнитного поля 1, выполненный в виде

соленоида. Он установлен на диске 2, укрепленном на валу 3 электродвигателя 4. Ось вращения соленоида 1 может быть повернута относительно листового изделия 5 с помощью шарнира 6 и механизма перемещения 7. Устройство имеет установленные с возможностью перемещения бункера 8 и 9 соответственно для полимерного порошка и ферромагнитных частиц. Нагрев изделия осуществляется нагревателями 10 и 11, причем последний служит для термообработки покрытия 12, получаемого из смеси 13 порошков ферромагнетика и полимера.



Для нанесения покрытия на трубчатые изделия 5 (рис. 9.13, б) используют источник вращающегося электромагнитного поля 14, внутрь которого помещают трубу. Поршень 15, установленный на штоке 16, служит для исключения осыпания смеси.

Покрытие формируют следующим образом. Изделие 5,

Рис. 9.13. Схемы устройств для нанесения покрытий на плоские изделия в магнитном поле (а) и длинномерные трубчатые изделия во вращающемся магнитном поле (б)

пройдя нагреватель 10, приобретает рабочую температуру, достаточную для фиксации на нем полимерного порошка, поступающего из бункера 8. Подачей ферромагнитных частиц из бункера 9 поддерживают их концентрацию в зоне действия электромагнитного поля в пределах 10—60 об.%. Полимерный порошок и ферромагнитные частицы смешиваются под действием движущегося магнитного поля. При больших напряженностях магнитного поля частицы удерживаются полем

Таблица 9.4. Режимы нанесения и эксплуатационные свойства покрытий из ПЭВП на стали

Напряженность поля H , кА/м	Частота вращения вектора H , ω , с ⁻¹	Температура подложки T , К	Напряжение отслаивания A , кН/м	Скорость коррозии стального образца под покрытием, г/(м ² ·ч)
0	0	473	0,6	$9,8 \cdot 10^{-2}$
16	8	473	0,8	$7,2 \cdot 10^{-2}$
90	30	473	1,1	$4,7 \cdot 10^{-2}$
160	60	473	0,9	$5,4 \cdot 10^{-2}$
80	30	453	1,0	$1,9 \cdot 10^{-2}$
80	30	453	0,9	$5,9 \cdot 10^{-2}$

вблизи источника 1, поэтому при движении изделия они фильтруются через порошок полимера, оставляя за собой чистый полимерный слой. Благодаря этому после термообработки изделия нагревателем 11 можно получать покрытия практически без включения ферромагнитных частиц.

В процессе перемещения смеси на поверхности нагретого изделия происходит адгезионное приращение к ней преимущественно полимерных частиц. Толщина покрытия, его качество, механические свойства и содержание металла регулируют скоростью перемещения изделия, температурой его нагрева, напряженностью магнитного поля, расположением бункеров относительно источника поля и углом наклона оси вращения источника относительно изделия.

В табл. 9.4 приведены режимы нанесения полимерных покрытий из порошка ПЭ дисперсностью 150—200 мкм, в который вводили 20 об.% железного порошка дисперсностью 100—200 мкм. Покрытия наносили на внутреннюю поверхность стальных труб диаметром 40 мм и длиной 2500 мм. Толщина полученного слоя составляла 220 мкм.

В настоящее время актуальны исследования влияния магнитного поля на совместимость наполнителя и связующего в композиционном материале, на долговечность, прочностные, адгезионные свойства, химическую стойкость и износостойкость полимерных покрытий [450].

Раздел III

ИЗДЕЛИЯ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, СФОРМИРОВАННЫЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ: ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО И МАГНИТНОГО ПОЛЕЙ

Электрические и магнитные поля используют при переработке полимерных композитов прежде всего с целью улучшения технологических свойств. Обработка в полях может сопровождаться электрической поляризацией диэлектрических компонентов, вызывать анизотропию прочностных и магнитных характеристик композиционных материалов и изделий из них. Возникающие в материалах дополнительные функциональные свойства и необычное сочетание в изделиях эксплуатационных свойств во многих случаях реализуются настолько эффективно, что определяют новые принципы работы и конструкции узлов машин.

Ниже приведены примеры технологического использования физических полей при переработке полимерных композитов, приводящего к возникновению в изделиях новых эксплуатационных свойств. Рассмотрен широкий класс машиностроительных материалов и изделий, включающий пленки, элементы магнитных систем, уплотнений, триботехнические изделия, средства защиты.

Глава 10

ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ

К полимерным пленкам относят обычно сплошные тонкие слои полимеров толщиной до 0,2—0,3 мм [366]. Нижний предел толщины пленок, используемых в технике, определяется прочностью полимера в вязкотекучем состоянии: чем она выше, тем более тонкими могут быть пленочные материалы, изготовленные из такого полимера.

В настоящее время трудно найти отрасль народного хозяйства, которая не использовала бы полимерные пленочные материалы в виде покрытий, свободных пленок или изделий из них. Области применения полимерных пленок, их свойства и технология изготовления обобщены в ряде монографий и обзоров [72, 91, 373, 161]. Основное внимание в них уделено пленкам как упаковочным и электроизоляционным материа-

лам, защитным покрытиям, а также как основе светочувствительных слоев и магнитных лент.

Расширение сферы использования полимерных пленок обеспечивается традиционными технологиями их изготовления — экструзией, поливом, каландрованием и вряд ли в ближайшие годы можно ожидать разработки принципиально новых процессов переработки полимеров в пленки. Между тем требования к пленкам различного назначения возрастают и удовлетворить их можно, используя методы физико-химического модифицирования полимеров. К числу наиболее эффективных методов модифицирования относится обработка полимерных пленок в электрических и магнитных полях.

10.1. Модифицирование полимерных пленок в электрических полях

При изготовлении пленок из растворов и расплавов полимеров наблюдается ряд явлений, приводящих к ухудшению качества пленок [161]. Это обусловлено неравенством условий пленкообразования различных слоев по толщине, что приводит к возникновению неоднородностей макроструктуры пленок и анизотропии их свойств [120, 492]. Неоднородность структуры и физико-механических характеристик по ширине пленки наблюдается при изготовлении в промышленном масштабе любых полимерных пленок.

В некоторых отраслях техники, в частности микроэлектронике, равномерность пленок и неизменность их свойств по толщине обязательны. Рост объема производства и сложности электронных систем стимулировали развитие тонкопленочной микроэлектроники. В 60—70-х годах были разработаны методы, позволяющие наносить слои толщиной от нескольких десятков нанометров до единиц микрометров [448]. Некоторые из этих методов используют для изготовления тонкопленочных конденсаторов и других изделий микроэлектроники [63, 144, 247].

Основным способом получения тонких полимерных изолирующих пленок является осаждение мономеров или полимеров с низким молекулярным весом в газообразном состоянии на твердой поверхности под воздействием газового разряда или электронной бомбардировки. Пленки полимеров в тлеющем разряде наносят между двумя параллельными электродами, причем равномерность пленки по толщине (в пределах 10%) достигается движением одного электрода (например, алюминиевой фольги [441]) через разряд с постоянной скоростью. Для поддержания разряда в порах мономера при низких давлениях используют инжекцию электронов [174]

Таблица 10.1. Свойства дискретных конденсаторов на основе полимерных пленок

Характеристика	ПЭТФ	ПС	ПТФЭ	ПК
ϵ (на частоте 1 кГц)	3,23	2,57	2,0	3,10
$\operatorname{tg} \delta$ (на частоте 1 кГц)	$4 \cdot 10^{-3}$	10^{-4}	$2 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}
Электрическая прочность, кВ/см	$4 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	$> 4 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^3$
Удельное объемное сопротивление, Ом·м	$1 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^{12}$
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	175	70	17,5	140
Плотность, кг/м ³	1380	1050	2100—2300	1200
Толщина диэлектрической пленки, мкм	4—5	7,5—12,5	50	3—4

или магнитное поле с применением высокочастотного безэлектродного возбуждения [246].

Пленки из органических молекул, адсорбированных на поверхности, модифицируют путем бомбардировки низкоэнергетическими электронами [260]. Максимальные величины электрической прочности и удельного объемного сопротивления пленок полисилоксана были получены при энергиях 50—300 эВ и потенциале подложки 120 В [483].

Для изготовления тонкопленочных конденсаторов используют такие органические полимеры, как полиэтилентерефталат, полистирол, политетрафторэтилен, поликарбонаты. В табл. 10.1 приведены электрические и механические свойства указанных полимеров, применяемых в качестве диэлектрика дискретных конденсаторов [293].

Электрическую обработку полимерных пленочных материалов используют с целью нанесения на них печати, окрашивания, склеивания, получения комбинированных пленок без клеящих составов и т. п. Один из вариантов технологического процесса обработки в электрическом поле заключается в следующем [373]: пленку пропускают в зазор между двумя электродами — неподвижным металлическим и вращающимся гуммированным. К последнему пленку прижимают специальными металлическими валками, охлаждаемыми водой.

Известны также установки с другой конструкцией электродов: один из них представляет собой неподвижный стержень, а другой — вращающийся ролик из электропроводящего материала [231]. На электроды подают высокое напряжение (до десятков кВ) с частотой сотни кГц. Варьируя напряжение, расстояние между электродами (от 0,25 до 3,75 мм) и скорость протяжки пленки (от 2 до 20 м/мин), можно изменять интенсивность ее обработки. В электрическом поле происходит ионизация кислорода и образование

озона, который окисляет поверхностный слой полимера [367]. В сильных электрических полях возможно даже возникновение анизотропии структуры полимера по толщине пленки [437].

Существенные физико-химические изменения происходят в поверхностном слое полимерной пленки из полиолефинов, ПЭТФ, ПА, ПВХ при обработке в плазме коронного и тлеющего разрядов, а также при бомбардировке пленок электронами или ионами водорода, азота, аргона. Обработку пленок коронным разрядом обычно осуществляют между двумя электродами, один из которых — заземленный вращающийся цилиндр со специальным покрытием, второй выполнен в виде цилиндра большего диаметра, в частности, смонтированного из узких металлических пластин длиной, равной ширине обрабатываемой пленки. Эффективность обработки коронным разрядом существенно зависит от атмосферы, в которой она производится. Так, наблюдается увеличение (\sim в 100 раз) адгезии полипропиленовой пленки к полнуретановому клею после обработки пленки в газовой среде, содержащей 5% окиси углерода [373].

Следует отметить, что электрическая обработка пленочных материалов может иметь и негативные последствия. Так, обработка пленок ПТФЭ толщиной 200 мкм в плазме тлеющего разряда приводит к уменьшению прочности (σ_p) на 25—30%. Снижение прочности ПТФЭ объясняют комплексным действием активных составляющих плазмы: электронов — на глубине до десятков нанометров, нейтральных частиц и электромагнитного излучения — до сотен нанометров [231].

10.2. Электретные пленки

Способность полимерных материалов длительно сохранять поляризованное состояние широко используется на практике. Главные направления технического использования электретных материалов и изделий следующие: преобразование сигналов, регистрация информации, очистка газов, источники энергии, медицинская техника [136, 156, 282, 513]. Первое упоминание о практическом применении электретных преобразователей (микрофонов, телефонов и т. п.) относится к концу 20-х годов нашего столетия, однако широкое признание в сфере промышленного производства эти приборы получили лишь после создания микрофона с использованием в качестве чувствительного элемента электрета из тонкой и гибкой полимерной пленки [414].

Наиболее распространенный метод получения электретных пленок (термоэлектретов) заключается в нагреве образца до температуры поляризации T_p , приложении постоянного электрического поля E_p , выдержке в поле в течение времени

поляризации $t_{\text{н}}$ и охлаждении в поле до комнатной температуры. Существуют и другие способы получения термоэлектристов: плавное повышение $E_{\text{н}}$ при снижении температуры [252]; дополнительное наложение переменного электрического поля с применением диэлектрических прокладок [352].

Кроме термических методов получения электретов известны следующие: растворение или набухание полимера в соответствующем растворителе и испарение последнего в электрическом поле (криоэлектреты) [511], обработка в электрическом поле высокой напряженности или коронном разряде при комнатной температуре (электро- и коронозлектреты) [256, 415], облучение полимеров пучком заряженных частиц (радиационные электреты) [148]; обработка в магнитном поле (магнитоэлектреты) [267, 307] и др. Более подробно методы формирования электретного заряда в полимерных пленках описаны в работах [156, 287].

Как было отмечено в параграфе 7.2, объемный заряд в полимерных пленках при термообработке может быть сформирован

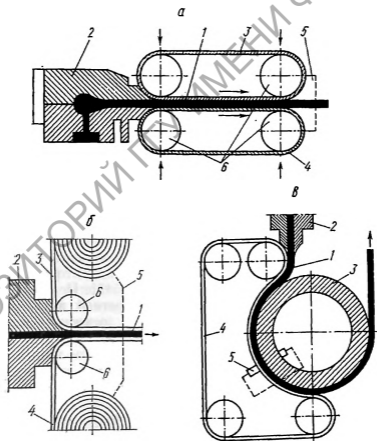


Рис. 10.1. Схемы конструктивных решений способа изготовления электретных пленок и листов

рован без использования внешних электрических и магнитных полей. Возможность поляризации полимеров между электродами из разнородных металлов создает предпосылки для совмещения в одном технологическом цикле процессов формирования пленки из расплава и сообщения ей поляризационного заряда. Сущность предложенного метода состоит в следующем [558]: получаемую экструзией листовую заготовку из полимерного материала приводят в контакт с поверхностями электрически связанных между собой формообразующих деталей, выполненных из разнородных металлов, при температуре, соответствующей вязкотекучему состоянию полимера. После охлаждения заготовки ее выводят из контакта с формообразующими деталями.

Примеры реализации способа показаны на рис. 10.1. Расплав полимерного материала 1, выходящий из головки экструдера 2, контактирует с двумя бесконечными лентами 3 и 4 гусеничного пресса, выполненными из разнородных металлов (а). Ленты электрически замкнуты мостом 5 и снабжены приводом от роликов 6, скорость вращения которых определяет степень вытяжки пленки и скорость ее охлаждения. Расплав полимера можно экструдировать в зазор между двумя фольгами, сматываемыми с бобин 3 и 4 (б), либо между бесконечной лентой 4 и роликом 3, на поверхность которого нанесено металлическое покрытие (в). Электрический заряд, приобретаемый полимерной пленкой в процессе такой обработки, достигает значений 10^{-8} — 10^{-5} Кл/см².

При такой технологии не требуется применения генераторов электрического напряжения для поляризации полимерного материала; операции деформирования и вытяжки пленок и листов совмещаются с поляризацией. Процесс характеризуется простотой аппаратного оформления и может быть осуществлен с помощью стандартного оборудования для переработки пластмасс.

Метод поляризации пленок в контакте с разнородными металлами может быть использован также для получения многослойных металлополимерных материалов и заготовок [556]. Такая технология применима, например, для производства фольгированных пластиков, предназначенных для изготовления печатных плат в радиоэлектронике и вычислительной технике. Потенциальными потребителями фольгированных пластиков являются автомобиле- и приборостроение, производство конденсаторов и трансформаторов и другие отрасли техники.

10.3. Пьезоэлектрические пленки из ПВДФ

Известно, что электреты, обладающие преимущественной ориентацией диполей, обнаруживают также пьезо- и пироэлектрические свойства [2]. Прочные пленки на основе ПВДФ,

ПВФ и ПВХ широко используются для термоэлектрических и электромеханических преобразователей [74].

Из известных полимерных материалов наилучшими пьезоэлектрическими свойствами обладают пленки на основе ПВДФ [386]. Этот высокомолекулярный полимер со структурной формулой $[-\text{CH}_2-\text{CF}_2-]_n$, где $n=1000$, отличается высокими кристаллическостью, прочностью, твердостью, жесткостью, стойкостью к истиранию и радиации.

Известны четыре кристаллические формы ПВДФ, две из которых (α - и β -формы) наиболее часто встречаются. Кристаллическая β -форма характеризуется расположением всех цепочек параллельно оси элементарной ячейки полимера, обладающей значительным дипольным моментом. Для α -формы характерно расположение отдельных цепочек, образующих слабополярную элементарную ячейку; кристаллиты α -формы обладают незначительной пьезоактивностью. Реальный полимер представляет собой смесь кристаллитов α - и β -форм, а его пьезомодуль зависит от содержания β -формы, характеризующейся высокими значениями полярности кристаллитов и степени их ориентации [499].

Выпускаемые пленки-заготовки обычно имеют слабополярную α -форму. Дальнейший технологический процесс формирования пленки ПВДФ с высокими пьезоэлектрическими свойствами включает операции вытяжки (ориентации) пленок и их поляризации в электрическом поле.

Описанные в научно-технической и патентной литературе методы изготовления пьезоэлектрической ПВДФ-пленки базируются в основном на следующей технологии [287, 499]. Пленку изготавливают высушиванием раствора или экструзией расплава полимера. Затем ее подвергают одноосной или двухосной вытяжке-ориентации. Для предотвращения усадки пленку отжигают при повышенной температуре, затем на поверхность пленки с одной или двух сторон вакуумной металлизацией наносят электроды (алюминий, хром, никель, серебро). Иногда применяют проводящие клеи, металлические пластины или фольгу.

Операция вытяжки проводится на валковой машине с несколькими последовательными группами обогреваемых валков. При общем коэффициенте вытяжки 4—7 получают пленки толщиной от нескольких единиц до сотен микрон. С увеличением степени вытяжки возрастает прочность и уменьшается относительное удлинение пленки при разрыве в направлении вытяжки. При этом увеличивается доля кристаллитов β -формы и наблюдается повышение пьезомодуля ПВДФ [386]. Оптимальная температура нагрева пленки в зонах ориентации 65—150 °С. После вытяжки пленки подвергают отжигу для ликвидации в них дефектов и стабилизации свойств. Температура отжига 120 °С, а его продолжительность 24 ч.

Предполагается, что в невытянутых образцах ПВДФ пьезоэффект обусловлен лишь существованием объемного заряда. Пьезомодуль таких пленок $d=0,03 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н. При вытяжке происходит перестройка структуры пленки, наблюдается спонтанная поляризация и пьезомодуль возрастает до $d=0,3 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н, однако распределение кристаллитов в объеме остается хаотическим. Наложение постоянного электрического поля на такой вытянутый образец ПВДФ заставляет кристаллиты ориентироваться в направлении поля, в результате d возрастает еще на порядок.

Основными параметрами, определяющими пьезоэлектрические свойства ПВДФ-пленки, являются температура, время и напряженность поля при термополяризации. Операция термополяризации состоит в приложении постоянного электрического поля напряженностью $(0,4-1) \cdot 10^6$ В/см к пленке с металлическими электродами, нагреве ее до $T=80-100^\circ\text{C}$ в течение 40 мин — 3 ч (в зависимости от напряженности поля), охлаждении пленки до комнатной температуры в электрическом поле. Зависимость пьезомодуля от напряженности электрического поля имеет вид кривой насыщения. Пьезоактивность пленок начинает возрастать при $E=400$ кВ/см, а при $E>2000$ кВ/см значения пьезомодуля стабилизируются. Режим обработки пленок ПВДФ следующий: $E=1000$ кВ/см, $t_p=40$ мин, $T_p=105^\circ\text{C}$ [499].

Поляризацию пленок осуществляют также в электрических полях более высокой напряженности (2—4 кВ/см) [345], в этом случае время охлаждения в электрическом поле можно сократить без ущерба для пьезосвойств пленки. Иногда поляризацию проводят в коронном разряде при комнатной температуре в поле напряженностью до 4 тыс. кВ/см в течение 1 мин. В этом случае предварительную металлизацию пленки осуществляют только с одной стороны, другую сторону покрывают после поляризации. Показано, что при зарядении пленки в отрицательной короне максимальный пьезо- и пироэффект достигается при напряженностях поля 2—3,2 тыс. кВ/см и температуре 140°C , причем в этом случае осуществляется максимальная упорядоченность диполей и почти полный переход кристаллической α -формы в β -форму [29].

В производственных масштабах поляризацию пленок проводят различными способами [287]. Так, например, многослойную ленту из четного числа слоев металлизированной пленки наматывают на сердечник в виде рулона, причем слои располагают таким образом, что поверхности пленок контактируют с источником постоянного напряжения и одинаково заряжаются при поляризации. Известен также метод непрерывной поляризации, когда пленку пропускают через печь или вокруг нагреваемого барабана. Электрический контакт осуществляют через ролики, к которым подводится напряже-

Таблица 10.2. Сравнение свойств полимерных и неорганических пьезоэлектриков

Характеристики пьезоэлектриков	ПВДФ	ПВФ	PZT-5	ВаTiO ₃	Кварц
Плотность ρ , кг/м ³	1760	1380	7750	5700	2660
Диэлектрическая проницаемость ϵ	11	5	1700	1700	4,5
Пьезоэлектрический модуль d , 10 ⁻¹² Кл/Н	20	1	171	78	2
Пьезоэлектрическая постоянная g , 10 ⁻³ м ² /Кл	200	20	11	5	50
Пирозлектрическая постоянная P , 10 ⁻³ Кл/(м ² ·К)	40	10	60—500	200	—
Коэффициент электромеханической связи K , %	16	3	34	21	9

ние. Во избежание короткого замыкания или пробоя по всей пленке на нее в поперечном направлении нанесены металлизированные полосы. Расстояние между ними таково, что они всегда контактируют с одним из роликов, находящихся под напряжением.

При поляризации пленки коронным разрядом к медному электроду, расположенному на высоте 4 см от неметаллизированной поверхности пленки, прикладывают напряжение +16 кВ. Между электродом и пленкой на высоте 1 см от поверхности помещают проволочную сетку, потенциал которой определяет напряженность поляризующего электрического поля. Операцию поляризации в коронном разряде проводят при комнатной температуре в течение 1 мин и менее [499].

Пьезоэлектрическими свойствами обладают также сополимеры винилиденфторида и трифторэтилена [478]. Эти сополимеры имеют кристаллическую структуру, аналогичную β -форме ПВДФ, т. е. не требуют проведения операции вытяжки. Поляризацию образцов проводят при комнатной температуре. Значение пьезомодуля d_{31} возрастает с увеличением доли трифторэтилена, при 40%-ном содержании которого оно составляет $15 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н.

В пленках сополимеров винилиденфторида с трифторэтиленом значения пьезоэлектрических коэффициентов в среднем выше, чем в гомополимере при одних и тех же условиях поляризации. Пленки сополимеров готовят методами литья из растворов метилэтилкетона или ацетона, прессования в вакууме при 250—310 °С, выдавливания из расплава при 250—290 °С. Ориентированные слои толщиной 30—50 мкм получают растяжением при $T=25-60$ °С. Поляризацию осуществляют в электрическом поле напряженностью 300 кВ/см при $T=100$ °С. Для пленки, содержащей 52% винилиденфторида, полученной выдавливанием при 250 °С, максимальное значение d_{31} составляет $23 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н. В ряду сополимеров

наибольшие значения пьезомодулей и диэлектрической проницаемости имеют составы с содержанием винилиденфторида 52—55% [453].

Полимерные пленки выгодно отличаются от обычных поликристаллических пьезоматериалов гибкостью, малой массой, относительно низким акустическим импедансом, простотой изготовления. В табл. 10.2 сравниваются некоторые физические свойства ПВДФ и ПФФ со свойствами неорганических пьезоэлектриков [499]. Недостатками ПВДФ являются относительно слабая стабильность свойств пленок при длительном воздействии на них электрического поля, низкие значения пьезомодулей и коэффициентов электромеханической связи. Кроме того, в полимерных материалах происходят релаксационные явления, когда они длительно подвергаются воздействию механических нагрузок, что создает проблемы при статических измерениях с помощью полимерных преобразователей. И, наконец, рабочая температура приборов на основе полимерных пленок не должна превышать 80 °С.

Рабочие частоты ультразвуковых ПВДФ-преобразователей при комнатной температуре достигают 500 МГц, а при 1,5 К — до 9 ГГц. Применение пленочных полимеров позволяет реализовать многие устройства бытовой электроники в более простом и дешевом варианте. Как правило, на их основе создают принципиально новые устройства, не имеющие аналогов, например цилиндрические и сферические всенаправленные громкоговорители.

Приведем еще несколько примеров возможного эффективного применения пьезоэлектрических пленок ПВДФ в качестве преобразователей [299, 453, 467]. Пленки ПВДФ могут использоваться для уменьшения зарастания днища морских судов микроорганизмами. Обычно преобразователи требуют плотных контактов с рабочей поверхностью, в противном случае снижается амплитуда колебаний. Пьезоэлектрические полимерные пленки благодаря эластичности и хорошей адгезии могут образовывать плотные контакты с деревянными, фиброглассовыми и другими днищами сложного профиля в любых труднодоступных местах.

Эффективное направление использования полимерных пьезоэлектриков — преобразование механических деформаций в электрические сигналы [299]. Так как ПВДФ имеет акустический импеданс, близкий к воде и биологической ткани, пленки этого материала могут быть использованы для медицинских целей в ультразвуковом диагностическом оборудовании. В телефонах и пишущих машинках применяют пьезоэлектрические клавиши с активным элементом — пленкой ПВДФ, сигнал от которой практически не зависит от скорости нажатия клавиши.

Использование ПВДФ-пленок в качестве биморфов с боль-

шой амплитудой изгиба позволяет реализовать ряд преимуществ полимерных пьезоэлектриков перед керамическими [467]. Биморфы служат для более заметного изменения размера пьезоэлектрика при наложении поля. Достигается это следующим образом: два слоя пьезоэлектрика соединяют вместе так, что когда один слой начинает расширяться под влиянием поля, другой сжимается, в результате возникает большая амплитуда изгиба, определяемая отношением длины биморфа к его толщине. Поскольку толщина полимерной пленки может быть доведена до 6—7 мкм и менее, легко достигается увеличение амплитуды изгиба в несколько тысяч (для керамики на основе цирконата-титаната свинца увеличение обычно не превышает несколько сотен). Так, смещение свободного конца двухслойного полимерного биморфа длиной 2 см и толщиной 9 мкм составляет 1 см при наложении потенциала 100 В. Такие свойства полимерных биморфов могут быть использованы в миниатюрных преобразователях электромагнитной энергии в механическую. Примером могут служить дисплеи больших и малых форм, в которых изображения или цифровые индикаторы сменяются путем введения заслонки, управляемых биморфными элементами.

Значительно более высокими пьезоэлектрическими свойствами обладают композиционные полимерные пьезоэлектрики, получаемые смешением полимеров с пьезоактивными наполнителями, обычно пьезокерамикой. Композиционные пьезополимеры изготавливают из ПЭ, ПП, оксидианэтиленцеллюлозы с цирконатом-титанатом свинца в качестве наполнителя. При содержании наполнителя 80% по объему пьезомодуль таких композиций $d_{33} = (5-120) \cdot 10^{-12}$ Кл/Н [438, 439]. У композиционных материалов на основе ПВХ и фторопласта-2М пьезомодуль d_{33} достигает значений $(120-160) \times 10^{-12}$ Кл/Н, а d_{31} почти в 100 раз меньше. Объясняя высокую анизотропию пьезочувствительности, авторы работ [138, 357, 358] предполагают, что в процессе формирования пьезоэлементов происходит неоднородное распределение частиц сегнетокерамики в связующем, поэтому в направлении, перпендикулярном к плоскости образцов, образуются столбики из порошка, в которых частицы наполнителя контактируют друг с другом. Разработка пьезополимерных композитов является сравнительно новой областью материаловедения [287], однако перспективность использования таких материалов не вызывает сомнения.

10.4. Магнитные пленки

Развитие звуковой, видео- и вычислительной техники привело к созданию и совершенствованию магнитных лент и полимерных пленок, составляющих их основу. Это особенно харак-

терно для последних трех-четырёх десятилетий, когда области применения магнитной записи электрических сигналов стали столь многообразны, что их трудно перечислить.

Принцип использования остаточного магнетизма для осуществления магнитной записи электрических сигналов заключается в том, что на ленте, проволоке или другом носителе магнитных свойств при помощи электромагнита, питаемого током от источника сигналов, производят магнитную

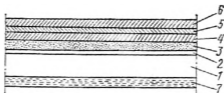


Рис. 10.2. Структура ленточного магнитного носителя записи информации: 1 — полимерная основа носителя; 2 — промежуточный слой; 3 — магнитный слой; 4, 5 — защитные слои; 6 — функциональный слой; 7 — контрольный

запись. Для воспроизведения этой записи используют аналогичное устройство, в котором движущийся носитель магнитных свойств наводит переменный магнитный поток в сердечнике, охваченном обмоткой, в результате чего в ней возникает переменная электродвижущая сила. Этот сигнал подают на усилитель и затем — на воспроизводящее устройство. В начале 20-х годов наряду со стальной лентой прямоугольного сечения и стальной проволокой было предложено использовать носитель магнитных свойств в виде ленты из ткани или плотной бумаги, покрытой лаком или красителем, содержащими ферромагнитный порошок. В 1927 г. была разработана технология изготовления магнитных лент на полимерной основе, а в 40-х годах, когда техника магнитной записи была существенно усовершенствована, производство магнитных лент получило характерное для настоящего времени распространение [72].

Современные ленточные сигналоносители выполняют в виде однослойных полимерных пленок, наполненных ферромагнитным порошком, а также двухслойных, состоящих из полимерной основы и тонкого покрытия, содержащего ферромагнитные частицы. Анализ патентной и технической литературы свидетельствует о том, что современный ленточный магнитный носитель записи представляет собой многослойную (до 6 и более слоев) структуру (рис. 10.2), каждый слой которой несет определенную функциональную нагрузку.

В качестве основы сигналоносителей применяют главным образом ПЭТФ пленки, высокая прочность которых позволяет значительно уменьшить их толщину, а следовательно — и диаметр рулонов магнитной ленты, не снижая объема за-

писываемой информации. Более высокими физико-механическими характеристиками обладают двухосно-ориентированные полиэфирные пленки [597, 623] и тонкие ленты из сверхвысокомолекулярного ПЭ, характеризующиеся высоким коэффициентом упругости [578]. Для придания поверхности пленки необходимой шероховатости в полимерную основу вводят мелкие твердые инертные частицы [594, 630]. Иногда шероховатую поверхность создают с помощью специального промежуточного слоя 2, например, из композиции, содержащей термореактивный полиуретан, технический углерод и алюминиевую соль эфира фосфорной кислоты [590]. Промежуточный слой получают также путем напыления на основу силикатного стекла [626] или смеси органического и ферромагнитного материалов [607].

Магнитный слой 3 (рис. 10.2) обычно содержит магнитные частицы, диспергированные в полимерном связующем. В качестве порошкового магнитного наполнителя используют ферриты [629], ферромагнитные гексагональные пластинчатые кристаллы с осью легкого намагничивания в направлении, перпендикулярном к поверхности слоя [595], оксид и диоксид хрома [576], сплав кобальта с никелем [608], γ -оксид железа с кобальтовым покрытием [591]. К основному магнитному порошку иногда добавляют в небольших количествах (5—15%) α -оксид железа, размер частиц которого не превышает половины среднего диаметра частиц ферромагнитного вещества [609], или проводящую сажу (1—15%) со средним размером частиц не больше 1 мкм [628].

Связующим магнитного слоя служат обычно производные целлюлозы, полиуретана и полиизоционата [595, 597], а также винилхлоридная смола, содержащая эпоксидную или карбоксигруппу [593, 606] либо группы $-\text{SO}_3\text{M}$ и $-\text{OSO}_3\text{M}$, где М — одновалентный металл, или группу NH_4 [605]. В качестве связующего используют и сложные составы, например смесь сополимера винилхлорид-винилацетатного типа, уретановой смолы и вещества с двумя или более акрилонитрильными группами, отверждаемую действием электронного пучка [584].

Магнитный слой 3 обычно покрывают одним [608] или двумя защитными слоями, например полимерным 4 и металлическим 5 [624], либо углеродистой защитной пленкой. Последняя может быть образована верхним твердым слоем с содержанием в углероде примесных атомов водорода или фтора до 5 ат. % и нижним мягким слоем с содержанием атомов водорода или фтора более 6 ат. % [577]. Полимерный защитный слой получают методом плазменной полимеризации [585], а металлический — искровой металлизацией [600].

Магнитная лента может иметь цветное покрытие 6 [624], а также контрслой 7, предотвращающий скручивание пленки

[596] или содержащий средства для улучшения скольжения [608]. Пленочную основу магнитных лент формируют из расплавов или расплаво полимеров. Как уже отмечалось, подавляющая часть магнитных лент изготавливается на основе из ПЭТФ, перерабатываемого методом экструзии расплава через щель формирующего устройства. Использование принципа двухосной ориентации под действием внешних усилий позволяет получать основу, обладающую высокими физико-механическими характеристиками.

Для увеличения адгезии магнитного слоя к основе используют различные методы активации поверхности полимерной пленки. Не останавливаясь на химических методах, подробно описанных в литературе [72, 350, 431], отметим, что из физических методов широко используются сравнительно простые способы активации поверхности пленок коронным разрядом, ультрафиолетовым светом и т. п. Из современных методов активации заслуживает внимания плазменная обработка, например, при частоте 10—200 кГц в среде, состоящей из смеси неорганического газа и кислорода [586].

Магнитный слой на пленку-основу наносят чаще всего из жидкой смеси магнитных частиц в связующем вакуумным напылением магнитного порошка либо осаждением конденсированных частиц в электрических и магнитных полях. Так, например, при изготовлении магнитного носителя записи методом вакуумного напыления между основой и источником испаряемого материала (сплав кобальта с хромом) устанавливают высокочастотный электрод [618]. В результате приложения к нему ВЧ-напряжения возбуждаются или ионизируются атомы испаряемого материала, которые под действием небольшого положительного постоянного потенциала перемещаются к подложке. К образующемуся на подложке слою сплава кобальта с хромом прикладывают также отрицательное постоянное напряжение (10—100 В), благодаря чему ось c (направление, перпендикулярное кристаллографической плоскости наиболее плотной упаковки) ориентируется перпендикулярно поверхности слоя [620].

В процессе осаждения конденсированных частиц магнитного порошка используют магнитное поле. Предложено [567] одновременно с конденсацией паров осуществлять ориентацию конденсированных частиц в магнитном поле с напряженностью $H \geq 20 \text{ кТ/м}$ (T — температура частиц при конденсации, m — средний магнитный момент частиц). Слой кобальт—хром для магнитной записи данных обладает магнитокристаллической анизотропией. Для использования этого слоя в магнитном носителе записи его предварительно обрабатывают магнитным полем, причем вектор напряженности магнитного поля наклонен под углом не менее 10° к поверхности слоя [604].

При изготовлении магнитного носителя записи в период,

когда магнитный слой на пленке-основе находится в жидком состоянии, магнитные частицы ориентируют в заданном направлении с помощью нескольких магнитов, расположенных в ряд параллельно поверхности основы так, что их одноименные полюса контактируют [625]. Если необходимо разориентировать частицы порошка, пленку с нанесенным жидким слоем пропускают через прибор, в котором определенным образом размещены ячейки из постоянных магнитов с противоположно расположенными полюсами [615].

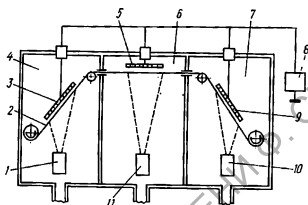


Рис. 10.3. Схема изготовления магнитных носителей записи: 1, 10, 11 — тигли с ферромагнитным материалом; 2 — полимерная лента-основа; 3, 5, 9 — высоковольтные электроды; 4, 6, 7 — вакуумные камеры; 8 — источник высокого напряжения

Одним из методов нанесения слоя магнитного вещества на пленку-основу является ионизация испаряемых частиц электронным пучком с последующим осаждением на подложку. Известен способ получения магнитного носителя записи [612], когда в вакууме не менее 0,1 Па нагревают тигель с магнитным веществом, образующиеся пары вещества бомбардируют быстрыми электронами, а ионизированные частицы направляют с помощью электрического поля на полимерную пленку-основу. Аналогичный принцип использован в технологии нанесения трехслойного магнитного носителя записи [621], схема которой приведена на рис. 10.3.

Процесс условно можно разделить на три стадии. В ходе первой операции, осуществляемой в вакуумной камере 4 при высоком вакууме 10^{-2} — 10^{-8} Па, на поверхности полимерной основы 2 формируют ферромагнитное покрытие. Частицы ферромагнитного материала, находящиеся в тигле 1, за счет нагрева и бомбардировки электронным пучком испаряются, ионизируются и под действием ускоряющего электрического поля направляются под некоторым углом на поверхность немагнитной основы, образуя на ней ферромагнитный слой. В ходе второй операции в вакуумную камеру 6 вводят кисло-

родсодержащий газ так, чтобы парциальное давление кислорода не превышало 0,1 Па. Электронный пучок вызывает ионизацию испаряемых ферромагнитных частиц и молекул кислорода, которые под действием ускоряющего электрического поля направляются на поверхность уже сформированного ферромагнитного слоя и образуют на нем оксидный ферромагнитный слой. В камере 7 осуществляется третья операция, аналогичная первой, в результате которой на оксидный слой наносят еще один слой ферромагнитного материала.

Применение эластичных магнитных пленок не ограничивается средствами записи и воспроизведения информации. Так, например, обнаруженное увеличение сорбции ингибиторов коррозии полимерными пленками, содержащими ферромагнитный наполнитель [421], позволяет рекомендовать их для противокоррозионной защиты и консервации металлоизделий.

Предложено использовать в качестве магниторезисторов специальные композиции, в которых магнитные частицы диспергированы в упругой среде [20]. При наложении магнитного поля возникает деформация, обусловленная взаимодействием частиц.

Если в композицию включена также пленка проводящего материала, то при деформировании резистора изменится его сопротивление. Применяют магниторезисторы на основе резины, наполненной железом, снабженные бронзовой пленкой. Их характеристики сравнимы с характеристиками стандартных магниторезисторов, но, по данным [20], предложенные системы более просты в изготовлении.

Практическое применение получили магнитные ленты из эластомеров, предназначенные для магнитной дефектоскопии металлических изделий [10] так называемым «магнитографическим методом». Эластичные магнитные материалы и пленки широко используются в медицине (магнитотерапия и хирургия).

Глава 11

ИЗДЕЛИЯ ИЗ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ферропласты широко применяются в различных областях науки и техники. В разработке таких материалов определены два основных направления: 1) изготовление постоянных магнитов (магнитотвердые ферропласты); 2) создание магнитопроводов и экранов (магнитомягкие ферропласты). Опыт использования таких ферропластов в промышленности показал, что их достоинствами являются высокая технологичность

изготовления, возможность получения изделий сложной формы без дополнительной механической обработки, а также эластичность и виброустойчивость.

11.1. Постоянные магниты

Эластичные постоянные магниты изготавливают путем композиционного сочетания полимеров и магнитотвердых наполнителей (ферритов бария или стронция, высококоэрцитивных сплавов на основе редкоземельных элементов и др.). Первые образцы таких изделий на основе каучуков и ферритовых наполнителей были получены в 50-х годах в Японии. В 1962 г. в СССР был освоен выпуск магнитов кольцевой формы на основе натурального, а затем синтетического изопренового каучука СКИ-3 [9].

Выпускаемые в настоящее время эластичные постоянные магниты охватывают диапазон значений максимальной магнитной энергии 1,08—56 кДж/м³. В табл. 11.1 приведены магнитные характеристики постоянных магнитов на полимерном связующем, выпускаемых ведущими зарубежными фирмами. Постоянные магниты на полимерном связующем находят широкое применение во многих отраслях современной техники (табл. 11.2) [207, 328].

Во всех случаях основной функцией постоянного магнита является создание в рабочем пространстве магнитного поля определенной топографии. Оно может использоваться для преобразования электрической энергии в механическую (электродвигатели), изменения направления потоков заряженных частиц в проводниках, полупроводниках и вакууме

Таблица 11.1. Магнитные характеристики постоянных магнитов на полимерном связующем

Марка магнита	Фирма-изготовитель, страна	B_r , Тл	BH_c , кА/м	$(BH)_{max}$, кДж/м ³
«Сумигаус» FMG-1113 FMG-1153	Сумитомо бакелит Ко, ЛТД (Япония)	0,264	190	13,5
«Сумигаус» FSG-Z4300	»	0,570	312	56,0
«Ферроксдюр» FXDSP 130	«Филипс» (Нидерланды)	0,240	175	11,0
«Ферроксдюр» FXD P40	»	0,145	96	3,6
Магнолокс 2	«Дарвинс магнетс интернешенел» (Великобритания)	0,220	160	8,8
«Пластиформ-1»	«Бантинг Магнетик» (США)	0,220	118	1,08

Т а б л и ц а 11.2. Области применения постоянных магнитов на полимерном связующем

Область применения	Назначение
Автомобилестроение	Распределитель, электродвигатель стеклоочистителя, пусковой электродвигатель, малогабаритный генератор, масляный фильтр, спидометр
Радиоэлектроника	Элемент Холла, различные датчики, головной телефон, геркон, реле, динамический громкоговоритель, магнитные линзы
Электротехника	Серводвигатель, шаговый электродвигатель, программирующий двигатель
Машиностроение	Магнитожидкостное уплотнение, магнитное уплотнение, магнитный подвес, магнитный подшипник
Оргтехника	Магнитный ролик, механизм привода построчно-печатающего устройства, электронно-управляемый затвор

(магнитные диоды, элементы Холла, электронно-лучевые трубки и др.), а также для преобразования механической энергии в электрическую (генераторы, микрофоны). Кроме того, постоянные магниты из ферропластов могут быть применены в разнообразных датчиках (давления, электросопротивления и др.). В последние годы развивается новое направление использования постоянных магнитов — создание магнитных подвесов или так называемой магнитной подушки. Принципиальная схема использования магнитной подушки в системах транспорта с магнитным подвесом приведена на рис. 11.1. В такой системе на основе спеченных магнитов марки 2БА и эластичной магнитной ленты с остаточной индукцией $B_r \sim 0,2$ Тл подъемная сила при нулевом зазоре составляет 600 Н/м^2 . Применение магнитных материалов на основе редкоземельных элементов позволяет рассчитывать на увеличение удельной подъемной силы до 3000 Н/м^2 .

Для использования в электродвигателях и генераторах разработаны многополюсные постоянные магниты трубчатой формы с радиальной анизотропией (рис. 11.2). Для таких магнитов, изготовленных из материала «Сумигаус» FMG-2113,

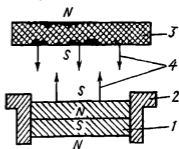


Рис. 11.1 Принципиальная схема магнитного подвеса [10]: 1 — магнитная опора из двояких ферритовых магнитов 2БА; 2 — направляющие из магнитомягкого материала; 3 — немагнитная лента из эластичного магнитного материала; 4 — направление сил магнитного взаимодействия

характерны значения $B_r=0,24$ Тл, $BH_c=158$ кА/м, $(BH)_{\max}=10,4$ кДж/м³, индукции у поверхности $B_g=0,064$ Тл. Материалы этой фирмы обладают также высокими показателями физико-механических свойств (табл. 11.3).

В телефонных и информационных системах постоянные магниты из ферропластов используют в основных коммутационных элементах квазиэлектронных АТС — магнитоуправляемых герметизированных контактах (герконах). Созда

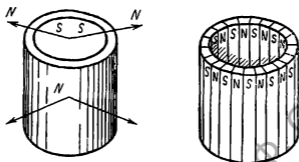


Рис. 11.2. Радиально-анизотропные многополюсные магниты

ряд устройств автоматической коммутации с использованием эластичных магнитов [388]. На основе геркона, работающего на замыкание, разработаны реле двух типов: поляризованные однопозиционные и поляризованные двухпозиционные с магнитной памятью. Они различаются расположением полюсов эластичных магнитов, которые в виде свернутых в трубку пластин надеты на стеклянную ампулу геркона.

В конструкции реле первого типа (рис. 11.3, а) размыкание замкнутого геркона происходит при пропускании через управляющую обмотку тока такого направления, при котором магнитный поток катушки Φ_y направлен навстречу потоку эластичных магнитов Φ_m . Возврат в исходное состояние происходит при обесточивании управляющей обмотки. В реле

Таблица 11.3. Физико-механические характеристики магнитов «Сумигаус»

Показатель	FMG-1113 FMG-1153	FMG-2113
Плотность, г/см ³	3,5	3,5
Предел прочности при растяжении, МПа	67,0	53,0
Прочность на изгиб, МПа	114,0	92,0
Модуль упругости при изгибе, МПа	$2,1 \cdot 10^4$	$2,4 \cdot 10^4$
Деформационная теплостойкость, °С	180	205
Твердость по Роквеллу	117	120
Усадка при формовании, %	0,85	0,22
Электрическая прочность, В/мм	115	115

с магнитной памятью расположение полюсов магнита таково, что срабатывание геркона происходит при подаче импульса тока в управляющую катушку, создающую в ее сердечнике поток Φ_y , совпадающий с потоком магнита Φ_m . Срабатывание замыкающего контакта происходит при подаче в управляющую катушку тока противоположного знака. С помощью управляющих импульсов тока достигается необходимое состояние контакта (замкнутое или разомкнутое), которое со-

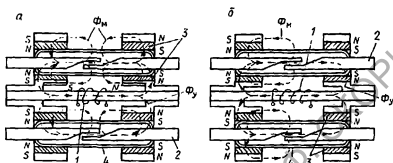


Рис. 11.3. Конструкции поляризованного реле (а) и реле с магнитной памятью (б) [10]: 1 — управляющая катушка; 2 — магнитомягкий сердечник; 3 — эластичный магнит; 4 — стеклянная ампула

храняется и после прохождения импульса (магнитная самоблокировка).

Широкое применение полимерные магнитные материалы нашли при разработке различных типов магнитоэлектрических устройств, предназначенных для сведения лучей в кинескопах цветных телевизоров и отклоняющих систем в различных электронно-лучевых трубках. Такие магниты получают методом литья под давлением из гранулированного ферропропилена, содержащего 70 мас. % порошка феррита бария [10]. Они имеют допуск по толщине не более $\pm 0,05$ мм.

Эластичные постоянные магниты применяют в качестве арретирующих элементов в резистивных преобразователях для уравнимеров жидких сред — планарно-контактных преобразователей линейного перемещения (ПКП). Использование в ПКП эластичных постоянных магнитов позволяет упростить конструкцию, использовать промежуточные преобразователи и обеспечить высокую линейность при преобразовании неэлектрических величин в электрический сигнал, а также существенно увеличить срок службы ПКП [226].

Использование эластичных магнитных пластин-трафаретов при электрохимической обработке металлов [10] обеспечивает повышение производительности труда, упрощает технологию нанесения на металлы рисунков, символов, цифр электрохимическим способом. Кроме того, такой способ поз-

воляет производить выборочную электрохимическую обработку неферромагнитных металлических деталей, которые помещают между двумя многополюсными эластичными магнитами в виде пластин, повернутых друг к другу разноименными полюсами.

11.2. Магнитопроводы и экраны

Магнитомягкие полимерные композиты (ММПК) предназначены для использования в переменных полях преимущественно высокой частоты, так как они характеризуются большим удельным электрическим сопротивлением и малым тангенсом угла магнитных потерь. К ММПК предъявляются следующие требования: стабильность магнитных и электрических параметров, достаточный уровень прочности, виброустойчивости и т. д.

ММПК, или магнитодиэлектрики, представляют собой конгломерат из измельченного ферромагнетика, частицы которого разделены диэлектрическими прослойками из немагнитного материала (полимера), являющегося одновременно механической связкой. Технологии переработки пластмасс, используемые для производства ММПК, позволяют получать изделия значительно более высоких классов точности и чистоты, чем при керамической технологии получения ферритов. Главным достоинством магнитодиэлектриков является высокая стабильность магнитной проницаемости при изменении направления и частоты перемагничивающего поля.

Для определения магнитной проницаемости магнитодиэлектрика $\mu_{\text{мд}}$ пользуются выражением

$$\mu_{\text{мд}} = \frac{1}{\left(\frac{1}{\mu} + \frac{V}{3}\right)},$$

где μ — проницаемость магнитного наполнителя; V — относительный объем, занимаемый полимером (часто вместо понятия V пользуются коэффициентом заполнения $P = 100 - V$, %).

Из формулы следует, что чем больше μ и V , тем в меньшей степени сказываются магнитные свойства наполнителя на величине проницаемости магнитодиэлектрика. Для промышленных типов магнитодиэлектриков изменение в десятки раз проницаемости исходного ферромагнетика вызывает незначительное изменение $\mu_{\text{мд}}$, т. е. для магнитодиэлектриков характерна значительно большая стабильность свойств, чем для исходных ферромагнитных веществ.

Основными требованиями производства ММПК, предъявляемыми к ферромагнитным наполнителям, являются возможность получения малых частиц, желательна определенной

Таблица 11.4. Параметры магнитодиэлектриков на основе альсифера

Параметры	Для проводной связи				
	ТЧ-30П	ТЧ-60П	ВЧ-32П	ВЧ-22П	ВЧК-22П
Начальная магнитная проницаемость, $\mu_{нач}$, при 20 °С	82—94	55—65	30—34	20—24	20—24
Температурный коэффициент магнитной проницаемости ТК при 20—70 °С	$-600 \cdot 10^{-6}$	$-400 \cdot 10^{-6}$	$-250 \cdot 10^{-6}$	$-200 \cdot 10^{-6}$	от $-50 \cdot 10^{-6}$ до $+50 \cdot 10^{-6}$
Коэффициент потерь на вихревые токи, δ_v , 1/Гц	$1000 \cdot 10^{-9}$	$250 \cdot 10^{-9}$	$85 \cdot 10^{-9}$	$12 \cdot 10^{-9}$	$12 \cdot 10^{-9}$
Относительный тангенс угла потерь при $H \leq 16$ А/м	—	—	—	—	—
$H \leq 40$ А/м	—	—	—	—	—
Коэффициент дополнительных потерь, δ_d	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Коэффициент потерь на гистерезис, δ_r , 1/(80 А/м)	$7 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Рабочий диапазон частот, кГц, не более	10	10	50	100	100
Параметры	Для радиоаппаратуры				
	ТЧ-90Р	ТЧК-55Р	ВЧ-32Р	ВЧ-22Р	
Начальная магнитная проницаемость, $\mu_{нач}$, при 20 °С	82—94	50—60	30—34	20—24	
Температурный коэффициент магнитной проницаемости ТК при 20—70 °С	$-600 \cdot 10^{-6}$	от $-150 \cdot 10^{-6}$ до $+50 \cdot 10^{-6}$	$-250 \cdot 10^{-6}$	$-200 \cdot 10^{-6}$	
Коэффициент потерь на вихревые токи, δ_v , 1/Гц	—	—	—	—	
Относительный тангенс угла потерь при $H \leq 16$ А/м	$7,2 \cdot 10^{-4}$	при $f=60$ кГц $3,6 \cdot 10^{-4}$	при $f=100$ кГц $3,37 \cdot 10^{-4}$	$1,32 \cdot 10^{-4}$	
$H \leq 40$ А/м	$8,1 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$3,56 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	
Коэффициент дополнительных потерь, δ_d	—	—	—	—	
Коэффициент потерь на гистерезис, δ_r , 1/80 А/м	—	—	—	—	
Рабочий диапазон частот, кГц, не более	—	—	—	—	

Таблица 11.5. Электромагнитные параметры ММПК на основе карбонильного железа

Марка порошка	$\mu_{\text{нач}}$	$\delta_r \cdot 10^5$ 1/ $\frac{\Lambda}{\text{м}}$	$\delta_D + \delta_D' \cdot 10^3$ при 100 кГц	$\delta_D \cdot 10^6$, 1/Гц	$\delta_D' \cdot 10^3$	ТК $\cdot 10^4$
Р-10	12—15	0,25	0,55	—	—	150—200
Р-20	12—15	0,15	0,43	—	—	100—150
Р-100	10—12	0,05	0,19	—	—	15—18
Пс	11—13,5	0,18	1,08	5	0,4	100

(сферической или чешуйчатой) формы; большое удельное электросопротивление; малые потери, прежде всего на гистерезис, для отдельных частиц в слабых полях.

В настоящее время в качестве наполнителей для магнитодиэлектриков широко применяются альсифер, ферриты и карбонильное железо. Широкое использование альсифера в качестве ферромагнитной фазы магнитодиэлектриков обусловлено тем, что он является дешевым и недефицитным материалом, а температурный коэффициент магнитной проницаемости альсифера в зависимости от содержания кремния и алюминия может быть меньше, больше или равен нулю.

В зависимости от марки магнитодиэлектрика варьируют количество вводимого связующего (от 4 до 50 об.%), состав связующего, размер частиц наполнителя (10^{-1} — 10^{-4} см), давление при прессовании.

Основные параметры колец из магнитодиэлектриков на основе альсифера различных марок приведены в табл. 11.4. Размеры колец следующие: наружный диаметр от 15 до 75 мм, внутренний 7—46 мм, высота 4,8—16,8 мм. Сплавы с близким к нулю температурным коэффициентом $\mu_{\text{мд}}$ получают в результате смешивания в определенной пропорции альсиферов двух составов: с положительным (сплав А-11) и отрицательным (сплав А-10,2) температурными коэффициентами магнитной проницаемости.

Для изготовления ММПК химическая промышленность выпускает два класса карбонильных железных порошков: «Р» (марки Р-10, Р-20, Р-100) для использования в радиоаппаратуре и «Пс» — в проводной связи. В качестве связующего при изготовлении таких магнитодиэлектриков используют эпоксидные [562] и фенольные [565] смолы, термопласты [552], полисилоксан [547]. Свойства магнитодиэлектриков на основе карбонильного железа приведены в табл. 11.5.

Магнитомягкие полимерные композиты с высоким электрическим сопротивлением изготавливают на основе марганец-цинковых [555] и никель-цинковых [8] ферритов. На рис.

11.4 приведены зависимости удельного объемного электрического сопротивления ММПК на различных полимерных связующих от содержания никельцинкового феррита 600 НН. Увеличение содержания ферритового наполнителя приводит к увеличению диэлектрической проницаемости ММПК (рис. 11.5).

ММПК получают методами прессования и заливочного отверждения. Применение отверждающихся заливочных ком-

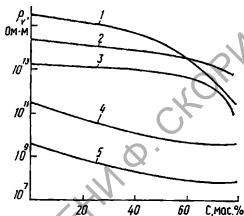


Рис. 11.4. Влияние содержания феррита 600 НН на удельное объемное электрическое сопротивление ММПК на основе: 1 — эпоксидной смолы; 2 — ПТФЭ; 3 — СКЭПТ; 4 — найрита; 5 — СКН-26

паундов позволяет формировать из ММПК изделия разнообразной формы, имеющие низкую стоимость [249]. Показатели свойств таких компаундов приведены в табл. 11.6.

Магнитомягкие полимерные композиты применяются в запоминающих устройствах ЭВМ [1]. Эластичные магнитопроводы в запоминающих устройствах обеспечивают площадь фактического контакта на несколько порядков выше, чем твердые материалы при гораздо меньших нагрузках. Благодаря этому рабочие характеристики тонкопленочного запоминающего устройства изменяются следующим образом: 1) возрастает интенсивность полезного сигнала, 2) снижается минимальный уровень токов управления за счет повышения

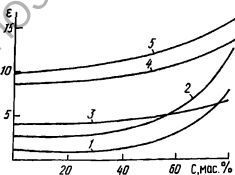


Рис. 11.5. Зависимость диэлектрической проницаемости ММПК от содержания феррита 600 НН: 1 — эпоксидная смола; 2 — ПТФЭ; 3 — СКЭПТ; 4 — найрит; 5 — СКН-26

Таблица 11.6 Диэлектрические и магнитные свойства
эпоксидных магнитодиэлектриков

Количество феррита, мас.ч	$E_{пр} \cdot 10^{-4}$, В/м	ρ_V , Ом·м	ϵ	$\operatorname{tg} \delta$	μ отк
0	39	$1,2 \cdot 10^{10}$	3,84	0,0130	—
300	31	$4,7 \cdot 10^{12}$	4,60	0,0410	4,2
400	28	$1,7 \cdot 10^{12}$	4,65	0,0440	6,5
500	25	$2,7 \cdot 10^{12}$	4,30	0,0440	7,4
600	14	$1,1 \cdot 10^{11}$	5,60	0,1000	7,8
700	—	$1 \cdot 10^{11}$	5,70	0,0990	8,5

интенсивности магнитных полей в запоминающем слое; 3) снижается действие размагничивающих магнитных полей от краев запоминающего слоя и повышается устойчивость хранения информации; 4) уменьшается объем, в котором сосредоточены основные магнитные поля запоминающего элемента, следовательно, уменьшаются и габариты запоминающих устройств [9, 28].

Качество эластичного магнитопровода для запоминающих устройств ЭВМ оценивается его влиянием на рабочие характеристики элементов памяти (импульсные характеристики записи, считывания и стирания информации). При разработке таких магнитопроводов было установлено, что эффективность эластичного магнитопровода в запоминающей матрице существенно зависит от изменения его магнитной проницаемости в диапазоне 1—20. Дальнейшее увеличение μ практически не влияет на эффективность работы запоминающего устройства [10].

Разработанный для запоминающих устройств эластичный магнитопровод представляет собой ММПК на основе изопренового СКИ-3 и нитрильного СКН-18 каучуков, наполненный порошком никель-цинкового феррита с размером частиц до 100 мкм. Магнитопровод получали прессованием из композита пластин толщиной 0,6 мм и площадью 80×80 или 120×120 мм². Измерения непосредственно на матрицах запоминающего устройства показали, что общая эффективность работы запоминающего элемента повышается не менее чем в 2 раза при использовании эластичного магнитопровода со следующими характеристиками: относительной статической и динамической (при частоте 25 МГц) проницаемостью — не менее 17 и 15 соответственно, коэрцитивной силой — не более 80 А/м и относительной диэлектрической проницаемостью 8—9,5. Чем меньше коэрцитивная сила материала магнитопровода, тем выше качество его работы в запоминающем устройстве. Эластичные магнитопроводы сохраняют работоспособность при температурах от —40 до 70 °С, влажности

95—98%, ударных нагрузках с ускорением до $12g$ и вибрации 5—80 Гц [11, 78].

Применение магнитомягких полимерных композитов в качестве магнитных и электромагнитных экранов обусловлено стабильностью действительной и мнимой частей комплексной магнитной проницаемости в широком диапазоне частот. Электромагнитные экраны характеризуются коэффициентом экранирования S_n , равным отношению напряженности магнитного поля H_i за экраном к напряженности однородного магнитного поля H_a перед экраном. Эффективность действия экрана определяется на основе кривой намагничивания ферромагнитного материала экрана. Так как коэффициенты экранирования плоского, цилиндрического и сферического экранов при равенстве толщины стенок и расстояния между ними в одинаковых условиях отличаются незначительно, то при расчете коэффициента экранирования экраны различных типов можно заменить равновеликими по объему экранами с толщиной стенки применяемого экрана [9].

В работах [9, 168, 602] показано, что ММПК наиболее эффективно использовать для изготовления ферромагнитной части комбинированных экранов. Поскольку ферромагнитная часть экрана представляет собой элемент магнитопровода катушки, магнитное поле концентрируется у последней. Такие экраны могут применяться также для тороидальных катушек с сердечниками, имеющими зазоры. Незначительно снижая добротность, они могут повышать индуктивность катушек за счет замыкания части силовых линий магнитного поля через экран из ММПК. Формирование экранов, содержащих в качестве наполнителя волокна ферромагнитных материалов (железо, никель и др.), при воздействии магнитного поля обеспечивает высокую степень анизотропии магнитных свойств, большие значения коэффициента экранирования электромагнитного поля.

11.3. Магнитные элементы для медицины

Изделия из ферропластов применяются в медицине в качестве магнитотерапевтических средств, а также нетоксичных магнитных элементов при биопротезировании и создании искусственного сердца [12]. В СССР и за рубежом разработан ряд материалов на основе каучуков и других полимеров медицинского назначения, наполненных ферритом бария.

Для наружного применения созданы магнитофоры — эластичные пластины с большим числом чередующихся полюсов на малой площади, намагниченной до 35 мТл поверхности, которые обеспечивают глубину проникновения магнитного поля в биообъект до 3 мм. Небольшая глубина проникнове-

Таблица 11.7. Свойства эластичных постоянных магнитов медицинского назначения

Тип	Состав	B_r , Тл	BH_c , кА/м	JH_c , кА/м	$(BH)_{max}$, кДж/м ³
ЭМЭ-1	Силиконовый каучук СКТВ-1+50 об. % феррата бария	0,120	60	100	3
ЭМЭ-2	Бутилкаучук БК-2045+64 об. % феррита бария	0,160	120	210	5
ЭМЭ-3	Термоэластопласт+60 об. % сплава	350	200	400	80

ния магнитного поля объясняется тем, что при малом расстоянии между полюсами магнитные силовые линии замыкаются по кратчайшему пути и на расстоянии 3 мм от поверхности магнитофора величина индукции поля составляет около 1 мТл, что не обеспечивает существенного магнитотерапевтического воздействия. Пластины из магнитоласта, имеющие расстояние между разноименными полюсами 4—6 мм, обеспечивают глубину проникновения магнитного поля в биообъект до 10 мм, а эластичные магниты с диаметральной намагничиванием — 15—20 мм.

Для увеличения глубины проникновения магнитного поля в биологические объекты применяют эластичные магниты, содержащие в качестве наполнителей сплавы типа $SmCo_5$. В табл. 11.7 приведены характеристики трех типов эластичных постоянных магнитов медицинского назначения.

Магнитные элементы для медицины разделяют на три группы: для наружного применения; для внутреннего применения и имплантации; рассасывающиеся магнитные материалы. Для первых двух областей применения используют магниты в виде пластин, колец, трубок с индукцией у поверхности до 100 мТл.

В ИММС АН БССР разработана обувь с магнитными элементами, расположенными на подошве в носочной и пяточной областях для воздействия магнитным полем с индукцией 10—70 мТл на точки акупунктуры (рис. 11.6). Образцы магнитной обуви прошли испытания в лечебных учреждениях Минздрава СССР. Отмечено стойкое снижение артериально-

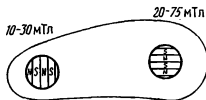


Рис. 11.6. Расположение магнитных элементов и их намагничивание в лечебной обуви

го давления на 10—30 мм рт.ст. после 30—40-минутного лечебного сеанса. Магнитная обувь рекомендована для лечения больных гипертонической болезнью в стационарных условиях или для самолечения под надзором врача.

На основе магнитного материала из силиконового каучука СКТВ-1, содержащего 50 об. % порошка феррита бария, созданы эластичные магнитотерапевтические бужи диаметром 9, 17 и 22 мм, которые предназначены для лечебного воздействия при урологических, проктологических и гинекологических заболеваниях [13]. Намагничивание бужа осуществляют специ-

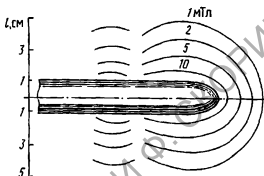


Рис. 11.7. Топография магнитного поля магнитотерапевтического бужа

альными индукторами. Топография магнитного поля таких изделий в виде линий равной намагниченности приведена на рис. 11.7. Перспективность применения эластичных магнитотерапевтических бужей обусловлена их низкой стоимостью и простотой использования.

При лечении травм кровеносных сосудов используют трубчатые имплантируемые эластичные магниты с индукцией поля 7—10 мТл [551]. На внутренней поверхности этих магнитов находится северный полюс, а на наружной — южный. Во время операции магнит надевают непосредственно на травмированный кровеносный сосуд на месте выполненного шва или вшитого искусственного протеза. Использование таких магнитов ускоряет заживление травмы кровеносных сосудов и предотвращает послеоперационную гиперкоагуляцию.

К третьей группе относят магниты на основе биосовместимых сополимеров с магнитными наполнителями, армированные капроновым или лавсановым волокном [10]. Их изготавливают в виде муфт и применяют в нейрохирургии. Намагничивание производят с образованием на внутренней поверхности чередующихся полюсов с индукцией 20—30 мТл. Такие магниты накладывают на магистральные кровеносные сосуды. В течение первых 6—8 недель имплантированный магнит полностью сохраняет свои свойства, нормализуя кровоток. Далее начинается постепенное рассасывание магнита, через 3—4 мес после имплантации происходит полное разрушение муфты, и частицы магнитного наполнителя инкапсулируются

соединительной тканью [560]. К этой группе относят магнитные жидкости, частицы магнитного наполнителя которых покрыты тончайшей полимерной оболочкой, содержащей фармакологические агенты. Применение таких жидкостей в сочетании с эластичными магнитами позволяет осуществлять направленный транспорт лекарств и их концентрацию в очаге заболевания при помощи магнитного поля.

Глава 12

ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ

Использование физических полей в процессах получения и переработки полимерных композиционных материалов позволяет не только изменять их структуру и свойства, но и воздействовать на контактирующие с ними в процессе эксплуатации изделия. Это воздействие реализуется посредством полей, источниками которых становятся материалы после соответствующей обработки. Это особенно важно для систем герметизации и противокоррозионной защиты металлических изделий. Герметизирующие материалы с магнитными и электретыми свойствами широко используются в настоящее время в различных отраслях народного хозяйства. Ведутся интенсивные исследования, направленные на создание новых материалов с уникальными служебными характеристиками.

12.1. Электреты защитно-герметизирующие покрытия

Для модифицирования герметизирующих полимерных элементов в различных областях техники в последнее время широко используют электреты эффект. Применяют, в частности, активацию полимерных пленок в плазме тлеющего и коронного разрядов [25, 101, 103, 371]. Защитные свойства пленок после такой обработки повышаются из-за увеличения адгезионной прочности покрытий [301, 371], а также вследствие

Таблица 12.1. Влияние условий обработки пленки на ее адгезию к стали [103]

Режим обработки		Предел прочности при равномерном отрыве, МПа
напряжение, В	давление, Па	
Без обработки	—	0
500	1,5	4,1
1000	9,3	4,2
1500	10	7,3

снижения их гидрофильности и проницаемости [25, 178]. В работе [103] приведены режимы обработки полиэтиленовой пленки в плазме тлеющего разряда в вакууме, позволяющей значительно увеличить адгезионную прочность пленки, приклеенной клеем марки ПЭД-5 к стали (табл. 12.1)

Модифицирование в тлеющем и коронном разрядах дает положительный эффект при оптимальных режимах обработки, толщине пленки и времени от обработки до использования [371]. При хранении свойства пленки могут ухудшаться, в связи с чем требуется дополнительная обработка [103, 371].

В работе [101] показано, что соединения дуралюмина и пленки ПТФЭ, активированной в тлеющем разряде, имеют высокие значения пределов прочности при отслаивании 1,3—1,7 кН/м и сдвиге (11—13 МПа). Активация полимерных пленок в тлеющем разряде позволяет получать соединения, стойкие к действию воды и УФ-излучения. Анализ адгезионных характеристик соединений фторполимеров с металлом показал, что электрическое поле электретного заряда существенно влияет на процессы структурообразования в полимерном слое вблизи границы с металлом [90].

Свойство электретных материалов притягиваться к противоположно заряженным предметам использовано при разработке полиамидной пленки, содержащей фторполимер, которая после обработки в электрическом разряде приобретает возможность сцепляться с сопряженной поверхностью детали без отслаивания [90].

Прочность полимерных герметизирующих материалов при эксплуатации в жидких средах существенно зависит от плотности поверхностного заряда [303, 489]. Высказано предположение, что на диэлектрические свойства пленок из ПС, эксплуатируемых в воде, оказывает влияние межфазная поляризация [481].

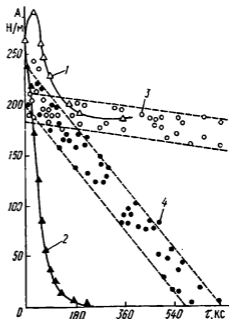


Рис. 12.1. Зависимость прочности адгезионных соединений ПВБ—А1 от времени экспозиции на воздухе (1, 3) и в 5%-ном растворе H_2SO_4 (2, 4) (напряженность электрического поля при формировании покрытий: $E=0$ кВ/см (1, 2) и 20 кВ/см (3, 4))

Таблица 12.2. Площадь отслаивания, см², покрытий на стали за время экспозиции в насыщенном растворе NaCl

E, кВ/см	Покрытие	Время экспозиции t, сут				
		1	2	3	4	5
0	ППл	0,2	0,7	2,0	2,8	4,0
	ПВБ	3,0	0,2	10	—	—
20	ППл	0	10 ⁻²	2 · 10 ⁻²	2 · 10 ⁻²	2 · 10 ⁻²
	ПВБ	10 ⁻²	10 ⁻²	4 · 10 ⁻²	—	—

Наложение электрического поля при термообработке позволяет значительно улучшить эксплуатационные свойства покрытий из термопластичных полимеров, нанесенных методом электростатического напыления [135]. На рис. 12.1 показано, что прочность адгезионных соединений ПВБ-А1, определенная методом отслаивания после выдержки в электролите, выше у покрытий, сформированных в электрическом поле. Время экспозиции в 5%-ном растворе H₂SO₄, в течение которого значения предела прочности уменьшаются в 2 раза, составляет примерно 8 ч для обычных покрытий и около 75 ч для электретных, где вектор напряженности электрического поля направлен от покрытия к подложке.

Аналогичные результаты, подтверждающие положительное влияние электретного состояния покрытия на его защитную способность, получены при сравнительных испытаниях покрытий из пентапласта и поливинилбутирала на стали, сформированных без электрического поля и с наложением поля E = 20 кВ/см, приводящего к образованию электретного заряда в покрытии (табл. 12.2).

Разработаны герметизирующие материалы на основе металлополимерных электретов (см. гл. 7) с низкой проницаемостью, обусловленной электрической поляризацией полимерного материала в контакте с разнородными металлами.

Электрическая поляризация полимерных покрытий на стали в контакте с медным электродом приводит к уменьшению диффузии жидкости в покрытие. Количество Q раствора HCl, продиффундировавшего в покрытие из ПВБ, и коэффициент диффузии D при различных плотностях заряда ТСД σ приведены ниже.

	0						
σ, 10 ⁻⁶ Кл/см ²		0,05	0,18	0,98	2,0	2,94	3,51
	1,51						
Q, 10 ⁻⁷ кг/см ²		1,48	1,38	1,02	0,76	0,57	0,44
	1,20						
D, 10 ⁻¹¹ м ² /с		1,15	1,05	0,62	0,31	0,16	0,11

Количество продиффундировавшего в покрытие вещества Q можно определить из зависимости, полученной путем матема-

тической обработки экспериментальных результатов методом наименьших квадратов [110]:

$$Q = \frac{2c_0}{\pi} \sqrt{Dt} e^{-\alpha\sigma}, \quad (12.1)$$

где D — коэффициент диффузии, определенный для неполяризованного покрытия; σ — плотность заряда ТСД. Величина α выражает степень зависимости диффузионной проницаемости от плотности поляризационного заряда σ и определяется экспериментально для каждого конкретного сочетания металла, материала покрытия и среды. Так, коэффициент α , определенный по данным таблицы способом наименьших квадратов, равен $0,34 \cdot 10^5$. Уравнение (9.1) удовлетворительно описывает зависимость $Q = f(\sigma)$ в покрытиях, имеющих $\sigma > 5 \cdot 10^{-7}$ Кл/см². Эта величина является, по-видимому, нижней границей применимости предложенного уравнения, которое можно использовать для определения эксплуатационных параметров поляризованных полимерных покрытий.

Снижение диффузионной проницаемости полимерных покрытий путем электрической поляризации ограничено в связи с тем, что практически невозможно создать в покрытии заряд с плотностью $\sigma > 5 \cdot 10^{-5}$ Кл/см² из-за блокировки электродов продуктами поляризации. Однако и при более низких значениях σ наблюдается уменьшение массы продиффундировавшего вещества в 3—5 раз.

Разработаны композитные материалы, обладающие высокой адгезионной прочностью и способностью тормозить локальную коррозию в контакте с металлами [130, 550]. Материалы включают термопластичные связующие и мелкодисперсные частицы фьюминг-окислов (ФО), являющихся побочным продуктом свинцово-цинкового производства. В процессе термообработки покрытия из такого материала происходит их частичное восстановление до металлов. При определенной концентрации наполнителя в композитном материале возможно образование токопроводящих мостиков, причем для протекания тока не обязательно соприкосновение частиц. Микроцепи металл 1 — полимер — металл 2 возникают как между частицами в объеме материала, так и между отдельной частицей и поверхностью металлической подложки, на которую нанесено покрытие. Таким образом, в процессе термообработки покрытия в композитном материале реализуется электрохимическое взаимодействие металлических компонентов, отличающихся величинами стандартных электрохимических потенциалов, что приводит к увеличению адгезионной прочности и защитной способности покрытий. В табл. 12.3 приведены основные характеристики композитных материалов оптимального состава, содержащих электрохимически активный наполнитель.

Недостаточное распространение в машиностроении полимерных покрытий в электретном состоянии обусловлено рядом причин. Основными из них являются длительность релаксационных процессов, требующих в ряде случаев дополнительной термообработки, и использование сложных по форме поляризующих электродов. Обработка в коронном разряде, например, неприемлема для деталей сложной конфигурации, а также разнотолщинных покрытий. Разработана композиция на основе термопластичных полимеров, использование которой позволяет преодолеть эти технологические трудности. Порошковая композиция содержит в количестве 3—13 мас. % дисперсную термореактивную добавку, имеющую электретный заряд. Ее температура стеклования превышает температуру плавления (стеклования) полимера-основы не менее, чем на 20°, что обеспечивает сохранение электретного заряда при нанесении покрытия на металлическую деталь. Покрытия из электретной композиции обладают высокими эксплуатационными свойствами (табл. 12.4).

При использовании герметизирующих материалов, полученных с применением электрических полей, необходимо учитывать действие заряда, приобретенного этими материалами, на сопряженные детали и изделия. Так, электрическая поляризация герметиков, используемых в электронной технике [445], оказывает влияние на надежность приборов. Это воздействие необходимо исключать при проектировании и эксплуатации электронной техники [444].

Электретный и пьезо-эффекты используют в последнее время при герметизации и корпусов судов с помощью полимерных материалов, предотвращающих обрастание их моллюсками и водорослями [513]. Применение подобных материалов позволяет исключить вредное воздействие на окружающую среду ядовитых компонентов композиционных материалов, традиционно используемых для этих целей.

Высказано предположение, что радиоэлектреты можно использовать для защиты космических аппаратов от радиоактивного облучения. Нанесенная на корпус космического ко-

Таблица 12.3. Основные физико-механические характеристики композитных материалов, наполненных ФО

Исследуемый параметр	Состав композиции, мас. %		
	ПЭ-90, ФО-10	ПВБ-70, ФО-30	ППл-60, ФО-10
Адгезия к алюминиевой фольге, кН/м	0,52	0,6	1,1
Эластичность, мм	4,00	3,5	3,8
Микротвердость, МН/м ²	98—104	172—210	163—220
Предел прочности при растяжении, МН/м ²	20—31	46—48	45—55

Т а б л и ц а 12.4. Состав электретной композиции и свойства герметизирующих покрытий из нее

Состав композиции, мас. %	Свойства покрытий					
	прочность при растяжении, МПа	относительное удлинение, %	твёрдость, МПа	адгезия к стали, кН/м	скорость коррозии в 0,1 НСl стального образца с подложкой и подложкой, г/(м ² ·ч)	коэффициент прочности после 720 ч выдержки в 3%-ном NaCl, МПа
92 ПВБ+8 добавки	38,0	22	128	2,82	0,38	20,2
87 ПЭ+13 добавки	14,5	80	24	1,60	0,70	10,1
92 ППл+8 добавки	48,0	34	102	1,47	0,54	11,1
97 ППл+3 добавки	58,0	38	100	1,54	0,49	12,0

рабля электретная пленка будет затруднять проникновение радиоактивных частиц внутрь корабля, воздействуя на них электрическим полем [156].

12.2. Магнитные покрытия

В предыдущей главе были описаны магнитные материалы, применяемые для изготовления покрытий, обладающих экранирующим действием, т. е. снижающих влияние внешних электромагнитных полей на защищаемые объекты. В последнее время большое внимание уделяется разработке материалов, сочетающих стабильные характеристики экранирования с герметизирующими и противокоррозионными свойствами. Использование магнитных свойств покрытий для усиления их противокоррозионного действия можно рассматривать с трех позиций: влияния магнитного поля, создаваемого покрытием, на протекание электрохимических реакций в процессе коррозии; увеличение прочности адгезионного соединения покрытие — металл за счет появления дополнительной компоненты адгезии; улучшение физико-механических характеристик покрытий, содержащих магнитные порошки, при обработке их в магнитном поле.

Следует отметить, что повышение адгезии возможно лишь в случае нанесения покрытий на ферромагнитные подложки. Характерным примером реализации этого принципа являются противокоррозионные материалы для покрытия стальных деталей, получаемые путем внедрения магнитных частиц размерами 0,01—2 мм в слой чувствительного к давлению клея на основе жидкого каучука или петролатума. Такие слои наносят на обе поверхности нетканого материала из ПА или ПЭФ. Частицы наполнителя ориентируют определенным образом в магнитном поле. Полученная лента толщиной 0,01—3

мм за счет взаимодействия металлической детали и магнитных частиц обладает повышенной прочностью сцепления с защищаемой поверхностью. Ленту хранят в рулонах, намотанных между слоями целлофановой пленки [614].

Этот же принцип повышения прочности сцепления покрытия с металлом использован при разработке магнитной УФ-отверждаемой краски [617]. Магнитный порошок, например феррит бария или окись железа, включают в состав композиции на основе эпоксидной смолы, содержащей функциональные добавки, которую обрабатывают при нанесении на защищаемую деталь в магнитном поле. Композицию отверждают при воздействии УФ-лучей и температуры. Магнитное покрытие обладает высокими противокоррозионными характеристиками вследствие повышения адгезии, а также влияния магнитного поля на кинетику электрохимических реакций.

Эффект повышения физических и механических свойств покрытий из полимерных композитов, содержащих магнитные наполнители, использован при изготовлении защитных листов, разработанных фирмой «Мицубиси». Листы предназначены для защиты стальных деталей судов, автомобилей, электрических приборов в местах, где не требуется окраска [616]. Их получают экструзией смеси ПЭНД или ПП с магнитным порошком, частицы которого обработаны раствором силового связующего в органическом растворителе, например в метилэтилкетоне. Листы имеют высокие эксплуатационные свойства, их можно использовать неоднократно. Методом экструзии с раздувом получают пленку толщиной до 1 мм, содержащую 80 мас. % феррита бария со средним размером частиц 1—1,5 мкм. Такую пленку можно изготавливать пресованием, используя предварительную обработку магнитных частиц винилтрихлорсиланом.

Часто возникает задача одновременного улучшения противокоррозионных и специальных характеристик магнитного покрытия. Например, использование в качестве магнитного наполнителя порошка 76 мас. % марганец-цинкового феррита с магнитной проницаемостью 1500—2000 позволяет повысить коррозионную стойкость и стабильность свойств покрытий как экрана электромагнитных волн [555]. Фирмой «Сименс» разработан композиционный материал, содержащий магнитомягкий наполнитель с высокой магнитной проницаемостью, например феррит, а в качестве добавки — металлические или металлизированные волокна, а также высокоактивную проводящую сажу [602]. Материал обладает высокими противокоррозионными и поглощающими характеристиками в переменных магнитных полях.

Разработаны покрытия с высокой коррозионной стойкостью, при нанесении которых на стены внутри помещения создается магнитное поле, благоприятно воздействующее на процессы

кровообращения находящихся в зоне его действия людей. В состав для получения покрытий входят окрашивающий пигмент (например, TiO_2), оксиды Fe или Zn, полимерное связующее и материал со свойствами постоянного магнита в форме порошка [619]. В процессе нанесения покрытия или перед нанесением материал обрабатывают в магнитном поле для ориентации магнитных частиц.

Воздействие магнитного поля, создаваемого магнитным покрытием, на ход электрохимических реакций в системе среда—покрытие—защищаемая поверхность в настоящее время практически не изучено, хотя оно в значительной мере может определять противокоррозионные свойства таких покрытий.

12.3. Магнитные и магнитожидкостные уплотнения

Эластичные магниты используют для герметизации подвижных и неподвижных соединений в различных машиностроительных изделиях. В частности, их применяют для уплотнения дверей бытового холодильника. В этом случае качество уплотнения определяется силой магнитного притяжения эластичного магнита [10]:

$$F = \frac{B^2 S_M^2}{S_\delta}, \quad (12.2)$$

где B — индукция магнита; S_M — площадь поперечного сечения магнита; S_δ — площадь поверхности соприкосновения ферромагнитного тела с магнитом.

Магнитный уплотнитель двери домашнего холодильника должен обеспечивать надежную герметизацию объема его рабочей камеры. Это достигается благодаря деформации эластичной прокладки и магнитной вставки, вследствие магнитного притяжения вставки к металлическому корпусу хо-

Таблица 12.5. Влияние ширины магнитной вставки и напряжения конденсаторной батареи на силу магнитного притяжения

Напряжение конденсаторной батареи, кВ	Удельная сила притяжения, г/см ² , при ширине вставки, мм			
	5	7	9	12
3	35	60	62	54
5	40	65	66	59
7	43	69	69	60
10	43	70	69	60

лодильника. При регулировании параметров контактирования уплотнителя с контртелом обычно изменяют деформационные свойства системы прокладка — вставка. Эластичность прокладок можно изменять в гораздо более широких пределах, чем вставок, поэтому эластичность вставок, как правило, не принимают во внимание. Ниже рассмотрены конструкторские и технологические аспекты оптимизации магнитного уплотнителя холодильника.

Таблица 12.6. Зависимость силы магнитного притяжения трехполюсных вставок от их геометрических размеров

Толщина вставок, мм	Удельная сила притяжения, г/см ² , при ширине вставки, мм			
	7	9	11	14
1,5	20	27	28	28
2,0	39	42	45	40
2,5	57	60	65	61
3,0	65	74	75	74
3,2	67	78	78	76
3,5	68	79	80	79
4,0	70	80	80	79

Оптимальный профиль вставки должен прежде всего отвечать критериям максимального магнитного притяжения и минимальной материалоемкости. Для оценки эффективности вставок различного профиля был проведен следующий эксперимент. Методом экструзии при одинаковых технологических режимах изготавливали вставки прямоугольного профиля, отличающиеся геометрическими размерами, из полимерной композиции следующего состава, мас. %: феррит бария — 91, поливинилхлорид — 7, диоктилфталат — 2. Намагничивание вставок осуществляли с помощью специального устройства, в котором генераторами магнитного поля служили проводники, соединенные с конденсаторной батареей. Магнитные свойства вставок оценивали по силе магнитного притяжения, отнесенной к площади контактирования. В табл. 12.5 приведены данные, полученные при двухполюсном намагничивании вставок одинаковой толщины (4,0 мм).

Видно, что увеличение ширины вставок при двухполюсном намагничивании приводит к снижению удельной силы магнитного притяжения. Это обусловлено неоднородностью намагничивающего поля ($H = 0,2 J/r$, где J — сила тока в проводнике-индукторе поля, r — расстояние от оси проводника) и возникающими при намагничивании краевыми эффектами.

Можно предположить, что увеличение ширины вставки более эффективно при многополюсном намагничивании. В табл.

12.6 приведены результаты исследования вставок прямоугольного профиля, подвергнутых трехполюсному намагничиванию. Анализ данных табл. 12.6 показывает, что геометрические размеры вставок можно оптимизировать по критериям максимальной силы магнитного притяжения и материалоемкости.

Эффективный путь уменьшения массы вставок — придание им специального профиля. Дело в том, что силовые линии магнитного поля проводника, через который проходит ток,

Таблица 12.7. Зависимость силы магнитного притяжения от профиля вставки и режимов намагничивания

Форма профиля	Сила магнитного притяжения, г/см ² , при напряжении конденсаторной батареи, кВ		
	3	5	7
Прямоугольный сечением 9×3,2 мм ²	70	78	79
Оптимальный с теми же габаритами, но меньшей на 15% удельной массой	70	77	78

представляют собой концентрические окружности. Поэтому магнитный материал, находящийся между замкнутыми через магнит силовыми линиями, практически не оказывает влияния на формирование магнитных полюсов и индукцию магнитного поля вставки (табл. 12.7). Такие сложнопрофильные магниты с 3—7-полюсным намагничиванием применяют в уплотнениях холодильников [512].

Магнитный кольцевой уплотнитель вала [583] представляет собой одно или два кольца из листовой никелированной нержавеющей стали толщиной 0,4—1,5 мм. Зазор между кольцом и валом 0,025—0,15 мм. В торце кольца предусмотрены крепежные выступы, с помощью которых шайбы крепят на втулке из магнитоласта. В качестве магнитоласта исполь-

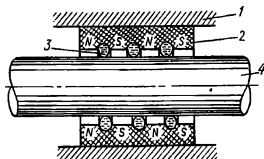


Рис. 12.2. Магнитожидкостное уплотнение немагнитного вала: 1 — корпус; 2 — эластичный магнит; 3 — магнитная жидкость; 4 — вал из немагнитного материала

зуют материал PLASTIFORM В-1055 и В-1060, формование кольца происходит при температуре 200—300°С. Наружные диаметры деталей равны, а внутренний диаметр магнитной втулки больше внутреннего диаметра стальных колец.

Важной областью применения эластичных постоянных магнитов являются магнитожидкостные уплотнения (МЖУ) [468]. Это качественно новый тип уплотнительных устройств, действие которых основано на свойстве магнитных жидкостей

(МЖ) — коллоидных растворов ферромагнитных материалов в жидкости-носителе — изменять вязкость и другие реологические характеристики при намагничивании [132, 304, 315, 446]. Основным элементом МЖУ является источник магнит-

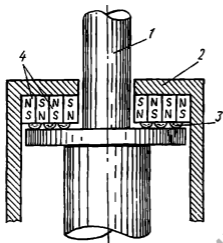


Рис. 12.3. Торцовое магнитожидкостное уплотнение: 1 — вал; 2 — корпус; 3 — магнитная жидкость; 4 — кольцевые эластичные магниты

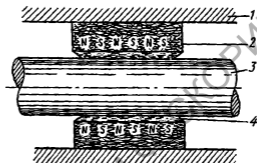
ного поля, который во многих конструкциях выполняют из эластичного магнитного материала. Герметизация рабочего зазора осуществляется путем его заполнения МЖ (рис. 12.2). Уплотнение состоит из кольцевого эластичного магнита, сопряженного с магнитным или немагнитным валом [10]. На поверхности магнита, обращенной к валу, выполнены канавки, которые образуют с валом кольцевые полости, уплотняемые МЖ. При герметизации вала из магнитомягкого материала магнитный поток замыкается через него. В этом случае МЖ концентрируется под полюсами магнита. При герметизации вала из немагнитного материала магнитный поток замыкается непосредственно через магнитную жидкость и она концентрируется между полюсами.

На рис. 12.3 приведена схема торцового МЖУ, которое снабжено набором кольцевых эластичных магнитов, размещенных на валу. На рис. 12.4 представлена схема МЖУ, в котором используется волокнисто-пористый магнитный материал, описанный в гл. 8. Отличительной особенностью такого уплотнения является его работоспособность при герметизации как вакуумированных, так и газовых сред при небольших избыточных давлениях.

Магнитожидкостные герметизаторы могут быть использованы не только для разделения двух областей с разным

давлением, но и для защиты узлов машин от попадания в них пыли, песка и других немагнитных тел, которые «выталкиваются» неоднородным магнитным полем на поверхность МЖ. Сравнение магнитной силы и силы тяжести, действующих на тело плотностью $\rho = 2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ в слое МЖ, показывает, что выталкивающая магнитная сила \sim в 5000 раз больше [468]. Разработанное фирмой «Ferrofluidics Corp.» МЖУ, которое предотвращает попадание мельчайших частиц пыли

Рис. 12.4. Магнито-жидкостное уплотнение вала с использованием волокнисто-пористого магнитного материала: 1 — корпус; 2 — волокнисто-пористый немагнитный материал; 3 — вал из магнитного материала; 4 — магнитная жидкость в зазоре



(в том числе табачного дыма) в накопитель на магнитных дисках для ЭВМ, совмещает обе функции магнито-жидкостного герметизатора. В результате исключается загрязнение устройства, заполненного гелием при небольшом избыточном давлении, которое может нарушать нормальный режим его работы. Очень важное преимущество такого узла — отсутствие утечки гелия через слой магнитной жидкости при остановке и пуске герметизируемого вала.

Глава 13

ТРИБОТЕХНИКА

Основными направлениями применения электрических и магнитных полей в триботехнике являются узлы трения с компенсацией внешних, чаще всего гравитационных, сил, магнитные смазочные материалы и измерительные преобразователи. Компенсация гравитационного поля с помощью электрических или магнитных полей открывает пути создания узлов трения, сопряженные детали которых не соприкасаются и поэтому могут работать с малыми потерями на трение, бесшумно, не загрязняя окружающую среду. Достоинством смазочных материалов в виде магнитных жидкостей и порошков является возможность регулируемой подачи смазки в зону фрикционного контакта с помощью энергии электрического и магнитного полей.

Измерительные преобразователи (датчики) триботехнического назначения содержат источники электрического или магнитного полей, с помощью которых сигналы от узла трения трансформируются в выходные сигналы той же или другой физической природы, удобные для измерения или регулирования триботехнических параметров узла. Ниже приведены сведения о применении полимерных композитов в перечисленных типах материалов и изделий.

13.1. Подшипники

Снижение трения и износа в магнитных подшипниках достигается путем исключения механического контакта между сопряженными поверхностями трущихся деталей. С помощью магнитных сил можно компенсировать часть нагрузки, действующей на подшипник, сохраняя достаточно высокую жесткость опоры. Основные конструкции подшипников, в которых реализованы эти достоинства, приведены на рис. 13.1.

Упорный подшипник (рис. 13.1, а) состоит из двух работающих на отталкивание постоянных магнитов 1 и 3 и четырех магнитопроводов 4—7 [177]. Последние выполнены из магнитомягкого материала в виде колец 5 и 6, плотно охватывающих магниты, или дисков 4 и 7, закрепленных на корпусе подшипника и на валу. Наличие магнитопроводов

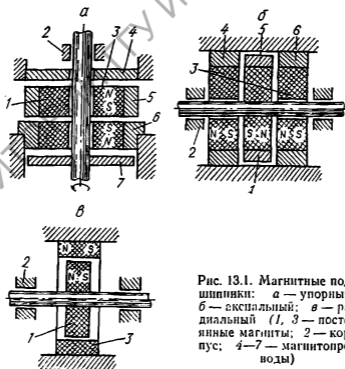


Рис. 13.1. Магнитные подшипники: а — упорный; б — аксиальный; в — радиальный (1, 3 — постоянные магниты; 2 — корпус; 4—7 — магнитопроводы)

позволяет увеличить разгружающие силы в подшипнике. Перемещение магнитопроводов относительно магнитов приводит к регулированию осевой разгружающей силы и радиальных сил, компенсирующих нагрузку на стенки отверстия в корпусе 2. В аксиальном подшипнике (рис. 13.1, б) осевые перемещения вала компенсируются силами отталкивания постоянных магнитов, два из которых (3) неподвижно закреплены в корпусе с помощью магнитопроводов 4 и 6, а третий (1) жестко посажен на вал и запрессован в кольцо 5. Разгрузка радиального подшипника (рис. 13.1, в) от радиальных и осевых перемещений обеспечивается силами взаимодействия закрепленного на валу магнита 1 и посаженного в корпус кольцевого магнита 3.

При эксплуатации таких подшипников нескомпенсированная магнитными силами нагрузка будет вызывать трение между магнитами. Большинство машиностроительных материалов для постоянных магнитов неудовлетворительно работает в таких условиях. Поэтому для изготовления магнитных вставок 1 и 3 (рис. 13.1, а) требуются композиционные материалы, сочетающие хорошие магнитные характеристики и антифрикционность. Один из путей реализации такого комплекса свойств состоит в нанесении на металлические магниты антифрикционного покрытия: в работе [177] приведены сведения о вставках из сплавов самарий—кобальт (SmCo_5), снабженных твердосмазочными покрытиями ВНИИНП-212 и ВНИИНП-230 [428] толщиной 20 мкм (материалы АМ-12 и АМ-30).

Другой путь состоит в создании антифрикционных магнитопластов. В Калининском политехническом институте разработаны следующие материалы для магнитных вставок [177]. Материал КАСМ получен из порошка сухой смазки (дисульфид молибдена MoS_2), магнитного порошка (SmCo_5) и эпоксидной смолы. Магнитные вставки формовали прессованием смеси компонентов в магнитном поле для создания магнитной текстуры, после чего осуществляли отверждение связующего. Детали из материала ЭПМ-30 на эпоксидной матрице, наполненной магнитным порошком, снабжены на поверхности трения покрытием ВНИИНП-230. Для работы при температурах до 520 К предложены композиты ФАМ на фторопластовой матрице, состоящие из двух слоев: магнитный слой содержит фторопласт Ф-4, наполненный порошком SmCo_5 ; антифрикционный слой толщиной около 0,5 мм может быть выполнен из чистого фторопласта (ФАМ-4Ф), фторопласта, наполненного порошком MoS_2 (ФАМ-1Д) или графитом (ФАМ-2С) и дополнительно — порошком SmCo_5 (ФАМ-3М).

В подшипниках на рис. 13.1 внешняя нагрузка F_0 на вставки 1 и 3 частично компенсирована магнитной силой F_z , поэтому эффективная (рабочая) нагрузка $F_3 = F_0 - F_z$. Эффек-

Таблица 13.1. Служебные характеристики композиционных материалов для магнитных подшипников [177]

Параметр материала	Марка материала						
	АМ-30	АМ-12	ЭПМ-30	КАСМ-10	ФАМ-1Д	ФАМ-2С	ФАМ-3М
Максимальная удельная разгружающая сила, МПа	0,7— —1,0	0,7— —1,0	0,5— —0,8	0,3— —0,5	0,4— —0,6	0,4— —0,6	0,4— —0,6
Критическая рабочая температура, К	520	420	470	410	520	520	520
Интенсивность линейного изнашивания, 10^{10}	3,5	2,6	1,9	50	6,9	8,3	1,1
Коэффициент трения без магнитной разгрузки	0,19	0,22	0,17	0,28	0,19	0,21	0,23
Эффективный коэффициент трения	0,01—0,005			0,002—0,005			

Примечание. Режимы триботехнических испытаний материалов: $\rho_0=0,2$ МПа, $v=2,9$ м/с.

тивные значения коэффициента трения и интенсивности изнашивания $f_3(F_0) = f(F_0 - F_2)$, $I_{n3} = I_n(F_0 - F_2)$. В табл. 13.1 приведены основные физико-механические и триботехнические характеристики рассмотренных выше композитов. Испытания проведены на установке торцового трения, описанной в работе [176].

Видно, что материалы АМ-12 и АМ-30 создают наибольшую разгружающую силу. С ростом температуры коэффициент трения у них и у материала ЭПМ-30 снижается, проходя через минимум при $T \approx 370$ К, срок службы этих композитов в узлах трения определяется ресурсом покрытия. На триботехнические параметры материала КАСМ существенно влияет содержание MoS_2 : при увеличении его от 2 до 10 мас. % износостойкость повышается в 10 раз, а коэффициент трения снижается в 1,3 раза. Дальнейшее увеличение содержания MoS_2 приводит к существенному снижению разгружающей силы. Материал ФАМ-3М, содержащий 50 мас. % SmCo_5 , имеет преимущество перед другими магнитными композитами на фторопластовой матрице. Верхний предел рабочей температуры этих композитов ограничен 520 К, выше которой они малоэффективны из-за снижения намагниченности. Корреляция между степенью намагниченности и силой трения (в условиях, когда магнитная разгрузка не проявляется) для исследованных материалов не обнаружена.

В настоящее время во многих странах ведутся исследования, направленные на создание магнитных подшипников, в которых используется эффект сверхпроводимости, для сверх-

скоростного наземного транспорта. Созданы опытные образцы сверхпроводящих магнитов с подъемной силой до 10^5 Н, рассчитанных на движение со скоростью до 500 км/ч, а также малогабаритные конструкции торцовых подшипников, снабженных сверхпроводящими катушками [346].

Определенные возможности для компенсации нормальной нагрузки могут быть реализованы с помощью электростатических опор. Сила взаимодействия двух расположенных параллельно и разнополярно заряженных пластин пропорциональна ϵE^2 (ϵ — диэлектрическая проницаемость среды, E — напряженность электрического поля в зазоре между пластинами). В абсолютном вакууме наибольшая величина напряженности ограничена значением $E \approx 3 \cdot 10^8$ В/м, соответствующим началу автоэлектронной (не зависящей от температуры) эмиссии из материала пластин. В этих условиях удельная нагрузка компенсации гравитационного поля равна 40 Н/см². В воздухе напряженность электрического поля не может превышать значения $E \approx 3 \cdot 10^6$ В/м, при котором возможен электрический пробой. Соответственно удельная нагрузка компенсации снижается до 0,4 Н/см² [346].

Магнитные и электрические поля используются в триботехнике для увеличения трения. Известно, что при замыкании магнитного потока через зону контактирования деталей из ферромагнитного материала возникают значительные силы, препятствующие скольжению деталей относительно друг друга. Этот принцип положен, например, в основу конструкций магнитных варнаторов, тормозных и фрикционных узлов машин [346].

13.2. Магнитные смазочные материалы

Целесообразность использования электромагнитных полей для подачи смазочного материала в узлы трения подтверждена практикой машиностроения. Частицы такого материала помимо смазочных свойств должны иметь соответствующие ферромагнитные или диэлектрические параметры. Применение в смазочных устройствах магнитных полей оптимально отвечает требованиям машиностроения к простоте конструкции, надежности, безопасности и экономичности узлов трения. Постоянные магниты компактны, им свойственны высокие удельные энергетические характеристики в широком диапазоне температур. В работе [346] приведен такой пример. Для подачи в узел трения диамагнитного смазочного порошка MoS_2 потребовалось электростатическое неоднородное поле напряженностью $E = 6000$ В/см (безопасным в технике считается напряжение 36 В). В тех же условиях подачу магнитного смазочного порошка осуществляли с помощью постоянного

магнита в виде таблетки диаметром 20 мм и толщиной 5 мм при средней напряженности поля 250—350 А/см.

Из магнитных смазочных материалов наибольшее распространение в триботехнике получили магнитные жидкости и магнитные порошки. Магнитные жидкости, используемые в качестве смазочных материалов, содержат функциональные добавки: противозносные, противозадирные и антиокислительные присадки, в том числе на основе мономеров [77], олигомеров [106], полимеров [75], сухие смазки — графит, дисульфид молибдена и др. В отсутствие магнитного поля магнитные жидкости по консистенции подобны вязким маслам, а при наложении поля приближаются к пластичным смазкам.

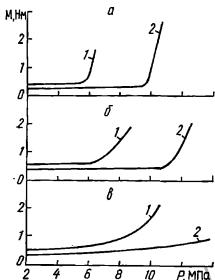


Рис. 13.2. Зависимость момента трения M от давления P и скорости скольжения v металлостеклянных вкладышей по роликам из стали 40Х с магнитной смазкой: а — $v=1,05$ м/с; б — $0,84$; в — $v=0,63$ м/с (1 — ролик немагнитен, 2 — ролик намагнитчен)

Преимущества магнитных жидкостей перед пластичными смазками состоят в следующем [314]: они обладают высокой магнитной восприимчивостью, и подачу их в зону трения можно регулировать с помощью магнитного поля; имеют текучесть, достаточную для проникновения в микроразоры фрикционного контакта и предотвращения схватывания трущихся деталей; зоны резерва смазочных магнитных жидкостей можно создавать путем локализации магнитного поля без значительного изменения конструкции узла трения; тепловую напряженность узла трения можно снизить путем циркуляции магнитной жидкости между зонами трения и резерва с помощью магнитного поля.

Смазывание магнитными жидкостями целесообразно в условиях, когда применение обычных смазочных материалов во каком-либо причинах невозможно, неудобно или недостаточно эффективно. Испытания магнитных жидкостей по стандартным методикам показали, что их смазочные свойства мало отличаются от свойств смазочных масел, применяемых в триботехнике, и зависят в основном от смазочных свойств жидкости-носителя [344].

Магнитное поле оказывает влияние на триботехнические характеристики магнитных жидкостей. Оно может быть создано в зоне трения намагничиванием деталей трибосопрежения, изготовленных из стали с высокой остаточной индукцией (ЕХЗ, К5, М2 и др.), а также путем установки постоянных магнитов вблизи трущихся деталей или непосредственно на них. Наложение поля на магнитную жидкость в зоне фрикционного контакта приводит к снижению момента трения и уве-

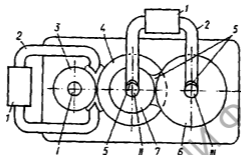


Рис. 13.3. Редуктор с магнитной смазкой: I, II и III — ведущий, промежуточный и выходной валы (1 — магнитный возбудитель; 2 — полюсные наконечники; 3, 4 — зубчатые колеса из немагнитного материала; 5 — магнитная жидкость; 6, 7 — стальные зубчатые колеса)

личению нагрузки, вызывающей заедание пары трения (рис. 13.2). При наличии поля скольжение в паре, смазываемой магнитной жидкостью, происходит более плавно, без рывков и задигов. При снятии поля возрастает вероятность разрыва смазочной пленки, выдавливания магнитной жидкости и местного адгезионного схватывания образцов [344]. Магнитное поле слабо влияет на коэффициент трения в исследуемой паре, если зазор во фрикционном контакте достаточно велик и не является препятствием для поступления магнитной жидкости. В режиме «смазочного голодания» магнитное поле способствует восстановлению граничного смазочного слоя, предотвращая схватывание трущихся деталей. С увеличением напряженности магнитного поля вероятность удержания смазки в зазоре и работоспособность узла трения возрастают [314].

Объектом эффективного применения магнитных жидкостей как смазочного материала является механический привод машины. На рис. 13.3 показана схема двухступенчатого цилиндрического редуктора [370]. Вращение от ведущего вала I передается на вал II с помощью зубчатых колес 3 и 4 из немагнитного материала. Выходной вал III приводится в дви-

жение от вала II через пару стальных зубчатых колес 6 и 7. Для удержания магнитной жидкости в зоне зацепления немагнитных зубчатых колес служит узел смазки с полюсными наконечниками 2, которые подсоединены к магнитному возбуждателю I и максимально приближены к зоне зацепления. Магнитная жидкость удерживается полем на полюсных наконечниках и перекрывает зазор между ними, обеспечивая смазывание находящихся в зацеплении зубьев. Второй магнитный возбуждатель установлен между валами II и III. Магнитный поток замыкается через валы и находящиеся в зацеплении зубчатые колеса 6 и 7 тихоходной ступени редуктора. Магнитная смазка стягивается магнитным полем в зону наибольшей напряженности — зону контакта зубьев. После 3 тыс. ч работы износ зубчатых передач в редукторе, оснащенной такой системой смазки, был значительно меньше допустимых величин.

Магнитные жидкости могут быть использованы в качестве смазочно-охлаждающих сред при обработке материалов резанием, когда обычные смазочные материалы неприменимы: в вакууме, невесомости и других особых условиях. Реализация нормального процесса резания материалов в вакууме при выполнении простейших операций механической обработки — сверление и развертывание отверстий, нарезание и калибрование в них резьб и т. д. — осложнена возможностью сваривания инструмента и обрабатываемой детали. Применение обычных смазочно-охлаждающих сред в вакууме не представляется возможным. Магнитные технологические жидкости эффективно действуют при резании, обеспечивая заметное снижение сил резания и многократное увеличение стойкости режущих инструментов из-за снижения адгезионного изнашивания [369]. Эффективность магнитной жидкости как смазочно-охлаждающей среды слабо зависит от магнитной индукции удерживающего ее поля. Магнитные жидкости, находящаяся на стружку, обеспечивают возможность ее сбора с помощью магнитного поля независимо от магнитных свойств обрабатываемого материала, что особенно важно при отсутствии сил гравитации. Магнитные жидкости применяются в качестве технологических смазочных сред при прокатке [147] и механической обработке металлов [368].

Магнитопорошковые смазочные материалы представляют собой дисперсные смеси твердых смазок и ферромагнетиков. В качестве твердосмазочных компонентов используют графит, дисульфид и диселенид молибдена, полимеры. Смешение их с порошками феррита кобальта, никеля и других ферромагнитных материалов придает порошковым смесям магнитные свойства, почти не ухудшая их смазочных характеристик.

При дроблении ферромагнетиков до порошкового состояния снижается магнитная проницаемость частиц, коэрцитив-

ная сила вначале растет, а по достижении критического размера частиц падает. Частицы размерами 10^{-2} мкм и менее становятся суперпарамагнитными с низкими значениями коэрцитивной силы. Поэтому нецелесообразно стремиться к предельному повышению магнитных характеристик исходных материалов; достаточна величина $\mu \approx 3-30$. Предпочтительна продолговатая форма магнитных частиц, что позволяет ориентировать их и группировать в цепочки в смазочном слое с помощью магнитного поля [346].

Магнитные и смазочные компоненты магнитопорошковых смазок дозируют (обычно в пропорции 1:4 по массе) и тщательно перемешивают. Тем не менее при встряхивании магнита, удерживающего смесь, немагнитные частицы твердой смазки сыпаются и смазочный слой обогащается ферромагнетиком. Поэтому при смазывании целесообразно реализовывать адгезионные свойства компонентов, на чем основан, в частности, ротационный метод смазывания. Слои смазки, сформированные из порошковых магнитных материалов, выдерживают при трении нормальные нагрузки до 2000—2500 МПа, поэтому магнитопорошковый метод смазывания целесообразно применять в тяжело нагруженных узлах трения (редукторы, конические зубчатые передачи, подшипники и др.) [19].

Если вместо смазывающих компонентов в состав порошковой смеси ввести абразив, например ферробор, изнашивание пары трения можно использовать для удаления микронеровностей с поверхности деталей. На этом принципе основан метод повышения износостойкости деталей машин магнитно-электрическим упрочнением с последующей контактной магнитно-электрической обработкой [508]. Технологическая оснастка для осуществления этих процессов укомплектована источником пульсирующего постоянного тока, подсоединенным к электроду — инструменту, который контактирует с обрабатываемой деталью, и электромагнитом для создания магнитного поля, удерживающего абразивные частицы. Разновидностью такой обработки является шлифование деталей электропроводными абразивными кругами [507].

13.3. Измерительные преобразователи

Методология и инструментарий триботехники представляют собой обширную область применения электрических и магнитных преобразователей для измерения параметров трения и изнашивания, а также других характеристик работоспособности узлов трения. Наибольшее распространение получили преобразователи на основе полимерных электретов и магнитных жидкостей.

Электретные преобразователи основаны на эффектах, свя-

занных со свойствами электретов длительное время служить источником электрического поля. В проводнике, движущемся в поле электрета, возникает изменяющееся электрическое напряжение; проводник, на который подан потенциал, притягивается или отталкивается от электрета в зависимости от знака потенциала. Эти принципы положены в основу измерительных преобразователей перемещений, в частности вибрации и износа, неизбежно возникающих при работе узлов тре-

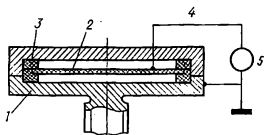


Рис. 13.4. Вибропреобразователь

ния. Изменение зарядового состояния электрета при нагревании, воздействии излучений и т. п. может быть использовано для оценки тепловых эффектов при трении. Индуцирование переменного тока в поле электрета используют для измерения скорости или частоты вращения валов. Ниже приведены конструкции преобразователей, в которых реализованы достоинства электретов из полимерных композитов — высокие деформационные параметры, технологичность, стабильность электрических параметров и др.

Вибропреобразователь (рис. 13.4) содержит металлизированную электретную пленку 2 из полимерного материала, закрепленную в корпусе 1 с помощью диэлектрических прокладок 3. Корпус жестко соединен с вибрирующей деталью узла трения. Металлическое покрытие на пленке 2 и корпус 1 с помощью проводников 4 замкнуты на регистрирующий прибор 5, например осциллограф. При колебаниях корпуса совместно с вибрирующей деталью электретная пленка совершает перемещения относительно корпуса. Во внешней цепи возникают изменения разности потенциалов, соответствующие частоте вибраций, которые регистрируются прибором 5.

Преобразователь перемещений (рис. 13.5) снабжен вращающимся на валу 1 ротором, который составлен из двух противоположно заряженных электретных полудисков 2 и 3. На небольшом расстоянии от ротора с возможностью перемещения вдоль вала установлен диск-электрод, разделенный диэлектрической вставкой 6 на части 4 и 5. Когда на последние подают постоянное напряжение от внешнего электрического источника 7, на ротор действует вращающийся момент, уравновешиваемый силами трения диска о вал. При сближе-

нии диска с ротором последний проворачивается, что легко зарегистрировать, например, с помощью механической или оптической систем.

Пирозлектрический преобразователь [513] с рабочим элементом в виде электретной пленки на основе поливинилиденфторида характеризуется конструктивной простотой. Электретная пленка 2 толщиной 2 мкм приклеена к металлическому теплопоглотителю 3, с которым контактирует приемный

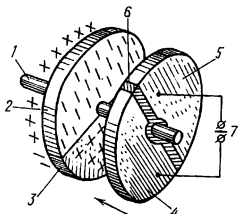


Рис. 13.5. Измерительный преобразователь перемещений

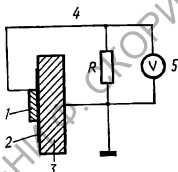


Рис. 13.6. Пирозлектрический преобразователь

электрод 1, поглощающий или частично пропускающий тепловое излучение (рис. 13.6). Время тепловой релаксации электретного заряда зависит от интенсивности теплового излучения, теплоемкости пленки 2 и теплопроводности теплопоглотителя. Разность потенциалов между электродом 1 и теплопоглотителем 3 регистрируют, соединяя их внешней цепью 4, снабженной шунтом R , с вольтметром 5.

Тахометр [156] основан на индуцировании заряда на неподвижном электроде в поле электрета, наклеенного на вращающуюся деталь машин. Заряд регистрируют в виде импульса напряжения или тока, определяя скорость вращения по величине напряжения или по частоте импульсов тока. На рис. 13.7 приведены конструкции электретного тахометра, в которых электрет в виде полимерной пленки 2 толщиной 10 мкм закреплен на цилиндрической (а) или торцевой (б) поверхности ротора 1. Неподвижный электрод 3 с помощью изолирующих прокладок 4 установлен на корпусе 6 и соединен с выводами 5 для снятия заряда. Тахометр работает без внешних источников питания, благодаря незначительной массе электретной пленки в качестве ротора можно использовать практически любую вращающуюся деталь машины.

В триботехнике используются измерительные преобразователи акустических сигналов, возникающих при трении, и

электростатические вольтметры для измерения электризации диэлектрических деталей узла трения [156]. В работе [513] содержатся сведения об электретных преобразователях ударных нагрузок и пьезоэлектрических полимерных преобразователях деформаций. Электреты из резины нашли применение для измерения перемещений при калибровке акселерометров [282].

Магнитные преобразователи основаны на реализации спе-

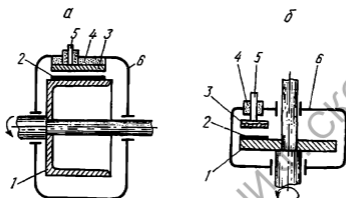


Рис. 13.7. Тахометры: а — цилиндрический; б — торцовый (1 — ротор; 2 — электрет; 3 — неподвижный электрод; 4 — диэлектрические прокладки; 5 — вывод; 6 — корпус)

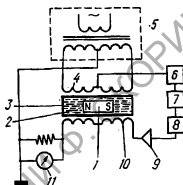
цифических свойств магнитных жидкостей как композиционных материалов, чувствительных к воздействию магнитного поля. Ниже рассмотрены наиболее типичные для этого класса преобразователей конструкции акселерометра, вибропреобразователя и регулятора температуры.

Акселерометр, принцип действия которого основан на зависимости давления в магнитной жидкости от величины поля в ней, предложен одним из создателей магнитных жидкостей Р. Е. Розенцвейгом. Чувствительный элемент акселерометра (рис. 13.8) выполнен в виде цилиндрического постоянного магнита 1, который взвешен в магнитной жидкости 2, помещенной в трубке 3 из немагнитного материала. При радиальном перемещении магнита в трубке его собственное магнитное поле создает в жидкости центрирующую силу. Если трубке придано ускорение в осевом направлении, магнит передвинется вдоль трубки. Это регистрируется с помощью индуктивного датчика 4, сигнал от которого через детектор 6 и схему сравнения 7 поступает в блок автоматического управления 8. Ток из блока 8 после усиления с помощью блока 9 питает соленоид 10, удерживающий магнит 1 в центральном положении. Величина этого тока, регистрируемого прибором 11, характеризует ускорение.

В вибропреобразователе [468] реализовано свойство маг-

нитной жидкости изменять поток электромагнитной индукции в соленоиде с «магнитожидкостным сердечником». Конструктивно преобразователь выполнен в виде емкости, которая содержит магнитную жидкость и снабжена снаружи обмоткой генератора и измерительной обмоткой. Магнитный поток, создаваемый обмоткой генератора, индуцирует ЭДС в измерительной обмотке. Взаимная индуктивность этих обмоток, от которой зависит величина ЭДС, определяется магнитными свойствами и уровнем магнитной жидкости относительно измерительной обмотки. Поэтому ЭДС и напряжение на ней изменяются при колебаниях уровня жидкости вследствие вибрации. Параметры вибрации оценивают по выходному напряжению преобразователя.

Рис. 13.8. Акселерометр



В регуляторе температуры чувствительным элементом, реагирующим на фрикционный нагрев контролируемого узла, служит постоянный магнит с точкой Кюри, равной критической температуре работоспособности узла. При ее превышении магнит утрачивает спонтанную намагниченность, вследствие чего уменьшается плотность магнитной жидкости в емкости, снабженной поплавковым узлом, и последний погружается в жидкость. Когда температура магнита устанавливается ниже точки Кюри, поплавок выталкивается жидкостью в верхнее положение. Поплавок связан с регулятором напряжения или системой охлаждения узла трения.

Магнитные жидкости используют в устройствах акустической диагностики узлов трения для создания акустического контакта между источником колебаний и движущейся деталью узла трения. Жидкость удерживают в зоне контроля с помощью постоянного магнита. Стабильность акустического контакта повышается благодаря тому, что немагнитные включения выводятся из области звукопровода [382].

Приведенные данные не исчерпывают возможности применения электрических и магнитных полей в триботехнике, а иллюстрируют новые решения снижения трения и износа в машинах.

Глава 14

ЗАЩИТНАЯ ТЕХНИКА

К защитной технике относят оборудование, приборы и другие средства, обеспечивающие защиту от ионизирующих излучений на ядерных установках [374]. Особенностью современной защитной техники является повышение требований к экологической чистоте промышленных ядерных технологий и надежности контроля за технологическими параметрами. Полимерные композиционные материалы нашли широкое применение в этой области техники благодаря оптимальному сочетанию механических и физических свойств. Они используются в качестве конструкционных материалов для изготовления узлов и деталей оборудования ядерной техники, а также защитных обочок, мембран, фильтров и т. п.

В настоящей главе рассмотрен принцип действия устройств, изготовленных из полимерных композиционных материалов со специальными электрическими свойствами: электретных дозиметров проникающей радиации и фильтров, служащих для удаления из газов твердых и жидких частиц без использования внешних источников напряжения.

14.1. Электретные дозиметры

Электретные дозиметры проникающей радиации — самые распространенные устройства для измерения доз ионизирующих излучений или мощности дозы. Различают два основных типа электретных дозиметров. К первому относят приборы, в основу действия которых положены процессы взаимодействия радиации и полей пространственных зарядов диэлектриков. В них используют электреты, имеющие до начала облучения избыточные заряды или однородную объемную поляризацию, либо полимерные электреты, в которых образование слоев пространственного заряда стимулируется в процессе облучения. Дозу определяют по изменению заряда электрета после облучения [599], по изменению силы притяжения электрета к электроду [581] или, измеряя ток, возникающий в системе металл 1 — полимер — металл 2 при облучении [610].

Особенностью приборов второго типа является необходимость приложения энергии от внешнего источника при проведении измерений. Принцип их действия может быть основан на освобождении и рекомбинации носителей, возбужденных излучением, путем термически стимулированной деполяризации и т. д. [580]. Для считывания показаний тока, характеризующих заряд, наведенный радиацией, используют также напряжение от внешнего источника напряжения [513].

Рассмотрим подробнее принцип действия электретного

дозиметра первого типа. При облучении электрета α -, β - или γ -лучами проводимость воздуха возрастает, т. е. увеличивается количество свободных ионов, находящихся в воздухе, окружающем электрет. Под действием электрического поля ионы перемещаются к поверхности электрета, создавая слой, частично или полностью экранирующий заряд электрета (рис. 14.1). Уменьшающийся заряд определяют методом индукционной пластины [36, 464] или по движению подвижного электрета, сбалансированному действием упругой силы и поля электрета, ослабленного под действием излучения [351]. Чувстви-

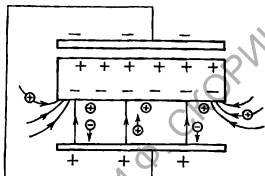


Рис. 14.1. Образование экранирующего заряда на поверхности электрета [156]

тельность таких дозиметров лежит в диапазоне от 1 Мрад до нескольких десятков рад. В качестве электретных материалов применяют ПА, ПЭТФ, ПС, ПТФЭ и другие полимеры. При использовании ПЭТФ, ПС, и ПТФЭ наблюдается почти линейная зависимость между логарифмом дозы излучения и снижением поверхностного потенциала [282].

Характерными представителями приборов второго типа являются дозиметры, принцип действия которых основан на возбуждении в материале комптоновского тока при воздействии на него ионизирующего излучения.

Рассмотрим устройство и принцип действия комптоновского дозиметра с тепловой активацией [580]. Дозиметр включает в качестве основных элементов тонкую полимерную пленку, помещенную между двумя электродами, один из которых изготовлен из металла такого атомного номера N , что он может служить излучателем комптон-электронов. Подающее на электрод γ - или рентгеновское излучение обуславливает образование комптоновских электронов, которые инжектируются в направлении излучения в пленку. Часть электронов захватывается ловушками диэлектрика, в котором вследствие этого возникает электрическая поляризация. Затем проводят термостимулированную деполяризацию, ток которой пропорционален поглощенной дозе.

Аналогичный принцип положен в основу способа измерения интенсивности γ -излучения [610]. В данном случае используются электроды из электропроводящих материалов с высоким

и низким атомными числами. Между электродами размещают тонкую диэлектрическую пленку. Интенсивность гамма-излучения определяют по величине тока, возникающего между электродами за счет разности числа электронов, излучаемых с поверхности электродов в единицу времени.

Авторами [116] обнаружено, что с ростом дозы γ -облучения увеличивается энергия активации процесса деполяризации полимерных пленок, предварительно поляризованных меж-

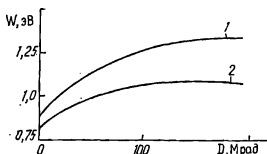


Рис. 14.2. Зависимость энергии активации ТСД от дозы γ -излучения для: ПВБ (1); ППл (2)

ду электродами из разнородных металлов (рис. 14.2). Рост энергии активации при увеличении поглощенной дозы облучения обусловлен изменением энергетических характеристик ловушек, на которых локализируются заряды при поляризации. Происходит перераспределение ловушек на глубине: увеличивается концентрация глубоких ловушек, заряд на которых освобождается при более высоких температурах. Роль глубоких ловушек могут играть радикалы, образующиеся при деструкции макромолекул, примеси [87], а также специфические для металлополимерных электретов структурные образования.

Простой и достаточно точный способ определения поглощенной дозы γ -излучения, основанный на этом явлении, позволяет определить дозы в интервале 0,5—160 Мрад. Полимерную пленку из ПВБ, ПВХ или ППл нагревают перед облучением между короткозамкнутыми электродами из металлов со стандартными электрохимическими потенциалами, отличающимися на 0,1—1,5 В, до температуры, превышающей температуру плавления полимера. Поляризованные образцы представляют собой готовые к работе дозиметры. После облучения проводят частичную термостимулированную деполяризацию, определяя энергию активации процесса дополяризации W на начальном участке зависимости тока от температуры, а затем рассчитывают поглощенную дозу D по формуле

$$D = A(\Delta W)^n, \quad (14.1)$$

где ΔW — разность энергии активации облученной и необлученной пленок; A и n — эмпирические коэффициенты, зависящие

от материала полимерной пленки. Точность определения поглощенной дозы в значительной степени зависит от выбора материала для металлополимерного датчика (табл. 14.1).

Преимуществом описанного дозиметра является возможность определения поглощенной дозы по результатам лишь частичной деполяризации, необходимой для оценки энергии активации. Определение дозы с помощью деполяризационных дозиметров традиционной конструкции предусматривает пол-

Таблица 14.1. Значения относительной погрешности определения поглощенной дозы γ -излучения для различных диапазонов доз

Диапазон определяемых доз, Мрад	Относительная погрешность, %, для различных материалов датчика		
	ПВБ	ПВХ	ППл
0,5—3	± 25	± 20	—
3—10	± 15	± 13	± 20
10—50	± 10	± 10	± 12
100—125	± 20	± 15	± 11
125—160	± 30	± 25	± 20

ную деполяризацию образцов и интегрирование тока по времени. Эта операция достаточно трудоемка и требует больших затрат времени.

14.2. Электретные фильтры

При пропускании газа через зазор между электретом и закорачивающим его электродом заряженные частицы, находящиеся в газе, будут осаждаться под действием сильного электрического поля (до 33 кв/см) на электродах и поверхности электрета в зависимости от знака заряда [156]. Нейтральные частицы, приобретая наведенный полем электрета заряд, также притягиваются и осаждаются. Описанный принцип действия положен в основу конструкций фильтров с жесткими электретными деталями. Для их изготовления широко применяют полимерные материалы, создавая электретный заряд с помощью коронного разряда или электронного пучка. Недостатком электретных фильтров подобного типа является трудность очистки поверхностей электрета от пыли или жидкости [282], которые экранируют поверхностный заряд, в результате чего электростатическое поле в зазоре существенно ослабляется. Ввиду этого электретные фильтры в большинстве случаев имеют одноразовое использование [282].

Электретные элементы применяют при орошении пыли из водяных форсунок [156]. Водяная пыль, поглощая твердые

частицы, заряжается, вследствие чего при прохождении жидкости через поле плоского конденсатора увеличивается количество осажденных частиц. Однако ввиду возможности электрического пробоя воздушных промежутков применение этого способа ограничено во взрывоопасных средах. От этого недостатка свободна разработанная в МИЭМ электретная форсунка для распыления воды, в которой водяные капли приобретают заряд при взаимодействии струи воды с заряженной поверхностью электрета [156].

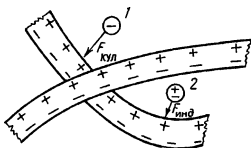


Рис. 14.3. Притяжение частиц электретными волокнами: 1 — кулоновская сила; 2 — индукционная сила [88]

Наибольшее распространение в технике получили фильтры с волокнистыми электретными элементами, в частности волокнистые фильтры типа ФП (фильтр Петрянова) [359]. Материалы ФП представляют собой равномерные слои тонких полимерных волокон, нанесенных на тканевую подложку или на основу из скрепленных между собой более толстых полимерных волокон.

Принцип действия волокнистого электретного фильтра основан на захвате волокнами заряженных частиц, притянутых кулоновскими силами, и нейтральных частиц, в которых индуцируется наведенный дипольный заряд (рис. 14.3). Частицы с наведенным зарядом перемещаются к самой плотной области неоднородного поля вокруг волокон [88]. Процессы формирования заряда на частицах различной природы исследованы в работах [81, 102, 510]. Взаимодействие частиц с заряженными волокнами достаточно полно описано в работе [171]. Рассчитать параметры электрического поля, создаваемого одиночным волокном, можно, воспользовавшись формулами для поля заряженного цилиндра (см. гл. 2).

Преимуществом электретного фильтра является малый перепад давления благодаря электрическому захвату частиц. Обычные фильтры достигают высокой эффективности только при высоких перепадах давления. Например, при фильтрации субмикронного аэрозоля хлористого натрия через электретный фильтр из ПП со скоростью 20 см/с перепад давления в 20 раз меньше, чем на промышленном стекловатном фильтре, имеющем такую же проницаемость [88].

Таблица 14.2. Эксплуатационные характеристики волокнистых электретенных фильтрующих материалов

Аэрозоль	Материал волокна	Плотность, мг/см ³	Средний диаметр порокна, мкм	Перепад давления, Па	Скорость фильтрации, см/с	Коэффициент фильтрующего действия	Термостойкость, °С	Химическая стойкость
Дибутилфталат	ПЭТФ	10—15	25	40	20	1,0—1,5	—	—
	ПЭТФ+ПП	10	25	16	20	1,0	—	—
	ПЭТФ	10	25	20	20	1,5	—	—
	ПП	16	15	60	20	2	—	—
Стандартный масляный туман	ПВХ	2,5—2,8	1,3—1,4	17	4	1,2—1,5	60—70	Стоек к изотопам и кислотам
	ПВХ	4,5—5,0	3,2	5	4	0,8	60—70	
Дымовые аэрозоли	Дельбар	11	—	9	6	0,7	—	—
Масляный туман	Ацетилцеллюлоза	3,0	1,4	20	4	0,6	150	Нестоек в кислотах, дихлорэтане Стоек в щелочах и щелочах
	ПК	2,0	1,0	20	4	0,8	130	
	ПАН	3,0	1,0	30	4	0,6	180	
	ПТФЭ	3,4	1,0	30	1	1,0	120	

Для изготовления электретных фильтров применяют в основном предварительно заряженные полимерные волокна. Существует метод изготовления фильтров, основанный на зарядке фильтра в целом [88], однако он не получил широкого распространения при производстве фильтров в промышленном масштабе. В табл. 14.2 приведены характеристики некоторых волокнистых фильтров, изготовленных из предварительно заряженных волокон [88, 359]. Зарядку волокон осуществляют в коронном разряде.

К преимуществам этого метода относятся быстрота зарядки, возможность регулирования величины заряда и его распределения, высокая стабильность заряда. Недостатком метода коронной зарядки является трудоемкость заряжения одиночных волокон. В работе [88] описан метод изготовления электретных полипропиленовых волокон из пленки, заряженной в коронном разряде. Предварительное растяжение пленки в одном направлении облегчает ее расщепление на отдельные волокна после зарядки. Коронное зарядание можно производить путем обработки пленки как с одной, так и с обеих сторон. В первом случае пленка заряжается биполярно, т. е. она имеет положительный заряд с одной стороны и отрицательный с противоположной. Обратный заряд возникает из-за пробоя в узком воздушном зазоре между пленкой и металлической пластиной, по которой скользит пленка при зарядке. Биполярное зарядание более предпочтительно, поскольку волокна, заряженные таким образом, будут захватывать частицы как с положительным, так и с отрицательным зарядами.

Двусторонний метод зарядания пленки с использованием двух противоположно заряженных коронных устройств позволяет увеличить скорость движения пленки при зарядке до 100 м/мин. При использовании этого метода практически исключается возможность разрыва пленки и снижаются потери заряда вследствие искровых пробоев.

Эффективность работы электретных фильтров зависит от температуры и влажности фильтруемого воздуха или газов. Рис. 14.4 иллюстрирует стабильность заряда на электретном фильтре из полипропиленовой пленки в нормальных условиях и при повышенной влажности. Быстрая разрядка электретного

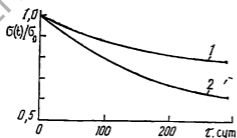


Рис. 14.4. Снижение заряда полипропиленовой пленки толщиной 25 мкм (σ_0 — исходная плотность заряда; $\sigma(t)$ — изменяющаяся во времени) при нормальных условиях (1); 100%-ной влажности и температуре 45 °C (2)

фильтра происходит вследствие накопления в нем электропроводящей пыли. Эффективность действия фильтров значительно снижается при высоких (более 20 м/с) скоростях фильтрации, поскольку быстро движущиеся частицы не могут улавливаться электрическими силами.

Выбор материалов для изготовления электретных фильтров ограничен химической и термической стойкостью полимера, способностью его приобретать стабильный во времени

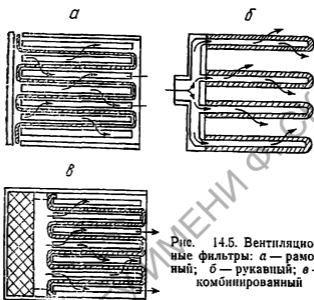


Рис. 14.5. Вентиляционные фильтры: а — рамочный; б — рукавный; в — комбинированный

заряд, возможностью изготовления волокон с приемлемыми механическими свойствами. Выбор определенного диаметра волокна и плотности фильтра определяется заданной степенью очистки и режимами фильтрации — скоростью, температурой и влажностью фильтруемого потока, а также сроком службы фильтра [359].

Конструкции электретных фильтров разрабатываются с учетом следующих требований: фильтр должен иметь высокую механическую прочность, форму и размеры, удобные для обслуживания; обеспечивать необходимую производительность и заданную эффективность очистки; сопротивление потоку воздуха не должно превышать создаваемого прокачивающей установкой давления.

Наиболее распространенными конструкциями вентиляционных фильтров являются рамочные, рукавные, комбинированные фильтры (рис. 14.5). Рамочный фильтр состоит из П-образных рамок, которые укладываются с чередованием открытых и закрытых сторон в двух противоположных направлениях. Загрязненный воздух входит с одной из открытых

сторон, проходит через фильтрующий слой и выходит с противоположной стороны. Геометрические размеры рамок определяют, исходя из заданной скорости фильтрации и сопротивления фильтра. При скорости фильтрации 1—10 см/с сопротивление рамочных фильтров составляет 14—46 мм водного столба.

Фильтры рукавного типа выполняют в виде цилиндров диаметром 200—300 мм и длиной в несколько метров. Простота конструкции, низкие значения сопротивления фильтруемому потоку воздуха, а также небольшая трудоемкость замены отработанного фильтра обуславливают широкое распространение рукавных фильтров [359].

Комбинированные фильтры состоят обычно из двух ступеней: предварительной очистки, содержащей полимерное волокно плотностью до 15 кг/м³, и тонкой очистки, изготовленной из фильтрующего материала типа ФП. Использование предварительной очистки позволяет применять комбинированные фильтры для улавливания аэрозолей при больших начальных концентрациях (до 5 мг/м³), а также увеличивать срок службы фильтров [359].

Высокоэффективными являются фильтры с переменной плотностью. Они изготавливаются из набора шайб различной плотности, выполненных из смеси синтетических волокон разного диаметра [571]. Один из компонентов смеси имеет диаметр в 4—10 раз больший, чем остальные, причем в направлении потока очищаемого газа содержание этого компонента изменяется по определенному закону. Процесс очистки в таких фильтрах интенсифицируется за счет уменьшения турбулентности потока очищаемого газа. Постепенно нарастающее от входа к выходу фильтра сопротивление обуславливает значительное уменьшение вероятности срыва частиц с поверхности волокон.

В настоящее время исследования, направленные на создание более совершенных электретных фильтров, сосредоточены преимущественно на поиске материалов, стойких к потере заряда при воздействии влажности, температуры, высокой ионизации фильтруемых газов [513].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Успехи материаловедения полимерных композитов и результаты промышленного использования материалов свидетельствуют о высокой эффективности электрических и магнитных полей как средства регулирования технологических и эксплуатационных характеристик материалов. С усовершенствованием этих технологий и увеличением объема их применения связаны перспективы создания нового поколения полимерных композитов, использование которых в настоящее время ограничено по технико-экономическим критериям и не соответствует их потенциальным возможностям, что подтверждается следующими примерами.

Термотропные полимерные материалы, характеризующиеся в определенном температурном интервале жидкокристаллическим порядком, претерпевают структурные изменения при воздействии электрических и магнитных полей. Это позволяет в широких пределах регулировать их технологические свойства, в частности реологические характеристики [198], и создает предпосылки для разработки материалов, параметры которых зависят от условий эксплуатации. Например, при создании сверхзвуковых транспортных средств, прежде всего космической техники, остро ощущается потребность в материалах, прочность которых зависит от ускорения. Один из путей решения этой проблемы состоит в регулировании структуры и фазового состояния термотропных материалов с помощью физических полей.

В электро- и радиотехнической аппаратуре, изделиях электронной промышленности и приборостроения используются магнитомягкие и магнитотвердые полимерные композиты. Актуальная задача, связанная с расширением области их применения, состоит в повышении магнитных параметров композитов до уровня электротехнических сталей или керамических спеченных магнитов. Перспективы в решении этой проблемы открываются при использовании электротехнологий полимеризации связующего на поверхности частиц наполнителя и приближении таким образом степени наполнения полимерных композитов к теоретически возможной. Качественно новый уровень эксплуатационных свойств ферропластов был достигнут благодаря развитию технологий текстурирования. Так

были созданы материалы с неизвестным ранее сочетанием свойств, например обладающие свойствами электретов и постоянных магнитов, магнитные материалы с анизотропией проводимости и другими регулируемым электрическими параметрами и т. д.

Одной из ведущих тенденций материаловедения является модифицирование поверхностных слоев изделий без изменения физической структуры материала во всем объеме изделия. В технологии обработки материалов получил распространение метод ионного внедрения (легирования, имплантации) — введение в твердое тело посторонних атомов посредством бомбардировки ионами. Таким образом, удается насыщать поверхностные слои изделий определенными дозами любых химических элементов. Эффективный путь реализации этой идеи открывает плазмохимическая технология обработки изделий из полимерных композитов, в основе которой лежит иницирование с помощью низкотемпературной плазмы химических реакций в поверхностном слое изделий. Это позволяет вводить в поверхностные слои уникальные соединения, образующиеся в неравновесной плазме, в частности чистые и высокочистые вещества, используя широкодоступное, малоеценное, нестабильное по составу сырье, каким являются компоненты полимерных композитов. В основе ряда современных технологий модифицирования материалов лежит поверхностная ионизация твердых тел. С помощью внешнего электрического поля можно существенно снизить температурный порог ионизации до комнатной температуры и в миллионы раз увеличить эффективность слабоионизирующихся частиц [199].

Полимерные композиты являются удобным объектом для управления химическим взаимодействием компонентов с помощью магнитных полей. Это стало возможным после открытия магнитных и спиновых эффектов в радикальных реакциях, что составило предмет новой области химической физики, которая возникла на стыке радиоспектроскопии и химической кинетики [79]. Развитие этого перспективного направления материаловедения может привести к пересмотру многих технологических схем промышленного производства полимерных материалов и изделий из них.

В настоящее время, когда резервы улучшения экономических показателей материалов в большой мере исчерпаны, важное значение придается технологическому использованию естественных физических полей. Развитие методологии управления структурой и свойствами полимерных и композиционных материалов путем поляризации в слабых электрических и магнитных полях открывает возможности улучшения технических изделий практически без затрат.

Таким образом, управление технологическими и эксплуатационными свойствами материалов с помощью физических

полей является современной тенденцией развития материаловедения полимерных композитов. Очевидно, это происходит на стыке многих научных дисциплин и развитие этого направления определяется готовностью к объединению усилий физиков, химиков, технологов, конструкторов различных специальностей. В условиях, когда ресурсы традиционных машиностроительных материалов близки к истощению, область применения полимерных композитов как конструкционных материалов необходимо расширять. Авторы будут считать свою задачу выполненной, если эта книга поможет распространению прогрессивных технологий переработки, которые связаны с применением электрических и магнитных полей как средства повышения технико-экономических параметров полимерных композитов, придания им неординарных и даже уникальных свойств.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРНИНЫ

ЛИТЕРАТУРА

1. *Agaigian A.* // IEEE Transactions on Magnetics, Mag-3. 1967. N 3. P. 500—505.
2. *Adams E. P.* // Journ. Franklin Inst. 1927. Vol. 204. P. 469—486.
3. *Ai B., Destruel P., Giam H. T., Loussier R.* // Phys. Rev. Lett. 1975. Vol. 34, N 2. P. 84—85.
4. *Акутин М. С., Алиева С. М., Паник А. Л. и др.* // Изв. вузов. Сер. Химия и химическая технология. 1976. Т. 21, № 10. С. 1573—1575.
5. *Акутин М. С., Егорова Л. Н., Андрианова Б. В. и др.* // Пластические массы. 1974. № 12. С. 49.
6. *Акутин М. С., Егорова Л. Н., Говор А. И. и др.* // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. М., 1975. Вып. 84. С. 139—141.
7. *Акутин М. С., Егорова Л. Н., Говор А. И., Рекус Г. Г.* // Средства автоматизации производственных процессов в химической промышленности. М., 1975. С. 141—144.
8. *Алексеев А. Г.* // Тр. ЛТИ им. Ленсовета. 1973. № 3. С. 98—101.
9. *Алексеев А. Г., Корнев А. Е.* Эластичные магнитные материалы. М., 1976. 200 с.
10. *Алексеев А. Г., Корнев А. Е.* Магнитные эластомеры. М., 1987. 240 с.
11. *Алексеев А. Г., Новосадова Е. Б., Стукач А. М. и др.* // Вопросы судостроения. Сер. Общетеχνическая. 1979. Вып. 39. С. 9.
12. *Алексеев А. Г., Резникова Л. Л., Езгиев А. П.* // Тр. Всесоюз. конф. «Магнитобиология и магнитотерапия». Витебск, 1980. С. 3—4.
13. *Алексеев А. Г., Резникова Л. Л., Соловьева Г. Р., Еремин В. А.* // Новости медицинской техники. 1982. № 3. С. 33.
14. *Алиева С. М., Акутин М. С., Буныят-заде А. А. и др.* // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. М., 1975. Вып. 86. С. 71—72.
15. *Amborsky L. E.* // J. Polym. Sci. 1962. Vol. 62, N 174. P. 331—246.
16. *Андрианова Г. П.* Физико-химия полиолефинов. М., 1974. 234 с.
17. *Андреевский Е. А.* Измерение параметров постоянных магнитов. Киев, 1977. 152 с.
18. *Анискевич А. Н., Воронежцев Ю. И., Снежков В. В.* // Механика композитных материалов. 1987. № 1. С. 145—148.
19. *Апарин В. И., Вайсфельд Л. О., Дроздов Ю. Н. и др.* // Трение и износ. 1984. Т. 5, № 4. С. 701—704.
20. *Arivoli T., Ramkumar K., Satyam M.* // J. Phys. D.: Appl. Phys. 1986. Vol. 19, N 9. P. L183—L185.
21. *Артеменко С. Е., Луговец Н. В., Горбаткина Ю. А., Копытин В. С.* // Пластические массы. 1981. № 6. С. 26—27.
22. *Asavaririyanon S., Chandler G. K., Gunawardena G. A., Pletcher D.* // J. Electroanal. Chem. 1984. Vol. 177, N 1—2. P. 221—244.
23. *Atkins P. W., Evans G. T.* // Mol. Phys. 1975. Vol. 29. P. 921—935.
24. *Бабич Э. А., Улановский Б. М.* Технология производства ферритов и радиокерамики. М., 1984. 223 с.
25. *Баблюк Е. Б., Перепелкин А. И., Губкин А. И.* // Пластические массы. 1978. № 6. С. 41—42.
26. *Багоцкий В. С., Скудин А. М.* Химические источники тока. М., 1981. 360 с.

27. Базарова Ф. Ф., Колесов Л. С. Клен в производстве радиоэлектронной аппаратуры. М., 1975. 210 с.
28. Baldwin I. // J. Appl. Phys. 1968. Vol. 32. P. 217—222.
29. Bamji S. S., Kao K. J., Perlman M. M. // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1980. Vol. 18, N 9. P. 1945—1954.
30. Barker R. E., Thomas C. R. // J. Appl. Phys. 1964. Vol. 35, N 11. P. 3203—3215.
31. Бартнев Г. М. // Высокомолекулярные соединения. А. 1982. Т. 24, № 9. С. 1836—1841.
32. Бартнев Г. М., Зеленев Ю. В. Курс физики полимеров. Л., 1976. 288 с.
33. Бартнев Г. М., Сандитов Д. С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск, 1986. 238 с.
34. Bartl Anton // Kurz. Vortr. und Poster. 1983. Bd. 1. S. 131—140.
35. Батаев Ю. В., Снежков В. В., Пинчук Л. С., Гольдаде В. А. // Тез. докл. 4-й Всесоюз. конф. по магнитным жидкостям. Плес, 1985. М., 1985. С. 26—27.
36. Bauser H., Runge W. // Health Phys. 1978. Vol. 34. P. 91—104.
37. Безгачев А. Ф., Голубков А. Г., Кривошеев В. К. и др. // Пластические массы. 1986. № 1. С. 23—26.
38. Безруков С. В. // Физика и механика композиционных материалов на основе полимеров. Тез. докл. науч.-техн. конф. Гомель, 1987. С. 26—27.
39. Безуглый В. Д., Алексеева Т. А., Юрченко Л. И., Воскресенская И. Б. // 9-я Всесоюз. науч.-техн. конф. по электрохимической технологии «Гальванотехника-87». Казань, 1987. С. 182—183.
40. Безуглый В. Д., Коршиков Л. А., Крацова Л. И. и др. // Электрохимия. 1972. Т. 8, № 11. С. 1658—1661.
41. Белый В. А., Баркан А. И., Родченко Д. А., Юркевич О. Р. // Лако-красочные материалы и их применение. 1979. № 3. С. 28—29.
42. Белый В. А., Вертячих И. М., Воронежцев Ю. И. и др. // Докл. АН БССР. 1984. Т. 275, № 3. С. 639—641.
43. Белый В. А., Воронежцев Ю. И., Гольдаде В. А. и др. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1983. № 11. С. 65—67.
44. Белый В. А., Врублевская В. И., Купчинов Б. И. Древесно-полимерные конструкционные материалы и изделия. Мн., 1980. 280 с.
45. Белый В. А., Гольдаде В. А., Неверов А. С., Пинчук Л. С. // Высокомолекулярные соединения. Б. 1976. Т. 18, № 8. С. 575—578.
46. Белый В. А., Гольдаде В. А., Неверов А. С., Пинчук Л. С. // Механика полимеров. 1977. № 4. С. 740—742.
47. Belyi V. A., Goldade V. A., Neverov A. S., Pinchuk L. S. // J. Polym. Sci. Pol. Chem. Ed. 1979. Vol. 17, N 10. P. 3193—3203.
48. Белый В. А., Гольдаде В. А., Неверов А. С., Пинчук Л. С. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 245, № 1. С. 132—134.
49. Белый В. А., Гольдаде В. А., Неверов А. С., Пинчук Л. С. // Докл. АН БССР. 1982. Т. 26, № 12. С. 1095—1098.
50. Белый В. А., Довгяло В. А., Юркевич О. Р. Полимерные покрытия. Мн., 1976. 416 с.
51. Белый В. А., Пинчук Л. С. Введение в материаловедение герметизирующих систем. Мн., 1980. 304 с.
52. Белый В. А., Пинчук Л. С., Воронежцев Ю. И. и др. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 297, № 1. С. 119—122.
53. Белый В. А., Плескачевский Ю. М. // Известия АН БССР. Сер. физ.-техн. наук. 1978. № 4. С. 57—65.
54. Белый В. А., Родченко Д. А., Воронежцев Ю. И. и др. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1988. № 9. С. 102—105.
55. Белый В. А., Свириденко А. И., Петроковец М. И. Трение и износ материалов на основе полимеров. Мн., 1976. 432 с.
56. Белый В. А., Снежков В. В., Батаев Ю. В. и др. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290, № 2. С. 373—375.

57. Бельый В. А., Снежков В. В., Безруков С. В. и др. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302, № 2. С. 355—357.
58. Bergstrom J. W., Sutherland G., Tealer D. H. // Ceramic Age. 1967. Vol. 7. P. 54—58.
59. Берлин Ю. А., Бешенко С. И., Жорин В. А., Галашина Н. М. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 267, № 6. С. 1390—1392.
60. Берлин Ю. А., Бешенко С. И., Жорин В. А., Ениколопан Н. С. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262, № 2. С. 364—367.
61. Берлин Ю. А., Бешенко С. И., Жорин В. А. и др. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260, № 6. С. 1386—1390.
62. Берлин Ю. А., Бешенко С. И., Жорин В. А. и др. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264, № 6. С. 1402—1404.
63. Берри Р., Холл П., Гаррис М. Тонкопленочная технология. М., 1972. 336 с.
64. Bidault Elyane // Actual Chim. 1983. N 7. P. 23—30.
65. Bigg D. M. // Polymer Eng. Sci. 1977. Vol. 17, N 12. P. 842—847.
66. Bigg D. M., Bradbury E. J. // Polymer Sci. and Technol. 1981. Vol. 15. P. 23—28.
67. Билик Ш. М. Пары трения металл—пластмасса в машинах и механизмах. М., 1965. 311 с.
68. Билик Ш. М., Цуркан В. П. // Применение материалов на основе пластмасс для опор скольжения и уплотнений в машинах. М., 1968. С. 46—48.
69. Богородицкий И. П., Пасынков В. В., Тареев Б. М. Электротехнические материалы. Л., 1985. 304 с.
70. Богословский К. Г., Городецкая И. Л., Глузман М. И., Миркинд Л. А. // Лакокрасочные материалы и их применение. 1987. № 3. С. 7—9.
71. Bor T. P. // Eng. Mat. and Design. 1967. Vol. 10, N 5. P. 702—704.
72. Брагинский Г. И., Кудрна С. К. Технология основы кинофотопленок и магнитных лент. Л., 1980. 400 с.
73. Braunbek W. // Zs. f. Phys. 1927. Bd. 44. S. 684—695.
74. Броджерст М., Дэвис Г. // Электреты: Пер. с англ. / Под ред. Г. Сесслера. М., 1983. С. 357—399.
75. Бузунов О. В., Голицев Е. М., Шляго Ю. И. // Тез. докл. 4-й Всесоюз. конф. по магнитным жидкостям. Т. 1. Иваново, 1985. С. 73—74.
76. Буркина Л. В., Клименская И. Д., Колосова Н. И. // Обзоры по электронной технике. Вып. 3. М., 1970. С. 32—38.
77. Буряков А. Н., Лукин Ю. В., Туркин С. И. // Тез. докл. 4-й Всесоюз. конф. по магнитным жидкостям. Т. 1. Иваново, 1985. С. 77—78.
78. Бухина М. Ф. Техническая физика эластомеров. М., 1984. 243 с.
79. Бучаченко А. Л., Сагдеев Р. З., Салихов К. М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск, 1978. 296 с.
80. Bhardwaj R. P., Quatara J. K., Nagpal K. K., Sharma V. L. // Phys. Stat. Sol. (a). 1983. Vol. 80. P. 325—332.
81. Wajsfelner R., Modelain G., Delhaye J. // J. Aerosol Sci. 1970. N 1. P. 3—7.
82. Вакула В. Л., Притыкин Л. М. Физическая химия адгезии полимеров. М., 1984. 224 с.
83. Walden R. H. // J. Appl. Phys. 1972. Vol. 43, N 3. P. 1178—1186.
84. Wallace F. J. // Plating and Surface Finishing. 1979. Vol. 62, N 6. P. 562—564.
85. Vanderschueren J. // J. Polym. Sci.: Pol. Phys. Ed. 1977. Vol. 15, N 5. P. 873—880.
86. Ван Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. 416 с.
87. Ванников Д. В., Матвега В. К., Сичкарь В. П. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. М., 1982. 272 с.
88. Van Turnhout J. // J. of Electrostatics. 1975. N 1. P. 147—163.
89. Van Turnhout J. Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets. Amsterdam, 1975. 335 p.

90. Ванцессова А. А., Мальцев А. И., Приходченко В. А. // Изв. Ленинградского электротехн. ин-та. 1984. № 338. С. 95—98.
91. Васенин Р. М., Бабаевский П. Г., Чалых А. Е. // Пластические массы. 1977. № 4. С. 20—29.
92. Vasilie H. J., Smolinsky G. J. // Electrochem. Soc. 1972. Vol. 119. P. 451.
93. Vassilev T., Lyundskanov V., Kartalov P., Donchev B. // Natura. 1967. T. 1, Fasc. 1. P. 15—18.
94. Ван-Гаут Ю. Н. // Пластические массы. 1962. № 5. С. 40—44.
95. Van Roggen A. // Phys. Rev. Letters. 1962. Vol. 9, N 9. P. 368—370.
96. Wahrenberg R. H. // Mater. Eng. 1979. Vol. 89, N 1. P. 38—42.
97. Vijh A. K. // J. Appl. Phys. 1978. Vol. 49, N 6. P. 3621—3624.
98. Williams M. W. // J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. 1976. Vol. C14, N 2. P. 251—265.
99. Williams T. // J. Oil and Colour Chemists' Assoc. 1966. Vol. 48. P. 936.
100. Williams T., Hayes H. W. // Nature. 1966. Vol. 209. P. 769.
101. Виноградова Л. М., Ефремова З. А., Кориюкин А. В. и др. // Пластические массы. 1975. № 12. С. 54—55.
102. Whitby K. T., Liu B. Y. H. // Atm. Env. 1969. N 2. P. 103—116.
103. Власос М. А., Суларов В. И. // Пластические массы. 1975. № 9. С. 30—32.
104. Власова С. В., Головачанский Е. М., Сажин Б. И. // Высокомолекулярные соединения. А. 1985. Т. 27, № 2. С. 393—398.
105. Власюк Н. В., Большан Ю. В., Дейнега Ю. В. // Укр. хим. журн. 1987. № 3. С. 510—514.
106. Волобуев Н. К., Никоноров Е. М., Орлов Д. В. и др. // Материалы 3-й Всесоюз. школы-семинара по магнитным жидкостям. М., 1983. С. 59.
107. Wolfer D. // Rubb. J. 1977. Vol. 159, N 4. P. 16—23.
108. Вольплн А. Е., Гиндин Л. Г., Гуль В. Е. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 166, № 4. С. 894—896.
109. Вонсовский С. В. Магнетизм. М., 1971. 1032 с.
110. Воронежцев Ю. И. // Вестн АН БССР. Сер. физ.-техн. наук. 1986. № 4. С. 42—44.
111. Воронежцев Ю. И., Гольдаде В. А., Пинчук Л. С. // Вестн АН БССР. Сер. физ.-техн. наук. 1985. № 3. С. 48—52.
112. Воронежцев Ю. И., Гольдаде В. А., Пинчук Л. С. // Докл. АН БССР. 1984. Т. 28, № 6. С. 534—536.
113. Воронежцев Ю. И., Гольдаде В. А., Пинчук Л. С. // Электроника органических материалов. М., 1985. С. 128—130.
114. Воронежцев Ю. И., Гольдаде В. А., Пинчук Л. С., Речиц Г. В. // Тренне и износ. 1984. Т. 5, № 1. С. 138—142.
115. Воронежцев Ю. И., Гольдаде В. А., Пинчук Л. С., Тишков Н. И. // Докл. АН БССР. 1986. Т. 30, № 8. С. 720—723.
116. Воронежцев Ю. И., Снежков В. В., Вертячих И. М. и др. // Вестн АН БССР. Сер. физ.-техн. наук. 1986. № 3. С. 34—37.
117. Волюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М., 1975. 512 с.
118. Габараева А. Д., Милагин Н. Ф., Шишкин А. И. // Механика полимеров. 1967. № 6. С. 1105—1109.
119. Гальперин Б. С. Непроволочные резисторы. Л., 1968. 284 с.
120. Ганн Л. А., Марихин В. А., Мясникова Л. П. и др. // Высокомолекулярные соединения. Б. 1985. Т. 27, № 5. С. 329—332.
121. Гарин В. Н., Долгополов И. Н. Полимерные защитные и декоративные покрытия строительных материалов. М., 1975. 120 с.
122. Гельферих З. Ф. Иониты / Пер. с нем. М., 1962. 490 с.
123. Gerpert D. V. // J. Appl. Phys. 1966. Vol. 37, N 6. P. 2458—2467.
124. Гильман А. Б., Колотыркин В. М., Тупицкий Н. И. // Химия высоких энергий. 1972. Т. 6. С. 550—554.
125. Гифейсман Ш. Н. // Физика твердого тела. 1969. Т. 11, № 8. С. 2097—2102.

126. *Говорков В. А.* Электрические и магнитные поля. М., 1968. 487 с.
127. *Голубева М. Г., Засимов В. М., Монаков В. А., Чекурик А. И.* // Пластические массы. 1977. № 11. С. 69—70.
128. *Гольдаде В. А.* Исследование некоторых физико-химических явлений при создании и эксплуатации металлополимерных систем: Дис. ... канд. техн. наук. Рига, 1980.
129. *Гольдаде В. А.* // Докл. АН БССР. 1987. Т. 31, № 11. С. 999—1001.
130. *Гольдаде В. А.* // Механика композитных материалов. 1981. № 5. С. 841—855.
131. *Гольдаде В. А., Воронежцева Ю. И., Пинчук Л. С.* // Высокомолекулярные соединения. Б. 1988. Т. 30, № 6. С. 427—431.
132. *Гольдаде В. А., Неверов А. С., Пинчук Л. С.* Низкомолекулярные композиционные материалы на основе термопластов. Мн., 1984. 231 с.
133. *Гольдаде В. А., Неверов А. С., Пинчук Л. С.* // Высокомолекулярные соединения. Б. 1977. Т. 19, № 5. С. 352—354.
134. *Гольдаде В. А., Неверов А. С., Пинчук Л. С.* // Трение и износ. 1981. Т. 2, № 4. С. 708—712.
135. *Гольдаде В. А., Пинчук Л. С.* // Вестн. АН БССР. Сер. физ.-техн. наук. 1982. № 2. С. 50—54.
136. *Гольдаде В. А., Пинчук Л. С.* Электретные пластмассы: физика и материаловедение. Мн., 1987. 231 с.
137. *Гнутенко В. А., Цветков Н. С.* // Вестник Львовского ун-та. Сер. хим. 1987. № 27. С. 104—106.
138. *Голямина И. П., Луцейкин Г. А., Расторгуев Д. Л.* // Получение и применение сегнето- и пьезоматериалов в народном хозяйстве. М., 1984. С. 42—46.
139. *Гороховатский Ю. А.* Основы термодеполаризационного анализа. М., 1981. 174 с.
140. *ГОСТ 1516.1-76.* Электрооборудование переменного тока на напряжение от 3 до 500 кВ.
141. *ГОСТ 16914-71.* Липолеум резиновый многоцветный релин.
142. *ГОСТ 20690-75.* Электрооборудование переменного тока на напряжение 750 кВ. Требования к электрической прочности изоляции.
143. *ГОСТ 25209-82.* Пластмассы и пленки полимерные. Методы определения поверхностных зарядов электретов.
144. *Gregor L. V.* // Physics of Thin Films / Eds. G. Hass and R. Thun. New York, 1966. Vol. 3. P. 131.
145. *Григорьев В. П.* // Высокомолекулярные соединения. Б. 1984. Т. 25, № 10. С. 732—735.
146. *Григорьев Л. И., Шклярова Н. М., Галашина Н. М., Ениколопан Н. С.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 270, № 2. С. 351—355.
147. *Грицавцев В. Н., Молчанов А. А., Снеговский Ф. П.* // Междунар. науч. конф. по трению, износу и смазочным материалам. Ташкент, 1985. Т. 4. С. 46—47.
148. *Гросс Б.* // Электреты / Под ред. Г. Сесслера. М., 1983. С. 271—350.
149. *Gross B., de Moraes R. L.* // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 37, N 4. P. 710—713.
150. *Губанов А. И.* Квантовоэлектронная теория аморфных полупроводников. М.; Л., 1963. 250 с.
151. *Губкин А. Н.* // Журнал технической физики. 1957. Т. 27, № 9. С. 1954—1968.
152. *Губкин А. Н.* // Материалы радиоэлектроники. М., 1975. Вып. 73. С. 59—71.
153. *Губкин А. Н.* // Тр. Моск. ин-та электронного машиностроения. М., 1972. Вып. 27. С. 6—28.
154. *Губкин А. Н.* // Тр. Моск. ин-та электронного машиностроения. 1976. Вып. 34. С. 193—205.
155. *Губкин А. Н.* // Физика и химия твердого тела. 1973. Вып. 3. С. 43—49.
156. *Губкин А. Н.* Электреты. М., 1978. 192 с.

157. Гуль В. Е. // Высокомолекулярные соединения. А. 1978. Т. 20, № 10. С. 2163—2174.
158. Гуль В. Е., Голубева М. Г. // Коллоидный журн. 1967. Т. 29, № 1. С. 62—68.
159. Гуль В. Е., Голубева М. Г. // Коллоидный журн. 1968. Т. 30. Вып. 1. С. 13—18.
160. Гуль В. Е., Голубева М. Г., Засимов В. М. и др. // Высокомолекулярные соединения. 1975. Т. 17, № 5. С. 382—385.
161. Гуль В. Е., Дьяконова В. П. Физико-химические основы производства полимерных пленок. М., 1978. 279 с.
162. Гуль В. Е., Каплунов Я. П., Царский Л. Н., Майзель Н. С. // Электропроводящие полимерные материалы, их свойства и применение. М., 1961. С. 53—60.
163. Гуль В. Е., Монаков В. А., Осипов В. А., Остряков И. А. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 194, № 3. С. 632—634.
164. Гуль В. Е., Нагорная Ю. Ф. // Обмен опытом в радиопромышленности. 1971. № 11. С. 19—24.
165. Гуль В. Е., Садых-заде С. М., Трифель Б. Ю. и др. // Механика полимеров. 1971. № 6. С. 611—614.
166. Гуль В. Е., Трифель Б. Ю., Абдулаев Н. А. // Механика полимеров. 1972. № 5. С. 923—925.
167. Гуль В. Е., Туркова Н. Н., Голубева М. Г. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 199, № 1. С. 135—137.
168. Гуль В. Е., Шенфиль Л. З. Электропроводящие полимерные композиции. М., 1984. 240 с.
169. Гуль В. Е., Шенфиль Л. З., Мельникова Г. К. // Пластические массы. 1965. № 4. С. 46—47.
170. Гуль В. Е., Щибря Н. Г. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 185, № 6. С. 1297—1299.
171. Davies C. N. Air Filtration. London—New York, 1973. 159 p.
172. Davies G. T., McKinney J. E., Broadhurst M. G., Roth S. C. // J. Appl. Phys. 1978. Vol. 49, N 10. P. 4998—5002.
173. D'Agostino Riccaino, Gramaiossa Francesco, Illuzzi Francesca. // J. Appl. Phys. 1987. Vol. 61, N 8. P. 2754—2762.
174. Da Silva E. H., Miller R. E. // Electrochem. Technol. 1964. Vol. 2. P. 147.
175. Дашкевич И. П., Игнатьев К. С., Прутская М. А., Леохновская И. М. // Тр. Всесоюз. науч.-исслед. и проект.-констр. ин-та токов высокой частоты. Л., 1974. Вып. 14. С. 130—136.
176. Демкин Н. Б., Болотов А. Н. // Механика и физика контактного взаимодействия. Калинин, 1980. С. 118—124.
177. Демкин Н. Б., Болотов А. Н. // Трение и износ. 1985. Т. 6, № 1. С. 5—11.
178. Demuth O., Rouzbehi F., Godman M. // Proc. 1st Int. Conf. Conduct. and Breakdown Solid Dielect., Indelaese, 1983. New York, 1983. N 4, P. 93—98.
179. Denaro A. R., Owens P. A., Crawshaw A. // Europ. Polymer. J. 1968. Vol. 4. P. 93.
180. Denaro A. R., Owens P. A., Crawshaw A. // Europ. Polymer. J. 1970. Vol. 6. P. 487—492.
181. Denny L. R., Boyer R. F. // Polymer Bull. 1981. Vol. 4, N 9. P. 527—534.
182. Дерягин Б. В., Кротова Н. А., Смилга В. П. Адгезия твердых тел. М., 1973. 279 с.
183. Deshpande G. K., Khare M. L. // Ind. J. P. Appl. Phys. 1979. Vol. 17, N 3. P. 143—146.
184. Джейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. Л., 1968. 552 с.
185. Довгяло В. А., Конаев И. Л., Ткачев В. И., Юркевич О. Р. // Высокочерные полимерные композиционные материалы конструкционного назначения. М., 1984. С. 43—49.

186. Довгяло В. А., Юркевич О. Р., Зиновьев С. Н., Померанцева К. П. // Вестн АН БССР. Сер. физ.-техн. наук. 1985. № 4. С. 28—31.
187. Додаджин Б. А., Печковская К. А., Мильман Ц. Б. Коллоидный журн. 1952. Т. 14, № 5. С. 346—356.
188. Дорофеева Т. В., Шкляров Е. И., Талашина Н. М. и др. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276, № 5. С. 1155—1159.
189. Дорфман Я. Г. Диамагнетизм и химическая связь. М., 1961. 232 с.
190. Дорфман Я. Г. // Биофизика. 1962. Т. 7. Вып. 6. С. 817—820.
191. Евдокимов Ю. М. // Материалы 4-ого Всесоюз. симпози. по механике и механоэлектрике. М., 1973. С. 32.
192. Евдокимов Ю. А., Потеха В. Л. // Трение и износ. 1982. Т. 3, № 3. С. 478—483.
193. Евдокимов Ю. А., Санчес С. С., Сухоруков Н. А. // Механика полимеров. 1973. № 3. С. 520—525.
194. Егоренков Н. И., Лин Д. Г., Белый В. А. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 207, № 2. С. 397—400.
195. Егоренков Н. И., Кузавков А. И., Докторова В. А. // Высокомолекулярные соединения. А. 1982. Т. 24, № 12. С. 2475—2481.
196. Ениколопан Н. С., Берлин Ю. А., Бешенко С. И., Жорин В. А. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 250, № 6. С. 1400—1403.
197. Жданов Г. С. Физика твердого тела. М., 1961. 501 с.
198. Жидкокристаллический порядок в полимерах / Под ред. А. Блюмштейна. М., 1981. 352 с.
199. Зандберг Э. Я., Ионов Н. И. Проблемы современной физики. Л., 1980. 504 с.
200. Збинден Р. ИК-спектроскопия высокополимеров. М., 1966. 355 с.
201. Zebel G. // Z. Staub-Reinluft Luft. 1969. N 29. S. 62—66.
202. Зимон А. Д. Адгезия пленок покрытий. М., 1977. 352 с.
203. Зытнер Я. Д., Макаров К. А. // Журн. прикладной химии. 1979. Т. 52, № 12. С. 2756—2759.
204. Зытнер Я. Д., Макаров К. А., Лебедкина О. К. // Лакокрасочные материалы и их применение. 1980. № 2. С. 18—20.
205. Иванникова Т. Ф., Фиалковская Т. А. Безопасность труда при нанесении лакокрасочных покрытий в машиностроении. М., 1981. 112 с.
206. Иванов П. И., Калачев А. И., Валецкий П. М. и др. // Высокомолекулярные соединения. А. 1979. № 6. С. 1264—1270.
207. Иванов Ю. М., Ткаченко Э. Н. // Электроника. Сер. 6. Вып. 3 (805). 1981. С. 48.
208. Ieda M., Sawa G., Nakamura Sh., Nishio Y. // J. Appl. Phys. 1975. Vol. 46, N 6. P. 2796—2798.
209. Ieh S. Y. // J. Macromol. Sci., Phys. 1972. Vol. 6B, N 3. P. 465—478.
210. Inagaki N., Yagi T., Katsuura K. // Europ. Polym. J. 1982. Vol. 18, N 7. P. 621—626.
211. Инокути Х., Акамату Х. Электропроводность органических полупроводников. М., 1963. 211 с.
212. Joffe A. E. // J. Phys. Chem. Solids. 1959. Vol. 8. P. 6—14.
213. Ноффе А. Ф. Физика кристаллов. М.; Л. 1929. 192 с.
214. Испытание магнитных материалов и систем / Под ред. А. Я. Шихнша. М., 1984. 376 с.
215. Циковский М. А., Щедрина Л. В. // Физика твердого тела. 1979. Т. 21. № 12. С. 3567—3575.
216. Калинин В. Т., Ракитин Ю. В. Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии. М., 1980. 302 с.
217. Каменский М. Г., Корхов В. П., Молчанов Ю. М. // 2-я Всесоюз. конф. по полимерным композиционным материалам и их применению в народном хозяйстве: Тез. докл. Ташкент, 1983. Т. 1. С. 109—110.
218. Carley J. F. // 37th Annual Techn. Conf. on Plast. Eng. Greenwich, 1979. P. 728—733.

219. *Carmi U., Inspektor A., Avni R.* // Plasma Chem. and Plasma Process. 1981. Vol. 1, N 3. P. 233—245.
220. *Kalkweit J. H.* // Kolloid Z. u. Z. Polymere. 1963. Bd. 188, H. 2. S. 97—1144.
221. *Kampfrath G., Dusch D., Hamann C.* // Acta Polym. 1987. Bd. 38, N 6. S. 389—393.
222. *Kawamura Y., Sakurai J., Ikegami A.* // Mol. Cryst. 1981. Vol. 67. P. 77—88.
223. *Kao K., Хуанг В.* Перенос электронов в твердых телах. Электрические свойства органических полупроводников. В 2-х ч. / Пер. с англ. М., 1984.
224. *Карасев Ю. А., Никитин А. В., Вяселева Г. Я., Баранов В. П.* // 9-я Всесоюз. науч.-техн. конф. по электрохимической технологии «Гальванотехника-87»: Тез. докл. Казань, 1987. С. 227—228.
225. *Karimi N. A., Gupta D.* // Indian J. Pure and Appl. Phys. 1987. Vol. 25, N 2. P. 83—86.
226. *Карпенко С. X.* Тонкопленочные магнитные преобразователи. М., 1985. 208 с.
227. *Кассиди Г. Дж., Кун К. А.* Окислительно-восстановительные полимеры / Пер. с англ. Л., 1967. 270 с.
228. *Кваша А. Н., Бабченко Б. П., Верховод В. К. и др.* // Механика композитных материалов. 1979. № 5. С. 922—923.
229. *Кваша А. Н., Мамко Т. А., Рябовол А. А. и др.* // Механика композитных материалов. 1980. № 6. С. 1111—1113.
230. *Квиндт В. А., Толмачев И. А., Федорова М. Л. и др.* // Лакокрасочные материалы и их применение. 1987. № 4. С. 26—27.
231. *Кестельман В. Н.* Физические методы модификации полимерных материалов. М., 1980. 224 с.
232. *Kestelman V. N., Stadnik A. D., Fischer H.-D.* // Plaste und Kautschuk. 1983. Bd. 30, N 2. S. 75—77.
233. *Kestelman V. N., Stadnik A. D., Fischer H.-D.* // Plaste und Kautschuk. 1986. Bd. 33, N 1. S. 24—25.
234. *Kitani A., Izumi J., Yano J., Hiromoto Y., Sasaki K.* // Bull. Chem. Soc. Jap. 1984. Vol. 57, N 8. P. 2254—2257.
235. *Kitani A., Kaya H., Yano J., Yoshikawa K., Sasaki K.* // Synth. Met. 1987. Vol. 18, N 1-3. P. 341—346.
236. *Кицфер Н. И.* Испытания ферромагнитных материалов. М.; Л., 1962. 544 с.
237. *Clough S. B., Blumstein A., Hsu E. C.* // Macromolecules. 1976. Vol. 9, N 1. P. 123—127.
238. *Климович А. Ф., Миронов В. С.* // Трение и износ. 1981. Т. 2, № 4. С. 713—718.
239. *Климович А. Ф., Миронов В. С.* // Трение и износ. 1985. Т. 6, № 5. С. 796—806; № 6. С. 1026—1033.
240. *Кирко Г. Е., Малкова Г. И.* // Механика композитных материалов. 1981. № 5. С. 914—918.
241. *Kojima K., Meada A., Ieda M.* // Jap. J. Appl. Phys. 1976. Vol. 15, N 12. P. 2457—2458.
242. *Ковальчук Е. П., Миркин Л. А., Лаврищев Л. П.* // Лакокрасочные материалы и их применение. 1980. № 2. С. 15—16.
243. *Ковылов А. Е., Лавров И. С.* // Журн. прикладной химии. 1968. Т. 41. С. 2807.
244. *Ковылов А. Е., Лавров И. С., Рутман Б. М.* // Журн. прикладной химии. 1968. Т. 41. С. 114.
245. *Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я.* Полимерные покрытия на металлах. М., 1976. 86 с.
246. *Connell R. A., Gregor L. V.* // J. Electrochem. Soc. 1964. Vol. 112. P. 1198.
247. *Корзо В. Ф., Черняев В. Н.* Диэлектрические пленки в микроэлектронике. М., 1977. 368 с.

248. Коршак Ю. В., Овчинников А. А. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 43, № 6. С. 309—311.
249. Коршунова В. И., Чернов Е. Н., Изосимова Е. К. и др. // Механика композитных материалов. 1984. № 5. С. 934—944.
250. Корякина М. И., Попцов В. Е. Технология полимерных покрытий. М., 1983. 336 с.
251. Кособудский И. Р., Кашкина Л. С., Губин С. П. и др. // Высокомолекулярные соединения. А. 1985. Т. 27, № 4. С. 629—635.
252. Кочарян Н. М., Пачаджян Х. Б. // Изв. АН Арм. ССР. Сер. физ. 1966. Т. 1, № 4. С. 217—221.
253. Красовский А. М. Исследование процессов формирования тонких полимерных и металлических пленок в вакууме: Дис. ... д-ра техн. наук. М., 1983.
254. Красовский А. М., Белый В. А. // Докл. АН БССР. 1968. Т. 12. С. 1097—1099.
255. Красовский А. М., Толстолятов Е. М. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1985. № 1. С. 143—149.
256. Cresswell R. A., Gribbon B. J., Kawayama M. A., Perlman M. M. // Telesis. 1971. Vol. 2, N 1. P. 21—26.
257. Крикоров В. С., Колмакова Л. А. Электропроводящие полимерные материалы. М., 1984. 176 с.
258. Crine J.-P. // Annu. Rept. Conf. Elect. Insul. and Dielect. Phenom., Claymont, Del. N. Y., 1984. P. 477—481.
259. Crine J.-P., Vijh A. K. // Materials Chemistry and Physics. 1984. Vol. 11. P. 85—98.
260. Christy R. W. // J. Appl. Phys. 1960. Vol. 31. P. 1980—1983.
261. Krueger R., Potente H. // J. Adhes. 1980. Vol. 11, N 2. P. 113—124.
262. Крылова И. П., Котлярский Л. Б., Студь Т. Г. Электроосаждение как метод получения лакокрасочных покрытий. М., 1974. 135 с.
263. Кувшинский Е. В. // Журн. техн. физики. 1933. Т. 3, № 3. С. 634—639.
264. Кузьминский А. С., Зайцева В. Д., Лежнев Н. Н. // Высокомолекулярные соединения. 1962. Т. 4, № 11. С. 1682—1687.
265. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М., 1980. 304 с.
266. Khare M. L., Bhatnagar C. S. // Ind. J. P. Appl. Phys. 1966. Vol. 4, N 6. P. 355—358.
267. Khare M. L., Bhatnagar C. S. // Ind. J. P. Appl. Phys. 1969. Vol. 7, N 3. P. 160—162.
268. Лаймен Д. Дж., Лу Б. Х., Муир У. М. // Полимеры в медицине. М., 1969. С. 50—56.
269. Lampert M. A., Mark P. Current Injection in Solids. N. Y., 1970. 452 p.
270. Latour M. // Polymer. 1977. Vol. 18, N 3. P. 278—280.
271. Leclercq B., Sotton M., Baszkin A., Ter-Minassian-Saraga L. // Polymer. 1977. Vol. 18, N 5. P. 675—681.
272. Lehfeldt W. // Z. f. Phys. 1933. Bd. 85, H 11/12. S. 717—726.
273. Liebert L., Strzelecki L. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1973. N 2, Pt. 2. P. 603—605.
274. Лившиц М. Н., Мусеев В. М. Электронно-ионная очистка воздуха от пыли в промышленности строительных материалов. М., 1968. 135 с.
275. Lee Kang I., Jopson Harriet // Macromol. Chem. Rapid Commun. 1983. Vol. 4, N 6. P. 375—378.
276. Lilly A. C., Henderson R. M., Sharp P. S. // J. Appl. Phys. 1970. Vol. 41, N 5. P. 2001—2006.
277. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. Киев, 1967. С. 232.
278. Litant I. // Mach. Design. 1969. Vol. 41, N 24. P. 168—172.
279. Лобастова А. В., Лутченко В. А., Демченко Л. И., Соболев В. И. // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев, 1982. № 14. С. 73—75.

280. Лукьянова Э. Е., Оганезов Р. Х. // Обмен опытом в радиопромышленности. 1973. № 7. С. 17—18.
281. Luongo J. P. // J. Polymer Sci., A-2. 1972. Vol. 10, N 6. P. 1119—1123.
282. Луцкейкин Г. А. Полимерные электреты. М., 1984. 184 с.
283. Луцкейкин Г. А. // Успехи химии. 1983. Т. 52, № 8. С. 1410—1430.
284. Луцкейкин Г. А., Войтешиенок Л. И., Стадник А. Д. и др. // Тез. докл. всесоюз. конф. «Физика диэлектриков и новые области их применения». Секция «Диэлектрическая и механическая релаксация в кристаллах и полимерах». Караганда, 1978. С. 22—23.
285. Луцкейкин Г. А., Гуль В. Е., Шаталов В. К. и др. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 225, № 4. С. 801—803.
286. Луцкейкин Г. А., Джуманбаев Х. Д. // Пластические массы. 1977. № 10. С. 7—9.
287. Луцкейкин Г. А., Иванова Л. А. Полимерные пьезоматериалы: Обзорная информация. Сер. «Науч.-техн. прогнозы в области физикохимических исследований». М., 1986. 80 с.
288. Луцкейкин Г. А., Шаталов В. К., Цой Г. А. // Высокмолекулярные соединения. Б. 1975. Т. 17. С. 25—26.
289. Макаров К. А., Зытнер Я. Д., Мышленникова В. А. Электрохимические полимерные покрытия. Л., 1982. 252 с.
290. Макаров К. А., Зытнер Я. Д., Омельченко И. Ю., Журенков Э. Э. // Журн. прикладной химии. 1980. Т. 53, № 3. С. 698—700.
291. Макаров О. Н., Пчелинцев В. В., Баранцев А. В. // Полимерные материалы в машиностроении: Межвуз. сб. науч. трудов № 214. Пермь, 1977. С. 80—86.
292. Макарова О. Д. // Интенсификация сушильнотермических процессов / Сб науч. тр. Мн., 1986. С. 114—120.
293. McMahon // Plastics in Insulation / Ed. P. Bruins. N. Y., 1968. P. 141.
294. Макиш Ю. И. // Тр. АН Лит. ССР, 1969. Б. № 1 (56). С. 101.
295. Manu A., Rakau C. // Phys. Rev. 1962. Vol. 126. P. 1980—1988.
296. Манько Т. А., Кваша А. Н., Назаренко В. Б. и др. // Механика композитных материалов. 1980, № 6. С. 1113—1114.
297. Манько Т. А., Кваша А. Н., Соловьев А. В. и др. // Механика композитных материалов. 1984. № 4. С. 589—592.
298. Марков Е. М., Снежков В. В., Батаев Ю. В. // Физика и механика композиционных материалов на основе полимеров. Тез. докл. 14-й науч.-техн. конф. Гомель, 1985. С. 44—45.
299. Marcus M. A. // Ferroelectrics. 1982. Vol. 40, N 1, 2. P. 29—41.
300. Martino R. // Mod. Plast. International. 1976. Vol. 6, N 3. P. 45—47.
301. Martl M. G., Pongratz T. // Macromol. Chem. Rapid Commun. 1983. Vol. 4, N 10. P. 649—652.
302. Martl M. G., Schaller R., Hummel K. // Macromol. Chem. 1985. Vol. 186, N 12. P. 2616—2622.
303. Masuda Shigeo, Asano Nobuguni // J. Appl. Polym. Sci. 1984. N 4. P. 1309—1318.
304. Материалы 2-й Всесоюз. школы-семинара по магнитным жидкостям. М., 1981. 158 с.
305. Мачейкене А. Б., Кайкарене З. А., Юревичене Р. П. // Полимерные материалы и их исследование. Вильнюс, 1975. Вып. 14, С. 15—18.
306. Международный стандарт ИСО 2882-79. Резина. Антистатические и проводящие изделия для медицинских целей. Пределы электрического сопротивления.
307. Mecnakshi G., Khare M. L., Bhatnagar C. S. // Acta Polym. 1985. Vol. 36, N 10. P. 578—580.
308. Menges G., Hahn G., Reichstein H. // Plastverarbeiter. 1983. Bd. 34, N 12. S. 1488—1492.
309. Металлополимерные металлы и изделия. / Под ред. В. А. Белого. М., 1979. 312 с.

310. Метьюз К. Х. // Конструкционные свойства пластмасс / Под ред. Э. Бэра. М., 1967. С. 41—175.
311. Миронов В. С. Исследование электретных состояний полимеров при динамических воздействиях: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Ташкент, 1983. 16 с.
312. Миронов В. С., Климович А. Ф., Лучников А. П. // Трение и износ. 1986. Т. 7. № 1. С. 57—62.
313. Михайлов Г. П. // Успехи химии. 1955. Т. 24, № 7. С. 875—900.
314. Михалев Ю. О., Земляков А. М., Орлов Д. В. // Трение и износ. 1987. Т. 8. № 2. С. 288—292.
315. Михалев Ю. О., Орлов Д. В., Страдомский Ю. И. // Магнитная гидродинамика. 1979. № 3. С. 69—76.
316. Miyairi K., Yamada T. // Japan J. Appl. Phys. 1977. Vol. 16, N 8. P. 1449—1454.
317. Miyamoto T. // Polymer J. 1974. Vol. 6, N 5. P. 385—390.
318. Молчанов Ю. М., Кисис Э. Р., Родин Ю. П. // Механика полимеров. 1973. № 4. С. 737—738.
319. Молчанов Ю. М., Мартыненко О. П., Родин Ю. П. // Механика полимеров. 1978. № 3. С. 537—539.
320. Молчанов Ю. М., Родин Ю. П., Кисис Э. Р. // Механика полимеров. 1976. № 5. С. 916—918.
321. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М., 1967. 397 с.
322. Morton W. E., Hearle J. W. The Physical Properties of Fibres. Butterworth's, 1962. 476 p.
323. Мотт Н. Электроны в неупорядоченных структурах. М., 1969. 172 с.
324. Мотт Н., Герни Р. Электронные процессы в ионных кристаллах. М., 1950. 340 с.
325. Мулин Ю. А., Паншин Ю. А., Бугаркова Н. А., Явзин И. С. Защитные покрытия и футеровки на основе термопластов. Л., 1984. 176 с.
326. Муса М. И., Пенчев П. Р., Гакчева Т. С., Дичев П. Д. // Электропромышленность и приборостроение. 1980. № 7. С. 259—262.
327. Най Дж. Физические свойства кристаллов. М., 1960. 385 с.
328. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Под ред. Г. С. Каца, Д. В. Милевски. Пер. с англ. М., 1981. 736 с.
329. Натансон Э. М., Ульберг З. Р. Коллоидные металлы и металлополимеры. Киев, 1971. 348 с.
330. Натансон Э. М., Химченко Ю. И., Ульберг З. Р., Швеиц Т. М. // Порошковая металлургия. 1966. № 1. С. 1—6.
331. Натансон Э. М., Швеиц Т. М., Желибо Е. П. // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев, 1968. С. 113.
332. Негматов С. С. Технология получения полимерных покрытий. Ташкент, 1975. 232 с.
333. Негматов С. С., Евдокимов Ю. М., Садыков Х. У. Адгезионные и прочностные свойства полимерных материалов и покрытий на их основе. Ташкент, 1979. 168 с.
334. Негматов М. И., Евдокимов Ю. М., Садыков Х. У. / Тез. докл. 7-го Всесоюз. симпоз. по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Ташкент, 1979. С. 46—47.
335. Нестерин В. А. Оборудование для импульсного намагничивания и контроля постоянных магнитов. М., 1986. 88 с.
336. Нестерин В. А., Васильев В. В., Михайлов Ю. А. // Электротехническая промышленность. Сер. Технология электротехнического производства. 1978. Вып. 6. С. 14—16.
337. Низник С. З., Ильчикова К. Ю., Шенфиль Л. З. // Обмен опытом в радиопромышленности. 1975. № 2. С. 12.
338. Norman R. H. Conductive Rubber and Plastics. Amsterdam, 1970. 277 p.
339. New Materials—Significant Development / Magnetic Nylon Compounds // Modern Plastics. 1974. N 11. P. 16—17.

340. Овчинников А. А., Пронин К. А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276, № 3. С. 594—598.
341. Окраска изделий в электрическом поле / Под ред. Е. И. Владыгиной и М. М. Гольдберга. М., 1964. 224 с.
342. Органические полимерные полупроводники / Я. М. Паушкин, Т. П. Вишнякова, А. Ф. Лунин, С. А. Низова. М., 1971. 224 с.
343. Органические полупроводники / Под ред. В. А. Каргина. М., 1968. 546 с.
344. Орлов Д. В., Подгорков В. В. // Трение и износ. 1985. Т. 6, № 4. С. 581—586.
345. Ohigashi H. // J. Appl. Phys 1976. Vol. 47. P. 949.
346. Павлов В. Г. // Трение и износ в экстремальных условиях: Справочник М., 1986. С. 126—169.
347. Папков С. П. // Высокомолекулярные соединения. А. 1982. Т. 24, № 8. С. 1701—1704.
348. Папков С. П., Ювлева М. М. Высокомолекулярные соединения. А. 1974. Т. 16, № 3. С. 534—537.
349. Partridge R. H. // J. Polym. Sci. 1967. Vol. B5, N 2. P. 205—208.
350. Перепелкин А. Н. // Обзорная информация. Сер. «Химикофотографическая промышленность». М., 1977. 32 с.
351. Perino D., Lewiner J., Dreyfus G. // IEEE Trans. 1978. NS-25. P. 1117—1119.
352. Perlman M. M., Reedy C. W. // J. Electrochem. Soc. 1968. Vol. 115, N 1. P. 45—49.
353. Perplies E., Ringsdorf H., Wendorff J. H. // Midl. Macromol. Monogr. 1977. Vol. 3. P. 149—164.
354. Perplies E., Ringsdorf H., Wendorff J. H. // J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. 1975. Vol. 13, N 4. P. 243—246.
355. Perplies E., Ringsdorf H., Wendorff J. H. // Macromol. Chem. 1974. Vol. 175, N 2. P. 553—561.
356. Петриченко В. Ф., Воскресенская Н. Б., Алексеева Т. А. // Ресурсосберегающие технологии в электрохимических производствах: Тез. докл. Респ. конф. Харьков, 1987. Ч. 2. С. 25.
357. Петров В. М., Луццейкин Г. А. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов». М., 1984. С. 457.
358. Петров В. М., Луццейкин Г. А., Голямина И. П. и др. // Тез. докл. 7-й Всесоюз. конф. «Состояние и перспективы развития методов получения и анализа ферритовых, сегнето, пьезоэлектрических, конденсаторных и родственных материалов и сырья для них». Донецк, 1983. Ч. 1. С. 39.
359. Петрянов И. В., Козлов В. И., Басманов П. И., Огородников Б. И. Волокнистые фильтрующие материалы ФП. М., 1968. 78 с.
360. Печковская К. А., Мильман Ц. Б., Догадкин Б. А. // Коллоидный журн. 1952. Т. 14, № 4. С. 250—259.
361. Pillai P. K. S., Maiti Goel. // J. Appl. Phys. 1973. Vol. 44, N 9. P. 3821—3824.
362. Pillai P. K. S., Mollah M. // J. Macromol. Sci.: Phys. 1979. Vol. B16, N 3. P. 327—336.
363. Пинчук Л. С. // Материалы Всесоюз. семинара по проблемам намагничивающихся жидкостей. М., 1979. С. 54—55.
364. Пинчук Л. С., Струк В. А., Мышкин Н. К., Свириденко А. И. Материаловедение и конструкционные материалы. Мн., 1989. 461 с.
365. Пластмассовый постоянный магнит «Сумгаус». Техническая информация. Сумитомо бакелит Ко, ЛТД. 1984. 20 с.
366. Пленки полимерные // Энциклопедия полимеров. М., 1974. Т. 2. С. 645.
367. Подволоцкая М. Д. Исследование адгезии полиэтилена к полиэтиленгерфталатной пленке и получение комбинированного материала на их основе: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 1970. 18 с.

368. Подгорков В. В. // Вестник машиностроения. 1984. № 6. С. 54—55.
369. Подгорков В. В. // Трение и износ. 1987. Т. 8. С. 66—73.
370. Подгорков В. В., Орлов Д. В. // Трение и износ. 1987. Т. 8, № 4. С. 692—696.
371. Полежаев В. В., Опатий И. З., Подволоцкая М. Д. и др. // Пластические массы. 1977. № 5. С. 30—32.
372. Полимерные материалы в машиностроении: Межвуз. сб. науч. трудов. Пермь, 1982. 168 с.
373. Полимерные пленочные материалы / Под ред. В. Е. Гуля. М., 1976. 248 с.
374. Политехнический словарь / Под ред. А. Ю. Ишлинского. М., 1980. 608 с.
375. Поль Р. В. Учение об электричестве / Пер. с нем. М., 1962. 515 с.
376. Полякова В. М., Дейкега Ю. Ф. // Химическая пром-сть Украины. 1970. № 3 (51). С. 16.
377. Попов В. М. Теплообмен через соединение по клеям. М., 1974. 186 с.
378. Порошковые краски. Защита трубопроводов. М., 1982. 49 с.
379. Правила технической эксплуатации электроустановок потребителей и правила техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей. 4-е изд. М., 1986. 424 с.
380. Прейс Г. А., Дзюб А. Г. // Трение и износ. 1980. Т. 1, № 2. С. 215—235.
381. Прецизионные сплавы. Справочник / Под ред. В. В. Молотилова. М., 1974. 448 с.
382. Прохоренко П. П., Баев А. Р., Серегин Е. И. // Весті АН БССР. Сер. фіз.-техн. наук. 1983. № 1. С. 88—92.
383. Poole H. H. // Phil. Mag. (London). 1916. Vol. 32. P. 112—129.
384. Rinzke K.-J. // Plaste und Kautschuk. 1975. N 12. S. 959—961.
385. Прутская М. А. // Химия Сб. трудов Ленингр. инж.-строит. ин-та. № 92. Л., 1974. С. 22—24.
386. Пьезоэлектрическая пленка на основе поливинилиденфторида и области ее применения // А. И. Алексеенко, С. А. Батусов, Л. Ф. Бенькова и др. Обзор по электронной технике. М., 1982. Сер. 7, № 4 (857). 29 с.
387. Rühle J., Krohnke C., Ezguerra T. A., Kremer F., Wegner G. // Ber. Phys. Chem. 1987. Bd. 91, N 9. S. 885—888.
388. Рабкин Л. И., Лейзан Л. И., Шульман С. М. // Электросвязь. 1981. № 5. С. 49—54.
389. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства / Д. В. Ванников, В. К. Матвеев, В. П. Сичкарь, А. Т. Тютнев. М., 1982. 272 с.
390. Radhakrishna S., Haridoss S. // J. Appl. Phys. 1978. Vol. 49, N 1. P. 301—303.
391. Rebinder P. A. // Z. Phys. Chem. 1927. N 129. S. 161.
392. Reddish W. // The Physical Properties of Polymers: Comprising papers read at the Silver Jubilee Symposium. London, 1959. P. 138—154.
393. Родик Ю. П. // 6-я Всесоюз. конф. по механике полимерных и композитных материалов: Тез. докл. Рига, 1986. С. 136.
394. Родик Ю. П. Воздействие однородных и неоднородных магнитных полей на структуру и свойства полимерных материалов: Дис. ... канд. техн. наук. Рига, 1980. 177 с.
395. Родик Ю. П. // Тез. докл. 2-й конф. молодых ученых по механике композитных материалов. Рига, 1979. С. 6—7.
396. Родик Ю. П., Молчанов Ю. М. // Механика композитных материалов. 1982. № 4. С. 671—678.
397. Родик Ю. П., Молчанов Ю. М. // Механика композитных материалов. 1982. № 6. С. 1056—1059.
398. Родик Ю. П., Молчанов Ю. М. // 6-я Всесоюз. конф. по механике полимерных и композитных материалов: Тез. докл. Рига, 1986. С. 137—138.
399. Родик Ю. П., Молчанов Ю. М., Кисис Э. Р. // Механика композитных материалов. 1981. № 5. С. 864—868.

400. Родин Ю. П., Молчанов Ю. М., Харитонова Н. В. // Механика композитных материалов. 1984. № 3. С. 503—508.
401. Родченко Д. А. // Весті АН БССР. Сер. фіз.-техн. навук. 1986. № 1. С. 38—42.
402. Родченко Д. А., Баркан А. И. // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1985. № 1. С. 111—114.
403. Ross S. D., Kelly D. J. // J. Appl. Polym. Sci. 1967. Vol. 11, N 7. P. 1202—1215.
404. Сагдеев Р. З., Салихов К. М., Молин Ю. Н. // Успехи химии. 1977. Т. 46, Вып. 4. С. 569—601.
405. Сажин Б. И., Скурихина В. С. // Пластические массы. 1966. № 9. С. 49—51.
406. Сажин Б. И., Эйдельмант М. П. // Высокомолекулярные соединения. 1961. Т. 3, № 5. С. 761—767.
407. Сажин Б. И., Эйдельмант М. П. // Высокомолекулярные соединения. 1962. Т. 4, № 4. С. 583—590.
408. Сайдюлин Р. С., Зайцева Л. А. // Коллоидный журн. 1965. Т. 22. С. 755.
409. Samulski E. T., Tobolsky A. V. // Biopolymers. 1971. Vol. 10. P. 1013.
410. Samulski E. T., Tobolsky A. V. // Mol. Cryst., Liq. Cryst. 1969. Vol. 7. P. 433.
411. Swann W. F. G. // J. Franklin Inst. 1950. Vol. 250, N 3. P. 219—248.
412. Сергеев В. Г., Шихнин М. Я. Магнитоизмерительные приборы и установки. М., 1982. 152 с.
413. Sessler G. M. // J. Acoust. Soc. Amer. 1981. Vol. 70, N 6. P. 1596—1608.
414. Sessler G. M., West J. E. // Journ. Acoust. Soc. Amer. 1962. Vol. 34, N 7. P. 1787.
415. Sessler G. M., West J. E. // J. Appl. Phys. 1972. Vol. 43, N 3. P. 922—926.
416. Cien C. W., Schelenoff J. B. // Nature. 1984. Vol. 311, N 5984. P. 360—363.
417. Синицин В. В. Подбор и применение пластичных смазок. М., 1969. 376 с.
418. Синор Д. // Химия и технология полимеров: Сб. переводов и обзоров из иностранной периодической литературы. 1966. Вып. 12. С. 22—50.
419. Сканави Г. И. Физика диэлектриков (Область слабых полей). М.; Л., 1949. 500 с.
420. Smith R. W., Rose A. // Phys. Rev. 1955. Vol. 97. P. 1531—1537.
421. Снежков В. В. // Полимерные материалы и их исследование. Вып. 18. Каунас, 1988. С. 6.
422. Снежков В. В. // Тез. докл. 14-й науч.-техн. конф. молодых ученых и специалистов «Физика и механика композиционных материалов на основе полимеров». Гомель, 1985. С. 4.
423. Снежков В. В. // Физика и механика композиционных материалов на основе полимеров: Тез. докл. 15-й науч.-техн. конф. молодых ученых и специалистов. Гомель, 1987. С. 11—12.
424. Снежков В. В. Полимерные композиты, содержащие ферромагнитные наполнители. Мн., 1988. 43 с.
425. Снежков В. В., Батаев Ю. В., Вертячих И. М. и др. // Докл. АН БССР. 1985. Т. 29, № 12. С. 1108—1110.
426. Снежков В. В., Батаев Ю. В., Гольдаде В. А., Пинчук Л. С. // Материалы радиоэлектроники: Межвуз. сб. науч. тр. М., 1986. С. 54—60.
427. Снежков В. В., Гольдаде В. А., Громыко Ю. В., Пинчук Л. С. // Докл. АН БССР. 1988. Т. 32, № 9. С. 810—813.
428. Сентюрхина Л. Н., Опарина Е. М. Твердые смазочные материалы на основе дисульфида молибдена. М., 1966. 151 с.
429. Советский энциклопедический словарь / 2-е изд. М., 1982. 1600 с.

430. *Сokolov E. N.* Влияние технологических факторов и модификации на прочность адгезионных соединений лентопласти с металлами: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Рига, 1977. 18 с.
431. *Сорокина Р. А., Коростылев Б. Н.* // Журн. науч. и прикладной фотографии и кинематографии. 1974. Т. 19, № 3. С. 228—232.
432. *Спаракская Т. А., Тарубина Л. И.* Оптические свойства полимеров. Л., 1976. 136 с.
433. *Сперлинг Л.* Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы / Пер. с англ. М., 1984. 328 с.
434. *Стадник А. Д., Мирошниченко Ф. Д.* // Механика полимеров. 1978. № 2. С. 344—346.
435. *Стадник А. Д., Мирошниченко Ф. Д.* // Сб. тр. Киевского гос. пед. ин-та им. А. М. Горького. Киев, 1976. С. 146—149.
436. *Stupp S. I., Carr S. H.* // Coll. and Polym. Sci. 1979. Vol. 257, N 9. P. 913—919.
437. *Sterzynski T.* // 31st IUPAC Macromolecular Symposium. Microsymposium IV-V. Merseburg, GDR, 1987. P. 177.
438. *Стец Р. Г.* // Тез. докл. 10-й Всесоюз. конф. по сегнетоэлектричеству и применению сегнетоэлектриков в народном хозяйстве. Ми., 1982. Ч. 2. С. 214.
439. *Стец Р. Г., Андрианов Е. Г., Еремеева Т. Т.* // Химия и технология материалов для новой техники. М., 1980. С. 22—26.
440. *Стешинская К. А., Беляев Ю. П., Тризно М. С.* // Токопроводящие полимеры и пластмассы с антистатическими свойствами. Л., 1978. С. 36—39.
441. *Stuart M.* // Nature. 1963. Vol. 199, N 4888. P. 59.
442. *Тагер А. А.* Физико-химия полимеров. 3-е изд. М., 1978. 544 с.
443. *TDK Ferrite Magnetic Bulletin.* ВМЕ 37. 1976. 18 p.
444. *Теверовский А. А., Епифанов Е. Г.* // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. 1984. № 6. С. 134—136.
445. *Теверовский А. А., Котин А. А.* // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. 1984. № 11. С. 73—76.
446. *Тез. докл. 4-й Всесоюз. конф. по магнитным жидкостям.* Иваново, 1985. В 2-х т.
447. *Телеснин Р. В., Яковлев В. Ф.* Курс физики. Электричество. М., 1969. 488 с.
448. *Технология тонких пленок.* Справочник в 2-х т. / Под. ред. Л. Майсella, Р. Глэига / Пер. с англ. М., 1977.
449. *Tuzkowski J., Kryszewski M.* // J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp. 1984. N 38. P. 149—161.
450. *Тищенко Г. П., Трофимович А. П., Шмаленюк В. Н.* // Вопросы химии и химической технологии. 1985. № 78. С. 48—50.
451. *Ткачук Б. В., Колотыркин В. М.* Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы. М., 1977. 216 с.
452. *Толстолятов Е. М.* Формирование тонких пленок лазерным распылением полимеров в вакууме: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1985.
453. *Томашпольский Ю. Я.* Пленочные сегнетоэлектрики. М., 1984. 192 с.
454. *Томилов А. П., Майрановский С. Г., Фиошин М. Я. и др.* Электрохимия органических соединений. М., 1985. 254 с.
455. *Tourillon G., Garnier F.* // J. Electroanal. Chem. 1984. Vol. 161, N 2. P. 407—411.
456. *Туркова Н. Н.* Влияние статистического магнитного поля на физико-механические свойства и структуру металлонаполненных электропроводящих полимерных материалов: Дис. ... канд. техн. наук. М., 1971. 130 с.
457. *Taylor D. M., Lewis T. J.* // J. Phys., D: Appl. Phys. 1971. Vol. 4, N 9. P. 1346—1357.
458. *Тэнессеку Ф., Крамарюк Р.* Электростатика в технике / Пер. с румын. М., 1980. 296 с.
459. *Уайэтт О., Дью Хьюз Д.* Металлы, керамики, полимеры. М., 1979. 580 с.

460. Уитт Г. Коррозия металлов. М., 1968. 306 с.
461. Ульберг Э. Р., Ильина Э. Т., Натансон Э. М. // Физико-химическая механика и дисфильность дисперсных систем. Киев, 1979. С. 213.
462. Ульберг Э. Р., Химченко Ю. И., Швац Т. М. // Докл. АН УССР. 1965. № 11. С. 1486—1489.
463. Уэрт Ч., Томсон Р. Физика твердого тела. М., 1966. 567 с.
464. Fabel G. W., Henisch H. K. // Phys. Stat. Sol. 1971. Vol. A6. P. 535—541.
465. Файнман А. Е., Миньков В. И., Трешут В. М. // Физическая химия полимерных композиций. Киев, 1974. С. 46—50.
466. Федотов С. И., Зеленев Ю. В., Федотов И. П., Шумага С. В. // Механика композитных материалов. 1983. № 2. С. 320—323.
467. *Ferroelectrics* (special issue on PVDF and associated piezoelectric polymers) / Eds. M. G. Broadhurst, F. Micheron, Y. Wada. New York—London—Paris, 1981. Vol. 32, N 1—4. 255 p.
468. Фертман В. Е. Магнитные жидкости: Справочник. Мн., 1988. 184 с.
469. Физический энциклопедический словарь / Под ред. А. М. Прохорова. М., 1983. 928 с.
470. Фирсов Ю. И., Зикевич Т. Л., Кокова И. В. // Токопроводящие полимеры и пластмассы с антистатическими свойствами / Под ред. Ю. И. Василенка. Л., 1978. С. 33—86.
471. Fitzer E., Geigl K. H., Huettner W., Weiss R. // Carbon. 1980. Vol. 18, N 6. P. 389—393.
472. Forger J. R. // Mater. Eng. 1977. Vol. 86, N 2. P. 34—37.
473. Foss R. A., Dannhauser W. // J. Appl. Polym. Sci. 1963. Vol. 7, N 3. P. 1015—1022.
474. Франкевич Е. Л. // Теоретическая и экспериментальная химия. 1977. Т. 13, № 5. С. 690—693.
475. Frenkel J. // Zs. f. Phys. 1926. Bd. 35. H. 8/9. S. 652—669.
476. Фриш С. Э., Тиморева А. В. Курс общей физики. Т. 2. М., 1959. 510 с.
477. Fuoss R. M. // J. Am. Chem. Soc. 1938. Vol. 60. P. 451—456.
478. Furukawa T., Wen J., Suzuki K. et al. // J. Appl. Phys. 1984. Vol. 55, N 3. P. 829—834.
479. Хайнике Г. Трибохимия / Пер. с англ. М., 1987. 534 с.
480. Herwig H. U., Jenckel E. // Zs. Elektrochem. 1959. Bd. 63. N 3. S. 360—373.
481. Hezhe Z., Tetsuya H., Naokazu K. // Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. 1983. Vol. 61, N 4. P. 265—281.
482. Hikito M., Nagao M., Sawa G., Ieda M. // J. Phys. D., Appl. Phys. 1980. Vol. 13, N 4. P. 661—666.
483. Hill G. W. // Microelectron. Reliability. 1965. Vol. 4. P. 109—116.
484. Hodson G. T. // Mater. Eng. 1977. Vol. 86, N 2. P. 48—49.
485. Хольм Р. Электрические контакты / Пер. с англ. М., 1951. 464 с.
486. Цветкова В. Н., Эскин В. Е., Фрежкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1967. 720 с.
487. Цветкова Е. А., Воронезцев Ю. И., Гольдаде В. А. и др. // Высокомолекулярные соединения. Б. 1988. Т. 30, № 3. С. 176—178.
488. Цукерман С. А. Порошковые композиционные материалы. М., 1976. 128 с.
489. Цыгельный И. М. Влияние электрических зарядов и полей на физико-механические свойства полимеров при воздействии жидких сред: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Рига, 1978.
490. Chan M. G., Allara D. L. // J. Coll. and Interf. Sci. 1974. Vol. 47, N 3. P. 697—704.
491. Charlson E. J., Charlson E. M., Scharma A. K., Yasuda H. K. // J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Sympos. 1984. N 38. P. 137—148.
492. Черкасов А. И., Витковская М. Г., Бушин С. В. // Высокомолекулярные соединения. А. 1976. Т. 18, № 7. С. 1628—1634.

493. Черников А. А. Металлопласт // Энциклопедия полимеров. Т. 2. М., 1974. С. 197—200.
494. Шавердяев О. И., Журавлев В. С., Слесарев В. В., Тугов И. И. // Пластические массы. 1974. № 11. С. 57—58.
495. Шаповал Г. С., Годынский А. В. // Успехи химии. 1973. Т. 42, № 5. С. 854—880.
496. Шевченко В. Г., Понаморенко А. Т. // Успехи химии. 1983. Т. 52. Вып. 8. С. 1336—1349.
497. Шенфиль Л. З. // Электротехнические материалы. 1973. № 3. С. 32.
498. Shareef A. U., Saraf K. K., Srivastava A. P. // Phys. Stat. Sol. (a). 1983. Vol. 77. P. 381—386.
499. Шермергор Т. Д., Стрельцова Н. Н. Пленочные пьезоэлектрики. М., 1986. 136 с.
500. Шипелевский Б. А. Формирование и регулирование свойств композитов. Ташкент, 1979. 112 с.
501. Шишкин Н. И. // Журн. техн. физики. 1956. Т. 26. № 7. С. 1461—1482.
502. Шишкин Н. И., Вершинина М. П. // Физика твердого тела. 1959. Т. 1, № 5. С. 798—802.
503. Schottky W. // Zs. Physik. Chem. 1935. Bd. B29, H. 5. S. 335—355.
504. Шуваев В. П. // Высокомолекулярные соединения. Б. 1988. Т. 30, № 5. С. 332—337.
505. Шуваев В. П., Сажин Б. И. // Высокомолекулярные соединения. Б. 1986. Т. 28, № 8. С. 577—581.
506. Шуваев В. П., Сажин Б. И., Скурихина В. С. // Высокомолекулярные соединения. А. 1975. Т. 17, № 5. С. 1058—1063.
507. Шулев Г. С., Кенько В. М., Дмитриченко Э. И. // Трение и износ. 1986. Т. 7, № 6. С. 1086—1090.
508. Шулев Г. С., Сысоев П. В., Дмитриченко Э. И., Люцко В. А. // Трение и износ. 1987. Т. 8, № 5. С. 938—943.
509. Schulten K. // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 82, N 3. P. 1312—1316.
510. Schütz A. // Staub-Reinhalte, Luft. 1967. N 27. S. 534—540.
511. Edelman S., Roth S., Grisham L. // Rubber World. 1969. Vol. 160, N 2. P. 45—46.
512. Эластичные магниты для уплотнений / Проспект № 50520-83. Фирма «Рехау» ФРГ. 1983. 10 с.
513. Электреты / Под ред. Г. Сесслера. М., 1983. 487 с.
514. Электрические свойства полимеров / Под ред. Б. И. Сажина. Л., 1970. 376 с.
515. Электрические свойства полимеров / Под ред. Б. И. Сажина. 2-е изд. Л., 1977. 192 с.
516. Электрические свойства полимеров / Под ред. Б. И. Сажина. 3-е изд. Л., 1986. 224 с.
517. Электромагнитотерапия травм и заболеваний опорно-двигательного аппарата / Международный тематический сборник научных трудов. Рига, 1987. 200 с.
518. Электропроводящие полимерные материалы / В. Е. Гуль, Л. Н. Царский, Н. С. Майзель. М., 1968. 248 с.
519. Eley D. D., Partliff G. D., Perry M. J., Taysum D. H. // Trans. Faraday Soc. 1953. Vol. 49. P. 78—86.
520. Эмануэль Н. М. // Успехи химии. 1978. Т. 47. Вып. 8. С. 1329—1396.
521. Энциклопедия полимеров. М., 1972. Т. 1. 1224 с.
522. Энциклопедия полимеров. М., 1974. Т. 2. 1032 с.
523. Энциклопедия полимеров. М., 1977. Т. 3. 1152 с.
524. Юрченко Л. И., Ракицкая И. А., Безуглый В. Д. / Ресурсосберегающие технологии в электрохимических производствах: Тез. докл. Респ. конф. Харьков, 1987. Ч. 2. С. 64—65.
525. Juhasz C., Gil-Zambrano J. L. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1982. Vol. 15. P. 327—336.

526. Яковлев А. Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. Л., 1981. 352 с.
527. Яковлев А. Д., Эдор В. Ф., Каплан В. И. Порошковые полимерные материалы и покрытия на их основе. Л., 1979. 256 с.
528. А. с. 106380 СССР, МКИ С08J. Способ получения резиновой смеси.
529. А. с. 181524 СССР, МКИ В44d. Устройство для образования полимерного покрытия на изделии.
530. А. с. 228147 СССР, МКИ Н01В. Способ получения электрического контакта.
531. А. с. 246708 СССР, МКИ С09К. Способ получения полимерного токопроводящего материала.
532. А. с. 280818 СССР, МКИ В29С. Аппарат для нанесения полимерных покрытий.
533. А. с. 328153 СССР, МКИ С08j. Способ получения токопроводящих полимерных материалов.
534. А. с. 355636 СССР, МКИ G06К. Электролюминесцентный индикатор.
535. А. с. 355668 СССР, МКИ Н01В. Способ изготовления токопроводящей массы.
536. А. с. 388793 СССР, МКИ В05в. Устройство для нанесения полимерных покрытий.
537. А. с. 398408 СССР, МКИ В29G. Устройство для пропитки волокнистых армирующих материалов связующим.
538. А. с. 403446 СССР, МКИ В05в. Аппарат для нанесения полимерных покрытий.
539. А. с. 409903 СССР, МКИ В44d. Установка для электровихревого нанесения покрытий из дисперсных полимерных материалов.
540. А. с. 475664 СССР, МКИ Н01В. Способ получения контактного состава.
541. А. с. 517324 СССР, МКИ В05В. Устройство для нанесения полимерных порошковых покрытий в электрическом поле.
542. А. с. 539045 СССР, МКИ С08J. Способ получения эпоксидного пенопласта.
543. А. с. 575703 СССР, МКИ Н01В. Способ изготовления электрического соединителя.
544. А. с. 598271 СССР, МКИ Н05В. Способ изготовления полимерного электронагревателя.
545. А. с. 601177 СССР, МКИ В29G. Способ изготовления стеклопластиков.
546. А. с. 606332 СССР, МКИ С08J. Способ изготовления изделий из полимерных материалов.
547. А. с. 618803 СССР, МКИ Н01F. Магнитодиэлектрик на основе карбонильного железа.
548. А. с. 637879 СССР, МКИ Н01. Эластичный магнитный материал на основе феррита бария.
549. А. с. 642950 СССР, МКИ С08J. Способ поверхностного модифицирования резинотехнических изделий.
550. А. с. 666189 СССР, МКИ С09D. Композиция для покрытий на основе термопластичного полимера.
551. А. с. 676288 СССР, МКИ А61N. Способ заживления травмированных кровеносных сосудов.
552. А. с. 677017 СССР, МКИ Н01F. Магнитный материал.
553. А. с. 787970 СССР, МКИ G01N. Способ измерения электропроводности термопластичных полимеров.
554. А. с. 803019 СССР, МКИ Н01F. Композиционный материал для постоянных магнитов на основе феррита бария.
555. А. с. 841069 СССР, МКИ Н01F. Поглощающий материал.
556. А. с. 870192 СССР, МКИ В32В. Способ изготовления слоистых металлополимерных материалов.

557. А. с. 870408 СССР, МКИ С08J. Способ модифицированных плоских изделий из полиэтилентерефталата.
558. А. с. 899357 СССР, МКИ В29D. Способ изготовления пленок и листов из полимерных материалов.
559. А. с. 905563 СССР, МКИ F16J. Способ изготовления магнитоуправляемых элементов.
560. А. с. 950499 СССР, МКИ А61N. Способ получения магнитносителя для биологического воздействия.
561. А. с. 994037 СССР, МКИ В05D. Способ получения покрытий.
562. А. с. 997208 СССР, МКИ Н01F. Магнитодизэлектрический материал.
563. А. с. 1014844 СССР, МКИ С08J. Способ получения изделий из полимерной композиции.
564. А. с. 1055913 СССР, МКИ F16C. Опора скольжения.
565. А. с. 1080220 СССР, МКИ Н01F. Магнитодизэлектрический материал на основе железного порошка.
566. А. с. 1081180 СССР, МКИ С08J. Способ получения полимерного вяжущего.
567. А. с. 1091234 СССР, МКИ Н01F. Способ изготовления постоянных магнитов.
568. А. с. 1165588 СССР, МКИ В29C. Устройство для изготовления изделий из полимерных материалов.
569. А. с. 1207629 СССР, МКИ Н01F. Способ изготовления эластичных постоянных магнитов.
570. А. с. 1294479 СССР, МКИ В22F. Способ изготовления эластичных постоянных магнитов.
571. А. с. 1351632 СССР, МКИ В01D. Фильтр для очистки аэрозолей.
572. А. с. 1352144 СССР, МКИ F16L. Способ резьбового соединения стальных деталей.
573. Решение на выдачу а. с. по заявке № 4360484. МКИ С01N. Способ термического анализа структуры диэлектрических полимерных материалов.
574. Патент 2006016 ГДР, МКИ Н01R. Получение электропроводящих отверждающихся полимеров.
575. Заявка 0198565 ЕПВ (ЕР), МКИ С08J. Способ получения изделий из полиолефинов с высокой адгезионной прочностью для полимерных матриц.
576. Заявка 0248402 ЕПВ (ЕР), МКИ G11B. Магнитный носитель и способ его получения.
577. Заявка 0248556 ЕПВ (ЕР), МКИ G11B. Износостойкий магнитный носитель.
578. Заявка 0255176 ЕПВ (ЕР), МКИ G11B. Магнитная лента из синтетического материала.
579. Патент 3485734 США, МКИ С07C. Способ обработки полиамидной пленки в электрическом разряде.
580. Патент 4082951 США, МКИ С01T. Деполяризационный комптоновский дозиметр с тепловой активацией.
581. Патент 4227861 США, МКИ С01T. Измеритель параметров на основе силы притяжения электрета к электроду.
582. Патент 4328603 США, МКИ Н01F. Композиция для пластмассового магнита.
583. Патент 4489950 США, МКИ F16j. Магнитный кольцевой уплотнитель.
584. Патент 4560616 США, МКИ G11B. Магнитный носитель записи.
585. Патент 4565734 США, МКИ G11B. Магнитный носитель записи.
586. Патент 4575475 США, МКИ G11B. Магнитный носитель записи.
587. Патент 4643815 США, МКИ С25D. Электролитическое нанесение органических покрытий.
588. Патент 4668358 США, МКИ В05С. Электрофоретическое осаждение органических покрытий.
589. Патент 4687679 США, МКИ В05D. Газофазная полимеризация гексаметилдисилоксана.

590. Патент 4708906 США, МКИ G11B. Магнитный носитель записи.
591. Патент 4713278 США, МКИ G11B. Магнитный носитель записи.
592. Патент 4716076 США, МКИ G11B. Магнитный носитель записи.
593. Патент 4716077 США, МКИ G11B. Магнитный носитель записи.
594. Патент 4720412 США, МКИ G11B. Пленка на основе сложного полиэфира для магнитного носителя записи.
595. Патент 4726992 США, МКИ G11B. Магнитный носитель записи.
596. Патент 4728569 США, МКИ G11B. Магнитный носитель записи.
597. Патент 4728577 США, МКИ G11B. Магнитный носитель записи.
598. Заявка 2370768 Франция, МКИ C08J. Модифицирование поверхности полимерного материала в тлеющем разряде при низком давлении.
599. Заявка 2446490 Франция, МКИ G01T. Устройство для интегрального измерения ионизирующих излучений.
600. Заявка 2571534 Франция, МКИ G11B. Способ изготовления магнитного носителя записи.
601. Заявка 3312487 ФРГ, МКИ B29C. Получение формованных изделий из термопластов.
602. Заявка 3407468 ФРГ, МКИ C08K. Пластмассы с экраннующим действием к магнитам.
603. Заявка 3600065 ФРГ, МКИ B05D. Нанесение комбинированных терморезистивных покрытий с использованием электростатического и трибозлектрического эффекта.
604. Заявка 3612265 ФРГ, МКИ G11B. Способ предварительной обработки магнитным полем слоя CoCr и использование этого слоя в магнитном носителе записи.
605. Заявка 3718957 ФРГ, МКИ G11B. Магнитный носитель записи.
606. Заявка 3722291 ФРГ, МКИ G11B. Магнитный носитель записи.
607. Патент 3725466 ФРГ, МКИ G11B. Магнитный носитель записи и способ его изготовления.
608. Заявка 3725526 ФРГ, МКИ G11B. Магнитный носитель записи и способ его изготовления.
609. Заявка 3731139 ФРГ, МКИ G11B. Магнитный носитель записи.
610. Заявка 55-39794 Япония, МКИ G01T. Способ измерения интенсивности гамма-излучений.
611. Заявка 58-40198 Япония, МКИ H01F. Полимерная магнитная композиция.
612. Заявка 60-37527 Япония, МКИ G11B. Способ получения магнитного носителя записи.
613. Заявка 60-41202 Япония, МКИ H01F. Полимерная магнитная композиция.
614. Заявка 60-112879 Япония, МКИ C09J. Антикоррозионные материалы для покрытий.
615. Заявка 60-113327 Япония, МКИ G11B. Получение материала для магнитной записи.
616. Заявка 60-144335 Япония, МКИ C08J. Защитные листы.
617. Заявка 60-149669 Япония, МКИ C09D. Композиция УФ-отвержденной магнитной краски.
618. Заявка 61-5206 Япония, МКИ G11B. Способ изготовления магнитного носителя записи.
619. Заявка 61-162565 Япония, МКИ C09D. Покрытие с магнитными свойствами.
620. Заявка 62-27453 Япония, МКИ G11B. Способ изготовления магнитного носителя.
621. Заявка 62-36285 Япония, МКИ G11B. Способ изготовления магнитных носителей записи.
622. Заявка 62-37396 Япония, МКИ C25D. Электроосаждение органических покрытий.
623. Заявка 62-38766 Япония, МКИ G11B. Полиэфирная пленка для магнитных лент.

624. Заявка 62-39488 Япония, МКИ G11B. Клейкий листовой магнитный носитель записи с цветным покрытием.

625. Заявка 62-39489 Япония, МКИ G11B. Способ изготовления магнитных носителей.

626. Заявка 62-42336 Япония, МКИ G11B. Магнитный носитель записи.

627. Заявка 62-44597 Япония, МКИ C25D. Электрофоретическое осаждение покрытий.

628. Заявка 62-50885 Япония, МКИ G11B. Носитель для магнитной записи улучшенного качества.

629. Заявка 62-50890 Япония, МКИ G11B. Материал для магнитной записи.

630. Заявка 62-52365 Япония, МКИ G11B. Материал для магнитной записи.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адгезия 69, 93, 169, 187, 202, 206
Активация поверхности 98, 100, 124, 187
Аминопласты 15
Анизотропия
— диэлектрической проницаемости 91
— магнитная 76, 132
Асбластики 16
- Безопасность
— требования 105
Биморфы 184
Био-Савара закон 28
Боропластики 16
Браунбека теория 57
- Вакуум-формование 13
Вариаторы магнитные 217
Восприимчивость
— диэлектрическая 25
— магнитная (диамагнитная) 43, 45, 47, 48, 76
— анизотропия 46, 81
- Гаусса теорема 26
Гетинакс 17
Графитопласты 15
- Диамагнетизм 43
Диффузия 204, 205
Дихроизм инфракрасный 77
Диэлектрики 37
Дозиметры электретные 226
- Заряд электрический 29
— поверхностная плотность 42, 59, 66, 86, 111
— ТСД 41, 112
— электрета 63, 71
- Индукция
— магнитная 27, 131, 136, 201
— электрическая 25, 29
Ионизация
— электронным пучком 188
- Каучуки саженаяполненные 15
Компаунды 8
- Композиты 5
— волокнистые 15
— полимерные 5, 7, 104
— — магнитоэластичные 144
— — технология 106
— — электропроводящие 116, 117
— слоистые 9, 17
Компоненты смазочные 221
Кристаллизация 75
Кулона закон 20
Кюри
— закон 46
— температура 47
- Легирование
— ионное 121
— электрохимическое 121
Ленца правило 30, 44
Литье под давлением 12, 130
Лорентца сила 29
- Магнитные жидкости 101, 144, 212, 218
Магнитотермический анализ 79
Магнитопроводы 194
Магнитофоры 199
Магниты
— в медицине 200
— магнитные свойства 129, 133
— постоянные 190
— эластичные 127
- Максвелла уравнения 51
Материалы
— антимикробные 18
— антистатические 116
— герметизирующие 204
— магнитные 126, 189
— — смазочные 217
— магнитомягкие (магнитодиэлектрики) 49, 194
— магнитотвердые (магнитопласты) 134, 215
— нетканые 16
— органосиликатные 15
— электропроводные 116
- Металлопласты 17
Металлополимеры 106
«Металлы синтетические» 121
Микрокапсулирование 19

- Модифицирование 96, 105
- Момент
 - магнитный 43, 44, 47
 - механический 75
- Намагниченность 43
 - остаточная 48
- Намагничивание многополюсное 211
- Наполнители
 - альсифер 195
 - волокнистые 9
 - железо карбонильное 196
 - жидкофазные 9
 - концентрация 91
 - листовые 9
 - объемно-тканевые 9
 - поршкообразные 8, 14
- Напряжение
 - разрывающее при растяжении 67, 68, 93, 206
 - отслаивания 95
- Напряженность поля
 - электрического 20, 24
 - магнитного 28, 49
- Напыление 13
- Ориентация 75, 78, 84
 - волокон 125
 - частиц наполнителя 139
- Парамагнетизм 46
- Паскаль правило 44
- Пенопласты 19
- Пирилиз 151
- Пластификаторы 128
- Пластмассы, пластики 14
 - древесно-слоистые 17
 - дублированные 17
 - ингибированные 18
 - с полым наполнителем 19
- Пленки
 - магнитные 184
 - полимерные 174
 - пьезоэлектрические 179
 - электретные 177
- Плиты древесно-волокнистые 16
- Плотность
 - МПЭ 113
 - оптическая 95
- Пневмоформование 13
- Поле
 - электрическое 20, 175, 203
 - магнитное 26, 144, 169, 187
- Полупроводники 36
 - органические 37
- Поляризация 37, 58
 - в контакте с металлами 60
 - дипольная 38
 - ионная 38
 - Максвелла-Вагнера 40, 64, 65, 85
 - электрохимическая 60
- Поляризованность 58
- Полимеризация
 - в тлеющем разряде 123
 - электрохимическая 122
- Поропласты 19
- Псток
 - магнитный 27
 - электронов 98
- Потенциал 21, 23
 - электродный 35, 56
- Преобразователи измерительные
 - магнитные 224
 - электретные 221
- Препреги 11
- Прессование 12, 130
- Перош-порошки 11
- Проводимость
 - ионная 52
 - плазмы 35
 - полимерных материалов 138
 - полупроводников 36
 - удельная электрическая 53, 58
 - ферромагнетиков 92
 - электроная 51
- Проводники 32
- Проницаемость
 - диэлектрическая 25, 37, 91
 - магнитная 28, 48
- Прочность 67, 93, 142
 - анизотропия 94
- Покрyтия
 - защитно-герметизирующие 202
 - магнитные 207
 - методы нанесения
 - из газовой фазы 148
 - плазменным напылением 160
 - электростатические 162
 - электрохимические 152
 - полимерные 147
- Пьезомодуль 39, 181, 184
- Пьезоэлектрики 39, 179
- Работа выхода 57, 122
- Разряд
 - ВЧ газовый 70, 120, 151
 - коронный 69, 98, 164, 181, 232
 - тлеющий 70, 98, 149, 203
- Релаксация
 - структурная 88, 90
 - электрическая 58, 80
- Светопропускание 82
- Сверхпроводимость 33, 216
- Сила коэрцитивная 48, 49, 131
- Системы герметизирующие 202
- Смолы
 - ионообменные 8
 - полиэфирные 8

- феноло-формальдегидные 8
- эпоксидные 8, 83
- Соединения металлосодержащие 63
- Сопровиление удельное 33, 119, 140, 141
- Состояние
 - высокоэластическое 84
 - квазжидкокристаллическое 83, 85
- Сотопласты 19
- Спекание 13
- Способность герметизирующая 146, 147
- Стеклопластики 16, 67
- Степень кристалличности 66, 84
- Стойкость коррозионная 208
- Структура 65, 75
 - приэлектродного слоя 72
- Студии полимеров 17

- Текстолиты 17
- Текстура 10, 15, 78, 130
- Термомагнитная обработка 83, 94, 99, 142
- Термопласты 8
- Термоформование 13
- Термостойкость 112
- Ток
 - поляризации 115
 - термостимулированный 54, 87

- Углеродопласты 16
- Узлы трения 73, 213
 - подшипники 214
 - работоспособность 73
- Уплотнения
 - магнитные 209
 - магнитожидкостные 145, 211, 212
- Устройства
 - запоминающие 197
 - магнитостатические 193
 - намагничивающие 135

- Фарадея закон 30, 35
- Фенопласты 15
- Ферриты 50, 127, 197
- Ферромагнетизм 48
- Ферромагнетизм 47
- Ферропласты 89, 94
- Фильтры электретные 229
- Френкеля-Шоттки модель 52
- Фрикционные свойства 72
- Фьюминг-окислы 205

- Частицы коллоидные 107

- Штампование 13

- Э. д. с. индукции 30
- Эйнштейна соотношение 37
- Эйнштейна-Дебая соотношение 76
- Экраны магнитные 199
- Экструзия 12
- Электреты 40
 - магнитоэлектреты 85
 - металлополимерные 62, 111
 - радиоэлектреты 206
- Электризация
 - ионной адсорбцией 164
 - контактная 163
 - поляризацией 163
 - трением (трибоэлектризация) 167
- Электролиз 35, 108
- Электролиты 34
- Электроды
 - жидкометаллические 69
 - разнородные 54, 179
- Энергия
 - активации
 - — дипольно-группового процесса 59
 - — дипольно-сегментального процесса 59
 - — проводимости 36, 52, 81
 - — релаксации заряда 41, 65, 228
 - — ТСТ 55, 80
 - магнитная 50, 129, 131

ОГЛАВЛЕНИЕ

Обозначения	3
Сокращения	3
Введение	5
Раздел I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ КОМПОНЕНТОВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ И МАГНИТНОМ ПОЛЯХ	
Глава 1. Полимерные композиты	7
1.1. Классификация	8
1.2. Технология	10
1.3. Номенклатура	14
Глава 2. Электрические и магнитные поля	20
2.1. Электрическое поле. Основные определения	20
2.2. Основные параметры магнитного поля	26
2.3. Электрический заряд в магнитном поле. Электромагнитная индукция	29
Глава 3. Электрические и магнитные характеристики материалов	31
3.1. Классификация веществ по электрическим свойствам	31
3.2. Магнитные свойства веществ	42
Глава 4. Влияние электрического поля на структуру и свойства полимерных материалов	50
4.1. Электрическая проводимость	51
4.2. Поляризация	58
4.3. Структура и механическая прочность	65
4.4. Адгезия	69
4.5. Триботехнические характеристики	72
Глава 5. Влияние магнитного поля на структуру и свойства полимерных материалов	74
5.1. Структурообразование: кристаллизация, сшивка, ориентация	75
5.2. Электрофизические и магнитные свойства	85
5.3. Прочность и адгезия	93
Раздел II. ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ	
Глава 6. Принципы модифицирования компонентов композиционных материалов	96
6.1. Проблемы и тенденции развития новых технологий	97
6.2. Технологические решения	102

Глава 7. Электротехнологии полимерных композитов	106
7.1. Электролитический метод получения металлополимеров	106
7.2. Металлополимерные электреты	111
7.3. Электропроводные материалы	116
7.4. Полимеризация в электрических полях	122
7.5. Композиты с электрически активированными наполнителями	124
Глава 8. Технологии с применением магнитного поля	126
8.1. Магнитные материалы	126
8.2. Формирование электропроводящих структур	138
8.3. Упрочнение	142
8.4. Полимерные композиты, содержащие магнитные жидкости	144
Глава 9. Нанесение покрытий на основе полимеров	147
9.1. Электротехнологии нанесения покрытий из газовой фазы	147
9.2. Электрохимические методы нанесения полимерных покрытий	152
9.3. Плазменное напыление порошковых материалов	160
9.4. Электростатическое напыление порошков	162
9.5. Нанесение и обработка покрытий в магнитном поле	169
Раздел III. ИЗДЕЛИЯ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, СФОРМИРОВАННЫЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО И МАГНИТНОГО ПОЛЕЙ	
Глава 10. Полимерные пленки	174
10.1. Модифицирование полимерных пленок в электрических полях	175
10.2. Электретные пленки	177
10.3. Пьезоэлектрические пленки из ПВДФ	179
10.4. Магнитные пленки	184
Глава 11. Изделия из магнитных материалов	189
11.1. Постоянные магниты	190
11.2. Магнитопроводы и экраны	194
11.3. Магнитные элементы для медицины	199
Глава 12. Герметизирующие системы	202
12.1. Электретные защитно-герметизирующие покрытия	202
12.2. Магнитные покрытия	207
12.3. Магнитные и магнитожидкостные уплотнения	209
Глава 13. Триботехника	213
13.1. Подшипники	214
13.2. Магнитные смазочные материалы	217
13.3. Измерительные преобразователи	221
Глава 14. Защитная техника	226
14.1. Электретные дозиметры	226
14.2. Электретные фильтры	229
Заключение	235
Литература	238
Предметный указатель	259

Научное издание

Воронежцев Юрий Иванович
Гольдаде Виктор Антонович
Пинчук Леонид Семенович
Снежков Владимир Владимирович

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ
ПОЛЯ В ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ**

Заведующая редакцией *С. В. Машканова*
Редактор *Т. И. Пасенкова*
Художник *В. А. Ковширко*
Художественный редактор *В. А. Жаховец*
Технический редактор *В. А. Витенко*
Корректор *Т. П. Гилевич*

ИБ № 3705

Печатается по постановлению РИСО АН БССР. Сдано
в набор 18.12.89. Подписано в печать 22.06.90. АТ 05575.
Формат 60×90^{1/8}. Бум. тип. № 1. Гарнитура литератур-
ная. Высокая печать. Усл. печ. л. 16,5. Усл. кр.-отг. 16,5.
Уч.-изд. л. 16,43. Тираж 815 экз. Зак. № 143. Цена 3 р. 50 к.
Издательство «Навука і тэхніка» Академии наук БССР
и Государственного комитета БССР по печати, 220600,
Минск, Жоднская, 18. Типография им. Франциска Скори-
ны издательства «Навука і тэхніка», 220600, Минск,
Жоднская, 18.