

## СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

PACS numbers: 44.10.+i, 64.70.dj, 64.70.km, 65.40.Ba, 77.84.Lf, 81.05.Lg, 83.60.Np

### Влияние неоднородного магнитного поля на фазовые превращения в металлосодержащих полимерных композитах

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

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

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

*\*\*Сумский государственный университет,  
ул. Римского-Корсакова, 2,  
40000 Сумы, Украина*

Исучена зависимость теплоёмкости от температуры кристаллов, созданных из порошкообразных полимеров при различном содержании мелкодисперсного железа. Установлено, что интервал температур, в котором происходит фазовый переход первого рода, связанный с плавлением кристаллов, существенно зависит от воздействия вращающегося неоднородного магнитного поля и процентного содержания мелкодисперсного железа. Если кристалл не является металлосодержащим, то воздействие неоднородного вращающегося магнитного поля приводит к размытию фазового перехода, тогда как при содержании мелкодисперсного железа менее 5% от исходной массы чистого полимера воздействие неоднородного магнитного поля приводит к су-

---

Corresponding author: Gennadiy Kuzmich Chepurnykh  
E-mail: ipfmail@ipfcentr.sumy.ua

*Sumy State A. S. Makarenko Pedagogical University,  
87 Romenska Str., 40002 Sumy, Ukraine*

*\*Institute of Applied Physics, N.A.S. of Ukraine,  
58 Petropavlivska Str., 40000 Sumy, Ukraine*

*\*\*Sumy State University, 2 Rimskoy-Korsakov Str., 40000 Sumy, Ukraine*

O. G. Medvedovska, A. D. Stadnik, G. K. Chepurnykh, and S. V. Sokolov  
Effect of Nonuniform Magnetic Field on the Phase Transformations of Metal-Containing  
Polymer Composites, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 12: 1703–1712 (2015) (in  
Russian).

щественному уменьшению интервала температур, в котором наблюдается максимум теплоёмкости; также в этом случае наблюдается аномально сильная зависимость теплоёмкости от процентного содержания мелкодисперсного железа.

**Ключевые слова:** композиты, теплоёмкость, фазовые превращения, магнитное поле.

Вивчено залежність теплоємкості від температури кристалів, створених із порошкоподібних полімерів при різному вмісті дрібнодисперсного заліза. Встановлено, що інтервал температур, у якому відбувається фазовий перехід першого роду, пов'язаний із топленням кристалів, істотно залежить від впливу обертового неоднорідного магнетного поля і процентного вмісту дрібнодисперсного заліза. Якщо кристал не є металовмісним, то вплив неоднорідного магнетного поля приводить до розмиття фазового переходу, тоді як при вмісті дрібнодисперсного заліза менше 5% від початкової маси чистого полімеру вплив неоднорідного магнетного поля приводить до істотного зменшення інтервалу температур, у якому спостерігається максимум теплоємкості; також у цьому випадку спостерігається аномально сильна залежність теплоємкості від процентного вмісту дрібнодисперсного заліза.

**Ключові слова:** композити, теплоємкість, фазові перетворення, магнетне поле.

The dependence of the heat capacity on the temperature for crystals fabricated from powdered polymers with different content of fine iron is studied. As revealed, the temperature range, at which the phase transition associated with the melting of the crystals, essentially depends on both the rotating inhomogeneous magnetic field and the percentage content of fine iron. If the crystal is not metal-containing, the effects of inhomogeneous rotating magnetic field lead to a smearing of the phase transition, whereas, in the case of fine iron content of less than 5% of the original weight of the pure polymer, the effect of inhomogeneous magnetic field leads to a substantial reduction of the temperature range of the heat-capacity maximum, and the anomalously strong dependence of the heat capacity on the percentage content of fine iron is observed.

**Key words:** composites, heat capacity, phase transitions, magnetic field.

*(Получено 22 июня 2015 г.; окончат. вариант — 27 ноября 2015 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема фазовых переходов в конденсированных средах в течение более ста лет привлекает к себе внимание исследователей и имеет большое значение для изучения физических свойств широкого круга веществ. В последние десятилетия эта проблема вызывает особый интерес, о чём свидетельствуют проводимые специальные научные

конференции и симпозиумы, а также непрерывный поток работ в периодической печати, в которых рассматриваются различные вопросы критических явлений.

Фазовому переходу первого рода, реализующемуся в различных веществах (в том числе и в полимерах) в виде плавления, также уделяется значительное внимание. При изучении плавления любых веществ широко используется измерение теплоёмкости, так как этот метод может дать ценную термодинамическую информацию. В [1] обращается внимание, что в некоторых полимерах в интервале температур 120–137°C теплоёмкость достигает максимума. Поскольку для идеального фазового перехода первого рода в однокомпонентной системе теплоёмкость при температуре перехода должна обращаться в бесконечность, а на опыте этого не наблюдается, то согласно [1] напрашивается заключение, что плавление полимерных систем не может рассматриваться как фазовый переход первого рода.

Учитывая это обстоятельство, а также то, что наноструктурированные кристаллы (см. работы [2, 3–6]) вместе с композитами (см., например, [7–9]), в силу их всё более возрастающего применения в технических устройствах, являются объектами внимания многих исследователей, изучим влияние неоднородного вращающегося магнитного поля на фазовые превращения в металлосодержащих полимерных композитах.

## 2. УДЕЛЬНАЯ ТЕПЛОЁМКОСТЬ

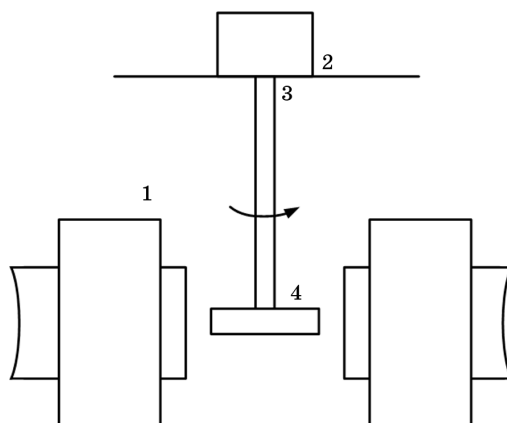
### 2.1. Экспериментальные результаты

Теплоёмкость металлосодержащих полимерных композитов измерялась с помощью измерителя теплоёмкости ИТ-с-400, погрешность измерений которого составляет  $\pm 10\%$ . Измерения проводились в диапазоне температур от 273 К до 473 К, скорость изменения температуры при нагревании образцов составляла 3 К в минуту. Для измерения использовались образцы диаметром 15 мм и высотой 10 мм, изготовленные из частично кристаллических полимеров типа поливинилденфторид (ПВДФ). Формирование структуры заготовок осуществлялось при давлении 18 МПа. Обработку образцов полимерных композитных материалов (ПКМ) производили на лабораторной установке (рис. 1).

Напряжённость постоянного магнитного поля в межполюсном пространстве электромагнита регулируется изменением величины тока в обмотках.

Частота вращения пресс-формы с образцом регулируется при помощи электродвигателя.

Величина давления в пресс-форме регулируется при помощи изменения степени сжатия предварительно проградуированного



**Рис. 1.** Схема установки для получения вращающегося магнитного поля: 1 — электромагнит, 2 — электродвигатель, 3 — жёсткий подвес, 4 — образец в пресс-форме.

**Fig. 1.** Apparatus for producing a rotating magnetic field: 1—electromagnet, 2—electric motor, 3—rigid suspension, 4—sample in the press mould.

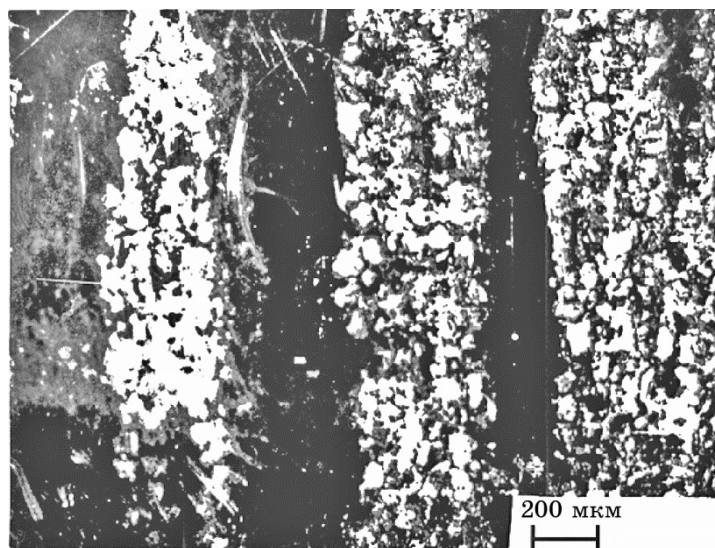
пружинного механизма.

В данной работе в качестве объекта исследования выбран кристаллический полимер: поливинилденфторид (ПВДФ типа Ф-2М). Для промышленного использования полимеров важно, чтобы изделия обладали, более высокой эффективной теплопроводностью. Предполагалось получить материалы с улучшенными физическими свойствами. Для этого в указанные порошкообразные полимеры добавляли мелкодисперсные порошки железа.

Одну серию образцов, готовили при обычных температурах путём механического перемешивания мелкодисперсного полимерного порошка и порошка железа с последующим плавлением и кристаллизацией матрицы. Такие образцы будем называть образцами без термомагнитной обработки (ТМО).

Другую серию образцов готовили путём смешивания порошкообразных полимеров с мелкодисперсными порошками железа с последующим нагревом и выдержкой при температуре на 20 К выше температуры плавления. Затем реализовывалась кристаллическая структура во вращающемся неоднородном магнитном поле. Такие образцы будем называть образцами, подвергнутыми ТМО.

Размеры частиц железа в созданном полимерном композите не превышают  $10^{-6}$  см и частицы такого размера были получены методом высокоскоростного термического разложения прекурсоров в растворе расплава полимера. По мере уменьшения размеров тела, образование доменной структуры в теле становится, в конце концов, термодинамически невыгодным, следовательно, достаточно



**Рис. 2.** Структура образцов полимерных композитных материалов после обработки во вращающемся магнитном поле.

**Fig. 2.** The structure of the samples of the polymeric composite material after treatment in a rotating magnetic field.

малые ферромагнитные частицы представляют собой однодоменные однородно намагниченные образования.

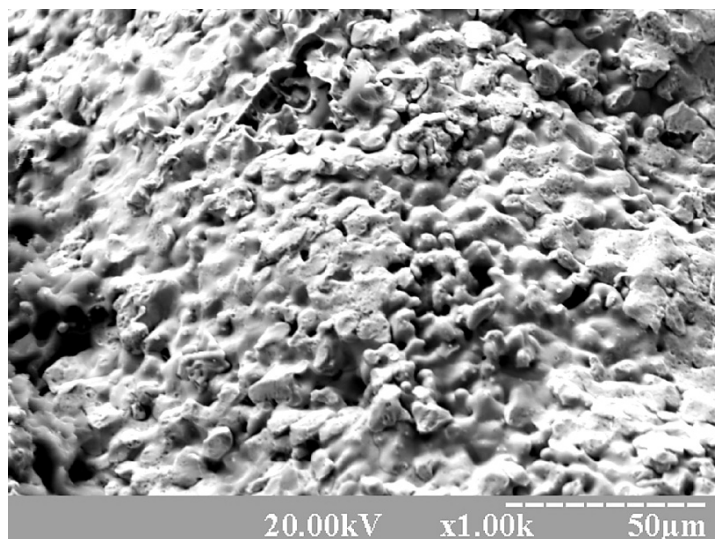
Порошкообразные компоненты полимера и сильномагнитного наполнителя и смешивали, и предварительно сушили при температуре 383 К в вакууме.

Структура образцов с сильномагнитным наполнителем после формирования во вращающемся магнитном поле имеет слоистый вид (рис. 2), что на макроуровне обусловлено магнитостатическим взаимодействием частиц наполнителя.

На микроуровне структура полимерного композитного материала показана на рис. 3. Она более однородна. Полимерная матрица, несмотря на относительно высокую вязкость, хорошо обволакивает частицы наполнителя.

Можно было ожидать, что теплоёмкость ПКМ, сформированных в магнитном поле, изменяется за счёт изменения условий кристаллизации полимерной матрицы на поверхности ориентированного наполнителя, изменения степени кристалличности полимерной матрицы и конформации макромолекул полимера.

Влияние добавления в полимеры мелкодисперсного железа в различных процентах (в качестве целого принимается исходная масса чистого полимера) на фазовые превращения в образцах, приготовленных как без ТМО, так и с ТМО, представлено на рис. 4, 5.



**Рис. 3.** Структура поверхности скола композитного материала на основе ПВДФ + 100% масс. Fe.

**Fig. 3.** The structure of the cleaved surface of the composite material containing PVDF + 100% wt. Fe.

## 2.2. Обсуждение результатов

В изученных нами полимерных композитах, содержащих мелкодисперсное железо, полная теплоёмкость [10, 11] определяется решёточной теплоёмкостью полимеров, железа и электронной теплоёмкостью железа. При низких температурах ( $T \ll \Theta$  — температура Дебая) теплоёмкость, связанная с фононами,  $C_f \propto T^3$ , а поскольку электронная теплоёмкость  $C_e \propto T$ , то основной вклад в полную теплоёмкость, связанную с железом, будет вносить электронная теплоёмкость.

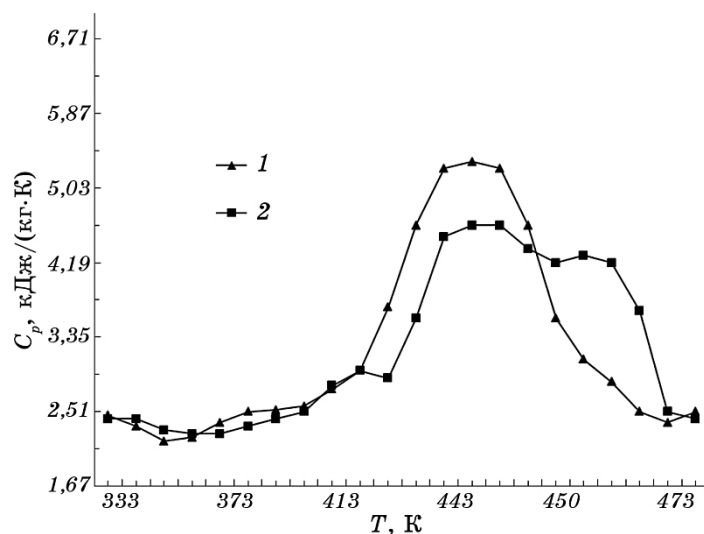
При относительно высоких температурах, т.е. при температурах, при которых выполнены наши измерения, основной вклад даёт решёточная теплоёмкость, определяемая формулой

$$C = 3Nv \{1 - (\Theta/T)^2/20\}, \quad (1)$$

где  $N$  — число элементарных ячеек в кристаллической решётке,  $v$  — число атомов в одной ячейке.

Экспериментальные данные, представленные на рис. 4 и 5, отображают общую тенденцию увеличения удельной теплоёмкости с ростом температуры в согласии с соотношением (1), а существование максимумов указывает на существование фазового перехода в полимерах.

Это следует из того, что теплоёмкость [12] пропорциональна про-



**Рис. 4.** Зависимость от температуры удельной теплоёмкости полимерного композита ПВДФ, приготовленного без добавления мелкодисперсного железа: 1 — без ТМО, 2 — после ТМО с максимальной напряжённостью вращающегося неоднородного магнитного поля  $H = 10^5$  А/м.

**Fig. 4.** The dependence of the specific heat capacity of the PVDF polymer composite, prepared without adding the fine iron, vs. temperature: 1—without thermomagnetic treatment (TMT), 2—after the TMT with a maximum of the rotating inhomogeneous magnetic field strength  $H = 10^5$  A/m.

изводной от энтропии  $S$  системы по температуре  $T$  при соответствующих условиях, т.е.

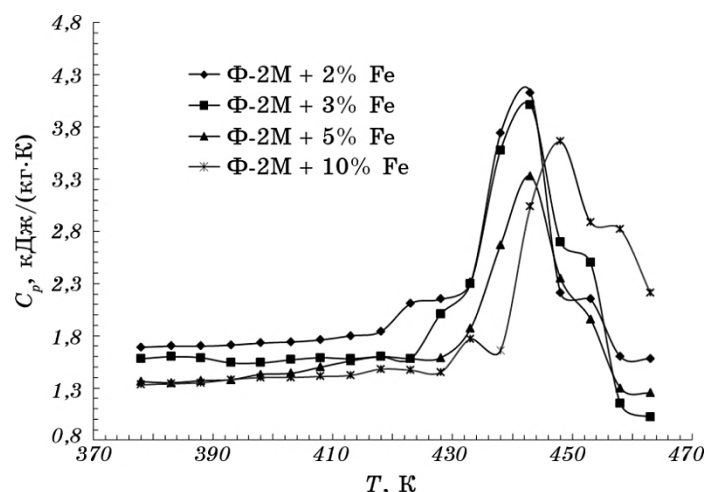
$$C_p = T(\partial S/\partial T)_p, C_v = T(\partial S/\partial T)_v, \quad (2)$$

а энтропия, в свою очередь, определяется первой производной от термодинамического потенциала  $\Phi$  по температуре  $T$ , т.е.

$$S = -\partial\Phi/\partial T. \quad (3)$$

Поскольку признаком фазового перехода первого рода является скачкообразное изменение первой производной от термодинамического потенциала по температуре (в нашем случае изменяется именно температура), то скачкообразное изменение энтропии должно приводить к возникновению максимума на зависимости теплоёмкости от температуры, определённой в эксперименте.

А вот, насколько чётко этот максимум будет проявляться в эксперименте, зависит от возможного упорядочения полимеров. Зависимость удельной теплоёмкости полимерного композита от температу-



**Рис. 5.** Зависимость удельной теплоёмкости полимерного композита ПВДФ от температуры при разных концентрациях мелкодисперсного железа (количество добавляемого железа исчисляется в процентах от исходной массы чистого полимера) после ТМО с максимальной напряжённостью вращающегося неоднородного магнитного поля  $H = 10^5$  А/м.

**Fig. 5.** The dependence of the specific heat of PVDF polymer composite vs. temperature at different concentrations of fine iron (amount of added iron is calculated as a percentage of the original weight of the pure polymer) after TMT with a maximum of the rotating inhomogeneous magnetic field strength  $H = 10^5$  А/м.

ры без ТМО, представленная на рис. 4, совпадает с зависимостью, представленной на рис. 12 в [1]. Только в нашем случае изучена главным образом область температур в окрестностях фазового перехода, чтобы выяснить тонкости фазового перехода при плавлении.

Из рисунка 4 также следует, что ТМО полимерных материалов, не содержащих мелкодисперсного железа, приводит к некоторому размытию фазового перехода. Тогда как, согласно данным, представленным на рис. 5, ТМО полимерных композитов при малом содержании мелкодисперсного железа (менее 5%) приводит к существенно более чёткому проявлению фазового перехода первого рода и аномально сильной зависимости теплоёмкости от процентного содержания мелкодисперсного железа. Аналогичное эффективное влияние мелкодисперсного железа (менее 5%) наблюдалось и при изучении линейного теплового расширения (см. [9]).

### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При анализе экспериментальных и теоретических исследований фазовых превращений в различных полимерах, выполненном при



изучении температурной зависимости, как теплоёмкости, так и удельного объёма, в [1] особое внимание уделялось тому, чтобы система обладала вполне совершенным внутренним порядком в кристаллической фазе. При изучении теплоёмкости последнее обстоятельство сказывается на величине интервала температур, при котором наблюдается максимум на её температурной зависимости. Поэтому обнаруженное в наших экспериментальных исследованиях значительное уменьшение этого интервала температур и аномально сильной зависимости теплоёмкости от процентного содержания мелкодисперсного железа, говорит об эффективности влияния неоднородного вращающегося магнитного поля на возможное упорядочение в исследуемых полимерных композитах. Учитывая обнаруженное ранее в [9] аномально сильное изменение коэффициента линейного теплового расширения с изменением концентрации железа при его содержании менее 5% от исходной массы чистого полимера, можно говорить о перспективности использования неоднородного вращающегося магнитного поля для влияния на физические свойства металлосодержащих полимеров.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Манделькern, *Кристаллизация полимеров* (Москва–Ленинград: Химия: 1966).
2. Н. А. Иногамов, Ю. В. Петров, *ЖЭТФ*, **137**, № 3: 505 (2010).
3. А. В. Иноушкин, А. Н. Талденков, *ЖЭТФ*, **138**, № 5: 862 (2010).
4. S. I. Denisov, T. V. Lyutyu, and P. Hünggi, *Phys. Rev. Let.*, **97**: 227202 (2006).
5. S. I. Denisov, K. Sakmann, P. Talner, and P. Hünggi, *Phys. Rev. B*, **75**: 184432 (2007).
6. Л. П. Булат, И. А. Драпкин, В. В. Каратаев, В. Б. Освенский, Д. А. Пшеная-Северин, *Физика твёрдого тела*, **52**, № 9: 1712 (2010).
7. М. Н. Левин, Б. А. Зон, *ЖЭТФ*, **111**, № 4: 1373 (1997).
8. Ю. А. Осипьян, Ю. И. Головин, Д. В. Лопатин, Р. Б. Морщинов, С. З. Шмурак, *Письма в ЖЭТФ*, **69**, № 2: 110 (1999).
9. В. Н. Билык, Г. В. Кирик, О. Г. Медведовская, А. Д. Стадник, Г. К. Чепурных, С. В. Соколов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **36**, № 12: 1641 (2014).
10. Дж. Займан, *Электроны и фононы* (Москва: Иностранная литература: 1962).
11. А. Миснар, *Теплопроводность твёрдых тел, жидкостей, газов и их композиций* (Москва: Мир: 1968).
12. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика* (Москва: Наука: 1976), т. 1.

## REFERENCES

1. L. Mandelkern, *Kristallizatsiya Polimerov* [Crystallization of Polymers] (Moscow–Leningrad: Khimiya: 1966) (Russian translation).

2. N. A. Inogamov and Yu. V. Petrov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **137**, No. 3: 505 (2010) (in Russian).
3. A. V. Inyushchkin and A. N. Taldenkov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **138**, No. 5: 862 (2010) (in Russian).
4. S. I. Denisov, T. V. Lyutyu, and P. Hünggi, *Phys. Rev. Lett.*, **97**: 227202 (2006).
5. S. I. Denisov, K. Sakmann, P. Talner, and P. Hünggi, *Phys. Rev. B*, **75**: 184432 (2007).
6. L. P. Bulat, I. A. Drapkin, V. V. Karataev, V. B. Osvenskiy, and D. A. Pshenay-Severin, *Fizika Tverdogo Tela*, **52**, No. 9: 1712 (2010) (in Russian).
7. M. N. Levin and B. A. Zon, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **111**, No. 4: 1373 (1997) (in Russian).
8. Yu. A. Osipyan, Yu. I. Golovin, D. V. Lopatin, R. B. Morshchinov, and S. Z. Shmurak, *Pis'ma v Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **69**, No. 2: 110 (1999) (in Russian).
9. V. N. Bilyk, G. V. Kirik, O. G. Medvedovskaya, A. D. Stadnik, G. K. Chepurnykh, and S. V. Sokolov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **36**, No. 12: 1641 (2014) (in Russian).
10. J. M. Ziman, *Elektrony i Fonony* [Electrons and Phonons] (Moscow: Inostrannaya Literatura: 1962) (Russian translation).
11. A. Misnar, *Teploprovodnost' Tverdykh Tel, Zhidkostey, Gazov i Ikh Kompozitsiy* [Thermal Conductivity of Solids, Liquids, Gases and Their Compositions] (Moscow: Mir: 1968) (Russian translation).
12. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statisticheskaya Fizika* [Statistical Physics] (Moscow: Nauka: 1976), vol. 1 (in Russian).