

А. Г. АЛЕКСЕЕВ  
А. Е. КОРНЕВ

# МАГНИТНЫЕ ЭЛАСТОМЕРЫ

МОСКВА  
·ХИМИЯ·  
1987

6П7.54

А.47

УДК 678.07:538.221:621.317.4

Рецензент: д-р хим. наук проф. В. А. Берестнев

УДК 678.07:538.221:621.317.4

Алексеев А. Г., Корнев А. Е. Магнитные эластомеры. М.: Химия, 1987. 240 с.

Описаны последние достижения в области современной технологии композиционных магнитных материалов на основе различных полимеров. Рассмотрены магнитные свойства и технология получения наполнителей из ферритовых и аморфных материалов, а также сплавов редкоземельных элементов, технология, физико-механические и электромагнитные свойства получаемых магнитных эластомеров, их применение для создания изделий современной техники и интенсификации технологических процессов. Впервые приводятся данные о влиянии магнитного поля на процесс получения магнитных эластомеров, а также технология анизотропных изделий из таких материалов.

Предназначена для инженерно-технических и научных работников химической, нефтехимической, электронной, радиотехнической, машиностроительной, электротехнической промышленности и медицины.

Табл. 36. Ил. 82 Библиогр. список: 256 назв.

А 2803090200-142  
050(01)-87 112-88

© Издательство «Химия», 1987 г.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	5
Глава 1. Общие сведения о магнитных состояниях вещества . . . . .	7
1.1. Природа магнетизма . . . . .	7
1.2. Виды магнитных состояний . . . . .	10
1.3. Особенности магнитных свойств ферритовых, аморфных и редкоземельных материалов . . . . .	18
Глава 2. Полимеры и наполнители для магнитных эластомеров . . . . .	23
2.1. Полимерная основа магнитных эластомеров . . . . .	23
2.1.1. Высокомолекулярные каучуки . . . . .	25
2.1.2. Жидкие каучуки . . . . .	31
2.1.3. Термоэластопласты . . . . .	33
2.1.4. Термопласты . . . . .	34
2.2. Роль межфазной поверхности на границе полимер — наполнитель . . . . .	37
2.3. Технология и свойства магнитных материалов, применяемых для получения порошкообразных магнитных наполнителей . . . . .	41
2.3.1. Магнитномягкие ферриты . . . . .	41
2.3.2. Магнитотвердые ферриты . . . . .	47
2.3.3. Аморфные магнитные материалы . . . . .	48
2.4. Технология и свойства порошкообразных магнитных наполнителей . . . . .	48
2.5. Классификация магнитных эластомеров . . . . .	53
Глава 3. Основные характеристики магнитных эластомеров и методы их оценки . . . . .	55
3.1. Магнитные характеристики и методы их оценки . . . . .	57
3.1.1. Методы измерения при постоянном токе . . . . .	58
3.1.2. Методы измерения в переменных электромагнитных полях . . . . .	59
3.2. Электрические характеристики и методы их оценки . . . . .	63
3.2.1. Методы измерения при постоянном токе . . . . .	63
3.2.2. Методы измерения в переменных электромагнитных полях . . . . .	64
3.2.3. Метод измерения электропроводности при сверхвысоких частотах . . . . .	69
3.3. Физико-механические характеристики . . . . .	71
Глава 4. Теоретические основы получения магнитных эластомеров . . . . .	72
4.1. Аналитические зависимости для магнитномягких эластомеров . . . . .	72
4.2. Аналитические зависимости для магнитотвердых эластомеров . . . . .	76
4.3. Аналитические зависимости для полужестких эластомеров . . . . .	79
Глава 5. Технологические основы получения магнитных эластомеров . . . . .	85
5.1. Композиции на основе высоковязких полимеров . . . . .	86
5.1.1. Однородность магнитных свойств . . . . .	88
5.1.2. Анизотропия магнитных свойств . . . . .	91
5.1.3. Технологические свойства . . . . .	93
5.2. Композиции на основе жидких каучуков . . . . .	99
5.3. Композиции на основе термоэластопластов и термопластов . . . . .	108

<b>Глава 6. Магнитномягкие эластомеры</b>	110
6.1. Зависимость свойств эластомеров от типа и содержания магнитного наполнителя	112
6.2. Магнитные и диэлектрические спектры	127
6.3. Электропроводность при сверхвысоких частотах	133
<b>Глава 7. Магнитотвердые эластомеры</b>	136
7.1. Зависимость свойств эластомеров от типа и содержания магнитного наполнителя	137
7.2. Тепло- и морозостойкие магнитотвердые эластомеры	141
7.3. Методы намагничивания	147
7.4. Повышение магнитных характеристик ориентацией в магнитном поле	149
<b>Глава 8. Стабильность свойств магнитных эластомеров при воздействии различных факторов</b>	155
8.1. Ускоренные методы оценки стабильности свойств магнитных эластомеров	157
8.2. Показатели стабильности свойств магнитных эластомеров	159
8.3. Стабильность магнитных свойств эластичных магнитов, магнитопроводов и экранов	169
8.4. Свойства магнитных эластомеров при динамических воздействиях	173
<b>Глава 9. Влияние магнитных полей на получение и свойства полимерных материалов</b>	182
9.1. Магниточувствительность электронных процессов при химических реакциях	182
9.2. Влияние магнитного поля на вулканизацию	185
9.3. Методы оценки влияния магнитного поля на вулканизацию	193
9.4. Модификация свойств полимерных материалов в магнитных полях	197
<b>Глава 10. Области применения магнитных эластомеров</b>	205
10.1. Эластичные магниты для транспорта на магнитной подушке	208
10.2. Многополюсные эластичные магниты для электрохимической обработки металлов	209
10.3. Эластичные магниты для магнитожидкостных уплотнений	212
10.4. Эластичные магниты и магнитопроводы для коммутационных элементов систем связи	214
10.5. Эластичные магниты и магнитопроводы для радиоэлектронной техники	215
10.6. Эластичные магнитные элементы для медицины	219
Приложение 1. Методы измерения магнитных параметров магнитотвердых эластомеров при постоянном токе	223
Приложение 2. Методы измерения магнитных параметров магнитномягких эластомеров на постоянном токе	225
Приложение 3. Методы измерения магнитных параметров магнитномягких эластомеров в диапазоне частот от 0,1 до 150 МГц	226
Библиографический список	227
Предметный указатель	236

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Развитие современной техники неразрывно связано с успехами в области химии и физики высокомолекулярных соединений, а также с совершенствованием технологии органических и неорганических материалов. Возможность получать на основе полимеров принципиально новые композиционные материалы с заданными электрическими и магнитными свойствами позволяет с наименьшими затратами решать ряд сложных технических задач при создании изделий современной техники.

В Комплексной программе химизации народного хозяйства на период до 2000 г. планируется расширить номенклатуру и объемы производства композиционных материалов и обеспечить повышение качества и улучшение их технических характеристик. К таким материалам относятся и магнитные эластомеры — широкий класс композиционных материалов, главными компонентами которых являются различные полимеры и наполнители с ферромагнитными свойствами.

Выпущенная в 1976 г. издательством «Химия» книга «Эластичные магнитные материалы» была посвящена магнитным материалам только на основе каучуков. Однако широкое внедрение в технику полимерных магнитов и магнитопроводов на основе термопластов и термоэластопластов, применение жидких каучуков, совершенствование технологии получения высококачественных анизотропных магнитов и разработка высокопроизводительных технологий получения полимерных магнитов литьем под давлением привело к необходимости создания магнитных эластомеров на основе не только высокоэластичных, но и любых полимеров. При этом наряду с использованием порошкообразных магнитномягких и магнитотвердых ферритов в качестве магнитных наполнителей в полимерных матрицах начали применять порошки из сплавов редкоземельных элементов, аморфных магнитных материалов, сегнетоманетиков, а также полимерные жидкие кристаллы.

Следует отметить, что достаточно высокие магнитные параметры магнитных эластомеров и простота организации их выпуска с относительно малыми капитальными затратами делают этот вид магнитных материалов весьма перспективным. Они успешно используются в качестве источников магнитного поля в стереоакустических системах и проигрывателях, малогабаритных двигателях, магнитных конвейерных лентах и при создании эталонов магнитной восприимчивости для измерительных систем турбобуров. Их широко применяют в качестве магнитных элементов вместо керамических магнитов в телевизорах, для различных электронных схем, в дефектоскопах, в системах связи, а также во всех тех случаях, когда эластичный магнит должен повторить неровности и кривизну контактирующих с ним ферромагнитных поверхностей. Из них можно изготавливать магнитные панели, намагниченные с одной или с двух

сторон и способные удерживать любые символы из ферромагнитного материала. Такие панели применяют при макетном проектировании электросхем, технологических процессов и при архитектурном проектировании, для повышения производительности труда и увеличения эффективности процессов электрохимической обработки металлов в машиностроении, а также в качестве основы при создании магнитожидкостных уплотнений, в том числе вращающихся валов. Полимерные магнитопроводы за последние годы также нашли широкое применение в системах связи, блоках памяти ЭВМ, телевизорах и других радиоэлектронных устройствах.

Главным достоинством изделий из таких материалов является то, что они не хрупкие, имеют высокую прочность, легко поддаются механической обработке. Кроме того, их можно прессовать с малыми допусками, тогда отпадает необходимость в механической обработке. Они обеспечивают равномерную конфигурацию магнитного поля и однородный поток рассеяния, хорошо формируются в детали сложной конфигурации со сферической или искривленной поверхностью, с отверстиями, приливами и другими средствами крепления и могут использоваться как конструктивные элементы с высоким качеством поверхности.

В настоящее время накоплено достаточно большое количество экспериментальных данных по полимерным магнитным материалам, которые опубликованы в различных отечественных и зарубежных научных журналах. Учитывая актуальность проблемы, авторы проанализировали сведения по свойствам и технологии получения полимерных магнитных материалов, появившиеся в последние годы в литературе, а также обобщили результаты работ, проводимых более 20 лет в Ленинградском филиале НИИ резиновой промышленности и на кафедре химии и технологии переработки эластомеров МИТХТ им. М. В. Ломоносова. В ней отражены все аспекты проблемы создания полимерных магнитных материалов — начиная от технологии получения и кончая областями применения, описаны также методы и аппаратура для оценки их свойств. Значительное место отведено важному и недостаточно освещенному в литературе вопросу оценки влияния магнитного поля на процесс вулканизации эластомеров, а также технологии получения анизотропных полимерных магнитов в магнитных полях. Использование приведенных в книге сведений будет способствовать ускорению научно-технического прогресса, интенсификации технологических процессов получения изделий новой техники и расширению областей их применения в народном хозяйстве.

Авторы выражают глубокую признательность чл.-корр. АН В. Ф. Евстратову и доктору химических наук Р. З. Сагдееву за полезные советы при написании данной монографии.

# Глава 1

## ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

### О МАГНИТНЫХ СОСТОЯНИЯХ ВЕЩЕСТВА

К основным магнитным свойствам любого вещества относятся магнитная восприимчивость и магнитный резонанс. Магнитная восприимчивость характеризует данное вещество в целом, магнитный резонанс связан с особенностями расположения электронов и ядер внутри этого вещества [1].

#### 1.1. ПРИРОДА МАГНЕТИЗМА

Известно, что носителем магнетизма является электрон. Наряду с зарядом он обладает собственным моментом количества движения (спином) и соответствующим ему собственным магнитным моментом (магнетон Бора, равный  $9,27 \cdot 10^{-24}$  Дж/Тл). Известно также, что любой атом имеет отличный от нуля магнитный момент, если внутренние  $d$ - или  $f$ -электронные оболочки застроены не полностью, так что спиновые и орбитальные моменты электронов в оболочке не скомпенсированы. В периодической системе элементов имеется пять групп, в которых не заполнены следующие электронные оболочки: группа железа ( $3d$ -оболочка); группа палладия ( $4d$ -оболочка); группа лантанидов ( $4f$ -оболочка); группа платины ( $5d$ -оболочка); группа актинидов ( $5f$ -оболочка).

Поскольку каждый электрон ведет себя как элементарный магнит, то внесение тела из любого вещества в магнитное поле влияет на конфигурацию поля, а наличие внешнего магнитного поля (МП) сказывается на поведении веществ. Иначе говоря, под действием магнитного поля все вещества намагничиваются.

Известно [2], что намагниченность большинства веществ линейно растет с увеличением напряженности магнитного поля и определяется уравнением  $M = \chi H$ . Коэффициент пропорциональности  $\chi$  называется магнитной восприимчивостью. Чем больше величина  $\chi$  при одинаковой напряженности внешнего магнитного поля, тем более намагниченным оказывается вещество.

В зависимости от характера изменения  $\chi$  при изменении напряженности внешнего МП все вещества до недавнего времени было принято различать по пяти основным магнитным состояниям: диамагнетизм, парамагнетизм, ферромагнетизм, антиферромагнетизм и ферримагнетизм. При этом если диамагнетизм есть универсальное свойство любого вещества, то парамагнетизм возникает только в двух классах органических веществ — в веществах, содержащих металлы переходной группы периодической системы, и в соединениях, в том числе в полимерах, обладающих неспаренными электронами или свободными радикалами. Свободный радикал содержит по край-

ней мере один испаренный валентный электрон, а следовательно, обладает спином и связанным с ним магнитным моментом. Иначе говоря, спиновый магнитный момент — это момент, которым обладает электрон, рассматриваемый как маленькая заряженная сфера, вращающаяся вокруг своей оси, а спиновый момент атома равен векторной сумме спинов отдельных электронов. При наложении внешнего МП спины отдельных электронов могут быть либо параллельны, либо антипараллельны друг другу. Если у пары свободных радикалов спины противоположны, то такое состояние называют синглетным, а состояния, в которых спины не компенсируют друг друга, именуя триплетными. В общем случае при столкновении свободных радикалов как синглетные, так и триплетные продукты химической реакции могут образовываться с разными вероятностями, а при рекомбинации свободных радикалов, в ходе которой образуются только синглетные продукты, наложение внешнего МП приводит к увеличению скорости химической реакции. С учетом того, что синглет-триплетные переходы происходят при малой напряженности внешнего МП, можно предположить, что на этом механизме основано влияние, которое МП оказывает на химические реакции. Следовательно, воздействие МП на полимеризацию или вулканизацию высокоэластичных материалов можно рассматривать как внешнее воздействие, а изменение скорости вулканизации — как отклик системы. Точно так же уровень намагниченности полимерного материала является функцией его магнитной восприимчивости. Для определения восприимчивости необходимо вычислять или измерять намагниченность материала, создаваемую приложенным МП. В общем случае это приложенное поле может зависеть и от пространственных координат, и от времени. Если пространственная зависимость приложенного поля характеризуется волновым вектором  $\tau$ , а временная — угловой частотой  $\omega$ , то магнитная восприимчивость  $\chi$  будет функцией этих величин [3].

Поскольку полимерные магнитные материалы и изделия из них используются как в статических, так и в переменных электромагнитных полях, то в основу изучения условий взаимодействия таких материалов с электромагнитными полями различных частот, а также интерпретации частотной зависимости физических параметров (магнитной проницаемости, электропроводности) магнитных эластомеров может быть положено понятие обобщенной восприимчивости. При этом, если внешнее воздействие, зависящее от времени  $F(t)$ , связано с реакцией системы  $f(t)$  линейно, то, используя преобразование Фурье, для угловой частоты  $\omega$  можно получить:

$$F(\omega) = K(\omega) f(\omega), \quad (1.1)$$

где  $F(\omega)$  и  $f(\omega)$  — воздействующая сила и реакция соответственно;  $K(\omega)$  — комплексная функция, которая определяет изменение свойств системы под влиянием приложенного воздействия  $F(\omega)$ .

Величина  $K(\omega)$  и есть обобщенная восприимчивость; она, в частности, может представлять собой диэлектрическую и магнитную проницаемости, электропроводность и теплопроводность магнитных эластомеров. Обобщенная восприимчивость также является представлением Фурье:

$$K(\omega) = \int_0^{\infty} K(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau, \quad (1.2)$$

где  $K(\tau)$  — функция времени, определяемая параметрами материала.

Все полимеры по своим магнитным свойствам относятся к диамагнитным и парамагнитным веществам. Магнитная восприимчивость их определяется формулой

$$\chi = \sum \chi_a + \lambda, \quad (1.3)$$

где  $\chi_a$  — магнитная восприимчивость атомов;  $\lambda$  — составляющая магнитной восприимчивости, учитывающая магнитные свойства химических связей и особенности строения молекул полимера.

Магнитная восприимчивость мономерных звеньев макромолекул составляет примерно  $-45 \cdot 10^{-6}$ , а связей — около  $+10 \cdot 10^{-6}$ . Свободные радикалы обладают положительной магнитной восприимчивостью, равной примерно  $1200 \cdot 10^{-6}$ . Сравнительно большое значение магнитной восприимчивости свободных радикалов обусловлено магнитным моментом неспаренных электронов атомов с незаполненными валентными оболочками. Таким образом, положительная магнитная восприимчивость полимеров может являться критерием наличия в них свободных радикалов.

Диамагнитная восприимчивость имеет отрицательный знак и очень мала, поэтому в чистом виде диамагнетизм проявляется только в тех случаях, когда имеет место полная взаимная компенсация как орбитальных, так и спиновых магнитных моментов.

В тех веществах, в которых собственный суммарный магнитный момент не равен нулю, возникает значительный по величине нескомпенсированный момент электронов. При этом в парамагнитных веществах при обычных температурах под воздействием теплового движения молекул магнитные моменты распределяются статистически равновероятно по всем направлениям, в результате чего суммарный магнитный момент равен нулю. Под действием внешнего МП возникает преимущественное направление элементарных магнитных моментов, т. е. вещество оказывается намагниченным и его магнитная восприимчивость положительная.

Устойчивой остаточной намагниченностью после воздействия внешнего МП обладают полимеры с большой молекулярной массой [4, 5]. Остаточная намагниченность в органических веществах может проявляться на двух уровнях: микроскопи-

ческом и макроскопическом. (Проявление остаточной намагниченности на микроскопическом уровне мы рассматривать не будем, так как это характерно только для органических сверхпроводников.) Остаточная намагниченность на макроскопическом уровне наблюдается у веществ, синтезированных в магнитном поле и с очень большим диаметром молекул. Максимальное значение остаточной намагниченности можно получить при условии, если число  $\pi$ -орбитальных электронов кратно 4.

В отличие от обычных органических соединений органические полимерные полупроводники всегда парамагнитны. В молекуле любого из органических полимерных полупроводников содержится большое число ненасыщенных связей  $C=C$ , которые обычно образуют сопряженную систему. Как известно, в подобных системах  $\pi$ -электроны не связаны с определенными атомами углерода, а способны перемещаться. Такое движение электронов вызывает появление значительной магнитной восприимчивости в веществе. Если допустить, что эта особенность органических полупроводников объясняется только присутствием в молекуле подвижных  $\pi$ -электронов, то с ростом их числа должна увеличиваться электропроводность. Действительно, оказалось [6], что энергия активации проводимости низкомолекулярных органических полупроводников снижается по мере возрастания числа  $\pi$ -связей в молекуле. Насыщение кратных связей приводит к резкому уменьшению электропроводности.

## 1.2. ВИДЫ МАГНИТНЫХ СОСТОЯНИЙ

Наряду с диамагнетизмом и парамагнетизмом существует ферро-, антиферро- и ферримагнетизм, их магнитные состояния обусловлены обменной энергией, которая не имеет аналогов в классической физике и получает объяснение только в рамках квантовой механики [7]. В соответствии с существующими теориями спонтанная (самопроизвольная) намагниченность таких веществ является следствием межэлектронного обменного взаимодействия, имеющего электростатическую природу кулоновского типа. Для развития теории ферромагнетизма весьма эффективными оказались методы теории твердого тела, используемые для описания свойств кристаллов. Поскольку, однако, эти методы основаны на трансляционной инвариантности кристаллов, до 1960 г. было признано, что ферромагнетизм обязательно связан с наличием кристаллической решетки. И только в 1960 г. появилась работа [8], в которой впервые была обоснована возможность существования аморфных ферромагнетиков, что привело к необходимости пересмотра сложившихся представлений о природе ферромагнетизма. Это позволило создать магнитные материалы с неупорядоченными магнитными состояниями, при которых различные атомы беспорядочно занимают узлы кристаллической решетки.

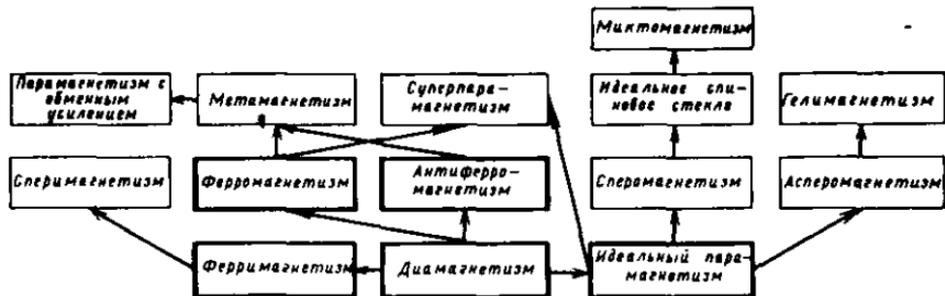


Рис. 1.1. Взаимосвязь различных типов магнитного упорядочения в твердых телах

На рис. 1.1 приведены четырнадцать типов магнитного упорядочения и показана взаимосвязь известных пяти основных магнитных состояний с девятью другими магнитными состояниями, включающими спиновое стекло, кластерное стекло, парамагнетизм с обменным усилением и т. д. [9].

В основе интерпретации магнитного упорядочения лежит представление о том, что магнитный момент атома продолжает существовать и тогда, когда атом становится ионом в твердом теле и далее входит в кристаллическую решетку. Существует сильное взаимодействие между электронами внешних, или валентных, оболочек соседних ионов (особенно в металлах), обуславливающих образование энергетической зоны делокализованных электронных состояний. При этом, хотя электроны в валентных оболочках обладают определенной степенью делокализации, в области незаполненной оболочки иона при данном положении спина действует локальный принцип запрета. Картину перехода электронов из одного состояния в другое можно представить как квантовое туннелирование между энергетическими состояниями оболочки и более делокализованными состояниями зоны. Чем меньше ширина энергетической зоны, тем сильнее локализованы в ней электроны (теория Стонера). Из этого следует, что ионы одного и того же вещества в твердом теле могут иметь разные по величине магнитные моменты. Эти моменты возникают за счет асимметрии распределения заряда иона с незаполненной  $d$ - или  $f$ -оболочкой, который в связи с этим по-разному взаимодействует с зарядами соседних ионов. Обменные силы, действующие на электроны незаполненной оболочки иона, зависят, таким образом, от геометрического расположения ионов, расстояний до них и, в частности, от числа и расположения ближайших соседних ионов того же вещества.

Такая зависимость магнитного момента иона от его окружения обнаружена в кристаллических материалах. Например, ионы  $Ni$  и  $Co$  немагнитны в  $Au$ , но те и другие приобретают магнитные свойства, если число ближайших соседних ионов того же вещества становится достаточно большим. Такая зависимость еще резче проявляется в аморфных, или неупорядо-

ченных, твердых телах. Для этих материалов типичны как небольшой разброс значений ионных магнитных моментов, характерный для ионов с  $f$ -оболочками, так и весьма значительный, свойственный ионам с  $d$ -оболочками. Именно поэтому ион с незаполненной  $d$ -оболочкой можно иногда обнаружить в одном и том же материале и в магнитном, и в немагнитном состоянии.

Таким образом, магнитное состояние, возникающее благодаря существованию самопроизвольной намагниченности в твердом теле, является результатом совместного действия ряда конкурирующих факторов. При этом в отсутствие внешнего магнитного поля результирующий магнитный момент магнитного материала равен нулю, так как ориентации каждого магнитного момента препятствует дезориентирующее тепловое движение, а воздействие внешнего магнитного поля, наоборот, способствует их упорядочению.

В настоящее время принято относить все виды магнитных состояний веществ к двум типам магнетизма: некооперативному, при котором магнитные моменты отдельных ионов не зависят от других магнитных моментов; и кооперативному, при котором определяющую роль играет взаимодействие между магнитными моментами ионов. С учетом этой классификации рассмотрим основные особенности магнитных состояний веществ, приведенных на рис. 1.1.

Диамагнетизм — некооперативный магнетизм; входит в любое магнитное состояние вещества, но обычно диамагнитная восприимчивость пренебрежимо мала по сравнению с магнетизмом, обусловленным наличием спонтанных магнитных моментов в веществе. Диамагнетизм является следствием индукционных токов, наводимых в заполненных электронных оболочках ионов внешним магнитным полем. Благодаря этому в каждом ионе появляется наведенный магнитный момент, направленный противоположно внешнему магнитному полю. Диамагнитная восприимчивость имеет отрицательный знак, поэтому диамагнетики выталкиваются из внешнего неоднородного магнитного поля. Примерами чисто диамагнитных твердых кристаллических веществ могут служить  $\text{Cu}$  и  $\text{NaCl}$ , а аморфных —  $\text{SiO}_2$ .

Идеальный парамагнетизм — некооперативный магнетизм; характеризуется состоянием, при котором ориентация магнитных моментов флуктуирует во времени непрерывно и случайным образом. При таком состоянии магнитное упорядочение является результатом ориентации магнитных моментов, осуществляемой магнитным полем вопреки дезориентирующему тепловому движению, имеющему место при данной температуре. Идеальный парамагнетизм характеризуется магнитной восприимчивостью  $\chi$ , которая меняется обратно пропорционально температуре  $T$  (закон Кюри):  $\chi = C/T$  (где  $C$  — постоянная Кюри).

Однако закон Кюри не учитывает силы взаимодействия между элементарными носителями магнетизма парамагнитного вещества (молекулярное магнитное поле), которым пренебречь нельзя. Поэтому для учета влияния молекулярного поля Вейс предложил считать его пропорциональным намагниченности, появившейся вследствие упорядоченности. Для оценки магнитной восприимчивости таких веществ справедлив более общий закон Кюри — Вейса:  $\chi = C(T - \Delta)$  (где  $\Delta$  — постоянная Вейса, различная для разных веществ, которая может быть и больше, и меньше нуля).

Магнитная восприимчивость парамагнетиков в слабых магнитных полях не зависит от напряженности поля, а в сильных магнитных полях или при очень низких температурах их намагниченность стремится к определенному пределу. Для намагничивания парамагнетиков до такого состояния, когда все элементарные магнитные моменты станут параллельными направлению внешнего магнитного поля, при нормальной температуре требуется сильное намагничивающее поле с напряженностью приблизительно  $10^{11}$  А/м, а при температуре, близкой к абсолютному нулю, — в два раза меньше.

Следовательно, закон Кюри Вейса учитывает существование некоторого кооперативного магнетизма, который оказывается доминирующим, если тепловую энергию моментов в парамагнетике снизить. Для практики важно, что при снижении температуры доминирование кооперативного эффекта проявляется при некотором дискретном значении температуры, называемой температурой упорядочения ( $T_{уп}$ ). Ниже  $T_{уп}$  возникают другие магнитные состояния. Если это ферро- или ферримагнетик, то  $T_{уп}$  есть температура Кюри ( $T_K$ ); если это антиферромагнетик, то  $T_{уп}$  есть температура Нееля ( $T_N$ ); переход в состояние спинового стекла осуществляется при температуре ( $T_{сc}$ ), а переход в микромагнитное состояние происходит при температуре «замерзания» ( $T_{зам}$ ).

Примерами кристаллических веществ в состоянии идеального парамагнетизма являются  $CuMn$ ,  $AuFe$ , аморфных —  $Cd_{54}Ag_{46}$  и  $Ni_{65}Au_{35}$ .

**Ферромагнетизм** — магнетизм кооперативного типа, при котором намагниченность существует даже в отсутствие внешнего магнитного поля (самопроизвольная намагниченность). 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 с напряженностью  $H$  может изменять размеры этих доменов, увеличивая те из них, которые ориентированы по отношению к полю энергетически выгоднее, чем остальные. Такие ферромагнетики имеют структуры, характеризующиеся дальним магнитным порядком; структура аморфных ферромагнетиков характеризуется

ближним магнитным порядком в пределах лишь нескольких межатомных расстояний, и в них отсутствуют малые кристаллические области.

При повышении температуры ферромагнетика до  $T_K$ , при которой энергия теплового движения моментов становится сравнимой с энергией обменного взаимодействия, спонтанная намагниченность исчезает и выше температуры Кюри ферромагнетик становится парамагнетиком и подчиняется закону Кюри — Вейса.

Все ферромагнетики характеризуются большим положительным значением магнитной восприимчивости, которая существенно зависит от напряженности внешнего магнитного поля и температуры; способностью намагничиваться до насыщения при обычных температурах даже в слабых магнитных полях; гистерезисом — зависимостью магнитных свойств от предшествующего магнитного состояния; точкой Кюри, т. е. температурой  $T_K$ , при которой материал теряет ферромагнитные свойства.

Магнитная индукция  $B$  или намагниченность  $J$  ферромагнетиков зависят от напряженности магнитного поля  $H$ , а потери на перемагничивание — от его магнитной индукции или частоты воздействующего поля.

К кристаллическим ферромагнетикам относятся Fe, Co, Ni, к аморфным — разнообразные соединения этих химических элементов, например  $Fe_{80}P_{20}$ ,  $FeF_2$  и др.

**Антиферромагнетизм** — магнетизм кооперативного типа, свойственный только кристаллическим системам. Магнитные ионы занимают в решетке антиферромагнетика кристаллографически эквивалентные позиции. Однако если момент одного иона ориентирован в заданном направлении, то момент соседнего иона направлен строго антипараллельно ему, и в целом по кристаллической решетке спонтанная намагниченность отсутствует.

К антиферромагнетикам относятся ряд редкоземельных металлов — церий, празеодим, неодим, самарий, европий, а также оксиды, сульфиды, карбонаты переходных металлов, например  $FeO$ ,  $CoO$ ,  $MnS_2$ .

**Ферримагнетизм** — магнетизм кооперативного типа, отличающийся тем, что в его создании участвуют ионы одного и того же вещества, но с разной валентностью ( $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ ), либо ионы двух разных элементов (Cd и Co).

Ферримагнетики приобрели свое название от ферритов, представляющих собой соединения оксида железа  $Fe_2O_3$  с оксидами других металлов, например соединения со структурной формулой  $MeO \cdot Fe_2O_3$ , где Me — ион двухвалентного металла (Fe, Ni, Mn, Zn, Co и др.). Это так называемые простые, или однокомпонентные, ферриты (моноферриты). Ряд таких ферритов (например, никелевый  $NiO \cdot Fe_2O_3$  или марганцевый  $MnO \cdot Fe_2O_3$ ) обладает весьма сильными магнитными свойствами, а по электрическим показателям относится к классу полу-

проводников и диэлектриков, что позволяет применять их в качестве магнитного материала в диапазоне частот до сотен мегагерц.

Примерами кристаллических ферромагнетиков являются двойные оксиды вида  $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , к аморфным ферромагнетикам относится, например, сплав  $\text{Cd}_{30}\text{Co}_{70}$ .

**Метамагнетизм** — магнитное состояние вещества, включающее ферромагнетизм и антиферромагнетизм. До температуры Нееля ( $T_N$ ) метамагнетик ведет себя как антиферромагнетик, но увеличение напряженности внешнего поля приводит к преодолению сил кристаллической анизотропии и скачкообразному изменению внутренней магнитной структуры. Этот вызванный магнитным полем переход из состояния со слабой намагниченностью в состояние со сравнительно большой намагниченностью и есть метамагнетизм.

Типичными примерами веществ в состоянии метамагнетизма являются соединения переходных металлов с незаполненными  $3d$ -электронными оболочками ( $\text{YbCo}_2$ ,  $\text{FePt}_3$ ).

**Парамагнетизм с обменным усилением** присущ металлам, в которых обменное взаимодействие электронов не настолько сильное, чтобы возник дальний порядок, характерный для ферромагнетизма. Однако при низких температурах в ограниченных областях металла создается временное магнитное упорядочение ионных магнитных моментов. Переход от ферромагнетика к парамагнетика с обменным усилением является результатом постепенного ослабления влияния обменного взаимодействия и анизотропии на спонтанные магнитные моменты в системе (т. е. переход от кооперативного магнетизма к некооперативному). Типичными примерами веществ с таким магнитным состоянием являются Pd и Pt.

**Суперпарамагнетизм** отличается от обычного парамагнетизма тем, что эффективный момент однодоменной частицы представляет собой сумму магнитных моментов входящих в нее ионов, а их может быть в частице несколько тысяч. Поэтому для описания указанного состояния применяется термин «суперпарамагнетизм», который характерен для идеальных ферро- и парамагнетиков, а также для некоторых других магнитоупорядоченных структур, если они раздроблены на частицы субмикронного размера. Магнитные свойства ферромагнитной частицы определяются ее размером. Частица одноосного ферромагнетика, объем которого превышает некоторое критическое значение, состоит из множества магнитных доменов, каждый из которых намагничен вдоль оси анизотропии, но оси эти имеют разные направления. Однако такая доменная структура энергетически невыгодна, если объем ферромагнитной частицы меньше критического значения; в этом случае частица становится однодоменной, и все ее моменты ориентированы вдоль одного и того же направления. Это позволяет намагниченности однодоменной частицы флуктуировать от одного направления

оси анизотропии к другому так же, как и в идеальном парамагнетике.

Суперпарамагнетизм можно разрушить путем охлаждения, поскольку характеристическое время флуктуаций момента частицы экспоненциально меняется с температурой, и намагниченность быстро приходит в устойчивое состояние при понижении температуры. Суперпарамагнетизм обнаруживается в системах, содержащих мелкие ферромагнитные частицы, например Co и Hg или частицы Fe в аморфных телах, а также в металлических твердых растворах.

**Сперомагнетизм** — магнитное состояние вещества, при котором локализованные магнитные моменты отдельных ионов имеют произвольную ориентацию и отсутствует как суммарная намагниченность, так и локальное упорядочение. Важно отличать это магнитное состояние от парамагнитного, в котором направления магнитных моментов флуктуируют во времени непрерывно и случайным образом. В сперомагнетике ниже определенной температуры упорядочения  $T_{уп}$  направления магнитных моментов «замораживаются» и далее не изменяются. Возникающее расположение магнитных моментов не является единственным, а представляет собой одно из состояний, которыми обладает система, и определяется локальным равновесием обменных взаимодействий в каждой области, где расположен магнитный момент. Сперомагнетизм проявляется главным образом в тех системах, в которых величина обменного взаимодействия принимает случайные значения или отрицательна. Сперомагнетизм проявляется в различных системах, содержащих магнитные узлы, атомные кластеры или крошечные шарики, распределенные в немагнитной матрице по случайному закону. Сперомагнетизм существует также в аморфных магнитных диэлектриках, таких, например, как  $FeF_3$ , в которых предполагается наличие только антиферромагнитного обменного взаимодействия. Кроме того, к аморфным сперомагнетикам относятся сплав  $CuMn$ , смеси металлов с незаполненными  $3d$ - и  $4f$ -электронными оболочками и некоторые редкоземельные металлы.

**Асперомагнетизм.** Магнитное состояние, в котором хаотическое распределение локализованных магнитных моментов в объеме вещества ниже некоторой температуры упорядочения  $T_{уп}$ , зафиксировано так, что проявляется преимущественная ориентация магнитных моментов, приводящая к спонтанной намагниченности. Асперомагнетизм отличается от сперомагнетизма тем, что направление магнитного момента меняется от точки к точке не совсем случайным образом и существует вероятность локального упорядочения в ограниченных областях или доменах.

Так как в асперомагнетиках каждый домен обладает значительным магнитным моментом, то в зависимости от величины обменного взаимодействия и локальной анизотропии асперо-

магнетики можно разделить на два типа. Если доминирующим взаимодействием является обменное, то каждый домен можно рассматривать как один магнитный момент с фиксированной ориентацией, которая устойчива даже по отношению к очень сильным внешним полям, поэтому намагниченность таких веществ с увеличением напряженности внешнего магнитного поля не обнаруживает насыщения. Примером может служить  $\text{YbFe}_3$  — вещество, которое не насыщается даже в магнитных полях с индукцией порядка 15 Тл.

Если же доминирует локальная анизотропия, то магнитное состояние является менее жестким и более восприимчивым к действиям внешних полей. В этом случае в каждой области, занимаемой магнитным моментом, однозначно определена локальная случайно ориентированная ось анизотропии, и зависимость намагниченности от напряженности внешнего магнитного поля аналогична зависимости, наблюдаемой в идеальном ферромагнетике.

Гелимагнетизм — магнитное состояние, характерное для веществ, магнитные моменты у которых локализованы в узлах кристаллической решетки, обладающих ниже некоторой температуры преимущественным направлением ориентации магнитных моментов. Это состояние присуще веществам кристаллической структуры. Типичным примером такого магнитного состояния служит  $\text{MnAu}_2$ , в котором преимущественная ориентация моментов систематически меняется от одной атомной плоскости кристалла к другой. Ионы Mn обладают магнитными моментами и образуют объемно-центрированную тетрагональную структуру. Их магнитные моменты параллельны в каждой плоскости кристалла, но их направление изменяется на угол порядка  $50^\circ$  при переходе от одной плоскости к другой. Более сложные формы гелимагнетизма встречаются в редкоземельных металлах, причем направления магнитных моментов в них поворачиваются не в плоскости, а по поверхности конуса.

**Идеальное спиновое стекло.** При охлаждении ниже критической температуры  $T_{\text{уп}}$  кристаллический сплав, содержащий магнитные ионы какого-либо вещества в немагнитной матрице, переходит в магнитное состояние, получившее название «идеальное спиновое стекло». Отличительными чертами этого состояния служит наличие пика магнитной восприимчивости в слабых магнитных полях при  $T_{\text{уп}} = T_{\text{сс}}$  и неустойчивость его выше этой температуры. Хаотичность ориентации магнитных моментов напоминает хаотичность расположения составляющих обычного стекла (отсюда и название «спиновое стекло»). При этом ориентации магнитных моментов зафиксированы и не могут флуктуировать с течением времени.

Состояние спинового стекла в кристаллических сплавах существует только в ограниченной области концентраций растворимого магнитного вещества и является результатом хаотичности распределения величины и знака взаимодействий между

соседними магнитными моментами. Оно может возникать при случайном распределении магнитных ионов как в кристаллических, так и в аморфных твердых телах.

Благодаря изучению спиновых стекол магнитологи вынуждены были отказаться от подчеркивания особой роли упорядоченности в магнетизме и считать, что фундаментальное значение для теории магнетизма может иметь как раз неупорядоченность. Примерами веществ в состоянии спинового стекла являются растворы Fe или Mn в Cu или Au.

**Микромагнетизм** — магнитное состояние, в общем сходное с состоянием идеального спинового стекла и отличающееся тем, что в нем доминируют локальные корреляции магнитных ионов (двойные, тройные и т. д.), определяемые повышенной концентрацией, магнитных примесей. Для этих материалов характерно то, что небольшие группы ионов связываются друг с другом прямым обменным взаимодействием и сосуществуют как отдельные образования, внедренные в матрицу спинового стекла. Таким образом, состояние микромагнетизма (или кластерное стекло) присуще системам, в которых необходимо учитывать объединение магнитных ионов в кластеры и прямое обменное взаимодействие.

**Сперимагнетизм.** Сперимагнитное состояние наблюдается в веществах, которые содержат ионы двух (или более) магнитных веществ, причем магнитные моменты, по крайней мере одного из них, заморожены со случайными ориентациями. Такое магнитное состояние характеризуется суммарной спонтанной намагниченностью за счет преобладающего ферромагнитного упорядочения одного из составляющих его веществ.

### **1.3. ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ФЕРРИТОВЫХ, АМОРФНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Анализ рассмотренных магнитных состояний веществ показывает, что при создании магнитных эластомеров в качестве наполнителей для них целесообразно использовать вещества кристаллической и аморфной структуры, обладающие ферро- и ферримагнитными состояниями. Кроме того, наполнители для магнитных эластомеров должны сочетать магнитные свойства с высоким удельным электрическим сопротивлением. Наиболее широкое распространение для получения порошкообразных наполнителей получили ферриты — новый класс неметаллических оксидных магнитных материалов различной структуры с ферримагнитным состоянием и порошки из сплавов редкоземельных элементов. В технике наиболее широкое применение имеют смешанные ферриты, представляющие собой твердые растворы двух или нескольких простых ферритов.

Магнитные наполнители, как и любые магнитные материалы, разделяются на два класса: магнитотвердые и магнитно-

мягкие. Магнитномягкие ферриты можно отнести к электронным полупроводникам с высокой магнитной (до  $1 \cdot 10^4$ ) и диэлектрической (до  $1 \cdot 10^6$ ) проницаемостью. При распространении через них электромагнитных волн эти материалы ведут себя как полупроводники, обладающие специфическими электрическими и магнитными свойствами, причем с ростом частоты диэлектрическая проницаемость ферритов уменьшается до значений  $\epsilon = 5-15$ , а магнитная проницаемость  $\mu$  — до 1. Магнитнотвердые ферриты широко используются для изготовления постоянных магнитов.

Некоторые типы магнитных эластомеров, содержащие порошки ферритов, исследованы и описаны в советской и зарубежной литературе и широко применяются в современной радиоэлектронной технике и других областях. Аморфные магнитные материалы только начинают использоваться в качестве высокоэффективных магнитномягких и магнитнотвердых наполнителей для полимеров. Однако уникальность их физико-химических свойств — высокая магнитная проницаемость, химическая стойкость, большая намагниченность насыщения, малые потери на гистерезис — открывает широкие перспективы их применения. Поэтому целесообразно рассмотреть основные свойства этого нового и интересного класса магнитных материалов.

К настоящему времени получено значительное число аморфных ферромагнитных сплавов на основе переходных металлов и металлоидов. Такие сплавы по сравнению с чистыми аморфными переходными металлами удается получить относительно просто методом закалки расплава, и их аморфное состояние, как правило, стабильно до температуры, составляющей несколько сот градусов.

Аморфные двухкомпонентные ферромагнитные сплавы делятся на следующие важнейшие группы:

1) переходный металл — переходный металл (ПМ—ПМ), например Fe—Ni, Fe—Cu, Ni—Cr;

2) переходный металл — нормальный металл (ПМ—НМ), например (Co, Fe, Ni) — Au, (Co, Ni) — Ag, (Fe, Ni) — Pd, (Fe, Ni) — Pt;

3) переходный металл — аморфизатор (ПМ—А), например (Co, Fe, Ni) — (B, P, C, Si, Ge);

4) переходный металл — редкоземельный металл (ПМ—РЗМ), например (Co, Fe, Ni) — (Gd, Tb, Er, Ho, Nd, Pr, Sm, Y, Dy, Lu, Tm, Yb); такие сплавы могут проявлять свойства аморфных ферримагнетиков.

Наряду с перечисленными двухкомпонентными аморфными ферромагнитными сплавами, большинство из которых к настоящему времени уже получено, существует также большое число трех-, четырех- и многокомпонентных аморфных ферромагнитных сплавов, в том числе представляющих собой комбинации элементов разных типов.

Длительное время аморфные ферромагнетики относили к материалам, которые не могут обладать магнитной анизотропией и должны быть магнитно изотропными. Первое доказательство существования магнитной анизотропии было получено в 1972 г. для аморфных сплавов Co—P [11]. Важное значение для практики имели результаты, которые позволили установить сильную макроскопическую одноосную магнитную анизотропию у аморфных ферримагнитных сплавов Gd—Co, полученных катодным распылением [12]. После этого макроскопическая одноосная магнитная анизотропия была обнаружена у многих аморфных ферро- и ферримагнетиков. Работы по исследованию природы и величины магнитной анизотропии аморфных ферро- и ферримагнетиков, а также выявлению параметров, влияющих на анизотропию, продолжают в настоящее время по следующим причинам. Во-первых, магнитная анизотропия многих аморфных ферро- и ферримагнетиков является структурно-чувствительным фактором, и следовательно, если удастся понять причину ее возникновения, можно будет получить новые сведения о структуре таких материалов. Во-вторых, магнитная анизотропия существенна с точки зрения практического применения материала, так как в значительной мере определяет величину коэрцитивной силы  $H_c$  и начальной магнитной проницаемости  $\mu_0$ , для которых во многих случаях справедливы соотношения:

$$H_c \approx K_{\text{эфф}}/M_S, \quad (1.4)$$

$$\mu_0 \approx M_S^2 K_{\text{эфф}}, \quad (1.5)$$

где  $K_{\text{эфф}}$  — эффективная константа магнитной анизотропии;  $M_S$  — намагниченность насыщения.

Эффективная константа магнитной анизотропии входит в выражение для ширины доменной границы (180-градусной стенки Блоха):

$$d = \pi [A/(K_{\text{эфф}}a)]^{1/2}, \quad (1.6)$$

где обменная энергия  $A$  обусловлена намагниченностью данной системы, определяемой набором всех спинов  $S$ , т. е.  $A = MS^2$ ;  $a$  — среднее расстояние между соседними атомами.

Таким образом, магнитная анизотропия существенно влияет на характер зависимости намагниченности от напряженности поля и в особенности на важные с технической точки зрения параметры петли гистерезиса материала.

Следует отметить, что почти все аморфные сплавы редкоземельных металлов с переходными элементами имеют при нормальной температуре значение  $H_c$  порядка 200—300 А/м. Однако аморфные сплавы Tb — ПМ при низких температурах имеют значительно более высокие значения  $H_c$ .

При создании изделий из аморфных ферромагнетиков в виде тонких пленок следует учитывать чувствительность их магнитной анизотропии к условиям получения, которая влияет на величину коэрцитивной силы. Важно отметить, что увеличить коэрцитивную силу аморфных ферро- и ферримагнетиков мож-

но простым отжигом или отжигом в магнитном поле, как это, например, делается для сплавов Gd—Co. Так как при этом полная намагниченность мала, то коэрцитивная сила, согласно выражению (1.4), принимает очень большие значения.

Установлено, что коэрцитивная сила сплавов  $Tb_xFe_{1-x}$  сильно возрастает в области низких температур. Такая температурная зависимость  $H_c$  обусловлена малыми магнитными неоднородностями, которые были обнаружены методом малоуглового рассеяния нейтронов, а также наличием сильной локальной магнитной анизотропии. Значительный рост коэрцитивной силы в результате отжига при соответствующей температуре обусловлен частичной кристаллизацией сплава. В результате такого отжига для аморфного сплава  $TbFe_2$  получены максимальное значение  $H_c = 3 \cdot 10^2$  кА/м, а энергетическое произведение  $(BH)_{\max} = 870$  кДж/м<sup>3</sup> при нормальной температуре. Эти значения позволяют считать сплав  $TbFe_2$  перспективным материалом для постоянных магнитов. В данном случае мы имеем прекрасный пример того, как путем термомагнитной обработки исходного аморфного материала может быть зафиксировано состояние, промежуточное между аморфным и кристаллическим, в котором магнитный материал обладает особенно ценными свойствами [13].

Другими перспективными материалами, используемыми в качестве наполнителей для эластичных магнитов, являются соединения, содержащие редкоземельные элементы типа  $SmCo_5$ . Такие соединения сочетают положительные свойства применяемых сплавов типа альнико и ферритов и характеризуются высокой остаточной магнитной индукцией, исключительной стойкостью против размагничивания и в дополнение к удовлетворительной температурной зависимости магнитных свойств имеют высокое значение магнитной энергии  $(BH)_{\max}$ . Термины «редкоземельные элементы» (РЗЭ) или «редкоземельные металлы» (РЗМ) обычно используют для элементов с атомными номерами от 58 (Ce) до 71 (Lu). Новое и перспективное применение РЗМ — это использование их в эластичных постоянных магнитах. РЗМ обычно изготавливают методом порошковой металлургии, а затем различными способами измельчают в порошок. К таким способам относятся размалывание в шаровой мельнице, истирание и измельчение в вибромельнице. Так как эти материалы в виде тонких порошков легко окисляются, то при размоле нужно соблюдать меры, чтобы предотвратить окисление. Размол производят в атмосфере инертного газа или в защитной органической жидкости, например в толуоле, изопропиловом или этиловом спирте [14].

Особенно важным является вопрос о стабильности магнитных свойств наполнителей из РЗМ, поскольку магниты не должны изменять свои свойства во времени и быть термостабильными в определенном интервале температур, который задается условиями эксплуатации магнитной системы. По существ-

вующим нормам допускается изменение остаточной индукции постоянных магнитов лишь на несколько процентов в течение 10 лет [15]. Большим недостатком всех порошков из РЗМ является нестабильность их магнитных свойств из-за окисления порошков под воздействием атмосферного кислорода и паров воды. Поскольку порошки адсорбируют эти вещества из воздуха, качество магнитов и воспроизводимость их магнитных характеристик зависят от условий, в которых находились порошки до их введения в полимерную матрицу [16].

Для защиты порошков из сплавов РЗМ от окисления было предложено покрывать частицы порошка электролитическим или химическим способом каким-либо металлом с малым коэффициентом диффузии кислорода, что позволяет увеличить стабильность магнитных свойств даже при повышенных температурах. В качестве защитного слоя предложено также использовать технический углерод [17] и различные полимеры [18, 19].

Во многих странах начато производство магнитных эластомеров на основе высокоэластичных и термопластичных полимеров (каучуки, эпоксидные и фенольные смолы, ненасыщенные полиэфирные смолы, полипропилен и др.) и порошков из сплавов РЗМ [20, 21]. Эластичные постоянные магниты сохраняют характерный для сплавов на основе РЗМ высокий уровень коэрцитивной силы, и в то же время они значительно дешевле и экономичнее, чем литые металлические магниты из сплавов РЗМ. Некоторое снижение магнитных характеристик магнитных эластомеров, вызываемое наличием полимера, компенсируется тем, что за счет уменьшения плотности и снижения массы улучшаются магнитные характеристики материала на единицу объема. Ввиду того что каждая частица находится в среде полимерного вещества, такие магниты имеют большее объемное электрическое сопротивление по сравнению со спеченными магнитами. Высокое электрическое сопротивление вызывает уменьшение потерь на вихревые токи, которые могут наводиться в магните при его движении или вращении относительно другого магнита. Механическая ориентация или ориентация в магнитном поле частиц магнитного наполнителя в полимерных магнитах, производимая в процессе их изготовления, позволяет получить анизотропные магниты с повышенными по сравнению с изотропными магнитными характеристиками [22, 23]. Такие магниты работоспособны при температурах до 60°C в течение длительного времени.

Анализ магнитных свойств полимеров показал, что они находятся в состоянии диамагнитного и парамагнитного упорядочения, т. е. являются слабомагнитными веществами, поэтому получение магнитных эластомеров с высокими магнитными параметрами на основе чистых (ненаполненных) полимеров невозможно. Магнитные наполнители, как было показано, могут находиться в ферри-, ферро-, антиферро- и ряде других магнит-

ных состояний и по уровню магнитных свойств относятся к высокомагнитным веществам. Учитывая это, единственно возможным путем получения магнитных эластомеров следует считать использование композиций, состоящих из полимеров и магнитных наполнителей. Такие материалы удачно сочетают физико-механические и диэлектрические свойства, присущие полимерам, с высокими магнитными характеристиками наполнителей. Кроме того, магнитные эластомеры на основе каучуков сохраняют эластичность при больших концентрациях наполнителей в широком интервале температур и деформаций, высокую механическую прочность, гибкость, химическую стойкость [24]. Магнитные эластомеры перспективны также в технологическом и экономическом отношении при массовом выпуске постоянных магнитов и магнитопроводов на основе различных полимеров и магнитных наполнителей из ферритовых, аморфных, редкоземельных и других материалов.

## Глава 2

### ПОЛИМЕРЫ И НАПОЛНИТЕЛИ ДЛЯ МАГНИТНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Широкий комплекс требований к изделиям из магнитных эластомеров обуславливает необходимость применения для их получения полимеров и наполнителей с определенными физико-химическими, электрическими, магнитными, физико-механическими и др. свойствами.

#### 2.1. ПОЛИМЕРНАЯ ОСНОВА МАГНИТНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

В качестве полимерной основы магнитных эластомеров применяют высокомолекулярные каучуки; жидкие каучуки; термоэластопласты; термопластичные материалы (полиолефины, полиамиды, полистирол); полиуретаны; полиэфирсы; фенолоформальдегидные смолы; полиизобутилен; пластифицированный поливинилхлорид [25—27].

Из высокомолекулярных каучуков для создания таких материалов могут использоваться натуральный или различные синтетические. Однако натуральный каучук дорог и является дефицитным сырьем; кроме того, он подвержен быстрому старению под действием тепла, света, кислорода воздуха. Поэтому предпочтительно использовать синтетические каучуки: изопреновый СКИ-3, бутилкаучук БК-2045, хлоропреновые Кр-100 и Кр-50, бутадиев-нитрильные СКН-18, СКН-26, СКН-40, бутадиев-стирольные СКМС-30АРКМ-15, этилен-пропиленовые СКЭП и СКЭПТ, силоксановые и др., которые по своим механическим характеристикам не уступают натуральному каучуку, обладая одновременно рядом дополнительных положительных качеств.

Так, этилен-пропиленовые каучуки СКЭП и СКЭПТ характеризуются высокой стойкостью к воздействию агрессивных сред при повышенных температурах (100—150°C), полярные бутадиен-нитрильные и хлоропреновые каучуки устойчивы к действию масел и растворителей, силоксановые — термостойки в течение длительного времени при 100—200°C.

Выбор полимерной основы диктуется требованиями, предъявляемыми к создаваемому материалу, условиям его изготовления и эксплуатации. Применение каучуков для получения магнитных эластомеров требует проведения процесса вулканизации при повышенном давлении и температурах 140—200°C. В процессе вулканизации происходит сшивание макромолекул каучука, в результате чего материал приобретает требуемые физико-механические и магнитные характеристики.

В ряде случаев при создании магнитных эластомеров проведение вулканизации нежелательно или трудно осуществимо, и тогда используют полимеры, не требующие вулканизации, например термоэластопласты или термопласты.

Применение в качестве полимерной основы термоэластопластов — это новое направление в производстве эластичных магнитных материалов. При повышенных температурах эти полимеры по текучести подобны термопластам, а при нормальной температуре проявляют свойства, характерные для резины, т. е. имеют высокие прочность, эластичность, относительное удлинение при разрыве. Термоэластопласты и композиции на их основе могут перерабатываться литьем под давлением, шприцеванием, каландрованием, прессованием. Композиции на основе термопластов (полиэтилена, полипропилена, полиамидов, полистирола) перерабатывают главным образом литьем под давлением из-за высокой текучести расплавов этих материалов. Однако следует иметь в виду, что применение термопластичных и других полимеров, не требующих вулканизации, приводит к снижению показателей высокоэластических свойств магнитных эластомеров и верхнего температурного предела их эксплуатации.

Для достижения высоких магнитных характеристик магнитных эластомеров необходимо вводить максимально возможное количество магнитных наполнителей. Однако для полимеров существуют предельные значения степени наполнения, выше которых материал теряет когезионную прочность, т. е. рассыпается, не образует сплошную массу, и переработка его в изделия становится невозможной. Кроме того, в области предельных степеней наполнения вязкость композиций очень высока, что часто затрудняет формование изделий. С целью снижения вязкости композиций, увеличения степени наполнения полимеров магнитными наполнителями, а также повышения их магнитных характеристик за счет ориентации в магнитном поле используют жидкие каучуки — низкомолекулярные полидиены, являющиеся продуктами сополимеризации диеновых углеводородов

(например, пиперилена) с олефинами (например, бутиленом), а также олигомеры молекулярной массы  $2,5 \cdot 10^2$ — $5 \cdot 10^4$ , которые получают полимеризацией диенов или сополимеризацией их с виниловыми мономерами.

Содержание полимера в высоконаполненном магнитном эластомере зависит от ряда факторов: плотности полимера, способа переработки, назначения, требуемых физико-механических и магнитных характеристик и др.; на практике оно колеблется от 5 до 50% (масс.).

Ниже приведены краткие сведения о полимерах, которые находят применение в качестве полимерной основы для магнитных эластомеров [25—32].

### 2.1.1. Высокомолекулярные каучуки

Изопреновый каучук СКИ-3 является синтетическим аналогом натурального каучука, имеет узкое молекулярно-массовое распределение ( $M_w/M_n \approx 1,2$ ), молекулярная масса его составляет 550—1000 тыс. Физические свойства СКИ-3 подобны свойствам натурального каучука:

$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	910—920	$\rho_1$ , Ом·м	$3,1 \cdot 10^{12}$
$T_g$ , °С	— 70	$\lg \delta$	0,011
$\nu$	3,8	$E_{op}$ , МВ/м	36

Синтетический полиизопрен СКИ-3, так же как и НК, является кристаллизующимся каучуком, температура кристаллизации составляет  $-25^\circ\text{C}$ , полупериод кристаллизации — более 20 ч (для НК — 2—3 ч). Наименьшее относительное удлинение, при котором наблюдается образование кристаллической фазы при  $20^\circ\text{C}$ , составляет для резин на основе СКИ-3 300—400% (на основе НК—200%).

Изопреновые каучуки растворимы в хлороформе, четыреххлористом углероде, циклогексане, бензоле, толуоле и не растворимы в спиртах и кетонах. Набухание изопреновых каучуков в ароматических маслах достигает 500%. Они не стойки к действию концентрированных щелочей и кислот, стойки к действию воды.

Резиновые смеси на основе синтетического полиизопрена хорошо каландруются, шприцуются и формируются, но сборка изделий из них затруднена из-за низкой когезионной прочности.

Способность изопренового каучука к кристаллизации обуславливает высокую прочность при растяжении ненаполненных вулканизатов на его основе. Ненаполненные и наполненные вулканизаты смесей из СКИ-3 по большинству механических показателей равноценны вулканизатам натурального каучука, а диэлектрические свойства резин из синтетического полиизопрена, не содержащих примесей водорастворимых соединений, находятся на уровне аналогичных свойств резин из натурального каучука.

Вулканизаты смесей на основе изопренового каучука стойки к действию ацетона, воды, этилового спирта и не стойки к действию некоторых кислот (азотной, соляной, муравьиной, олеиновой и др.), щелочей, минеральных масел, ароматических углеводородов.

**Бутадиен-стирольные каучуки (БСК)** получают эмульсионной сополимеризацией бутадиена и стирола. В СССР выпускают широкий ассортимент низкотемпературных и высокотемпературных бутадиен-стирольных каучуков марок СКС и СКМС. После названия марки обычно ставят цифры и буквы, указывающие на отличительные особенности сополимера данного типа (содержание стирола в исходной смеси мономеров, условия полимеризации). Ниже представлены показатели физических свойств БСК:

$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	920-930	$\rho$	2,9
$T_c$ , °C	53	$\rho_1$ , Ом·м	$7 \cdot 10^{12}$

Бутадиен-стирольные каучуки растворяются в ароматических и алифатических углеводородах, не стойки к действию смазочных масел, достаточно стойки к действию разбавленных и концентрированных кислот, кетонов. По стойкости к действию воды они превосходят натуральный каучук. Газопроницаемость каучука сравнительно высока.

Бутадиен-стирольные каучуки перерабатывают на обычном оборудовании, применяемом при производстве резиновых изделий. Их особенностью по сравнению с изопреновыми каучуками является повышенное теплообразование и большой расход энергии при смешении на вальцах, в резиносмесителях и других машинах. Повышенное эластическое восстановление смесей обуславливает относительно большую усадку заготовок при формовании. Смесей на основе БСК характеризуются сравнительно невысокой конфекционной клейкостью и повышенной адгезией к металлу.

Наполненные вулканизаты БСК уступают вулканизатам натурального каучука по эластичности, сопротивлению раздиру, температуростойкости, теплообразованию, сопротивлению многократным деформациям изгиба и растяжения, но превосходят их по стойкости к старению и износостойкости.

**Бутадиен-нитрильные каучуки (БНК)** представляют собой сополимеры бутадиена и нитрила акриловой кислоты (НАК) со статистическим распределением звеньев. Среднемассовая молекулярная масса БНК составляет 100—300 тыс. при широком молекулярно-массовом распределении. Эти каучуки аморфны и не кристаллизуются ни при хранении, ни при растяжении. Свойства БНК определяются содержанием в них звеньев акрилонитрила. В СССР выпускают полимеры с низким (17—20%), средним (27—30%), высоким (36—40%) и очень высоким (50%) содержанием НАК, которые соответственно обозначают-

ся СКН-18, СКН-26, СКН-40 и СКН-50. Ниже представлены показатели физических свойств каучуков:

	СКН-18	СКН-26	СКН-40
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	943	962	986
$T_c$ , °C	-55	-42	-32
$e$	6,4	10,2	12,0
$\rho_V$ , Ом·м	$6,5 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^7$	$10^7$
$\text{tg } \delta$	0,205	0,310	0,315
$E_{пр}$ , МВ/м	18	17	15

Бутадиен-нитрильные каучуки хорошо растворяются в кетонах, ароматических и хлорированных углеводородах, сложных эфирах и очень плохо — в алифатических углеводородах и спиртах, причем с увеличением содержания НАК уменьшается растворимость в ароматических растворителях и увеличивается стойкость к набуханию в алифатических углеводородах. Композиции на основе БНК обладают незначительной конфекционной клейкостью. Формование композиций затруднено высокими жесткостью и эластическим восстановлением.

Основные свойства материалов на основе БНК зависят от содержания в них связанного НАК. С увеличением содержания НАК повышаются прочностные показатели, твердость, износостойкость, стойкость к тепловому старению, плотность и температура стеклования. В то же время существенно снижаются эластичность, морозостойкость, удельное объемное электрическое сопротивление и электрическая прочность, повышается теплообразование при многократных деформациях. Материалы на основе БНК отличаются высокой масло- и бензостойкостью, но сильно набухают в полярных, ароматических и хлорсодержащих органических соединениях. По сравнению с материалами на основе НК, СКН-3, СКН-30 они характеризуются высокой стойкостью к тепловому старению за счет образования при окислении промежуточных продуктов, являющихся ингибиторами окисления. Кроме того, эти каучуки имеют высокую адгезию к латунированным металлам, а также к алюминию, стали, чугу, латуни, бронзе, цинку, магнию.

Хлоропреновые каучуки представляют собой продукты гомо- и сополимеризации хлоропрена (2-хлорбутадиена-1,3). Ассортимент хлоропреновых каучуков довольно широк. Выпускают каучуки, отличающиеся друг от друга стабильностью при хранении, способностью к кристаллизации, вязкостью, технологическими свойствами, что обусловлено условиями полимеризации, природой и содержанием применяемых регуляторов и стабилизаторов. В СССР приняты следующие обозначения хлоропреновых каучуков: каучуки общего назначения, регулированные серой, — СР; регулированные меркаптанами — П; каучуки комбинированного регулирования — Кр. При регулировании полимеризации серой последняя входит в состав полимера (в среднем на 100 звеньев хлоропрена приходится 1 атом серы). Хлоропреновые каучуки, регулированные только серой, непри-

годны для переработки из-за их высокой молекулярной массы.

Роль меркаптанов заключается в частичной деструкции хлоропренового каучука по полисульфидным связям, благодаря чему получают полимеры с хорошими технологическими свойствами. Макромолекулы содержат в этом случае концевые сульфгидрильные группы.

Комбинированное регулирование молекулярной массы хлоропренового каучука с помощью серы, тиурама, меркаптанов приводит к получению каучуков, легко подвергающихся переработке, при высокой конверсии мономеров ( $\approx 98\%$ ). Эти каучуки перерабатывают на обычном оборудовании резинового производства. Ниже представлены показатели некоторых физических свойств каучуков:

$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	1230	$\rho_1$ , Ом·м	10 <sup>9</sup>
$T_c$ , °C	-40	$\lg \delta$	0,203
$\epsilon$	6,4		

Электрическая прочность хлоропреновых каучуков в 2—3 раза ниже, чем у БСК. Электропроводность имеет ионный характер и определяется структурой основной цепи и фазовым состоянием. На электрические свойства влияет и метод регулирования молекулярной массы: так, вулканизаты каучуков, регулированные серой, имеют более низкие значения  $\rho_v$ .

По газонепроницаемости хлоропреновые каучуки заметно превосходят многие другие виды каучуков, в том числе СКИ, БСК, БНК, но уступают бутилкаучуку. Наличие хлора в макромолекуле каучука обуславливает наиболее важные специфические свойства резины из хлоропренового каучука — масло-, бензо-, озono-, свето-, тепло- и огнестойкость.

Этилен-пропиленовые каучуки представляют собой сополимеры, макромолекулы которых состоят из чередующихся коротких блоков (по 8—12 мономерных звеньев) этилена и пропилена. Двойные сополимеры этилена и пропилена полностью насыщены и не вулканизуются обычными серными вулканизующими системами. Для получения полимеров, способных вулканизоваться серой, этилен и пропилен сополимеризуют с диеновыми мономерами — дициклопентадиеном или этилиденнорборнепом. Содержание третьего мономера составляет 0,3—2%.

В СССР двойные этилен-пропиленовые каучуки выпускают под маркой СКЭП, тройные — СКЭПТ. Средняя молекулярная масса этилен-пропиленовых каучуков составляет 80—250 тыс. Промышленные каучуки содержат 30—40% пропилена и являются полностью аморфными полимерами, не кристаллизующимися ни при хранении, ни при деформации. Физические свойства этилен-пропиленовых каучуков практически не зависят от содержания третьего мономера. Некоторые из них приведены ниже:

$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	850—870	$\epsilon$	2,2
$T_c$ , °C	От -50 до -65	$\lg \delta$	0,002
$\rho_v$ , Ом·м	10 <sup>14</sup>		

Каучуки хорошо растворяются в ароматических углеводородах, а также в хлороформе и четыреххлористом углероде. Они устойчивы при механической и термоокислительной пластикации, удовлетворительно смешиваются с ингредиентами. Смеси на их основе хорошо формуются, а формованные заготовки хорошо сохраняют форму. Существенным недостатком этих смесей является их низкая конфекционная клейкость. Ненаполненные вулканизаты СКЭП и СКЭПТ имеют низкие прочностные показатели, поэтому в смеси вводят усиливающие наполнители. Материалы на основе СКЭП характеризуются высокой стойкостью к тепловому и озонному старению, к действию агрессивных сред и воды, а также отличными диэлектрическими свойствами.

**Бутилкаучук** представляет собой продукт совместной полимеризации изобутилена и изопрена (1--5%). В СССР выпускают бутилкаучуки нескольких марок, различающихся вязкостью и степенью ненасыщенности:

	Вязкость по Муни при 100 °С	Ненасыщен- ность, % (мол.)
БК-0845	45±4	0,8±0,2
БК-1675	75±5	1,6±0,2
БК-2045	45±4	2,0±0,2
БК-2545	45±4	2,8±0,2

Благодаря небольшому содержанию двойных связей бутилкаучук стоек к действию кислорода. По стойкости к действию озона, а также к комбинированному действию озона и света он превосходит натуральный, бутадиен-стирольный и бутадиен-нитрильный каучуки. Озоностойкость бутилкаучука возрастает с уменьшением его ненасыщенности. В отличие от натурального и бутадиен-стирольного каучуков бутилкаучук мало подвержен структурным изменениям под влиянием солей металлов переменной валентности (Cu, Mn, Fe). Бутилкаучук более стоек к действию многих кислот и щелочей, чем натуральный. С повышением температуры стойкость бутилкаучука к действию кислот снижается. Бутилкаучук стоек также к действию воды, некоторых растительных масел, смазочных веществ.

Бутилкаучук аморфен в широком интервале температур. Кристаллизация наблюдается при больших растяжениях (более 500%). Бутилкаучук перерабатывают на вальцах и в резиносмесителях; наиболее эффективный метод переработки — двухстадийное смешение. Ниже приведены показатели некоторых физических свойств бутилкаучука:

$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	920	lg $\delta$	0,001
$T_c$ , °С	-69	Коэффициент газопрони- цаемости · 10 <sup>18</sup> , м <sup>2</sup> /(с · Па)	
$\epsilon$	2,3	H <sub>2</sub>	9,77
$\rho_1$ , Ом · м	10 <sup>14</sup>	O <sub>2</sub>	2,44

Для вулканизатов на основе бутилкаучука характерны большое теплообразование при динамических воздействиях и высо-

кие остаточные деформации. Существенным недостатком вулканизатов является сравнительно низкая эластичность.

**Фторсодержащие каучуки (СКФ)** в большинстве случаев представляют собой продукты эмульсионной сополимеризации фторолефинов. Наличие в макромолекулах метиленовых групп  $\text{CH}_2$  придает им эластические свойства. В СССР выпускают два типа фторсодержащих каучуков — СКФ-32 и СКФ-26. Показатели их физических свойств приведены ниже:

	СКФ-32	СКФ-26
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	1,83—1,85·10 <sup>3</sup>	1,85—1,90·10 <sup>3</sup>
$T_c$ , °С	От -18 до -20	От -20 до -22
$\rho_v$ , Ом·м	2,5·10 <sup>10</sup>	10 <sup>11</sup>
$\text{tg } \delta$	0,02	0,04

Фторкаучуки характеризуются значительным межмолекулярным взаимодействием (плотность энергии когезии 398 кДж/м<sup>3</sup>), что объясняет их более высокую, чем у других синтетических каучуков, жесткость. Из-за повышенной жесткости каучуков и сильного разогрева смесей при обработке грузка оборудования должна быть меньше обычной (на 30—50%), а охлаждение — более интенсивным. Изделия из фторкаучуков изготовляют прессованием, а также литьем под давлением.

Фторкаучуки отличаются высокой термической и термоокислительной стабильностью, стойкостью к действию озона. С кислородом воздуха они взаимодействуют только при температурах выше 150 °С.

Фторкаучуки огнестойки, не поддерживают горения и затухают при удалении пламени, имеют невысокую радиационную стойкость.

Материалы из фторкаучуков отличаются хорошим сопротивлением абразивному износу, превосходят материалы на основе других синтетических каучуков по стойкости к маслам, топливам, растворителям, концентрированным кислотам, однако не стойки к действию горячей воды. Для них характерно малое накопление остаточной деформации при длительном пребывании в напряженном состоянии.

**Силоксановые каучуки** представляют собой кремнийорганические полимеры, в макромолекулах которых чередуются атомы кремния и кислорода. К каждому атому кремния присоединены два органических радикала, природа которых определяет свойства каучука. В СССР выпускают силоксановые каучуки марок СКТ, СКТВ, СКТФ, СКТФВ и СКТФТ.

Благодаря высоким прочности и гибкости связи Si—O силоксановые каучуки характеризуются высокой стойкостью к тепловому старению, сохраняют эластические свойства при низких температурах. Ниже представлены показатели некоторых физических свойств каучука СКТ:

$\rho$ , кг/см <sup>3</sup>	960—980	$\rho_v$ , Ом·м	10 <sup>13</sup>
$T_{кр}$ , °С	-60	$E_{пр}$ , МВ/м	40
$\epsilon$	2,7		

Материалы на основе силоксановых каучуков превосходят материалы из всех других каучуков по морозостойкости и характеризуются высокой атмосферостойкостью. Они трудно воспламеняются, при горении на поверхности образуется слой диоксида кремния.

Для вулканизатов на основе силоксановых каучуков характерна высокая газопроницаемость, которая несколько уменьшается при снижении температуры вследствие кристаллизации каучука. Силоксановые каучуки физиологически инертны, поэтому широко используются для создания искусственных источников магнитных полей в магнитобиологии и магнитотерапии.

К недостаткам вулканизатов относятся низкие механическая прочность и стойкость к действию сильных кислот, щелочей, пара, а также набухание в бензине, ароматических и хлорированных углеводородах.

### 2.1.2. Жидкие каучуки

Жидкие каучуки — это олигомеры, которые в результате структурирования могут превращаться в резиноподобные материалы. Жидкие каучуки (ЖК) делятся на две группы: карбоцепные (с углеводородной цепью) и гетероцепные (полиуретаны, тиоколы, силоксаны и др.).

Карбоцепные ЖК бывают четырех типов: не содержащие функциональных групп; содержащие функциональные группы, распределенные вдоль цепи; содержащие только концевые функциональные группы; содержащие концевые и статистически расположенные вдоль цепи функциональные группы.

Карбоцепные каучуки первых двух типов выпускаются в широком ассортименте в СССР и за рубежом. Низкие физико-механические характеристики, обусловленные высокой дефектностью сетчатой структуры вулканизатов, не позволяют использовать их для производства магнитных эластомеров.

Жидкие углеводородные каучуки с концевыми функциональными группами являются наиболее перспективными для магнитных эластомеров.

Природа концевых функциональных групп существенно влияет на вязкость ЖК. Полярные группы обуславливают образование ассоциатов и, соответственно, повышение вязкости. Именно по этой причине вязкость эпоксиуретановых олигомеров возрастает с уменьшением молекулярной массы  $M$ .

**Жидкие уретановые каучуки.** К каучукам этого типа относятся полиуретаны на основе простых или сложных полиэфи-ров, содержащих концевые гидроксильные группы, и диизоцианатов. Для получения жидких полиуретанов в промышленности обычно используется универсальный двухстадийный метод, т. е. образование изоцианатного форполимера и его удлинение низкомолекулярными полиолами.

Уретановые каучуки характеризуются большой склонностью к кристаллизации и высоким межмолекулярным взаимодействием. Они довольно стойки к действию углеводородных растворителей, но набухают в большинстве полярных растворителей. Полиуретаны на основе простых полиэфиров характеризуются недостаточной термической стабильностью, а сложноэфирные — невысокой гидролитической стойкостью. Олигодиеуретаны обладают существенно повышенной стойкостью к гидролизу, а полиуретаны с кремнийорганическими фрагментами в основной цепи — значительно лучшей термостабильностью. Хорошим сочетанием физико-механических и эксплуатационных характеристик отличаются олигодиеуретанэпоксиды.

Вулканизаты на основе уретановых каучуков отличаются очень высокими прочностными показателями при нормальных температурах, а также стойкостью к тепловому старению. Важной отличительной особенностью вулканизатов является их очень высокая износостойкость, превосходящая износостойкость вулканизатов на основе всех известных каучуков. К недостаткам этих материалов относятся их способность разрушаться под действием горячей воды, повышенное теплообразование при многократных деформациях, низкая морозостойкость.

**Углеводородные олигомеры с концевыми функциональными группами.** К ним относятся олигобутадие-, олигоизобутилен- и олигоизопрендиолы, которые могут быть получены полимеризацией, а также деструкцией высокомолекулярных полимеров. В отличие от уретановых эластомеры на основе жидких каучуков этого типа характеризуются гидролитической устойчивостью и более высокой морозостойкостью.

Важное промышленное значение имеют жидкие эпоксицированные полибутадienes, жидкие полибутадienes с концевыми карбоксильными группами, жидкие бутадие-нитрильные каучуки. Наряду с высокими прочностными и диэлектрическими показателями жидкие эпоксицированные полибутадienes обладают высокой адгезией к металлам.

**Кремнийорганические жидкие каучуки.** Широкое применение в промышленности находят низкомолекулярные диметилсилоксановые каучуки (молекулярная масса 10—80 тыс.). В СССР такие каучуки выпускаются под маркой СКТН нескольких модификаций, различающихся вязкостью (Па·с):

А	1,5—2,5	В	4,0—10,0
Б	2,5—4,0	Г	10,0—16,0

К недостаткам жидких полидиметилсилоксанов относятся склонность к гидролитической деструкции под действием кислот и щелочей, низкая прочность. Основная область применения кремнийорганических жидких каучуков — изготовление герметизирующих составов. Выпускают тепло-, бензо- и маслостойкие жидкие кремнийорганические каучуки.

### 2.1.3. Термоэластопласты

Термоэластопласты (термопластичные эластомеры) — полимерные материалы, которые в условиях эксплуатации способны, подобно эластомерам, к большим обратимым деформациям, а при повышенных температурах, в частности при переработке в изделия, ведут себя подобно термопластам.

Термоэластопласты представляют собой блок-сополимеры типа А—В—А, где А — жесткие блоки термопластов (например, полистирольные, полиэтиленовые, полипропиленовые, полиакрилатные), В — гибкие эластомерные блоки (например, полибутадиеновые, полиизопреновые, бутадиен-стирольные, изопрен-стирольные, этилен-пропиленовые). При температурах ниже температуры стеклования или плавления блоков А термоэластопласт характеризуется высокой прочностью и отсутствием текучести, что обусловлено наличием структурных образований полимера А, выполняющих функции физических узлов сетки, препятствующих течению эластичного полимера В. При температурах выше температуры стеклования или плавления блоков А полимер легко формируется.

Наибольшее применение получили изопрен-стирольные (ИСТ) и бутадиен-стирольные (ДСТ) термоэластопласты. При содержании стирола 30—40% они имеют достаточно высокие прочностные показатели.

Концевые полистирольные блоки должны быть примерно одинакового размера, молекулярная масса полистирольных блоков — достаточно высокой, чтобы обеспечить  $T_{пл}$  выше 50°C. Термоэластопласты с наилучшим комплексом свойств получаются при сочетании жестких блоков полистирола с  $M$  от 10 до 45 тыс. и эластичных блоков полиизопрена или полибутадиена с  $M$  от 35 до 135 тыс.

Термоэластопласты перерабатывают в изделия шприцеванием, каландрованием, прессованием и литьем под давлением.

При нормальной температуре термоэластопласты имеют достаточно высокие прочность, относительное удлинение при разрыве, твердость, эластичность и сопротивление истиранию. Диэлектрические характеристики ИСТ-30 до испытания (I) и после выдержки в воде при 20°C в течение 14 сут (II) приведены ниже:

	I	II
$\rho_v$ , Ом·м	$1 \cdot 10^{13}$	$8 \cdot 10^{12}$
$\text{tg } \delta$	$6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
$\epsilon$	2,2	2,3
$E_{пр}$ , МВ/м	31	25

Существенным недостатком термоэластопластов является их низкая теплостойкость. При повышении температуры до 50—70°C их прочностные показатели снижаются и проявляется текучесть. Изделия на основе изопрен- и бутадиен-стирольных термоэластопластов подвержены быстрому озонному, световому

молекулярному старению. Термоэластопласты с концевыми группами полипропилена или полиэтилена и со средним этилен-пропиленовым эластомерным блоком, напротив, характеризуются высокой стойкостью к старению.

#### 2.1.4. Термопласты

Термопласты — это полимерные материалы, находящиеся в условиях эксплуатации в стеклообразном или кристаллическом состоянии, сохраняющие способность переходить в вязкотекучее состояние при формировании без образования трехмерной сетки. Среди термопластов наиболее широкое применение находят материалы на основе полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида и полистирола.

Полиэтилен получают полимеризацией этилена при высоком, низком и среднем давлении. Свойства и способы переработки полиэтилена в изделия зависят от метода его получения. Полиэтилен, получаемый при высоком давлении, имеет более низкую степень кристалличности и плотность по сравнению с полиэтиленом низкого и среднего давления за счет наличия боковых ответвлений в макромолекулах. Показатели свойств полиэтилена, полученного разными методами, представлены ниже:

	Высокого давления	Низкого давления	Среднего давления
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	910—930	954—960	960—968
Степень кристалличности, %	60	70—85	90
$M_w$ , тыс	30—500	80—800	80—800
Показатель текучести расплава (190 °С, 50 Н), г/10 мин	0,2—2,0*	0,1—40	0,1—40
$T_{пл}$ , °С	105—110	120—130	120—130
$T_{хр}$ , °С	От —120 до —80	От —150 до —70	От —140 до —70
$\epsilon$	2,3	2,4	2,4
$\text{tg } \delta \cdot 10^4$	3	4	4
$\rho_{кр}$ , Ом·м	$10^{14}$ — $10^{15}$	$10^{14}$ — $10^{15}$	$10^{14}$ — $10^{15}$
$E_{пр}$ , МВ/м	45—55	45—55	45—55
Условная прочность при растяжении, МПа	10—17	22—30	20—30
Относительное удлинение при разрыве, %	500—600	300—800	200—900
Твердость по Бринеллю, МПа	14—25	45—64	45—60

\* 21,6 Н.

Предел текучести, модуль упругости при изгибе, твердость полиэтилена возрастают с уменьшением числа коротких боковых цепей в макромолекуле ПЭ и повышением степени кристалличности и плотности полимера. Прочность при растяжении, относительное удлинение, температура хрупкости, стойкость к растрескиванию под напряжением и ударная вязкость в большей степени определяются молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением, чем степенью кристалличности.

Полиэтилен стоек к действию кислот, щелочей, растворов солей и органических растворителей; он разрушается только

под действием сильных окислителей — концентрированных азотной и серной кислот. При комнатной температуре полиэтилен не растворяется в обычных растворителях, а при нагревании выше 70 °С растворяется в толуоле, ксилоле, хлорированных углеводородах, декалине.

Полиэтилен устойчив к действию воды: водопоглощение за 30 сут при 20 °С не превышает 0,04%. Под влиянием кислорода, воздуха, света и тепла он теряет эластические свойства и пластичность, становится жестким и хрупким.

Полиэтилен выгодно отличается от других термопластов сочетанием высокой прочности с достаточной эластичностью и работоспособностью в широком интервале температур — от —120 до 100 °С.

ПЭ — неполярный полимер, обладающий высокими электроизоляционными характеристиками. Его электрические свойства незначительно изменяются в широком диапазоне температур и частот. Тангенс угла диэлектрических потерь, например, в интервале температур от —160 до 120 °С и частоте 10—50 КГц находится в пределах  $2 \cdot 10^{-4}$ — $4 \cdot 10^{-4}$ . Диэлектрические свойства полиэтилена ухудшаются с увеличением степени окисления и при наличии примесей. Полимер имеет низкую газо- и паропроницаемость. Газопроницаемость полиэтилена высокого давления в 4—8 раз выше, чем у полимера, полученного при низком и среднем давлениях. Полиэтилен практически безвреден.

Полипропилен представляет собой высокомолекулярный продукт полимеризации пропилена и может иметь изотактическую, синдиотактическую или атактическую структуру. Наибольшее значение имеет изотактический полипропилен.

Полипропилен имеет более высокую температуру плавления и он более жесткий, чем полиэтилен, однако значительно уступает ему по морозостойкости. Полипропилен не растворяется в органических растворителях при комнатной температуре, а при нагревании до 80 °С и выше он начинает растворяться в ароматических (бензоле, толуоле) и хлорированных углеводородах. Полипропилен отличается стойкостью к действию кислот и щелочей даже при повышенных температурах, к растворам солей при температурах выше 100 °С, к растительным маслам, воде. На него воздействуют только сильные окислители — хлорсульфоновая кислота, олеум, дымящая азотная кислота, галогены. Однако полипропилен имеет большую склонность к старению, чем полиэтилен, особенно при повышенных температурах, низкую газо- и паропроницаемость. Полипропилен плохо проводит тепло. Для него характерна также высокая стойкость к многократным изгибам, сравнительно высокая ударная прочность. Изделия из полипропилена отличаются относительно высокой износостойкостью, сравнимой с износостойкостью изделий из полиамидов. Полипропилен характеризуется низкой адгезией к различным материалам, поэтому основной метод соединения деталей из него — сварка.

Полипропилен — хороший диэлектрик, его электроизоляционные свойства практически не изменяются даже после длительной выдержки в воде, а диэлектрическая проницаемость почти не зависит от частоты электромагнитного поля и температуры. Показатели основных свойств изотактического полипропилена приведены ниже:

$M$ , тыс.	80—200
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	900—930
$T_{пл}$ , °C	172
$T_c$ , °C	От —10 до —20
Морозостойкость, °C	От —5 до —25
$\epsilon$	2
$\rho_v$ , Ом·м	$10^{14}$ — $10^{15}$
$tg \delta$	$5 \cdot 10^{-4}$
$E_{пр}$ , МВ/м	60—80
Условная прочность при растяжении, МПа	30—35
Относительное удлинение при разрыве, %	200—800
Твердость по Бринелю, МПа	60—65

Чистый полипропилен физиологически безвреден.

**Полистирол** — продукт полимеризации стирола со степенью полимеризации от 500 до 2000. Молекулярная масса полимера зависит от способа получения; наибольшую молекулярную массу имеет эмульсионный полистирол.

Полистирол является хорошим диэлектриком, его диэлектрические свойства мало изменяются в интервале температур от —80 до 80 °C и почти не зависят от частоты воздействующего электромагнитного поля.

Полистирол растворяется в ароматических и хлорированных углеводородах, сложных эфирах, кетонах, не растворяется в спиртах и бензине. Он водостоек, стоек к действию кислот, щелочей (разрушается только под действием азотной кислоты и олеума), к воздействию радиоактивного излучения.

Изделия из полистирола могут эксплуатироваться только до температуры 70—75 °C, при более высокой температуре он переходит в высокоэластическое, а затем в вязкотекучее состояние. При температуре выше 200 °C начинается термическая деструкция полистирола, а при 300 °C — деполимеризация с образованием мономера. Полистирол можно перерабатывать методом литья под давлением при 180—220 °C. Блочный полистирол прозрачен, имеет хорошие оптические свойства (пропускает до 90% лучей видимой части спектра). К недостаткам полистирола относятся невысокая механическая прочность (низкая ударная вязкость), низкая теплостойкость, а также склонность к старению. Основные характеристики блочного полистирола приведены ниже:

$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	1050
$T_c$ , °C	93
Условная прочность при растяжении, МПа	40—42
Относительное удлинение при разрыве, %	2
Твердость по Бринелю, МПа	140—160
$tg \delta$	$4 \cdot 10^{-4}$

$\epsilon$   
 $\rho_v, \text{ Ом} \cdot \text{м}$   
 $E_{\text{пр}}, \text{ МВ/м}$

2,6  
 $10^{15}$   
 20—25

**Поливинилхлорид.** Поливинилхлорид — продукт радикальной полимеризации винилхлорида с молекулярной массой (промышленных марок) от 30 до 150 тыс. и степенью полимеризации от 100 до 2500.

Температура текучести поливинилхлорида выше температуры его разложения, что затрудняет переработку. Деструкция полимера сопровождается выделением хлорида водорода. Физико-механические характеристики поливинилхлорида, подвергнутого деструкции, ухудшаются — возрастает хрупкость, уменьшается относительное удлинение при разрыве. Для повышения термостабильности в него вводят стабилизаторы.

Растворимость поливинилхлорида уменьшается с увеличением степени полимеризации. Так, полимер со степенью полимеризации 300—500 легко растворяется в кетонах, сложных эфирах, хлорированных углеводородах и др.; растворимость поливинилхлорида со степенью полимеризации 2000—2500 ограничена, удается получить лишь 1—10%-ные растворы в кетонах, дихлорэтане, хлорбензоле и др. Ниже приведены некоторые характеристики поливинилхлорида:

$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	1350—1430
$T_g$ , °C	180—220
$T_c$ , °C	78—105
Водопоглощение за 24 ч, %	0,4—0,6
Условная прочность при растяжении, МПа	40—60
Относительное удлинение при разрыве, %	5—100
Твердость по Бринелю, МПа	130—160
$\epsilon$	
при 20 °C	3,24
при 140 °C	12
$\rho_v, \text{ Ом} \cdot \text{м}$	$10^{13}$ — $10^{15}$
$\text{tg } \delta$	0,02
$E_{\text{пр}}, \text{ МВ/м}$	
при 20 °C	35—45
при 140 °C	<5

Наряду с описанными выше полимерами за рубежом для производства магнитных эластомеров применяют также хлорированный и хлорсульфированный полиэтилен, полиизобутилен, полиметилметакрилат, эпоксидные и фенолоформальдегидные смолы и их смеси с каучуками.

## 2.2. РОЛЬ МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ НА ГРАНИЦЕ ПОЛИМЕР — НАПОЛНИТЕЛЬ

В качестве наполнителей, придающих полимерным материалам определенные электрические и магнитные свойства, используют ферритовые порошки разной структуры, порошки из аморфных магнитных материалов и сплавов редкоземельных

элементов типа самарий — кобальт, углеродные, графитовые и никельсодержащие волокна, различные порошки металлов и их оксиды, технический углерод. По влиянию на прочностные свойства высокоэластичных материалов указанные наполнители можно разделить на усилители — увеличивающие прочность и износостойкость материалов, инертные наполнители — не увеличивающие прочности, и наполнители, придающие полимерным материалам специфические свойства.

Природа взаимодействия наполнителей с полимерами остается предметом серьезных дискуссий. Основные разногласия возникают из-за стремления к поиску простого механизма в чрезвычайно сложной физической ситуации. Известны доказательства наличия как «чисто физического», так и «чисто химического» взаимодействия, каждое из которых способно привести к усилению [33, 34].

Важнейшим фактором, определяющим усиливающее действие наполнителей в полимерах, является адгезия полимеров к твердым поверхностям. Механизм адгезии достаточно изучен и сводится к образованию физических (адсорбционных) и химических связей между поверхностями наполнителя и полимера. Взаимодействие полимера с поверхностью наполнителя определяет характер деформации и разрушения наполненного полимерного материала и многие другие его свойства. Установлено [35], что как физическое, так и химическое взаимодействие полимера с поверхностью частиц наполнителя играет важную роль в усилении. Однако вопрос о вкладе каждого механизма в усиление различных систем еще не может считаться решенным.

При сравнении механических показателей резин, содержащих различные наполнители, с показателями ненаполненных резин можно установить влияние основных характеристик наполнителя на свойства получаемых материалов. К параметрам, определяющим прочность связи наполнителя с каучуком, относятся: дисперсность (размер частиц и удельная поверхность), форма частиц, природа поверхностных функциональных групп. Существует обратная зависимость между удельной поверхностью материала и размером его частиц. С возрастанием удельной поверхности наполнителя увеличивается поверхность его соприкосновения с каучуком. В смесях с одинаковым содержанием наполнителя поверхность соприкосновения частиц наполнителя с каучуком возрастает обратно пропорционально среднему диаметру частиц. Увеличение удельной поверхности наполнителя означает возрастание поверхностной энергии, которая, следовательно, тем больше, чем меньше размер частиц.

Наибольшим усиливающим действием обладают наполнители с частицами коллоидных размеров (10—100 нм). Дальнейшее уменьшение размеров частиц затрудняет получение однородных дисперсных систем, а при больших размерах частиц уменьшается усиление в результате нарушения адгезии между каучуком и частицей наполнителя при деформации образца, когда ад-

сорбированные на частицах макромолекулы полимера значительно вытягиваются.

Наилучшей формой частиц наполнителя с точки зрения механических свойств материала является такая, при которой размеры частицы одинаковы по всем трем осям. Если один размер значительно больше другого (игольчатые частицы) или значительно меньше двух других (частицы чешуйчатой формы), то смесь полимера с наполнителем приобретает сильно выраженную анизотропную структуру. При направленных механических воздействиях, например при каландровании и шприцевании, частицы таких наполнителей ориентируются по большим осям в направлении действующей силы. Анизотропная структура остается почти неизменной и в готовом материале.

Адсорбционная способность гидрофобных наполнителей может рассматриваться как показатель их структурной активности. О зависимости между адсорбцией и усиливающим эффектом введенного наполнителя судят по механической прочности эластомеров: в ряде случаев наблюдается прямая зависимость прочности от адсорбции и одновременно от удельной поверхности наполнителя. Для гидрофильных наполнителей существует обратная зависимость: их усиливающее действие обратно пропорционально адсорбционной способности.

Введение любых наполнителей увеличивает жесткость эластомера, что обусловлено повышением вязкости системы. Влияние наполнителя на механические свойства эластомера определяется площадью межфазной поверхности эластомер — наполнитель, приходящейся на единицу объема смеси. Межфазная поверхность возрастает с увеличением степени наполнения и с уменьшением размера частиц; удельная поверхность  $S$  сферических частиц одинакового диаметра  $d$  равна  $S=6/(d\rho)$  (где  $\rho$  — плотность частиц наполнителя).

Вторым фактором, определяющим влияние наполнителя на свойства эластомера, является природа поверхности частиц наполнителя, характеризуемая активностью единицы поверхности (удельная активность) [36].

Если площадь межфазной поверхности меньше определенного минимального значения, то усиления практически не происходит. Минимальная межфазная поверхность составляет приблизительно 5—20 м<sup>2</sup> на 1 см<sup>3</sup> смеси; ее значение сильно зависит от удельной активности наполнителя. С удельной активностью наполнителя связаны его адсорбционные свойства. На поверхности частиц наполнителя имеются активные центры с различной поверхностной энергией. По всей вероятности, различия в свойствах наполнителей определяются как средней величиной поверхностной энергии, так и характером распределения высоких и низких уровней энергии.

Согласно теории усиления [37—39], повышение модуля и прочности резин в присутствии наполнителя доказывает, что связи, образованные между каучуком и наполнителем, доста-

точно прочны. Известно, что прочная связь никогда не устанавливается между полярным и неполярным веществом, так как высокая адгезия возможна только тогда, когда оба вещества полярны или оба неполярны [40, 41]. Обычно мельчайшие частицы порошка наполнителя (первичные частицы) слипаются друг с другом и образуют более или менее протяженные скопления, или так называемые вторичные частицы [42, 43]. Две смеси с одинаковыми концентрациями компонентов, одна из которых состоит из частиц материала I в матрице материала II, а другая — из частиц материала II в матрице I, характеризуются противоположными свойствами. Это особенно важно в случае ферромагнитных порошков, поскольку магнитостатическое взаимодействие между частицами магнитного наполнителя может вызывать значительное комкование их при введении в полимеры [44].

При изучении проблемы поверхностных явлений в наполненных полимерах необходимо учитывать помимо смачивания структуру и свойства монослоев, а также структурно-механические свойства граничных слоев полимера, находящихся в контакте с твердыми частицами наполнителя. Наполнитель может участвовать в образовании структур двух типов [45, 46]: структуры, в которой частицы наполнителя более или менее равномерно распределены в массе каучука и изолированы «толстым» (в зависимости от степени наполнения) слоем каучука; структуры, в которой частицы наполнителя, соединяясь друг с другом, образуют цепочки, располагающиеся преимущественно в направлении формования. Каучуковая фаза в обеих структурах непрерывна. Структуры первого типа возникают при введении до 20 масс. ч. наполнителя на 100 масс. ч. каучука; с увеличением содержания наполнителя начинают преобладать структуры второго типа. На межфазной границе образуется адсорбционный слой, в котором часть сегментов макромолекул непосредственно взаимодействует с поверхностью, и граничный, или поверхностный, слой (включающий адсорбционный), свойства которого в результате влияния поля поверхностных сил отличаются от свойств полимера в объеме [47]. Этот граничный (или поверхностный) слой характеризуется эффективной толщиной, за пределами которой отклонение локальных свойств от их объемных значений становится несущественным [48].

Эффективная толщина поверхностного слоя зависит от того, какое свойство полимера рассматривается и определяется ли оно свойствами сегментов или макромолекул как самостоятельных кинетических единиц; поэтому толщина поверхностного слоя, оцененная различными методами по отношению к разным свойствам, может быть неодинаковой [49].

Методами ИК-спектроскопии, ЯМР, ЭПР и механической спектроскопии показано, что адсорбционное взаимодействие на границе полимер — наполнитель оказывает влияние на надмолекулярные структуры и приводит к заметным изменениям мо-

лекулярной подвижности как в адсорбционных, так и в граничных слоях, причем эти изменения зависят от степени удаления слоя от поверхности наполнителя и могут иметь немонотонный характер.

Активные наполнители оказывают заметное влияние на реакции, протекающие при вулканизации [50]. Некоторые наполнители являются катализаторами дегидрогенизации углеводорода каучука и способствуют разложению первоначально образующихся полисульфидных связей и их перегруппировке в поперечные связи с меньшим содержанием серы. Адсорбция на частицах наполнителя молекул каучука приводит к их ориентации и способствует размещению потенциально реакционно-способных участков цепи в положения, выгодные для протекания реакций поперечного сшивания, что, в свою очередь, увеличивает гетерогенность распределения поперечных связей. Влияние наполнителя проявляется наиболее заметно на начальных стадиях вулканизации. В оптимуме вулканизации структура сетки наполненных вулканизатов незначительно отличается от структуры ненаполненных вулканизатов того же состава.

### **2.3. ТЕХНОЛОГИЯ И СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКООБРАЗНЫХ МАГНИТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ**

Наряду с полимерной основой определяющую роль в формировании комплекса свойств магнитных эластомеров играют и наполнители. Рассмотрим основные свойства магнитномягких и магнитотвердых ферритов и аморфных магнитных материалов, широко применяемых для получения порошкообразных магнитных наполнителей [51—53].

#### **2.3.1. Магнитномягкие ферриты**

Магнитномягкие ферриты широко используются в высокочастотной и импульсной технике для изготовления различных трансформаторов, катушек индуктивности, магнитных антенн, магнитопроводов, элементов отклоняющих систем телевизоров и др. В постоянных и низкочастотных полях магнитномягкие ферриты не применяют. По сравнению с металлическими магнитными материалами ферриты характеризуются низкой индукцией насыщения, поэтому в сильных магнитных полях применять их невыгодно. Вместе с тем в переменных полях высокой частоты ферриты благодаря высокому электрическому сопротивлению могут иметь более высокое значение магнитной индукции, чем металлические материалы.

В настоящее время ферриты в основном получают керамическим способом и только небольшую часть — выращиванием монокристаллов. При изготовлении ферритов основными исходными компонентами являются оксиды, соли и гидроксиды соот-

ветствующих металлов. В конечном же счете ферритовые материалы синтезируют из оксидов, образующихся при термическом разложении солей и гидроксидов.

Известно три промышленных способа получения ферритовых материалов [54]: из механической смеси оксидов или карбонатов; термическим разложением твердой смеси солей, полученной выпариванием их водного раствора; из совместно соосажденных гидроксидов, карбонатов, оксалатов. Чаще применяют два первых способа, хотя более высокие магнитные показатели получаются при синтезе ферритов по второму и третьему способам, но первый способ значительно проще в технологическом отношении.

Процесс образования ферритов из механической смеси тонкомолотых твердых частиц определяется скоростью диффузии ионов, т. е. протекает медленно. Во втором и третьем способах смешивание компонентов происходит на молекулярном уровне, что значительно облегчает условия ферритизации. Степень ферритизации в значительной степени зависит от однородности смешения, которая особое значение имеет при синтезе ферритов первым способом. В данном случае гомогенность образующихся ферритов в значительной степени определяется однородностью шихты, так как диффузионные процессы, как уже было сказано, протекают весьма медленно.

Порошкообразные оксиды в механической смеси характеризуются меньшей реакционной способностью, чем оксиды, полученные термическим разложением солей и совместным соосаждением. Низкая реакционная способность объясняется более совершенной кристаллической структурой твердых частиц, а необходимым условием спекаемости веществ является наличие дефектов в кристаллической решетке.

При изготовлении смеси оксидов термическим разложением солей их нагревают примерно до  $70^{\circ}\text{C}$ , при этом они расплавляются, и образуется раствор солей в кристаллизационной воде. При дальнейшем нагревании раствор закипает и начинается испарение воды, которая при  $300^{\circ}\text{C}$  полностью удаляется. Оксиды, полученные таким способом, обладают очень высокой химической активностью, и поэтому уже на этой стадии происходит их ферритизация.

Метод осаждения гидроксидов аналогичен методу термического разложения солей, только включает дополнительные операции, связанные с осаждением и выделением осадка. Гидроксиды осаждают из водного раствора солей с помощью щелочей или водного раствора аммиака. Главным преимуществом этого метода является чрезвычайно тонкое (на молекулярном уровне) перемешивание исходных компонентов. При этом создаются благоприятные условия для протекания реакции образования ферритов, так как наиболее медленная стадия — диффузия реагирующих компонентов через слой продуктов реакции — практически полностью устраняется, а сразу происходит химическое

взаимодействие на границе исходный материал — продукт реакции.

Идеально однородная смесь образуется только в том случае, когда происходит одновременное выпадение в осадок отдельных компонентов в тех же мольных соотношениях, в каких они находятся в растворе. Этого можно достигнуть, если кристаллы компонентов изоморфны, что и имеет место в случае кристаллов гидроксидов двухвалентных металлов. Смесь гидроксидов настолько однородна, что ее можно рассматривать как гидратированный твердый раствор гидроксидов, который дегидратируется при комнатной температуре и превращается в феррит.

Самый простой способ получения ферритовых материалов заключается в смешении и помоле готовых порошкообразных оксидов. В качестве исходных материалов используют оксиды соответствующих металлов, а также карбонаты. Технологический процесс изготовления ферритов включает следующие стадии: совместный помол и смешение оксидов; сушку шихты; прессование; предварительный обжиг; повторный размол и прессование; спекание; контроль и разбраковку.

Оксиды обычно представляют собой порошки, состоящие из частиц различных размеров и их конгломератов. Необходимо учитывать также, что оксиды одних и тех же металлов могут различаться по физико-химическим свойствам и содержанию примесей, особенно, если они из разных партий. Таким образом, к исходному сырью предъявляют два основных требования: стабильность химического состава и определенная реакционная способность, обусловленная состоянием поверхности частиц, дефектностью их кристаллической решетки. Особое значение второй фактор имеет при получении ферритов керамическим методом, поскольку реакция в данном случае протекает по диффузионному механизму и скорость ее в основном определяется состоянием поверхности частиц, видом и числом вакансий и дефектов в кристаллической решетке.

Смещение исходных компонентов обычно проводят в шаровой мельнице, а размол шихты — в вибрационной. При этом необходимо учитывать возможность загрязнения смеси в результате истирания корпуса мельницы и шаров, что может привести к изменению состава смеси.

Важной технологической операцией является прессование, поскольку при прессовании увеличивается площадь контакта между частицами, что особенно важно для протекания реакции в твердой фазе. При прессовании необходимо достичь максимально возможного уплотнения порошка, так как от этого зависит качество изделий. Обычно прессование проводят при давлениях от 10 до 300 МПа.

После прессования материал подвергается предварительному обжигу, в процессе которого протекает химическая реакция между оксидами, которая и называется реакцией ферритизации. При предварительном обжиге происходит взаимная диф-

фузия отдельных компонентов шихты и укрупнение частиц. При этом изменяется степень однородности шихты. Образцы, прошедшие предварительный обжиг, при последующем спекании подвергаются меньшей усадке; кроме того, улучшается прессуемость ферритового порошка перед окончательным обжигом.

После предварительного обжига ферритовый материал размалывают в вибрационной мельнице, прессуют и подвергают окончательному обжигу (спеканию), целью которого является получение плотного материала с заданными характеристиками. Температура обжига в зависимости от марки феррита может колебаться от 1100 до 1400 °С, скорость подъема температуры и охлаждения — от 50 до 200 °С/ч; продолжительность выдержки при спекании составляет 3—6 ч [55].

Основными параметрами магнитномягких ферритов являются статическая магнитная проницаемость  $\mu_{ст}$  и коэрцитивная сила  $H_c$  (измеренные в постоянном магнитном поле), начальная магнитная проницаемость  $\mu_{нач}$  (измеренная при высокой частоте), тангенс угла магнитных потерь  $tg\delta_m = \mu''/\mu'$ , критическая частота  $f_{кр}$  (частота, при которой начинается резкое возрастание  $tg\delta_m$ ) и граничная частота  $f_{гр}$ , при которой  $\mu_{нач}$  уменьшается до 0,7  $\mu_{ст}$ .

Поскольку применение магнитномягких материалов в условиях воздействия высокочастотных электромагнитных полей связано в основном с особенностями изменения действительной  $\mu'$  и мнимой  $\mu''$  частей их комплексной магнитной проницаемости  $\mu^*$ , рассмотрим типичный спектр комплексной магнитной проницаемости магнитномягкого материала в широком диапазоне частот. (В литературе частотные зависимости  $\mu'$  и  $\mu''$  магнитномягких материалов называют магнитными спектрами, а зависимости диэлектрической проницаемости от частоты —  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  — диэлектрическими спектрами.) На рис. 2.1 показаны пять областей магнитного спектра магнитномягкого материала, связанных с различными дисперсионными механизмами.

1. Низкочастотная область спектра, определяемая релаксационными процессами, в частности магнитным диффузным последствием при росте частоты, и характеризующаяся медленным спадом (дисперсией) кривой  $\mu'(f)$  и плавным подъемом кривой  $\mu''(f)$ .

2. Радиочастотная область, обусловленная колебаниями и резонансом доменных границ. Для поликристаллических ферритов эта область характеризуется растянутым в широком диапазоне частот спадом  $\mu'$  и соответствующим ему ростом магнитных потерь  $\mu''$ . Такой характер дисперсии связан с шириной домена, толщиной границы, разнообразием форм и ориентаций доменов, а также с пористостью, наличием немагнитных включений и других дефектов структуры материала с различным магнитным порядком. Резонансная частота доменных границ

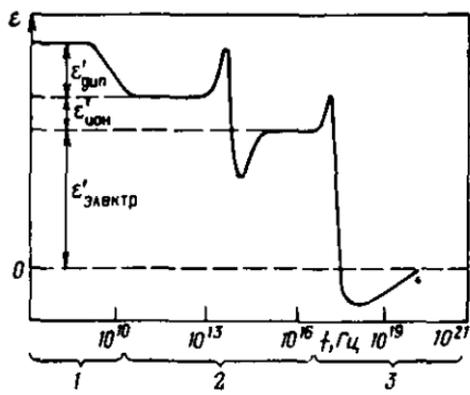
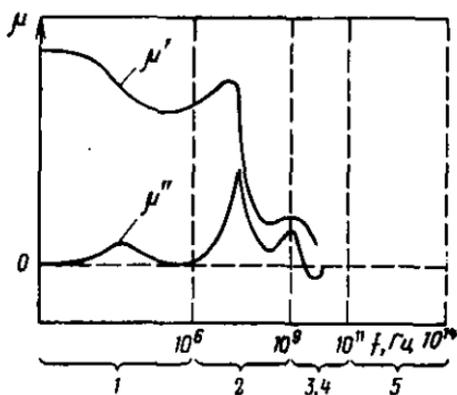


Рис. 2.1. Общий вид зависимостей  $\mu'$  и  $\mu''$  комплексной магнитной проницаемости магнитномягких материалов от частоты (объяснения см. в тексте).

Рис. 2.2. Общий вид зависимости действительной части  $\epsilon'$  комплексной диэлектрической проницаемости магнитномягких материалов от частоты (объяснения см. в тексте)

определяется зависимостью

$$f_{рез} = |\gamma M_S / (2\pi)| \{2b / [(1 + 4\mu^*) d]\}^{1/2},$$

где  $\gamma$  — гиромагнитный коэффициент;  $M_S$  — намагниченность насыщения;  $d$  — ширина домена;  $b$  — толщина границы.

Как следует из уравнения, при увеличении пористости магнитного материала минимум  $\mu'$ , быстро убывая по величине, будет смещаться в сторону более высоких частот.

3. Сверхвысокочастотная область, вызванная естественным ферромагнитным резонансом (ЕФМР) и обусловленная прецессией электронного спина в эффективном поле анизотропии. Минимальная частота ЕФМР определяется выражением  $f_{ЕФМР} = (\gamma/2\pi) H_a$  (где  $H_a$  — напряженность эффективного поля анизотропии).

4. Дальняя сверхвысокочастотная область, обусловленная естественным резонансом спиновых волн.

5. Инфракрасная область, связанная с естественным обменным резонансом.

Обычно в магнитных спектрах магнитномягких ферритов выделяют первые три области; изменяя значения составляющих эффективного поля анизотропии, можно управлять частотой ЕФМР и соответственно менять вид магнитного спектра.

На рис. 2.2 приведена характерная частотная зависимость  $\epsilon'$  поликристаллического магнитномягкого феррита. В отличие от металлических магнитных материалов, для которых характерно наличие свободных электронов, в ферритах свободных электронов мало, и практически все электроны связаны с положительно заряженными ядрами и принадлежат определенным атомам. Поэтому основным процессом, определяющим взаимодействие вектора электрического поля электромагнитной волны с маг-

нитномягким поликристаллическим ферритом, является поляризация.

При этом под действием сил электрического поля полярные молекулы стремятся повернуться (ориентироваться) так, чтобы их оси (линии, соединяющие заряды) совпали с направлением действующего поля, подобно тому как магниты стремятся ориентироваться вдоль силовых линий магнитного поля. Поляризация может быть электронной, обусловленной смещением связанных заряженных частиц, и релаксационной (дипольной) — в материалах, состоящих из полярных молекул. Поляризация, вызванная смещением электронного облака относительно положительно заряженного ядра, происходит за очень короткое время —  $10^{-15}$  с, т. е. электронная поляризация не успевает за изменением электрического поля и имеет область аномальной дисперсии в диапазоне видимого света и ближнего ультрафиолетового — область 3 на рис. 2.2. О вкладе этого механизма поляризации в общую поляризацию свидетельствует измеренное значение  $\epsilon' = 7,0 \pm 0,5$  для никелевого феррита в ближней инфракрасной области спектра. В ферритах со структурой шпинели и граната наблюдается также и ионная поляризация, обусловленная смещением ионов в атомах и молекулах. Поскольку ионы тяжелее электронов, продолжительность ионной поляризации от  $10^{-13}$  до  $10^{-12}$  с (частота инфракрасного диапазона — область 2 на рис. 2.2). Для большинства ферритов диэлектрическая проницаемость составляет 10—15 при сверхвысоких частотах, что позволяет сделать вывод о том, что вклад ионной поляризации в  $\epsilon'$  равен 3—8. Оба механизма поляризации характеризуются резонансным ходом кривой диэлектрического спектра (см. рис. 2.2).

Дипольная поляризация, как мы уже сказали, наблюдается в основном в диэлектриках, состоящих из полярных молекул. Идеальные ионные кристаллы не содержат постоянных диполей, поэтому в них не должна была бы наблюдаться дипольная поляризация. Однако электрические диполи могут возникать вблизи дефектов кристаллической структуры, например вакансий, на границах кристаллитов в поликристаллах. Именно за счет такой поляризации диэлектрическая проницаемость гексаферритов в диапазоне сверхвысоких частот составляет 20—30, а диэлектрический спектр в этом частотном диапазоне (область 1 на рис. 2.2) имеет релаксационный характер.

В реальных материалах при взаимодействии их с электромагнитным полем возникают потери как за счет наличия у них магнитных  $\mu''$  и диэлектрических  $\epsilon''$  потерь, так и за счет проводимости. Поэтому основными требованиями к порошкообразным наполнителям из магнитномягких ферритов для магнитных эластомеров являются: возможность получения частиц размером 50—200 мкм с определенной (сферической или чешуйчатой) формой; заданный уровень магнитной и диэлектрической проницаемостей и электропроводности в различных областях электромагнитного спектра.

### 2.3.2. Магнитотвердые ферриты

К этому классу ферритов, служащих основой для изготовления постоянных магнитов, относятся главным образом феррит бария  $\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  и феррит стронция  $\text{SrO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . У таких магнитов удельное электрическое сопротивление на 6—7 порядков выше, чем у металлических магнитов, что практически исключает возможность возникновения в них вихревых токов и позволяет использовать их в магнитных устройствах, подвергающихся воздействию электромагнитных полей высокой частоты. Большое преимущество магнитов из феррита бария состоит в том, что их стоимость на порядок меньше стоимости металлических магнитов. К недостаткам таких магнитов следует отнести высокие хрупкость и твердость и, что самое главное, сильную зависимость магнитных свойств от температуры. Так, температурный коэффициент остаточной магнитной индукции бариевых магнитов составляет приблизительно  $-2 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , т. е. примерно в 10 раз больше, чем у металлических магнитов.

Магнитотвердые материалы применяют для изготовления постоянных магнитов. При этом используется магнитная энергия, возникающая между полюсами магнита. Следовательно, магнитные цепи с постоянными магнитами должны быть разомкнутыми, т. е. иметь полезный (рабочий) воздушный зазор. Магнитный поток в зазоре возникает после намагничивания магнитотвердого материала при кратковременном помещении его в сильное магнитное поле.

При переходе от монолитного магнитного материала к порошку его свойства сильно меняются. Накопленный экспериментальный материал свидетельствует о том, что магнитные и электрические свойства мелких частиц зависят от их размера. При исследовании влияния размера частиц на основные магнитные характеристики, определяющие области применения полимерных магнитов (намагниченность насыщения и коэрцитивная сила по намагниченности), установлено, что коэрцитивная сила по намагниченности магнитных эластомеров всегда немного меньше коэрцитивной силы исходного порошка наполнителя из магнитотвердого материала. Для частиц размером 100—1000 мкм различием магнитных свойств, связанным с их размерами, можно пренебречь. С уменьшением среднего размера частиц наполнителя из магнитотвердого материала до 50 мкм его коэрцитивная сила возрастает, а ее максимальное значение соответствует размеру однодоменной частицы (1—4 мкм). Снижение коэрцитивной силы с увеличением размера частиц обусловлено их многодоменностью, а уменьшение размера частиц ниже критического (однодоменного) приводит к снижению коэрцитивной силы за счет превращения их в суперпарамагнитные частицы.

### 2.3.3. Аморфные магнитные материалы

Основными методами получения аморфных магнитных материалов являются напыление пленок на охлажденную подложку, получение лент методом быстрой закалки расплава, электролитическое и химическое осаждение, катодное распыление. Толщина пленок или слоев, получаемых методом катодного распыления, электролитического или химического осаждения, практически не ограничена. Методом быстрой закалки расплава можно получать полосы толщиной от 10 до 100 мкм, которые широко используются в радиоэлектронике в качестве магнитномягких материалов с магнитной проницаемостью от  $5 \cdot 10^4$  до  $1 \cdot 10^7$ . Это на 2—3 порядка превышает магнитную проницаемость магнитномягких ферритов, что позволяет повысить эффективность единицы объема магнитопроводов в радиоэлектронных системах. Аморфные магнитные материалы получают также в виде порошков, чешуйчатых частиц и нитей диаметром от 100 до 250 мкм, из которых плетут сетки для гибких электромагнитных экранов, предназначенных для экранирования или уменьшения электромагнитных полей, вызывающих помехи при работе электрической или магнитной аппаратуры, например магнитных лент в ЭЦВМ, или звукозаписывающей и телевизионной аппаратуры. В патентной литературе приводятся конструкции гибких электромагнитных экранов на основе полимеров, содержащих аморфные нити, обладающие высокой магнитной проницаемостью ( $\mu = 5 \cdot 10^4$ ) и малой коэрцитивной силой (6,4 А/м) [56].

### 2.4. ТЕХНОЛОГИЯ И СВОЙСТВА ПОРОШКООБРАЗНЫХ МАГНИТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

При переходе от монолитного магнитного материала к порошку той или иной дисперсности его свойства, как уже было сказано, сильно меняются. По свойствам твердых материалов с кооперативным и некооперативным магнетизмом лишь ориентировочно можно судить о том, какими электромагнитными характеристиками будет обладать материал в порошкообразном состоянии. Для магнитномягких материалов уменьшение размера частиц приводит к снижению их магнитной проницаемости и росту коэрцитивной силы. Для рассмотрения этого явления можно предположить, что любой магнитный материал состоит из частиц, отличных по своему характеру от общей матрицы. Характер кривых намагниченности таких частиц зависит от степени магнитной анизотропии частицы и от ориентации осей легкого намагничивания по отношению к внешнему магнитному полю. Магнитная анизотропия, в свою очередь, зависит от формы частицы, ее магнитно-кристаллической структуры и от механического напряжения внутри частицы. Магнитные свойства частиц кристаллической структуры зависят также от размеров кристаллитов. При уменьшении размера кристаллита магнитная проницаемость падает.

По магнитным свойствам частицы магнитных наполнителей неоднородны: в центре частицы магнитная проницаемость выше, чем на периферии. Различия в магнитных свойствах частиц одного и того же порошка в зависимости от их размеров обусловлены тем, что частицам меньших размеров соответствует большая плотность поверхностного слоя с большей коэрцитивной силой и меньшей магнитной проницаемостью. Именно поэтому уменьшение размера частицы приводит к росту ее коэрцитивной силы и остаточной намагниченности. При чрезмерном уменьшении размеров частиц (при приближении к нижнему геометрическому пределу существования ферромагнетизма) коэрцитивная сила и остаточная намагниченность уменьшаются.

Следовательно, при создании магнитотвердых эластомеров частица магнитного наполнителя должна быть малого размера (порядка 1 мкм), а для магнитномягких эластомеров — порядка 50—250 мкм.

Принципиальная технологическая схема получения порошкообразных наполнителей для магнитных эластомеров включает следующие стадии: тонкое измельчение химически чистых исходных оксидов; их смешение; первичный обжиг; гранулирование порошка; вторичный обжиг; разделение на фракции.

К недостаткам приведенного способа получения порошкообразных наполнителей, заключающегося в том, что смесь порошков оксидов подвергают термообработке при 900—1300 °С и последующему измельчению, а затем эти операции повторяют, следует отнести плохую воспроизводимость состава и свойств продукта, наличие трудоемких операций (неоднократный нагрев и длительное измельчение). Поэтому разработан способ получения ферритового порошка, включающий совместное осаждение гидроксидов из водных растворов солей металлов с помощью осадителя, последующее прокаливание осадка и охлаждение, который отличается тем, что осаждение проводят при определенном значении рН раствором осадителя, а прокаливание осуществляют при температуре 1220—1250 °С, причем начинают подъем температуры от 860—920 °С со скоростью 40—80 °С/ч, а охлаждение проводят со скоростью 60—75 °С/ч [57].

При изготовлении порошка, например магнитномягкого никельцинкового феррита, шихту, содержащую 50% (мол.)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 16%  $\text{NiO}$  и 34%  $\text{ZnO}$  (феррит марки 2000НН), получают совместным осаждением гидроксидов железа, никеля и цинка при быстром (струей) прибавлении горячего (60 °С) 2—3 М раствора смеси нитратов к 9—12 н. раствору едкого натра (рН=8,4—9,0) при интенсивном перемешивании с последующим кипячением суспензии в течение 4 ч и промывкой осадков от маточного раствора. Полученную шихту подвергают однократному прокаливанию при 1220—1250 °С в течение 2—3,5 ч (скорость подъема температуры, начиная от 860—920 °С, составляет 40—80 °С/ч), медленному охлаждению (скорость 60—75 °С/ч) и

кратковременному (1—5 мин) измельчению с доведением размера частиц до 50—150 мкм.

Этот способ обеспечивает получение никельцинкового ферритового порошка с высокими электромагнитными характеристиками, использование которого в качестве наполнителя для магнитных эластомеров повышает электромагнитные параметры изделий и позволяет вдвое увеличить эффективность работы запоминающих устройств ЭВМ, избежать применения экранирующих устройств для защиты от действия внешнего магнитного поля и увеличить надежность работы ЭВМ.

Для получения магнитотвердых порошкообразных наполнителей — феррита бария и феррита стронция — может быть использована технологическая схема, приведенная на с. 49. Однако порошки, получаемые по такой технологии, не имеют магнитной текстуры и не обладают анизотропной (чешуйчатой, иглообразной и т. д.) формой. Поэтому при изготовлении магнитотвердых эластомеров прокаткой или экструзией (без наложения магнитного поля) порошки не способны текстурироваться под действием напряжения сдвига, и получаемые материалы не обладают анизотропией магнитных свойств. Следовательно, данная технология не обеспечивает возможности увеличения магнитных показателей даже при максимально возможном содержании [70—75% (об.)] наполнителя. Причина заключается в том, что каждая частица магнитного наполнителя, изготовленного по данной технологии, является поликристаллическим телом, не имеющим выраженной магнитной текстуры. Для получения наполнителей с магнитной текстурой в технологию получения ферритовых частиц были введены дополнительно тонкий помол продуктов вторичного обжига и затем третий обжиг [58].

Феррит после первичного обжига представляет собой прочный конгломерат монокристаллов феррита. Механическое измельчение такого феррита приводит к получению поликристаллических частиц, так как излом с равной вероятностью проходит как через границу соприкосновения монокристаллов, так и непосредственно через них. При вторичном обжиге размолотого феррита происходит рекристаллизация поликристаллических частиц в монокристаллические, так как более крупные монокристаллы, входящие в состав поликристаллических частиц, растут за счет более мелких соседних монокристаллов. Для активного протекания процессов рекристаллизации требуется температура не ниже 1140 °С. Однако наряду с ростом монокристаллов при повышенной температуре начинается активное спекание частиц в монолитный материал. Поэтому существует верхний температурный предел обжига, составляющий 1180 °С. Так как при вторичном обжиге спекание порошка все же происходит, то после него требуется помол, причем монокристаллическость частиц феррита достигается только при помолу до определенной дисперсности, определяемой средним размером

или удельной поверхностью частиц. Такой тонкий помол обуславливает ряд отрицательных явлений: деформирование кристаллической решетки феррита и появление немагнитной фазы, в результате чего снижаются коэрцитивная сила по намагниченности и удельная намагниченность порошкообразного наполнителя.

При третьем, восстановительном обжиге, температура которого из-за очень высокой способности тонкодисперсных порошков к спеканию ограничена 800—900 °С, одновременно с устранением дефектов кристаллической решетки происходит дальнейшая рекристаллизация, исчезновение очень мелких немагнитных частиц (они припекаются к крупным), сглаживание поверхности частиц (температурное травление), монокристаллические частицы вследствие направленного их роста принимают плоскую форму. Такие частицы, прокатанные или экструдированные вместе с полимерной основой, текстурируются, что повышает магнитные показатели магнитнотвердых эластомеров.

Наиболее широкое распространение при создании магнитных эластомеров как у нас в стране, так и за рубежом получили магнитные наполнители, свойства которых приведены в табл. 2.1—2.3. Следует отметить, что введение порошкообразных наполнителей из аморфных магнитных сплавов (см. табл. 2.3) не приводит к увеличению магнитных показателей магнитных эластомеров по сравнению с порошкообразными ферритовыми наполнителями. Поэтому в тех случаях, когда требуемый уровень магнитных свойств магнитных эластомеров не обеспечивается порошкообразными наполнителями из кристаллических ферритовых материалов и аморфных сплавов, необходимо использовать магнитнотвердые и магнитномягкие аморфные сплавы в виде пленок, нитей и лент.

Основными характеристиками наполнителей для получения магнитномягких эластомеров являются: химический состав; удельная поверхность наполнителя; гранулометрический состав; удельная намагниченность насыщения; статическая магнитная проницаемость; коэрцитивная сила; содержание ионов двухвалентного железа.

К основным характеристикам наполнителей для получения магнитнотвердых эластомеров относятся: химический состав; удельная поверхность наполнителя; остаточная магнитная индукция; коэрцитивная сила; магнитная энергия.

Таким образом, свойства полимеров, наполнителей и взаимодействие между ними определяют свойства наполненных материалов, и задача заключается в выборе полимерной основы, наполнителей и технологии изготовления, которые обеспечат получение магнитных эластомеров, сочетающих эластичность и прочность с требуемыми электромагнитными свойствами.

Таблица 2.1. Химический состав и свойства порошкообразных магнитномягких ферритов и металлуглеродных наполнителей

Наполнитель	Состав, %	Удельная поверхность · 10 <sup>3</sup> , м <sup>2</sup> /кг	Удельная намагниченность насыщения · 10 <sup>-2</sup> , Тл · м/кг	Статистическая магнитная проницаемость*	Коэффициентная сила*, кА/м	Резонансная частота, МГц
Никельцинковый феррит 600НН с недостатком Fe <sup>2+</sup>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 66,0; NiO — 12,0; ZnO — 22,0	0,14	61,7	15,0	0,14	186
То же	То же	0,22	»	5,0	0,18	188
»	»	0,49	»	4,2	0,19	195
»	»	2,50	48,8	1,3	0,24	200
Марганеццинковый феррит 6000НМ	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 71,0; MnO — 20,4; ZnO — 8,0; NiO — 0,6	0,26	84,2	24,0	0,19	100
Никельцинковый феррит 600НН с избытком Fe <sup>2+</sup>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 62,0; NiO — 19,0; ZnO — 9,0; FeO — 10,0	0,14	61,7	12,1	0,41	180
Медный феррит И-7	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 86,0; CuO — 14,0	0,18	77,0	24,4	0,41	300
Кобальтовый феррит	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 76,0; BaO — 20,0; CoO — 3,0; TiO <sub>2</sub> — 1,0	0,20	42,5	6,6	0,19	472
Магниевый феррит	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 78,0; MgO — 22,0;	0,20	46,0	12,1	0,32	450
Феррит Zn <sub>2</sub> Y	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 60,0; BaO — 20,0; ZnO — 20,0	0,60	33,3	3,6	0,19	198
Металлуглеродный наполнитель СМ-1	Углерод — 61,0; α-железо — 39,0	12,7	—	4,3	0,16	3500
Металлуглеродный наполнитель СМ-7	Углерод — 30,0; α-железо — 70,0	3,2	—	8,7	0,21	4800
Металлуглеродный наполнитель СМ-5	Углерод — 23,0; α-железо — 77,0	2,3	—	10,8	0,22	56,00

\* Измерения проводили на образцах на основе каучука СКН-3, содержащих 64% (об.) наполнителя.

Таблица 2.2. Химический состав и свойства порошкообразных магнитотвердых ферритов и редкоземельных наполнителей

Наполнитель	Химический состав, %	Удельная поверхность · 10 <sup>3</sup> , м <sup>2</sup> /кг	Остаточная индукция*, Тл	Коэффициентная сила*, кА/м	Магнитная энергия, кДж/м <sup>3</sup>
Феррит бария	BaO — 15,0; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 85,0	0,28	0,15	93,9	3,5
Феррит стронция	SrO — 15,0; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 85,0	0,36	0,15	95,5	3,58
Редкоземельные элементы	Sm — 34,0; Co — 66,0	9,20	0,22	159,16	31,04

\* Измерения проводили на образцах на основе каучука СКН-3, содержащих 64% (об.) наполнителя.

Таблица 2.3. Свойства порошкообразных наполнителей из аморфных магнитных сплавов

Марка	Химический состав	Размер частиц, мкм	Магнитная проницаемость в поле 1,6 кА/м	Коэрцитивная сила, кА/м
СБ	$Fe_{80}B_{20}$	50—100	3,3	$40 \cdot 10^{-3}$
КБ	$Fe_5Co_{72}Si_8B_{15}$	50—100	11,3	$15 \cdot 10^{-3}$
НСР	$Fe_{78.4}Cr_{1.6}P_{13}C_7$	50—100	7,8	$1,6 \cdot 10^{-3}$
КНСР	$Fe_{82}Ni_{11}B_{0.5}P_5Cr_{1.5}$	85—115	5,4	$0,8 \cdot 10^{-3}$

### 2.5. КЛАССИФИКАЦИЯ МАГНИТНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Известно [59], что связь между напряженностью приложенного электромагнитного поля и магнитной индукцией в образце полимерного магнитного материала выражается обычно петлей гистерезиса. Петля гистерезиса характеризуется максимальной индукцией  $B_{\text{макс}}$ , остаточной индукцией  $B_r$  и коэрцитивной силой  $H_c$ . Если образец магнитного материала намагнитить до насыщения, а затем снять намагничивающее поле, то он будет обладать остаточной индукцией, а по форме петли гистерезиса можно судить об особенностях свойств различных видов полимерных магнитных материалов.

Магнитотвердые материалы, предназначенные для эластичных постоянных магнитов, должны характеризоваться высокими значениями коэрцитивной силы и остаточной индукции, т. е. иметь широкую петлю гистерезиса. Магнитномягкие материалы, предназначенные для эластичных магнитопроводов и экранов, должны обладать малой коэрцитивной силой и высокой магнитной проницаемостью, т. е. иметь узкую петлю гистерезиса. Следовательно, магнитные свойства материалов характеризуются в основном статической петлей гистерезиса, представляющей собой кривую намагничивания, соответствующую достаточно медленному периодическому изменению напряженности магнитного поля от  $+H$  до  $-H$ . Поэтому влияние типа полимера на магнитные свойства магнитномягких материалов оценивают параметрами их статической петли гистерезиса, измеряемыми по методике, описанной в гл. 3. Параметры петли гистерезиса — статическую магнитную проницаемость  $\mu$  и коэрцитивную силу  $H_c$  — измеряют при напряженности намагничивающего поля  $H = 1600$  А/м. Такое значение напряженности выбрано, исходя из условия применения магнитномягких материалов в слабых намагничивающих полях.

Ранее было установлено [60], что при малом содержании ферритового наполнителя любые полимерные магнитные материалы имеют низкую магнитную проницаемость. Это объясняется тем, что наличие любого полимера в магнитном материале создает немагнитные полимерные прослойки между частицами феррита и вызывает значительное внутреннее размагничивание.

С увеличением содержания ферритового наполнителя магнитная проницаемость магнитномягких материалов возрастает, при этом их статическая магнитная проницаемость и коэрцитивная сила практически не зависят от типа полимера и определяются количеством наполнителя. Для получения наибольших значений магнитной проницаемости магнитномягких материалов в полимеры необходимо вводить максимально возможное количество ферритового порошка.

Величина коэрцитивной силы  $H_c$  магнитномягкого материала, характеризуя ширину петли гистерезиса в поле  $H=1600$  А/м, отражает степень проявления нежелательной для него способности сохранять остаточную намагниченность после снятия намагничивающего поля; чем меньше коэрцитивная сила, тем выше качество магнитномягкого материала. Коэрцитивная сила материала также увеличивается с ростом концентрации ферритового наполнителя независимо от типа каучука, и для многодоменных частиц, линейные размеры которых превышают несколько микрометров, коэрцитивная сила его равна в первом приближении коэрцитивной силе ферритового наполнителя [61, 62].

На рис. 2.3 представлены данные о влиянии размера частиц ферритового наполнителя на магнитную проницаемость магнитного эластомера на основе хлоропренового каучука Кр-100. Как видно, с уменьшением размера частиц наполнителя магнитная проницаемость снижается, и при размере 10 мкм и степени наполнения 64% (об.) она незначительно выше, чем у парамагнитного вещества. Кроме того, увеличение на порядок исходной магнитной проницаемости магнитного наполнителя дает лишь небольшое увеличение магнитной проницаемости материала из-за сильного размагничивающего действия полюсов ферритовых частиц и наличия полимера между частицами [24, 63].

Снижение магнитной проницаемости с уменьшением размера частиц наполнителя связано, по-видимому, с возрастанием поверхностной магнитно-статической энергии частиц, а рост собственной магнитно-статической энергии граничного слоя частиц магнитного наполнителя приводит к увеличению плотности граничной энергии. В результате этого при воздействии внешнего магнитного поля на частицы граничный слой почти не сдвигается, чем и объясняется малая магнитная проницаемость. На основании полученных данных сделан вывод, что для получения достаточно высоких значений магнитной проницаемости магнитных эластомеров с наполнителями из магнитномягких материалов необходимо использовать грубодисперсные ферромагнитные наполнители с размером частиц 50—250 мкм.

Параметры статической петли гистерезиса для магнитных эластомеров, изготовленных на основе хлоропренового каучука с наполнителем из магнитнотвердого материала (феррита бария), представлены на рис. 2.4. Как видно из рисунка, основные магнитные характеристики материала при изменении размеров

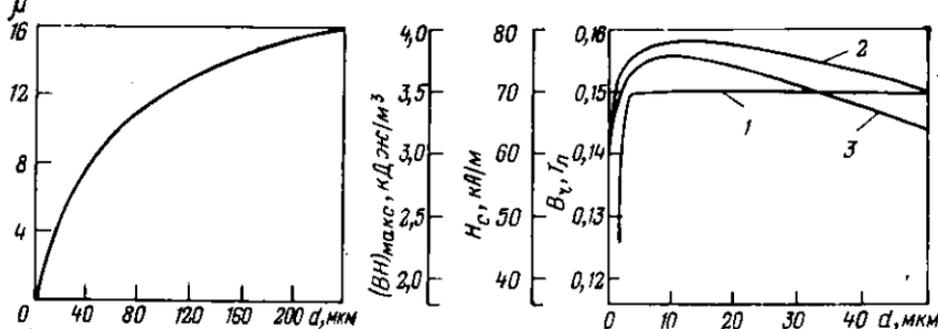


Рис. 2.3. Зависимость магнитной проницаемости магнитного эластомера на основе хлоропренового каучука от размера частиц никельцинкового феррита 600НН при его содержании 64% (об.)

Рис. 2.4. Зависимость остаточной индукции  $B_r$  (1), коэрцитивной силы  $H_c$  (2) и магнитной энергии  $(BH)_{\text{max}}$  (3) магнитных эластомеров на основе хлоропренового каучука от размера частиц феррита бария при его содержании 64% (об.)

частиц наполнителя от 50 до 3  $\mu\text{м}$  практически не меняются. Дальнейшее уменьшение размера частиц наполнителя вызывает заметное ухудшение их магнитных свойств, причем величина коэрцитивной силы  $H_c$  материала, отражающая степень проявления определяющего для магнитных эластомеров свойства сохранять остаточную намагниченность после снятия намагничивающего поля, определяет качество материала.

На основании полученных результатов все полимерные композиционные магнитные материалы по своим магнитным свойствам разделены на два класса:

магнитномягкие эластомеры, применяемые в качестве эластичных магнитопроводов и электромагнитных экранов;

магнитотвердые эластомеры, применяемые в качестве гибких постоянных магнитов.

### Глава 3

## ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАГНИТНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ И МЕТОДЫ ИХ ОЦЕНКИ

Магнитные эластомеры — это новый вид магнитных материалов, в которых магнитные и электрические свойства, присущие ферро-, ферри- и антиферромагнитным материалам кристаллической и аморфной структуры, сочетаются с эластичностью, гибкостью, ударной и механической прочностью. В результате перехода от металлических и керамических магнитных материалов к магнитным материалам на полимерной основе с порошкообразными наполнителями получен ряд новых положительных эффектов, трудно достижимых в материалах с другой

Основные характеристики магнитных эластомеров

Параметр	Метод измерения или ГОСТ	Единицы измерения	Форма и размеры образцов, мм
Магнитная восприимчивость $\chi$	Магнитометрический метод; магнитометры на сверхпроводящих интерференционных датчиках; магнитометры МА-21, KLV-1	ед. Си	Куб 60×60×60
Статическая магнитная проницаемость $\mu_{ст}$	Баллистический метод: установка БУ-3	—	Тороид 22×11×5
Коэрцитивная сила $H_c$	То же	А/м	То же
Остаточная магнитная индукция $B_r$	»	Тл	»
Намагниченность $I$	»	Тл	»
Магнитная энергия $(BH)_{макс}$	Гистерезисограф УИФЙ-400/5	кДж/м <sup>3</sup>	»
Комплексные диэлектрическая и магнитная проницаемости $\epsilon^*$ и $\mu^*$	Мостовой метод; метод Биркса в диапазоне частот от 0,1 МГц до 40 ГГц	—	Тороиды; пластины 120×140×2
Удельное электрическое сопротивление $\rho_v$	Потенциометрический метод; метод прохождения при частотах от 3 до 17 ГГц	Ом·м	То же
Условная прочность при растяжении $\sigma_p$	ГОСТ 270—75	МПа	Пластины 120×140×2
Относительное удлинение при разрыве $\epsilon$	ГОСТ 270—75	%	То же
Модуль изгиба $E_{изг}$	Методика изложена в гл. 8	МПа	»
Твердость по ИСО	ГОСТ 263—75	Межд. ед.	Шайбы 50×6
Эластичность по отскоку на приборе типа Шоба	СТ СЭВ 108—74	%	То же

структурой. Для магнитных эластомеров такими свойствами являются высокая устойчивость к размагничивающим полям, стабильность во времени, регулируемые температурные коэффициенты остаточной магнитной индукции и магнитной проницаемости, которые изменяют соответствующим подбором порошкообразных наполнителей и полимерной основы. Кроме того, появляется возможность управлять магнитными свойствами за счет изменения размеров частиц и физико-химических свойств наполнителей и тем самым согласовывать электромагнитные параметры магнитномягких эластомеров с электромагнитными полями различных частот.

Основным достоинством магнитотвердых эластомеров является возможность получать на их основе гибкие постоянные магниты любой сложной формы, способные повторять кривизну контактирующих с ними поверхностей. Магнитные эластомеры, предназначенные для создания эластичных магнитопроводов, гибких постоянных магнитов, электромагнитных экранов

и других изделий, должны характеризоваться комплексом магнитных, электрических и физико-механических свойств, которые перечислены в таблице (см. с. 56).

### 3.1. МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И МЕТОДЫ ИХ ОЦЕНКИ

Для измерения магнитных характеристик полимеров и полимерных слабомагнитных материалов, не содержащих магнитных наполнителей, широкое применение нашли высокочувствительные магнитометры со сверхпроводящими квантовыми интерференционными датчиками (СКВИД). Такие магнитометры позволяют измерять очень слабые магнитные поля, которые на много порядков меньше магнитного поля Земли. Из-за высокой чувствительности большинство таких приборов с целью устранения влияния внешних магнитных полей эксплуатируются в магнитоэкранированных камерах. Эти приборы используют для измерения остаточной намагниченности полимерных материалов, оценки изменения структуры таких материалов по изменению их магнитных свойств под воздействием различных факторов, например старения при высоких температурах, анизотропии их свойств, а также для измерения магнитных полей биологических объектов (магнитоэнцефалограмма, магнитокардиограмма, магнитомиограмма). При измерениях магнитных характеристик сильномагнитных материалов, помещенных в магнитное поле с напряженностью  $H$ , в них возникает магнитная индукция  $B$ , которая численно может быть больше или меньше  $H$  в зависимости от природы материала [64, 65]. Магнитная индукция  $B$  связана с напряженностью внешнего магнитного поля  $H$  уравнением

$$B = (1 + 4\pi\chi) H. \quad (3.1)$$

Величина  $(1 + 4\pi\chi)$  называется абсолютной магнитной проницаемостью и обозначается  $\mu_a$ .

В СИ единицей измерения напряженности магнитного поля служит А/м, а магнитная индукция, выраженная через плотность магнитного потока измеряется в теслах (Тл). В системе единиц СГС магнитная индукция измеряется в гауссах (Гс), а напряженность магнитного поля — в эрстедах (Э). Для перехода от одной системы к другой существуют следующие соотношения:

$$\begin{aligned} 1 \text{ Гс} &= 10^{-4} \text{ Тл}, \\ 1 \text{ Э} &= 79,577 \text{ А/м} \approx 80 \text{ А. м.} \end{aligned}$$

Абсолютная магнитная проницаемость определяется выражением:

$$\mu_a = B/H. \quad (3.2)$$

Отношение абсолютной магнитной проницаемости материала к магнитной проницаемости вакуума  $\mu_0$

$$\mu = \mu_a/\mu_0$$

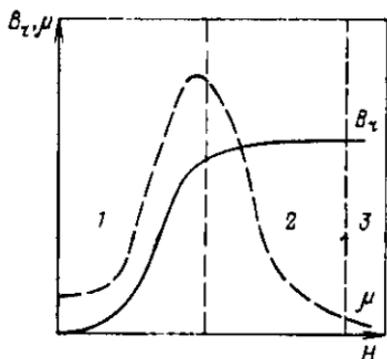


Рис. 3.1. Зависимость магнитной проницаемости и остаточной магнитной индукции материала от напряженности внешнего магнитного поля:

1 — область слабых полей; 2 — область средних полей; 3 — область сильных полей

(где  $\mu_0 \approx 1,256 \cdot 10^{-8}$  Гн/м) называется относительной магнитной проницаемостью (безразмерная величина).

Магнитная проницаемость материала при напряженности внешнего магнитного поля, близкой к нулю, называют начальной проницаемостью  $\mu_n$ , а наибольшее ее значение — максимальной магнитной проницаемостью  $\mu_{\text{макс}}$ .

### 3.1.1. Методы измерения при постоянном токе

Процесс намагничивания материалов в слабых, средних и сильных постоянных полях характеризуется основной кривой намагничивания, которая представляет собой зависимость магнитной индукции  $B$  и магнитной проницаемости  $\mu$  от напряженности постоянного магнитного поля  $H$  (рис. 3.1). На кривой имеются три участка: область слабых полей с крутым подъемом кривой индукции и магнитной проницаемости; область средних полей с медленным подъемом кривой индукции и снижением значений магнитной проницаемости; область сильных полей, в которой значение магнитной проницаемости приближается к единице, а индукция достигает насыщения.

Магнитная индукция, которая остается в намагниченном материале после снятия внешнего магнитного поля, называется остаточной магнитной индукцией  $B_r$ . Для того чтобы привести намагниченный материал в состояние, при котором  $B=0$ , на него надо подействовать магнитным полем обратного направления (размагничивающим полем). Напряженность размагничивающего поля, которое должно быть приложено к намагниченному материалу для того, чтобы магнитная индукция в нем стала равной нулю, называется коэрцитивной силой  $H_c$ .

Для измерения магнитной восприимчивости магнитных эластомеров, содержащих 2—20% (об.) магнитного наполнителя, используют силаметрические, магнитометрические и параметрические методы. Баллистический метод, широко используемый для оценки магнитных свойств высоконаполненных магнитных эластомеров, для данной группы материалов оказался непригодным из-за сложности изготовления образцов для измерений магнитной восприимчивости в области менее 12 ед. СИ.

Из магнитометрических методов измерения используют, в частности, метод, основанный на измерении магнитной индукции поля, создаваемого намагниченным образцом из магнитного эластомера, связанной с магнитной восприимчивостью образца. Для этой цели применяют астатический магнитометр типа

МА-21, образцы магнитных эластомеров изготавливают в виде кубов или цилиндров. Для того чтобы найти магнитную восприимчивость  $\kappa$  магнитного эластомера, необходимо учитывать размагничивающий фактор образца  $N$ :

$$\kappa = \kappa_{06} / (1 - \kappa_{06} N), \quad (3.3)$$

где  $\kappa_{06}$  — магнитная восприимчивость образца.

Для кубических образцов, используемых для измерений сравнительно малых значений  $\kappa$  ( $\kappa < 12 \cdot 10^{-2}$  ед. СИ) величина  $N$  может быть принята равной  $1/3$ ; при  $\kappa \geq 12 \cdot 10^{-2}$  ед. СИ образец для испытаний должен иметь форму цилиндра (или призмы) с отношением диаметра (или ширины) к длине не более 0,1—0,125, при этом  $N \approx 0,1$ , и в ряде случаев влиянием этого фактора можно пренебречь.

С помощью астатического магнитометра типа МА-21 могут быть измерены магнитная восприимчивость в слабом постоянном магнитном поле (например, в поле Земли), анизотропия магнитной восприимчивости по трем взаимно перпендикулярным направлениям, величина и анизотропия остаточной намагниченности материалов.

Для оценки индукции магнитного поля на поверхности и в объеме пространства над магнитами, изготовленными из магнитнотвердых эластомеров, используют миллитесламетр типа Ф4354/1.

Магнитные свойства магнитных эластомеров при постоянном токе измеряют с помощью баллистического метода [66], а также гистерезисографом УИФИ-400/5 с использованием электромагнита ФЛ-1 (изготовленного в лаборатории физического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова), обеспечивающего в зазоре 10 мм напряженность магнитного поля не менее  $20 \cdot 10^5$  А/м ( $25 \cdot 10^3$  Э).

### 3.1.2. Методы измерения в переменных электромагнитных полях

Для измерения магнитной восприимчивости магнитных эластомеров в слабых низкочастотных переменных полях используют параметрические методы, основанные на измерении приращения одного из параметров электромагнитной цепи (индуктивности, взаимной индуктивности или магнитного сопротивления) при внесении в нее магнитного эластомера.

Такие измерения проводят с помощью измерителей магнитной восприимчивости типа ИМВ-2, ИМВ-3, ИМВС-1, ИЭМС-3 и установки У-5010. На приборах ИМВ-2 и ИМВ-3 можно определять значения магнитной восприимчивости на гранях образцов магнитных эластомеров кубической формы размером  $50 \times 50 \times 50$  мм и на плоскостях образцов кольцевой и цилиндрической формы. Прибором ИЭМС-3 можно определять электрические и магнитные параметры магнитных эластомеров

в диапазоне частот от 20 Гц до 10 кГц, а установкой У-5010 - на 5 фиксированных частотах до 10 кГц.

Поскольку магнитные эластомеры могут использоваться в условиях воздействия как низкочастотных, так и сверхвысокочастотных полей, большое значение имеет анализ изменения их электромагнитных параметров при воздействии таких полей. Под электромагнитными параметрами понимают частотные зависимости магнитной проницаемости (магнитные спектры) и диэлектрической проницаемости (диэлектрические спектры).

Для определения электромагнитных параметров магнитных эластомеров на низких и высоких частотах применяют мостовые методы с использованием пермеаметров высокой частоты для измерений магнитной проницаемости и измерительных конденсаторов для измерения диэлектрической проницаемости.

Методы измерения электромагнитных параметров материалов на сверхвысоких частотах можно разделить на три группы: методы измерения в закрытых измерительных трактах; методы измерения в свободном пространстве; резонаторные методы. Наибольшее распространение получили методы измерения в закрытых измерительных трактах (коаксиальных или волноводных линиях передачи) и резонаторные методы.

Сущность резонаторного метода заключается в том, что при внесении образца магнитного эластомера в резонатор происходит изменение резонансной частоты и добротности резонатора, которые связаны с электромагнитными параметрами материала следующим выражением [67]:

$$\frac{\Delta\omega^*}{\omega^*} = - \frac{\nabla V \int (\nabla \epsilon^* \vec{E}^*_{m_0} \dot{\vec{E}}^*_{m_0} + \nabla \mu^* \vec{H}^*_{m_0} \dot{\vec{H}}^*_{m_0}) dV}{\int_0^{V_0} (\epsilon_0 \vec{E}^*_{m_0} \dot{\vec{E}}^*_{m_0} + \mu_0 \vec{H}^*_{m_0} \dot{\vec{H}}^*_{m_0}) dV}, \quad (3.4)$$

где  $\nabla\omega^* = \omega^* - \omega_0$ ;  $\omega^* = \omega' - j\omega''$ ;  $\nabla\epsilon^* = \epsilon^* - \epsilon_0$ ;  
 $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ ;  $\nabla\mu^* = \mu^* - \mu_0$ ;  $\mu^* = \mu' - j\mu''$ ;

$V_0$  — объем резонатора;  $\nabla V$  — объем образца магнитного эластомера;  $\mu^*$  — комплексная магнитная проницаемость образца;  $\epsilon^*$  — комплексная диэлектрическая проницаемость образца;  $\omega_0$  — «невозмущенная» частота резонатора;  $\omega^*$  — резонансная частота резонатора с образцом;  $\epsilon_0$ ,  $\mu_0$  — диэлектрическая и магнитная проницаемости вакуума;  $\vec{E}^*_{m_0}$ ,  $\vec{H}^*_{m_0}$  — напряженность электрического и магнитного полей в резонаторе с образцом;  $\dot{\vec{E}}^*_{m_0}$ ,  $\dot{\vec{H}}^*_{m_0}$  — напряженность электрического и магнитного полей в «невозмущенном» резонаторе;  $\dot{\vec{E}}^*_{m_0}$ ,  $\dot{\vec{H}}^*_{m_0}$  — комплексно-сопряженные значения  $\vec{E}^*_{m_0}$  и  $\vec{H}^*_{m_0}$ .

Для образцов малых размеров, помещенных в пучность электрического поля (для измерения  $\epsilon^*$ ) или в пучность магнитного поля (для измерения  $\mu^*$ ) формула (3.4) может быть упрощена до вида, пригодного для инженерных расчетов.

Электромагнитные параметры магнитных эластомеров определяют резонаторным методом на установке, функциональная

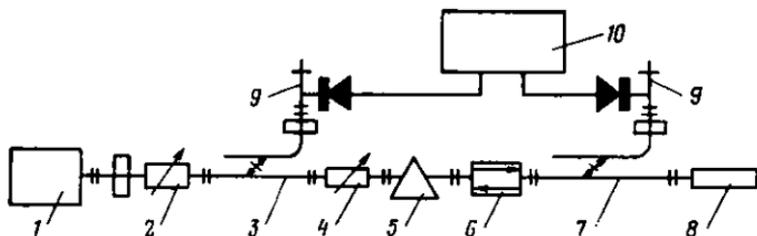


Рис. 3.2. Функциональная схема установки для определения электромагнитных параметров магнитных эластомеров резонаторным методом:

1 — свип-генератор; 2 — развязывающий аттенюатор; 3 — направленный ответвитель; 4 — аттенюатор; 5 — набор резонаторов с исследуемыми образцами материала; 6 — вентиль; 7 — направленный аттенюатор; 8 — согласованная нагрузка; 9 — детекторная секция; 10 — блок индикации

схема которой приведена на рис. 3.2. Резонаторный метод хотя и отличается высокой точностью измерений, но требует большого числа резонаторов для определения  $\epsilon^*$  и  $\mu^*$  в широком диапазоне частот и дает благодаря использованию образцов малых размеров локальные значения  $\epsilon^*$  и  $\mu^*$ . Поэтому данный метод может быть использован для получения контрольных точек частотной зависимости магнитной и диэлектрической проницаемости магнитных эластомеров.

Основные измерения электромагнитных параметров магнитных эластомеров проводят в коаксиальных и волноводных трактах по функциональной схеме, приведенной на рис. 3.3, причем в коаксиальных линиях измерения проводят в диапазоне частот от 30 МГц до 10 ГГц, а в волноводных — от 1,5 до 17 ГГц. В основе метода измерения комплексных магнитной и диэлектрической проницаемостей лежит зависимость волнового сопротивления  $Z_0^*$  и постоянной распространения  $\gamma_0^*$  измерительных линий от электромагнитных параметров магнитных эластомеров. Расчет  $Z_0^*$  и  $\gamma_0^*$  в зависимости от типа измерительной линии (см. рис. 3.2 и 3.3) проводят по следующим уравнениям:

при измерении в коаксиальной линии

$$Z_0^* = j \sqrt{\mu^* \epsilon^*}, \quad \gamma_0^* = j(2\pi/\lambda_0) \sqrt{\epsilon^* \mu^*}; \quad (3.5)$$

при измерении в прямоугольном волноводе

$$Z_0^* = \mu^* \frac{\sqrt{1 - (\lambda_0/\lambda_k)^2}}{\sqrt{\epsilon^* \mu^* - (\lambda_0/\lambda_k)^2}}, \quad \gamma_0^* = j(2\pi/\lambda_0) \sqrt{\epsilon^* \mu^* - (\lambda_0/\lambda_k)^2}, \quad (3.6)$$

где  $Z_0^*$  — комплексное волновое сопротивление линии передачи;  $\gamma_0^*$  — комплексный коэффициент распространения электромагнитной волны в линии передачи;  $\lambda_0$  — длина волны в свободном пространстве;  $\lambda_k$  — критическая длина волны основного типа колебаний в линии передачи (в случае прямоугольного волновода  $\lambda_k = 2a$ , где  $a$  — ширина волновода).

Поскольку образец магнитного эластомера имеет вид плоской пластинки, размещенной симметрично и перпендикулярно

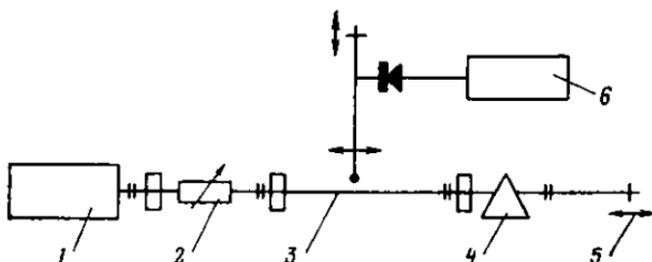


Рис. 3.3. Функциональная схема установки для определения электромагнитных параметров магнитных эластомеров волноводным методом:

1 — свип-генератор; 2 — развязывающий аттенюатор; 3 — измерительная линия; 4 — измерительная ячейка с образцом магнитного эластомера; 5 — секция с короткозамыкающим поршнем; 6 — блок индикации

измерительному тракту, то он может быть охарактеризован матрицей передачи  $A$  вида [68]

$$|A| = \begin{vmatrix} \operatorname{ch} \gamma^* d & Z^* \operatorname{sh} \gamma^* d \\ (1/Z^*) \operatorname{sh} \gamma^* d & \operatorname{ch} \gamma^* d \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix}, \quad (3.7)$$

где  $d$  — толщина образца магнитного эластомера.

При этом входное сопротивление  $Z^*_{\text{вх}}$  будет определяться как

$$Z^*_{\text{вх}} = (a_{11} Z^*_{11} + a_{12}) / (a_{21} Z^*_{11} + a_{22}), \quad (3.8)$$

где  $Z^*_{11}$  — сопротивление нагрузки.

Наибольшее распространение для измерения электромагнитных параметров материалов на сверхвысоких частотах получил метод короткого замыкания (кз) и холостого хода (хх), основанный на измерении комплексных значений магнитной  $\mu^*$  и диэлектрической  $\epsilon^*$  проницаемостей магнитного эластомера путем определения его входного волнового сопротивления  $Z^*_{\text{вх}}$  при двух фиксированных нагрузках: либо в положении короткого замыкания ( $Z^*_{\text{кз}} = 0$ ), либо холостого хода ( $Z^*_{\text{хх}} = \infty$ ) [69—71]. При измерениях по этому методу (см. рис. 3.3) определяют отношение входного волнового сопротивления измерительного тракта с исследуемым образцом материала к волновому сопротивлению пустого тракта. При этом для входных волновых сопротивлений имеем:

$$Z^*_{\text{кз}} = Z^* \operatorname{th} \gamma^* d, \quad (3.9)$$

$$Z^*_{\text{хх}} = Z^* \operatorname{cth} \gamma^* d. \quad (3.10)$$

Отсюда приведенное волновое сопротивление

$$Z^* = \sqrt{Z^*_{\text{кз}} Z^*_{\text{хх}}}, \quad (3.11)$$

$$\gamma^* = (1/d) \operatorname{arctg} \sqrt{Z^*_{\text{кз}} / Z^*_{\text{хх}}}. \quad (3.12)$$

На основании измеренных значений  $Z^*_{\text{кз}}$  и  $Z^*_{\text{хх}}$  магнитного эластомера с учетом зависимостей (3.6), (3.11) и (3.12) рассчитывают значения  $\epsilon^*$  и  $\mu^*$ :

для волноводного метода с волной  $H_{01}$  в прямоугольном волноводе

$$\mu^* = \lambda Z^* \gamma^* / [j \cdot 2\pi \sqrt{1 - (\lambda/2a)^2}], \quad (3.13)$$

$$\epsilon^* = \frac{\lambda \gamma^* \sqrt{1 - (\lambda/2a)^2}}{j \cdot 2\pi Z^*} + \frac{1}{\mu^*} \frac{\lambda^2}{2a}; \quad (3.14)$$

для коаксиальной линии с основным типом волны

$$\mu^* = \lambda Z^* \gamma^* / (j \cdot 2\pi), \quad (3.15)$$

$$\epsilon^* = \lambda \gamma^* / (j \cdot 2\pi Z^*), \quad (3.16)$$

Входное волновое сопротивление  $Z^*_{вх}$  определяли из графиков стоячих волн напряжения в пустом измерительном тракте:

$$Z^*_{вх} = (1 - jk \operatorname{tg} \beta l) / (k - j \operatorname{tg} \beta l), \quad (3.17)$$

где  $k$  — коэффициент стоячей волны напряжения;  $\beta$  — фазовая скорость, равная  $2\pi/\lambda_s$ ;  $\lambda_s$  — длина волны в волноводе (в коаксиальной линии  $\lambda_s = \lambda$ ).

## 3.2. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И МЕТОДЫ ИХ ОЦЕНКИ

Известно, что большинство эластомерных материалов являются диэлектриками. Основным, характерным для любого диэлектрика процессом, возникающим при воздействии на него электрического напряжения, является поляризация — ограниченное смещение связанных зарядов или ориентация дипольных молекул. О явлениях, обусловленных поляризацией диэлектрика, можно судить по значению диэлектрической проницаемости, а также угла диэлектрических потерь, если поляризация диэлектрика сопровождается рассеянием энергии, вызывающим нагрев диэлектрика. В этом процессе могут участвовать содержащиеся в диэлектрике немногочисленные свободные заряды, обуславливающие возникновение под воздействием электрического напряжения малого сквозного тока, проходящего через диэлектрик и по его поверхности. Наличием сквозного тока объясняется явление электропроводности диэлектрика, численно характеризуемой значениями удельной объемной электрической проводимости и удельной поверхностной электрической проводимости — величинами, обратными удельному объемному  $\rho_v$  и поверхностному  $\rho_s$  электрическим сопротивлениям [72, 73].

### 3.2.1. Методы измерения при постоянном токе

Удельное объемное сопротивление  $\rho_v$  представляет собой сопротивление куба диэлектрика с ребром  $l$  м току, проходящему между противоположными гранями, и измеряется в Ом·м. Для плоского образца материала в однородном поле удельное объемное сопротивление рассчитывают по формуле:

$$\rho_v = RS/h, \quad (3.18)$$

где  $R$  — объемное сопротивление образца, Ом;  $S$  — площадь электрода, м<sup>2</sup>;  $h$  — толщина образца, м.

Удельное поверхностное сопротивление  $\rho_s$  — это сопротивление образца диэлектрика в форме квадрата (любых размеров) току, проходящему по поверхности через противоположные стороны этого квадрата. Удельное поверхностное сопротивление рассчитывается по формуле (в Ом):

$$\rho_s = R_s d / l, \quad (3.19)$$

где  $R_s$  — поверхностное сопротивление образца материала (Ом) между параллельно поставленными электродами шириной  $d$ , отстоящими друг от друга на расстояние  $l$ .

Удельная объемная проводимость  $\sigma_v$  измеряется в См/м, поверхностная — в См. Выбор метода измерения  $\rho_v$  и  $\rho_s$  зависит от электропроводности материала. Измерения  $\rho_v$  магнитных эластомеров с малым содержанием магнитного наполнителя [до 30% (об.)] проводят по ГОСТ 6433—65. Измерения  $\rho_v$  магнитных эластомеров с содержанием магнитного наполнителя более 30% (об.) проводят потенциометрическим методом. При этом учитывается, что поверхностная электрическая проводимость в таких материалах практически отсутствует, так как сопротивление влаги и загрязнений на поверхности образца больше, чем электрическое сопротивление самого образца. При измерениях учитывается сопротивление контакта между электродом и образцом. Для измерений  $\rho_v$  материала толщиной 2 мм образцы вырезают в виде полосок  $100 \times 10$  мм. Для устранения влияния на величину  $\rho_v$  деформаций материала, неизбежных при вырубке, образцы для измерений после вырубке выдерживают при комнатной температуре не менее 2 сут. На практике удельное объемное электрическое сопротивление рассчитывают по формуле (Ом·м):

$$\rho_v = (U/I)/(S/l), \quad (3.20)$$

где  $U$  — падение напряжения на образце, В;  $I$  — ток, протекающий через образец, А;  $S$  — площадь поперечного сечения плоскости испытуемого образца резины, м<sup>2</sup>;  $l$  — расстояние между электродами, м.

### 3.2.2. Методы измерения в переменных электромагнитных полях

Под влиянием электрического поля связанные электрические заряды диэлектрика смещаются в направлении действующих на них сил и тем больше, чем выше напряженность поля; при снятии электрического поля заряды возвращаются в прежнее состояние. В полярных диэлектриках, содержащих дипольные молекулы, воздействие электрического поля вызывает еще и ориентацию диполей в направлении поля, при отсутствии поля диполи дезориентируются вследствие теплового движения.

Большинство диэлектриков характеризуется линейной зависимостью электрического смещения от напряженности электрического поля, созданного в диэлектрике. Особую группу составляют диэлектрики, в которых с изменением напряженности по-

значении напряженности поля. Такие диэлектрики называются для смещение меняется нелинейно до насыщения при некотором сегнетоэлектриками.

Любой диэлектрик с нанесенными на него электродами, включенный в электрическую цепь, может рассматриваться как конденсатор определенной емкости. Заряд конденсатора равен:

$$Q = CU, \quad (3.21)$$

где  $C$  — емкость конденсатора;  $U$  — приложенное напряжение.

Заряд  $Q$  при заданном значении приложенного напряжения складывается из заряда  $Q_0$ , который присутствовал бы на электродах, если бы их разделял вакуум, и заряда  $Q_d$ , который обусловлен поляризацией диэлектрика, фактически разделяющего электроды:

$$Q = Q_0 + Q_d. \quad (3.22)$$

Одной из важнейших характеристик диэлектрика является его относительная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$ . Эта величина представляет собой отношение заряда  $Q$ , полученного при некотором напряжении на конденсаторе, содержащем данный диэлектрик, к заряду  $Q_0$ , который можно было бы получить в конденсаторе тех же размеров и при том же напряжении, если бы между электродами находился вакуум:

$$\epsilon = Q/Q_0 = (Q_0 + Q_d)/Q_0 = 1 + (Q_d/Q_0). \quad (3.23)$$

Из выражения (3.23) следует, что относительная диэлектрическая проницаемость (которую в дальнейшем мы будем называть диэлектрической проницаемостью) любого вещества больше единицы и равна единице только для вакуума.

Соотношение (3.21), приведенное выше, может быть представлено в виде

$$Q = Q_0 \epsilon = CU = C_0 U \epsilon, \quad (3.24)$$

где  $C_0$  — емкость, которую имел бы данный конденсатор, если бы его электроды разделял вакуум.

Из формулы (3.24) следует, что диэлектрическую проницаемость вещества  $\epsilon$  можно определить как отношение емкости конденсатора с данным диэлектриком к емкости конденсатора тех же размеров, диэлектриком в котором является вакуум.

Диэлектрическими потерями называют потери энергии в диэлектрике вследствие расхода ее на нагрев материала (при воздействии на него электрического поля). Потери в диэлектриках наблюдаются как при переменном, так и при постоянном напряжении, поскольку в материале обнаруживается сквозной ток, обусловленный проводимостью. При постоянном напряжении, когда нет периодической поляризации, качество материала характеризуется, как указывалось выше, удельными объемным и поверхностным сопротивлениями. При переменном напряжении необходимо использовать другую характеристику качества мате-

риала, так как в этом случае кроме сквозного тока есть и другие причины, вызывающие потери в диэлектрике.

Диэлектрические потери в материале можно характеризовать способностью диэлектрика рассеивать мощность электрического поля, приложенного к нему, отнесенную к единице объема, или удельными потерями; чаще для оценки способности диэлектрика рассеивать мощность в электрическом поле пользуются углом диэлектрических потерь  $\delta$ , который представляет собой угол, дополняющий до  $90^\circ$  угол фазового сдвига  $\varphi$  между током и напряжением в емкостной цепи. Для идеального диэлектрика вектор тока в такой цепи будет опережать вектор напряжения на  $90^\circ$ , при этом угол диэлектрических потерь  $\delta$  будет равен нулю. Чем больше рассеиваемая в диэлектрике мощность, переходящая в теплоту, тем меньше угол фазового сдвига  $\varphi$  и тем больше угол  $\delta$ , и, следовательно,  $\operatorname{tg} \delta_e$ .

Тангенс угла диэлектрических потерь связан с диэлектрической проницаемостью, которая в случае синусоидально изменяющегося во времени электромагнитного поля является комплексной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon^*$ :

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'', \quad (3.25)$$

где  $\epsilon'$  — действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости;  $\epsilon''$  — мнимая часть, характеризующая диэлектрические потери.

Тангенс угла диэлектрических потерь, характеризующий способность того или иного материала рассеивать электромагнитную энергию, определяется соотношением

$$\operatorname{tg} \delta_e = \epsilon''/\epsilon'. \quad (3.26)$$

Определение комплексной диэлектрической проницаемости магнитномягких эластомеров проводят в широком диапазоне частот — от 0 до  $10^{13}$  Гц. Для них пригодны существующие методики измерения диэлектрической проницаемости, комплексной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь диэлектриков [74—76].

Для определения диэлектрических характеристик магнитномягких эластомеров используют две методики измерений: 1) образец помещают в измерительный участок (измерительную ячейку) и располагают между электродами определенных размеров; 2) на образец наносят электроды соответствующих размеров. Измерительный участок представляет собой плоский конденсатор переменной емкости. Нижняя неподвижная пластина конденсатора изолирована от металлического корпуса ячейки с помощью втулки из фторопласта-4, верхняя подвижная пластина, связанная с микрометром, заземлена и может перемещаться вверх и вниз.

Измерения удельного объемного электрического сопротивления эластомеров, их диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь при частоте 50 Гц проводят обычными стандартными методами. Как правило, это мостовые ме-

тоды. Из сказанного выше следует, что для определения  $\epsilon$  и  $\operatorname{tg} \delta_{\epsilon}$  материала необходимо измерить емкость  $C$  и  $\operatorname{tg} \delta_{\epsilon}$  образца. В диапазоне частот от нескольких КГц до 350 МГц измерения диэлектрических характеристик проводят с использованием резонансных схем с сосредоточенными параметрами.

При измерении диэлектрических параметров материалов при высоких и сверхвысоких частотах широко применяют методы, основанные на использовании коаксиальных и волноводных линий и объемных резонаторов [76]. При использовании коаксиальных и волноводных линий образец магнитномягкого эластомера располагается вплотную к короткозамыкающей пластине и без зазоров прилегает ко всем стенкам волновода или коаксиала. Второй конец волновода или коаксиала через развязывающий аттенуатор подключается к генератору.

Резонаторный метод основан на использовании Т-образного моста, в оба плеча которого включено по контрольному и измерительному резонатору, к которым подается генерируемая клистроном энергия сверхвысокой частоты. В исходном состоянии частоты контрольного и измерительного резонаторов равны, и индикатор показывает наименьшее значение напряжения. При введении в контрольный резонатор исследуемого образца частота меняется пропорционально диэлектрической проницаемости образца, т. е. создается условие неравенства частот контрольного и измерительного резонаторов. Вводя диэлектрический стержень в измерительный резонатор, можно изменять частоту этого резонатора, а следовательно, и частоту клистрона до значений частоты контрольного резонатора с исследуемым образцом. Перемещение стержня в измерительном резонаторе при компенсации осуществляется с помощью микрометрического винта и позволяет определять диэлектрическую проницаемость измеряемого образца. Поэтому каждому значению шкалы микрометрического винта соответствует единственное значение  $\epsilon$  для данного материала.

Тангенс угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  оценивается по разности затухания электромагнитной энергии в пустом рабочем резонаторе и в резонаторе с образцом. Разность затуханий определяется при помощи калиброванного аттенуатора при постоянном уровне мощности на выходе рабочего резонатора и на входе калиброванного аттенуатора.

Резонаторный метод положен в основу работы диэлькометра «Резонанс», который позволяет измерять диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь магнитномягких эластомеров при фиксированной частоте 9100 МГц. Для этой цели в нем имеются три измерительные ячейки для измерения  $\epsilon$  от 1 до 3, от 3 до 10 и от 10 до 100. Тангенс угла диэлектрических потерь измеряется в интервале значений от  $1 \cdot 10^{-4}$  до 1.

Методы оценки электрических свойств материалов позволяют проводить неразрушающий контроль однородности их свойств, что особенно важно для магнитномягких эластомеров, исполь-

зуемых, например, при создании эластичных магнитопроводов для ЭЦВМ. Так, однородность электрических свойств по площади пластины магнитномягкого эластомера, а также однородность свойств ряда пластин, полученных из одной и той же смеси, можно контролировать по диэлектрической проницаемости этих пластин, которая зависит от степени наполнения и равномерности распределения магнитного наполнителя. Контроль проводят на измерителе емкости типа Е12-1А: определяют емкость плоского конденсатора, образованного двумя электродами, между которыми помещена контролируемая пластина магнитномягкого эластомера. Относительную диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$  рассчитывают по формуле:

$$\epsilon = Ch/(\epsilon_0 S), \quad (3.27)$$

где  $C$  — измеренное значение емкости, Ф;  $h$  — толщина пластины, м;  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума ( $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ ), Ф/м;  $S$  — площадь нижнего измерительного электрода, м<sup>2</sup>.

Следует отметить, что диэлектрическая проницаемость магнитномягких эластомеров с большими диэлектрическими потерями, измеренная в переменном электрическом поле и рассчитанная по формуле (3.27), зависит от выбора измерительной схемы. Поэтому, определив каким-либо методом при некоторой частоте параметры разрабатываемого магнитномягкого эластомера, в общем случае нельзя считать полученные значения емкости и сопротивления присущими данному материалу и пользоваться этими данными для расчета диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь при другой частоте. Так, диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  магнитномягкого эластомера на основе смеси каучуков СКН-18 и СКИ-3, определенная таким образом, при частоте 1 КГц находится в пределах 7—9 при содержании никельцинкового ферритового наполнителя 70% (об.), а при частоте 1 ГГц составляет 3—3,2.

Тангенс угла диэлектрических потерь материала от выбора измерительной схемы не зависит. Если для данного материала известно, что потери в нем определяются только потерями от сквозной электропроводности в широком диапазоне частот, то угол диэлектрических потерь конденсатора с таким материалом может быть для любой частоты вычислен по формуле:

$$\operatorname{tg} \delta_\epsilon = 1/(2\pi f C r_p), \quad (3.28)$$

где  $C$  и  $r_p$  — постоянные емкость и сопротивление, измеренные при данной частоте.

Мощность электрического поля, рассеиваемая диэлектриком, не зависит от частоты и определяется по формуле:

$$P = U^2/r_p. \quad (3.29)$$

Поскольку диэлектрические потери имеют большое значение для материалов, используемых в установках высокого напряже-

ния, в высокочастотной аппаратуре и особенно в высоковольтных высокочастотных устройствах (диэлектрические потери пропорциональны квадрату приложенного к диэлектрику напряжения и частоте поля), то эти материалы должны характеризоваться низкими значениями угла потерь и диэлектрической проницаемости, так как в противном случае мощность, рассеиваемая в диэлектрике, может стать недопустимо большой.

### 3.2.3. Метод измерения электропроводности при сверхвысоких частотах

При разработке магнитных эластомеров часто необходимо оценить их электропроводность при воздействии электромагнитных полей сверхвысоких частот. Это достаточно сложно, поскольку с увеличением электропроводности материала напряженность переменного электромагнитного поля внутри его, а следовательно, и плотность тока экспоненциально убывают по мере удаления от поверхности. При сверхвысоких частотах весь ток фактически сосредоточен на поверхности (поверхностный, или скин-эффект), результатом чего является увеличение активного электрического сопротивления материала [77—79]. Это позволяет использовать экраны из электропроводящих магнитных эластомеров для защиты различных элементов электрических цепей от влияния на них переменных электромагнитных полей высоких частот.

Поскольку данные об электропроводности магнитных эластомеров при постоянном токе нельзя использовать для оценки их электропроводности при высоких частотах, то в этом случае может быть использован метод ее определения, в котором учитывается степень ослабления электромагнитной волны при прохождении ее через слой магнитного эластомера. Подобные методы широко применяются при неразрушающем контроле, дефектоскопии и толщинометрии полимерных материалов [80].

В основе метода лежат закономерности взаимодействия плоской электромагнитной волны длиной  $\lambda$  со средой с проводимостью, отличной от нуля, определяющей потери электромагнитной энергии. При падении такой волны на слой электропроводящего магнитного эластомера часть ее отражается, а другая часть проходит через слой материала и частично поглощается. Коэффициенты отражения и преломления определяются, во-первых, волновым сопротивлением материала, зависящим от соотношения его комплексных диэлектрической и магнитной проницаемостей, и, во-вторых, постоянной распространения волны в слое материала [81, 82]. Если предположить, что толщина слоя материала больше толщины поверхностного слоя («скин-слоя»), а электропроводность достаточно большая по сравнению с диэлектрической проницаемостью материала, можно вывести соотношение между волновым сопротивлением и коэффициентами

отражения и прохождения электромагнитной волны:

$$Z_{\lambda} = 377 [2\rho_{\lambda}/(1 - \rho_{\lambda})] 1/\cos \varphi \text{ для перпендикулярной поляризации; } (3.30)$$

$$Z_{\lambda} = 377 [2\rho_{\lambda}/(1 - \rho_{\lambda})] \cos \varphi \text{ для параллельной поляризации; } (3.31)$$

$$Z_{\lambda} = 377 \{\tau_{\lambda}/[2(1 - \tau_{\lambda})]\} 1/\cos \varphi \text{ для перпендикулярной поляризации; } (3.32)$$

$$Z_{\lambda} = 377 \{\tau_{\lambda}/[2(1 - \tau_{\lambda})]\} \cos \varphi \text{ для параллельной поляризации. } (3.33)$$

где  $\rho_{\lambda}$  и  $\tau_{\lambda}$  — модули коэффициентов отражения и прохождения;  $\varphi$  — угол падения волны на плоскость образца; 377 — волновое сопротивление свободного пространства (вакуума), Ом.

Формулы (3.30)—(3.33) применимы [83] при условии большой толщины слоя, которая должна превышать толщину «скин-слоя», т. е.

$$\sqrt{2/(\omega\sigma)} \leq 2d, \quad (3.34)$$

где  $d$  — толщина слоя материала, м;  $\omega$  — круговая частота, Гц;  $\sigma$  — проводимость, См/м.

Это условие может быть приведено к виду

$$\sigma \geq 1/(d^2\omega). \quad (3.35)$$

Подставляя в (3.35) значения  $d = 1 \cdot 10^{-3}$  м и  $\omega \approx 1 \cdot 10^{11}$  Гц, получим, что это условие выполняется для материала с  $\sigma \geq \geq 10^{-5}$  См/м. В этом случае волновое сопротивление материала равно поверхностному и не зависит от толщины слоя.

Второе условие применимости формул (3.30)—(3.33) — высокая электропроводность материала:

$$\sigma/(\omega\epsilon_0\epsilon) \gg 1, \quad (3.36)$$

где  $\epsilon_0 = 8,85$  пФ/м — диэлектрическая проницаемость вакуума;  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость материала.

Полагая  $1 \leq \epsilon \leq 10$  и  $\omega \approx 1 \cdot 10^{11}$  Гц, получим, что это условие выполняется для материалов с  $\sigma > 1-10$ .

При выполнении условий (3.35) и (3.36) по измеренным значениям модулей коэффициента отражения или прохождения электромагнитной волны высокой частоты через слой исследуемого материала по формулам (3.30)—(3.33) можно определить волновое сопротивление материала.

Для измерений используют измерительные высокочастотные установки, принципиальные схемы которых приведены на рис. 3.4. Наибольшая точность измерения электропроводности материалов достигается на установке, схема которой приведена на рис. 3.4, б, при перпендикулярной поляризации электромагнитной волны, что объясняется возможностью измерения коэффициента прохождения в широком интервале его значений с большей точностью. В этом случае погрешность определения волнового сопротивления материалов не превышает  $\pm 10\%$ .

Таким образом, метод определения волнового и поверхностного сопротивлений при сверхвысоких частотах для магнитных эластомеров толщиной порядка 1 мм, в частности на тканевой

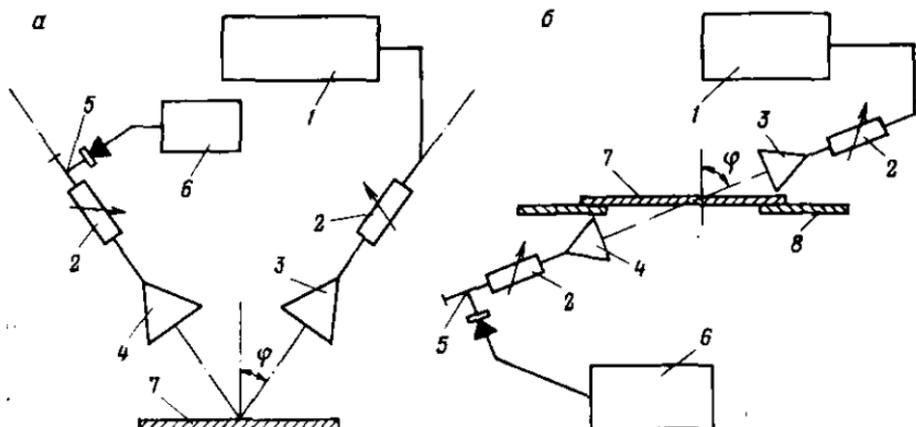


Рис. 3.4. Функциональные блок-схемы установки для определения волнового сопротивления методами измерения коэффициента отражения (а) и коэффициента прохождения (б):

1 — генератор высокочастотных колебаний; 2 — аттенуатор; 3 — излучающая антенна; 4 — приемная антенна; 5 — детекторная секция; 6 — измерительный усилитель; 7 — исследуемый образец; 8 — предметный стол

основе, по значению коэффициента прохождения электромагнитной волны через слой материала позволяет оценивать электропроводность материалов на этих частотах, а также проводить сопоставительный анализ электропроводности различных материалов.

### 3.3. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Физико-механические характеристики магнитных эластомеров на основе каучуков определяют по известным методикам [65]. Прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве, а также относительное остаточное удлинение измеряют на стандартных образцах, которые представляют собой так называемую лопатку с рабочим участком длиной 25 мм и толщиной 2 мм. Образец растягивают с постоянной скоростью 500 мм/мин. Для определения твердости по ИСО (в международных единицах) измеряют глубину погружения в образец в виде шайбы диаметром 50 мм и толщиной 6 мм шарика определенного диаметра при постоянной нагрузке.

Температура хрупкости — это наиболее низкая температура, при которой происходит разрушение образца материала при приложении к нему ударной нагрузки. Стабильность свойств магнитных эластомеров при воздействии низких температур определяют по изменению эластического восстановления сжатого на определенную величину образца при заданной температуре.

Стойкость к старению при повышенных температурах оценивают по изменению относительного удлинения при разрыве — для эластомеров с низкой степенью наполнения или по изменению модуля изгиба — для высоконаполненных.

# Глава 4

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Композиционные материалы на основе полимеров в настоящее время находят широкое применение в технике. Эффективность использования таких материалов определяется тем, что они обладают новым, неизвестным ранее комплексом свойств при сравнительно простой технологии их получения. Такие материалы создавались и создаются главным образом методом «проб и ошибок», т. е. о свойствах материала узнают после его изготовления. Для того чтобы этого избежать, при разработке новых композиционных материалов с заранее заданными свойствами необходимы методы, позволяющие аналитически устанавливать взаимосвязь состава со свойствами этих материалов. Поэтому при разработке теоретических основ получения магнитных эластомеров большое внимание уделяется выводу аналитических зависимостей их магнитных параметров от содержания и физико-химических свойств наполнителя [84, 85]. Следует отметить, что эти зависимости для магнитномягких, магнитнотвердых и полужестких эластомеров принципиально различны.

### 4.1. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ ДЛЯ МАГНИТНОМЯГКИХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Для вывода аналитических зависимостей магнитных параметров магнитномягких эластомеров использован следующий подход. Пусть в одном случае (рис. 4.1) некоторая ферромагнитная частица с магнитной проницаемостью  $\mu_1$  находится в окружении таких же частиц и пусть все они разделены средой с магнитной проницаемостью  $\mu_2$ , в которой создано однородное магнитное поле с напряженностью  $H_e$ , причем  $\mu_1 > \mu_2$ , а в другом случае в композиционном магнитном материале, среда которого имеет магнитную проницаемость  $\mu_2$ , находится частица с магнитной проницаемостью  $\mu_1$ , причем  $\mu_1 < \mu_2$ . Тогда, как видно из рисунка, в материале при  $\mu_1 > \mu_2$  происходит концентрация силовых линий внешнего магнитного поля внутри ферромагнит-

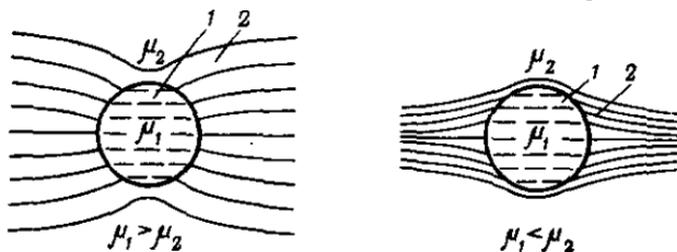
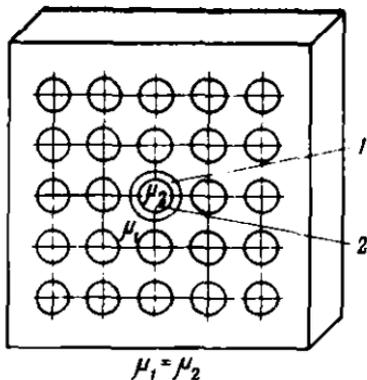


Рис. 4.1. Распределение силовых линий внешнего магнитного поля в композиционном материале при различном соотношении магнитных проницаемостей частицы наполнителя (1) и среды (2)

Рис. 4.2. Распределение частиц в узлах кубической решетки при условии, что намагниченность, создаваемая соседними частицами, равна 0:

1 — сферический объем; 2 — частица



ной частицы, а при  $\mu_1 < \mu_2$  — внутри среды. В первом случае напряженность магнитного поля  $H$  внутри рассматриваемой частицы может быть представлена выражением:

$$H = H_e - kJ_{cp} + H_\delta - N_a J_a, \quad (4.1)$$

где  $H_e$  — напряженность внешнего поля;  $J_{cp}$  — намагниченность материала, содержащего ферромагнитные частицы, исключая выбранную частицу и ее ближайшее окружение ( $kJ_{cp}$  — намагничивающее поле, создаваемое далекими частицами);  $H_\delta$  — напряженность поля, обусловленная соседними частицами;  $N_a J_a$  — размагничивающее поле ( $N_a$  — размагничивающий фактор,  $J_a$  — намагниченность частицы).

Выражение (4.1) записано для бесконечно протяженного материала. Для образцов конечного размера поле  $H_e'$  зависит от размагничивающего фактора  $N$  образца и намагниченности материала  $J_{cp}$ :

$$H_e' = H_e - N J_{cp}. \quad (4.2)$$

Для аналитического определения зависимости магнитной проницаемости  $\mu$  композиционного материала от содержания ферромагнитного наполнителя в полимерной матрице применим подход Лорентца, развитый при решении задачи по определению диэлектрических характеристик материалов [85]. Допустим, что частицы одинаковые, распределены в пространстве беспорядочно или расположены в узлах кубической решетки (рис. 4.2) и отстоят настолько далеко одна от другой, что можно каждую частицу рассматривать как диполь. Вырежем достаточно большой сферический объем так, чтобы выбранная частица находилась в его центре. Тогда влияние ближайших соседей (диполей) взаимно уравнивается, и  $H_\delta = 0$ .

Влияние намагничивающего поля далеких частиц проявляется как намагниченность внутри сферической полости, вырезанной в однородно намагниченной среде. Нетрудно показать, что это поле равно  $1/3 J_{cp}$ , т. е. коэффициент  $k$  в (4.1) равен  $1/3$ . Известно, что для сферических частиц размагничивающий фактор также равен  $1/3$  [59]. При этом средняя намагниченность материала  $J_{cp}$  выражается через намагниченность частицы  $J_a$  и коэффициент объемного заполнения  $\rho$ , равный

$$\rho = V_\Phi / V_{m2}, \quad (4.3)$$

где  $V_\Phi$  — объем, занимаемый ферромагнитными частицами;  $V_{m2}$  — объем магнитного эластомера.

Таким образом, намагниченность магнитного эластомера  $J_{\text{ср.мэ}}$ , содержащего ферромагнитные частицы сферической формы, определяется уравнением:

$$J_{\text{ср. мэ}} = \rho J_a. \quad (4.4)$$

Подставляя полученные значения намагниченностей в (4.1), получим:

$$H = H_e - \frac{1}{3}(1 - \rho) J_a. \quad (4.5)$$

Поскольку магнитная проницаемость исходного ферромагнитного материала  $\mu_\phi$ , из которого изготовлен порошкообразный наполнитель, известна, полагая, что для него справедливо

$$H = J_a/(\mu_\phi - 1), \quad (4.6)$$

установим связь между внешним полем и намагниченностью частицы:

$$J_a = \frac{3(\mu_\phi - 1) H_e}{3 + (1 - \rho)(\mu_\phi - 1)}. \quad (4.7)$$

На основании (4.4) и (4.7) намагниченность магнитного эластомера будет равна:

$$J_{\text{ср. мэ}} = \frac{3(\mu_\phi - 1) \rho}{3 + (1 - \rho)(\mu_\phi - 1)} H_e. \quad (4.8)$$

Множитель перед  $H_e$  в (4.8) является магнитной восприимчивостью магнитного эластомера  $\mu_{\text{мэ}}$ , которая связана с его магнитной проницаемостью выражением:

$$\mu_{\text{мэ}} = 1 + \chi_{\text{мэ}}. \quad (4.9)$$

Таким образом,

$$\mu_{\text{мэ}} = \frac{3 + (1 + 2\rho)(\mu_\phi - 1)}{3 + (1 - \rho)(\mu_\phi - 1)}. \quad (4.10)$$

Следует отметить, что формула (4.10) выведена в предположении малого коэффициента объемного наполнения ( $\rho$ ) частицами одинакового размера сферической формы. Однако известно, что для обеспечения высоких магнитных характеристик композиционных материалов необходимо вводить в полимерную матрицу максимально возможное количество наполнителя, причем, как правило, эти наполнители полидисперсны.

С целью более детального изучения зависимости магнитной проницаемости  $\mu_{\text{мэ}}$  от размера частиц наполнителя было проведено определение магнитной проницаемости ферритовых наполнителей различной дисперсности с помощью астатического магнитометра типа МА-21 (см. гл. 3). Образцы для измерений представляли собой заполненные ферритовым порошком цилиндрические капсулы, размеры которых были выбраны такими, что коэффициент размагничивания, зависящим от формы образца, можно было пренебречь. Зная плотность порошка, объем

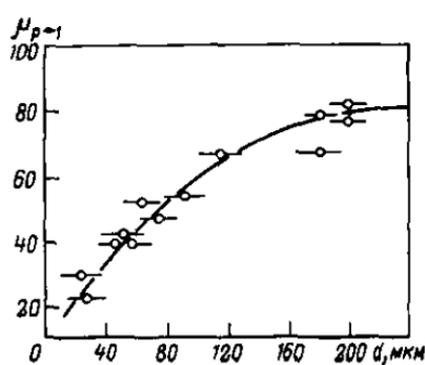


Рис. 4.3. Зависимость магнитной проницаемости порошков никельцинкового феррита 600НН от размера частиц при  $\rho \rightarrow 1$

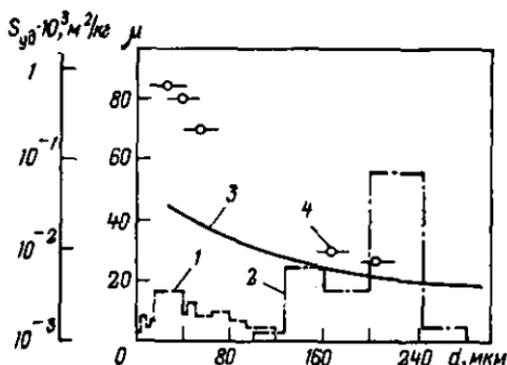


Рис. 4.4. Зависимость магнитной проницаемости и удельной поверхности порошков никельцинкового феррита 600НН от их гранулометрического состава и размера частиц:

1 — гранулометрический состав порошка с размером частиц менее 120 мкм; 2 — гранулометрический состав порошка с размером частиц более 120 мкм; 3 — удельная поверхность порошков, рассчитанная по формуле  $S=6/d\rho$ ; 4 — экспериментальные значения удельной поверхности

капсулы, а следовательно, и коэффициент объемного наполнения  $\rho$ , можно определить магнитную проницаемость данного ферромагнитного порошка  $\mu_{фп}$  при  $\rho \rightarrow 1$ . Эта зависимость может быть использована для сравнения значений магнитной проницаемости различных ферромагнитных наполнителей.

На рис. 4.3 представлена зависимость магнитной проницаемости порошков никельцинкового феррита 600НН, одинаковых по химическому составу и технологии изготовления, но различающихся средним размером частиц. Как видно, с уменьшением размера частиц магнитная проницаемость порошков снижается.

Как уже было сказано выше, ферромагнитные порошки, используемые в качестве наполнителей, полидисперсны (рис. 4.4). Для определения магнитной проницаемости магнитных эластомеров, содержащих ферромагнитные полидисперсные наполнители, была уточнена формула Лихтенеккера [86], учитывающая магнитную проницаемость каждой фракции полидисперсного порошка:

$$\lg \mu_{фп} = \sum p_i \lg \mu_{фп, (\rho \rightarrow 1)_i}, \quad (4.11)$$

где  $\mu_{фп}$  — магнитная проницаемость полидисперсного порошка;  $p_i$  — коэффициент объемного наполнения  $i$ -й фракции порошка;  $\mu_{фп, (\rho \rightarrow 1)_i}$  — магнитная проницаемость  $i$ -й фракции порошка при  $\rho \rightarrow 1$ .

По результатам гранулометрического анализа и измерения магнитной проницаемости порошков никельцинкового феррита 600НН различной дисперсности (см. рис. 4.3 и 4.4) по формуле (4.11) были определены магнитная проницаемость  $\mu_{фп}$  (34 и 78 соответственно) и средние размеры частиц (40 и 220 мкм). По-

сколько полученные результаты удовлетворительно согласуются с экспериментальными измерениями магнитной проницаемости, уравнение (4.11) может быть использовано для аналитического определения магнитной проницаемости ферромагнитных наполнителей и магнитномягких эластомеров.

#### 4.2. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ ДЛЯ МАГНИТНОТВЕРДЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

При создании магнитнотвердых эластомеров различного назначения необходимо знать аналитические выражения, описывающие связь магнитных параметров кривой размагничивания с содержанием магнитного наполнителя в полимерной матрице. Для установления зависимости магнитных свойств магнитнотвердых материалов от степени наполнения рассмотрим модель магнитнотвердого эластомера, в которой каждую частицу наполнителя представим элементарным магнитом, изготовленным из материала, который характеризуется некоторой остаточной индукцией  $B_{r,m}$  и коэрцитивной силой  $H_{c,m}$ ; для упрощения примем  $B_{r,m} = H_{c,m} = A$ . Элементарные магниты (частицы) имеют форму цилиндра длиной  $l_m$  и диаметром  $d_m$  ( $l/d = a$ ) и распределены по объему материала равномерно и упорядоченно (в вершинах простейшей кубической решетки). Их магнитные моменты ориентированы в направлении главных осей магнитов. Модель магнитнотвердого эластомера представим в виде набора последовательно расположенных (в цепь с числом частиц  $N$ ) элементарных магнитов, разделенных равными по длине промежутками, которые заполнены полимерным связующим [87], причем число цепей в поперечном сечении модели равно  $N_n$ .

Рассмотрим свойства одной цепи последовательно расположенных элементарных магнитов-частиц в единице объема материала. Согласно закону Ома, для подобной магнитной цепи [88] можно записать:

$$NH_{c,m}l_m - NH_m l_m - (N + 1)(B_m S_m / G_3) = B_r S / (G_{06} N_n), \quad (4.12)$$

где  $N$  — число частиц в цепи;  $H_{c,m}l_m$  — намагничивающая сила элементарного магнита;  $H_m l_m$  — потери намагничивающей силы в материале элементарного магнита;  $B_m S_m / G_3$  — потери намагничивающей силы в полимере между элементарными магнитами;  $H_m$ ,  $B_m$  — напряженность и индукция магнитного поля в нейтральном сечении элементарного магнита;  $G_3$  — проводимость рассеяния магнитного потока в зазоре;  $N_n$  — число цепей в поперечном сечении модели;  $B_r S / G_{06}$  — результирующее значение намагничивающей силы модели;  $G_{06}$  — проводимость рассеяния в образце.

При этом относительная остаточная магнитная индукция, определяемая отношением  $B_r / B_{r_0}$  (где  $B_{r_0}$  — остаточная индукция модели, в которой промежутки между элементарными магнитами полностью отсутствуют, т. е.  $p = 1$ ), будет равна:

$$B_r / B_{r_0} = (1/B_r) (NH_{c,m}l_m - NH_m l_m) - (N + 1)(B_m S_m / G_3). \quad (4.13)$$

Исходя из принятых условий распределения элементарных магнитов в объеме модели, можно принять

$$N = \sqrt[3]{\rho} (1/l_M). \quad (4.14)$$

Величина зазора между элементарными магнитами, заполненного полимером, при условии (4.14) будет равна:

$$l_3 = [1/(N+1)](1 - Nl_M) \approx l_M [(1 - \sqrt[3]{\rho})/\sqrt[3]{\rho}]. \quad (4.15)$$

Согласно [88], проводимость рассеяния в зазоре между магнитами можно описать выражением

$$G_3 = \mu (S_M/l_3) F_1, \quad (4.16)$$

где 
$$F_1 = (l_3/d_M) + 1 = [a(1 - \sqrt[3]{\rho})/\sqrt[3]{\rho}] + 1$$

коэффициент, учитывающий изменение проводимости рассеяния при увеличении расстояния между частицами.

Для определения значений  $B_M$  и  $H_M$ , входящих в (4.13), рассмотрим полную проводимость рассеяния  $G$ , которая согласно [88, 89] равна сумме последовательно и параллельно включенных проводимостей всех участков магнитной цепи данной модели. Учет всех перечисленных проводимостей весьма затруднителен, поэтому допустим, что значение  $G$  достаточно велико и, следовательно,

$$H_M = 0; \quad B_M = B_r = A.$$

Тогда формула (4.13) принимает вид:

$$B_r/B_{r_0} = (1/B_{r_0}) [NA l_M - (N+1)(AS_M/G_3)]. \quad (4.17)$$

Значение  $B_{r_0}$  можно найти из (4.17) с учетом (4.14) — (4.16) при  $\rho \rightarrow 1$ :

$$B_{r_0} = A. \quad (4.18)$$

Подставляя (4.14) — (4.16) и (4.18) в (4.17), получим:

$$B_r/B_{r_0} = \sqrt[3]{\rho} - (1 - \sqrt[3]{\rho})/(\mu F_1). \quad (4.19)$$

На рис. 4.5 представлены зависимости относительной остаточной магнитной индукции материала от содержания феррита бария, рассчитанные по (4.19) в предположении  $a = 1,0 \div 1,2$ , что приблизительно соответствует форме частиц большинства исполь-

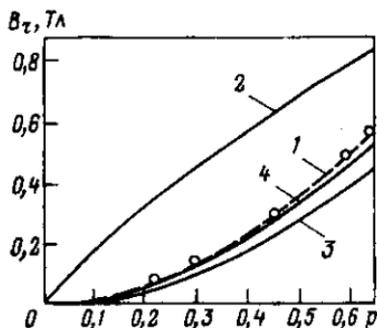


Рис. 4.5. Зависимость относительной остаточной магнитной индукции магнитотвердых эластомеров от содержания феррита бария ( $\rho$ ):

1 — экспериментальные значения; 2 — рассчитанные по (4.19); 3 — рассчитанные по (4.21); 4 — рассчитанные по (4.23)

зуемых ферромагнитных порошков, в частности порошка феррита бария. Значение  $\mu$  принято равным 1,0. Экспериментальные результаты получены на образцах магнитотвердых эластомеров на основе каучука СКИ-3 с различным содержанием порошка феррита бария с размером частиц до 50 мкм и формой частиц, близкой к сферической, т. е. приблизительно соответствующей выбранному значению  $a$ . Как видно из рис. 4.5, выражение (4.19) описывает зависимость относительной остаточной магнитной индукции материала от содержания наполнителя с большой погрешностью. Если же допустить, что число частиц  $N$  в рассматриваемой магнитной цепи пропорционально не  $\sqrt[3]{p}$ , а  $p$ , как в случае поперечно-слоистой модели материала [89], то формула (4.14) примет вид:

$$N = p(1/l_m). \quad (4.20)$$

Повторяя процедуру вычисления величины  $B_r/B_{r_0}$ , имеем:

$$B_r/B_{r_0} = p - (1-p)/(\mu F), \quad (4.21)$$

где

$$F = a(1-p)/p \div 1.$$

Сравнение зависимости относительной остаточной магнитной индукции материала от содержания наполнителя, рассчитанной по (4.21) при  $a=1,1$  и  $\mu=1,0$ , с экспериментальными результатами показывает, что (4.21) более точно, чем (4.19), описывает указанную зависимость (см. кривую 3 на рис. 4.5).

Для снижения погрешности определения величины  $B_r/B_{r_0}$  по (4.21) введем в выражение для проводимости рассеяния зазора  $G_z$  (4.16) коэффициент  $Q$ , аппроксимирующий проводимость рассеяния магнитного потока в зазорах между элементарными магнитами одной цепи и элементарными магнитами соседних цепей в модели:

$$Q = 1 \div Sh(3p) / \sqrt{1 + \left[ \frac{1}{a(1-p)} \right]^2}. \quad (4.22)$$

При этом для отношения  $B_r/B_{r_0}$  имеем окончательно:

$$B_r/B_{r_0} = p - (1-p)(\mu QF), \quad (4.23)$$

где  $F$  и  $Q$  определяются из (4.21) и (4.22).

Как следует из рис. 4.5, зависимость относительной остаточной магнитной индукции материала от содержания наполнителя, рассчитанная по формуле (4.23) при  $a=1,1$  и  $\mu=1,0$ , достаточно точно (с погрешностью менее погрешности эксперимента, которая не превышает 5%) характеризует зависимость остаточной индукции магнитотвердых эластомеров от содержания магнитного наполнителя (см. кривую 4 на рис. 4.5).

Формула (4.23) хотя и выведена аналитическим путем, не является достаточно строгой, так как, во-первых, рассматриваемая модель лишь приближенно соответствует реальной статисти-

ческой гетерогенной структуре магнитнотвердого эластомера, а во-вторых, было сделано допущение о пропорциональности числа частиц степени наполнения. Тем не менее в пределах справедливости выбранной модели формула (4.23) может быть применима для оценки магнитных свойств полимерных магнитнотвердых материалов. Более того, данное выражение применимо и для расчета магнитных свойств полимерных материалов, наполненных одновременно магнитнотвердыми и магнитномягкими наполнителями.

### 4.3. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ ДЛЯ ПОЛУЖЕСТКИХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Для вывода аналитических зависимостей магнитных параметров полужестких эластомеров рассмотрим магнитные свойства композиционных материалов на основе полимеров и смеси магнитнотвердого и магнитномягкого ферритовых порошков. В таком материале

$$\rho = \rho_T + \rho_M \quad \chi = \rho_T / \rho, \quad (4.24)$$

где  $\rho$  — коэффициент объемного наполнения магнитным наполнителем;  $\rho_T$  — коэффициент объемного наполнения магнитнотвердым наполнителем;  $\rho_M$  — коэффициент объемного наполнения магнитномягким наполнителем;  $\chi$  — относительный коэффициент объемного наполнения магнитнотвердым наполнителем.

В качестве полимерной матрицы использовали каучуки, а в качестве магнитных наполнителей — порошок феррита бария с размером частиц до 50 мкм (магнитнотвердый наполнитель) и порошок никельцинкового феррита 600НН с размером частиц до 150 мкм (магнитномягкий наполнитель). Учитывая, что рецептура композиционных материалов рассчитывается по массовому соотношению ингредиентов, введем для бинарных наполнителей суммарный коэффициент массового наполнения  $\rho_{\text{масс}} = \rho_{T,\text{масс}} + \rho_{M,\text{масс}}$ , который на рис. 4.6—4.9 составлял 0,4 (шкалы 1 и 2), 0,6 (шкалы 1 и 3) и 0,8 (шкалы 1 и 4).

Для оценки влияния сочетания магнитнотвердого и магнитномягкого наполнителей на основные магнитные характеристики магнитных эластомеров (магнитную восприимчивость, остаточную намагниченность, остаточную магнитную индукцию, коэрцитивную силу и магнитную энергию) были изготовлены смеси с различным соотношением этих наполнителей и из смесей получены образцы кубической формы с размером ребра куба 24 мм. Магнитную восприимчивость  $\chi$  и намагниченность  $J$  (предварительного намагничивания не проводили) измеряли с помощью астатического магнитометра типа МА-21. Анализ результатов измерений, приведенных на рис. 4.6, позволил установить следующее.

1. Зависимость магнитной восприимчивости подобных материалов от соотношения магнитнотвердых и магнитномягких на-

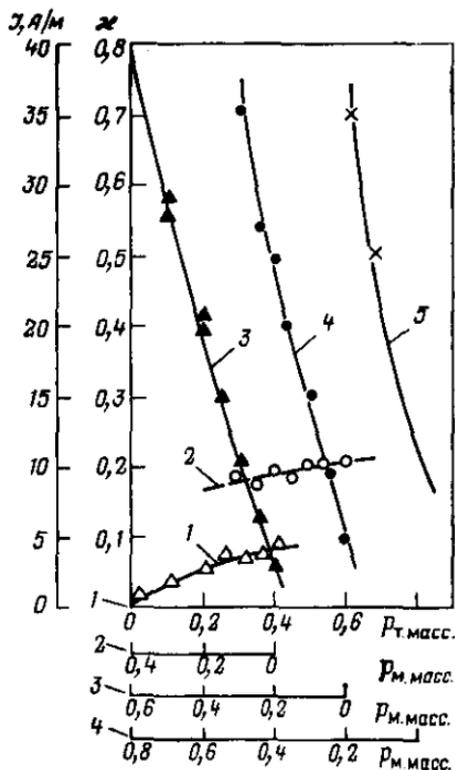


Рис. 4.6. Зависимость остаточной намагниченности и магнитной восприимчивости от содержания и соотношения магнитотвердого и магнитномягкого наполнителей:

1, 2 — экспериментальные зависимости остаточной намагниченности при  $\rho_{\text{масс}}=0,4$  и 0,6; 3, 4, 5 — расчетные зависимости магнитной восприимчивости при  $\rho_{\text{масс}}=0,4$ ; 0,6 и 0,8;  $\blacktriangle$  — экспериментальные данные при  $\rho_{\text{масс}}=0,4$ ;  $\bullet$  — при  $\rho_{\text{масс}}=0,6$ ; X — при  $\rho_{\text{масс}}=0,8$

полнителей и суммарной величины наполнения подтверждается совпадением экспериментальных данных с расчетными (см. рис. 4.6, кривые 3, 4 и 5), полученными по уравнению (4.9);  $\mu$  определяли при следующих параметрах магнитных наполнителей: для магнитотвердого наполнителя плотность  $\rho_{\text{т}}=5,1$  г/см<sup>3</sup> и  $c_{\text{т}\mu\text{т}}=1,45$ , для магнитномягкого —  $\rho_{\text{м}}=5,4$  г/см<sup>3</sup> и  $c_{\text{м}\mu\text{м}}=50$  ( $c$  — коэффициент, зави-

сящий от размера и формы частиц наполнителя) [24]. Значения  $c_{\text{м}\mu\text{м}}$  были найдены из измерений магнитной восприимчивости материалов с наполнителем одного типа. Таким образом, магнитная восприимчивость определяется как содержанием бинарных наполнителей, так и их соотношением, и подчиняется закону аддитивности.

2. Зависимость остаточной намагниченности  $J$  от степени наполнения не подчиняется закону аддитивности, так как при добавлении магнитномягкого наполнителя к магнитотвердому наблюдается значительно большее увеличение остаточной намагниченности, чем можно было ожидать с учетом того, что остаточная намагниченность магнитномягкого наполнителя пренебрежимо мала по сравнению с намагниченностью магнитотвердого. Так, из данных рис. 4.6 видно, что остаточная намагниченность материала, содержащего 40% (масс.) порошка феррита бария и 20% (масс.) порошка феррита 600НН, в два раза больше остаточной намагниченности материала, содержащего только 40% (масс.) порошка феррита бария (кривые 2 и 1 соответственно). Это расхождение нельзя объяснить наличием остаточной намагниченности магнитномягкого наполнителя, так как она пренебрежимо мала [остаточная намагниченность 40% (масс.) порошка 600НН более чем в 5 раз меньше остаточной намагниченности 40% (масс.) порошка феррита бария].

Для выяснения причин описанного выше явления вернемся к формуле (4.23), в которую входит магнитная проницаемость  $\mu$  полимерной основы материала. Отметим, что ранее для получения зависимости  $B_r/B_{r0} = f(p_T)$  для магнитотвердых материалов принимали, что  $\mu = 1,0$ . С учетом (4.24) магнитная проницаемость материала при введении магнитномягкого наполнителя согласно принятым при построении модели магнитного материала предположениям равна:

$$\mu = (c_M \mu_M)^{(1-x)p} \quad (4.25)$$

При этом выражение (4.23) примет вид:

$$B_r/B_{r0} = xp - (1 - xp) \cdot (\mu QF) \quad (4.26)$$

где  $\mu$  — определяется по формуле (4.25) при  $0 < x < 1$ ;  $F$ ,  $Q$  — определяются по формулам (4.21) и (4.22).

С помощью полученного выражения причину увеличения остаточной индукции и намагниченности в материалах со смешанным магнитным наполнителем можно объяснить следующим образом: при введении магнитномягкого наполнителя общее магнитное сопротивление полимерной матрицы за счет увеличения магнитной проницаемости уменьшается, что приводит к уменьшению в ней магнитных потерь и, следовательно, к увеличению этих параметров наполненного материала.

Для определения коэрцитивной силы  $H_c$  подобных материалов может быть использована формула:

$$H_c = H_{c0} p_T = H_{c0} xp \quad (4.27)$$

Для оценки максимума энергетического произведения  $(BH)_{\max}$  (магнитной энергии) при условии прямолинейности кривой размагничивания может быть использована формула вида

$$(BH)_{\max} = 1/4 B_r H_c \quad (4.28)$$

где  $B_r$  и  $H_c$  определяются по (4.26) и (4.27) соответственно.

Для экспериментальной проверки указанных зависимостей были изготовлены образцы эластичных магнитотвердых материалов с  $p_{\text{масс}}$ , составляющим 0,8; 0,6 и 0,4; часть магнитотвердого наполнителя заменяли магнитномягким, но при этом значение  $p_{\text{масс}}$  оставалось постоянным. Размеры образцов выбирали такими, чтобы в пределах погрешности измерительной установки влиянием размагничивающего фактора формы образцы можно было пренебречь. С помощью пермерметра сильных полей баллистической установки типа БУ-3 определяли остаточную индукцию  $B_r$ , коэрцитивную силу по индукции  $H_c$ , максимум энергетического произведения  $(BH)_{\max}$  и коэффициент магнитного возврата  $K$ . Графики размагничивания образцов представляют собой прямые линии, причем значение  $K$  близко к своему предельному значению, равному  $K = B_r/H_c$  [89].

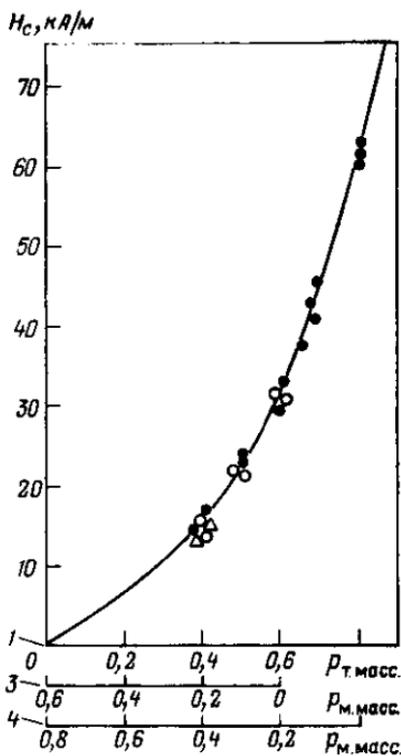
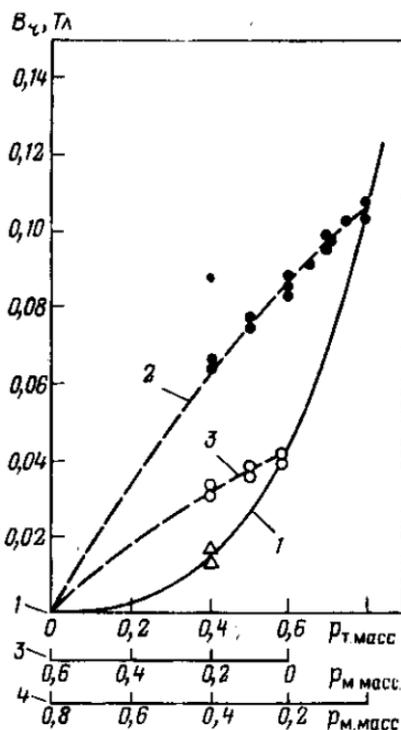


Рис. 4.7. Зависимость остаточной магнитной индукции от содержания и соотношения магнитотвердого и магнитного мягкого наполнителей:

1—3 — расчет по (4.26) при  $\chi=1$  (1),  $\rho_{\text{масс}}=0,8$  (2) и  $0,6$  (3); ●, ○, Δ — экспериментальные данные при  $\rho_{\text{масс}}=0,8$  (●),  $0,6$  (○) и  $0,4$  (Δ)

Рис. 4.8. Зависимость коэрцитивной силы от содержания и соотношения магнитотвердого и магнитного мягкого наполнителей:

сплошная кривая — расчет по (4.27); ●, ○, Δ — экспериментальные данные при  $\rho_{\text{масс}}=0,8$  (●),  $0,6$  (○) и  $0,4$  (Δ)

На рис. 4.7—4.9 представлены экспериментальные значения  $B_r$ ,  $H_c$  и  $(BH)_{\text{макс}}$  при различных значениях  $\rho_{\text{масс}}$  и расчетные кривые, полученные по формулам (4.26), (4.27) и (4.28) при  $B_{r_0}=0,3$  Тл,  $H_{c_0}=135 \cdot 10^3$  А/м. Следует отметить, что совпадение экспериментальных результатов с расчетными свидетельствует о применимости формул (4.26)—(4.28) для оценки магнитных свойств эластичных магнитных материалов с бинарным наполнителем в широком интервале значений.

Кроме того, из приведенных данных видно, что при добавлении магнитного мягкого наполнителя к магнитотвердому (при  $\rho=\text{const}$ ) коэрцитивная сила магнитного материала с комбинированным наполнителем остается на уровне, соответствующем значению  $H_c$  при  $\rho=\rho_{\text{т}}$ , а значения остаточной индукции и максимума энергетического произведения существенно возрастают по сравнению с их значениями при  $\rho=\rho_{\text{т}}$  (т. е. при наличии только одного магнитотвердого наполнителя). Справедливо и об-

Рис. 4.9. Зависимость максимума магнитной энергии от содержания и соотношения магнитотвердого и магнитномягкого наполнителей:

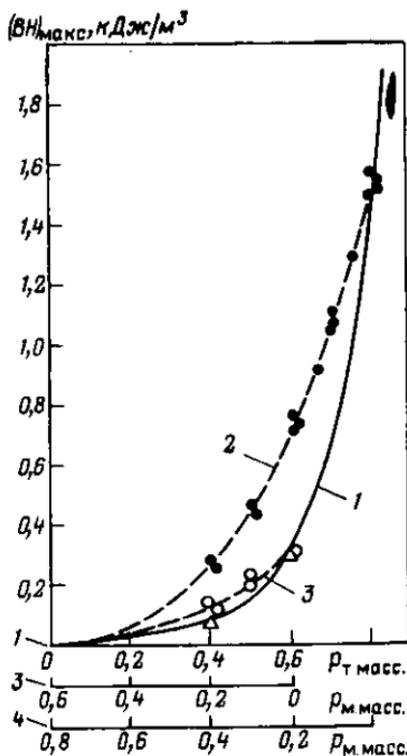
1—3 — расчет по (4.28) при  $x=1$  (1),  $\rho_{\text{масс}}=0,8$  (2) и  $\rho_{\text{масс}}=0,6$  (3); ●, ○, △ — экспериментальные данные при  $\rho_{\text{масс}}=0,8$  (●), 0,6 (○) и 0,4 (△)

ратное: при замене части магнитотвердого наполнителя магнитномягким коэрцитивная сила уменьшается пропорционально уменьшению содержания магнитотвердого наполнителя, а значения  $B_r$  и  $(BH)_{\text{макс}}$  остаются почти на том же уровне (уменьшаются незначительно), что и при первоначальном  $\rho_r$ .

Сказанное выше дает возможность создавать так называемые полужесткие эластичные магнитные материалы. Термин «полужесткий» используется [88] для описания магнитных материалов, занимающих промежуточное положение между магнитотвердыми и магнитномягкими, т. е. характеризующихся малой коэрцитивной силой при большой остаточной индукции.

Для оценки магнитных свойств полужестких магнитных материалов, содержащих порошок феррита бария и какой-либо магнитномягкий наполнитель ( $\mu=20-100$ ), может быть использована номограмма, изображенная на рис. 4.10 и построенная на основе расчетов по формуле (4.26) и экспериментальных данных. Использование одной номограммы для такого большого интервала значений  $\mu$  объяснимо тем, что для крайних значений этой величины результаты определения  $B_r$  мало отличаются друг от друга и находятся в пределах погрешности эксперимента и точности номограммы. При построении ее предполагалось также, что плотности магнитотвердых и магнитномягких наполнителей примерно равны и составляют  $\rho=5,1 \div 5,3$  г/см<sup>3</sup>, а плотность полимерной основы  $\rho=1,2 \div 1,3$  г/см<sup>3</sup>; величина  $B_r$  для используемого порошка феррита бария (магнитотвердого наполнителя) равна 0,3 Тл.

На рис. 4.10 рассмотрен пример применения номограммы для оценки величины остаточной магнитной индукции и коэрцитивной силы полужестких магнитных эластомеров, содержащих 60% (масс.) магнитотвердого и 20% (масс.) магнитномягкого наполнителей; при этом содержание полимерной основы равно 20% (масс.). По номограмме (указано стрелками) находим остаточную индукцию данного материала  $B_r=0,085$  Тл и



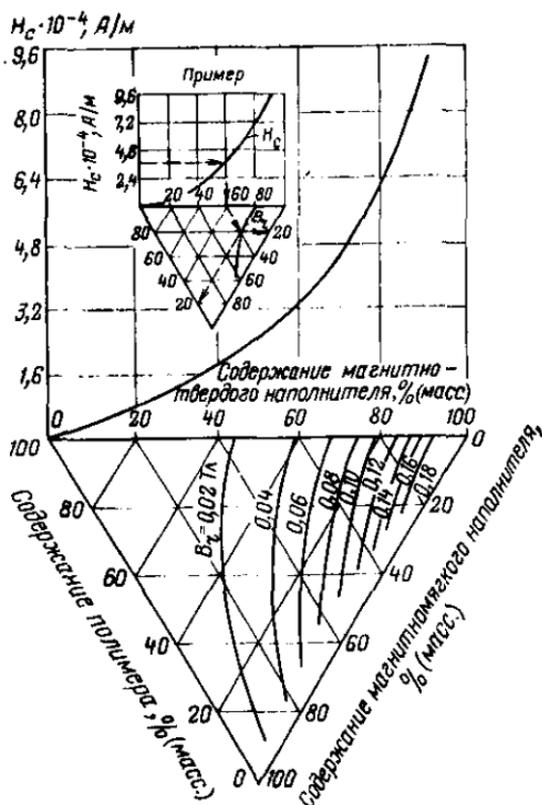


Рис. 4.10. Номограмма для определения магнитных свойств магнитных эластомеров, содержащих магнитномягкий и магнитнотвердый наполнители

коэрцитивную силу  $H_c = 3,2 \cdot 10^4 \text{ A/m}$ . Предполагая прямолинейность кривой размагничивания, что, как показано в [89], оправдано для подобных материалов, можно ориентировочно оценить максимум энергетического произведения по формуле (4.28):  $(BH)_{\text{макс}} = 0,68 \cdot 10^3 \text{ Дж/м}^3$ . Результаты определения магнитных параметров данного эластичного полужесткого магнитного материала совпадают с данными, приведенными на рис. 4.7—4.9, и экспериментальными значениями, причем

ошибка оценки магнитных параметров по номограмме составляет не более 10%. Используя данную номограмму, можно выбрав требуемые значения  $B_r$  или  $H_c$ , установить необходимое для этого материала соотношение бинарного наполнителя.

При использовании смеси магнитнотвердого и магнитномягкого наполнителей коэрцитивная сила полужесткого магнитного материала пропорциональна содержанию магнитнотвердого наполнителя, а остаточная индукция и максимум энергетического произведения существенно выше.

Преимуществом полужестких магнитных эластомеров, как видно из анализа формулы (4.26), является то, что в них при достаточно большом увеличении магнитной проницаемости порошка магнитномягкого наполнителя эффект возрастания остаточной индукции более ярко выражен. Кроме того, при достаточно больших значениях  $\mu$  можно предположить возможность существования синергического магнитного эффекта, т. е. увеличения остаточной индукции магнитных полимерных материалов при сочетании магнитнотвердого и магнитномягкого наполнителей в определенных соотношениях по сравнению с остаточной индукцией магнитного эластомера, содержащего только магнитнотвердый наполнитель. Условием проявления синергического эффекта является высокое (намного больше 100) значение  $\mu$  порошкообразного магнитномягкого наполнителя.

Таким образом, рассмотренные в этой главе теоретические основы получения магнитномягких, магнитнотвердых и полужестких магнитных эластомеров, а также выведенные аналитические зависимости для расчета их основных магнитных свойств позволяют создавать научно-обоснованную технологию получения таких материалов.

## Глава 5

### ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

В настоящее время в промышленности существует четыре технологических процесса получения магнитных эластомеров и изделий на их основе, которые приведены на рис. 5.1. Общим для всех технологических процессов является наличие стадии приготовления (смешения) наполненных композиций из полимеров и ферромагнитных наполнителей, различия обусловлены природой и свойствами используемых полимеров.

По первому технологическому процессу магнитные эластомеры получают на основе высоконаполненных ненасыщенных каучуков или смесей каучуков. Основными стадиями этого процесса являются смешение, предварительное формование загото-

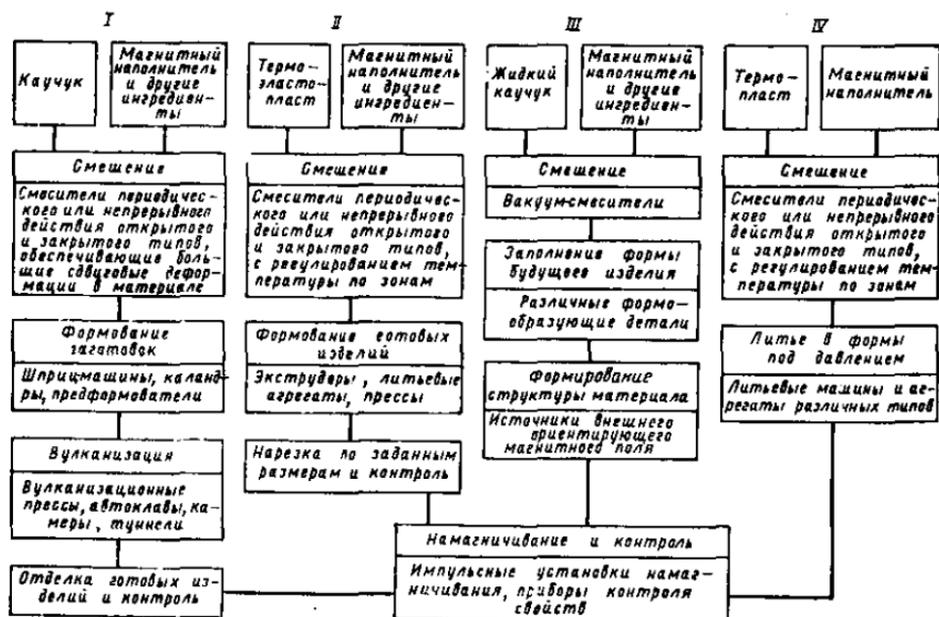


Рис. 5.1. Технологические процессы получения магнитных эластомеров на основе каучуков (I), термоэластопластов (II), жидких каучуков (III) и термоэластопластов (IV)

вок и вулканизация. Из-за наличия лимитирующей стадии вулканизации создание поточных автоматизированных линий с большой производительностью затруднено.

Во втором технологическом процессе стадия вулканизации отсутствует, так как в качестве полимерной основы материала используют термоэластопласты, которые не требуют вулканизации и могут формоваться с применением непрерывных высокопроизводительных автоматизированных методов. Кроме того, отходы производства в этом случае могут быть подвергнуты повторной переработке. По поведению в условиях эксплуатации магнитные материалы на основе термоэластопластов практически равноценны обычным вулканизированным эластомерам. К недостаткам магнитных эластомеров на основе термоэластопластов относится низкая температура эксплуатации — не выше 70 °С.

Третий технологический процесс — это процесс получения магнитных эластомеров на основе жидких каучуков. Его преимущества — малые энергетические затраты на стадии смешения, а также возможность получения магнитных эластомеров с ориентированной структурой за счет использования магнитного поля при отверждении композиций.

В четвертом процессе используют литьевую технологию для получения магнитных эластомеров на основе термопластичных полимеров (полиэтилена, полипропилена, полиамидов и др.).

В состав магнитных эластомеров кроме полимера и ферромагнитных наполнителей вводят сшивающие агенты, диспергаторы, пластификаторы, противостарители, антипирены и другие добавки. Содержание их в композиции может быть различным и зависит от назначения конкретного материала, однако во всех случаях необходимо, чтобы компоненты в полимерной матрице были распределены равномерно. Это достигается при смешении высоковязких полимеров с наполнителями и добавками с помощью интенсивных (диспергирующих) способов, обеспечивающих большие сдвиговые деформации в материале. Преобладающим механизмом смешения в этом случае является конвективный [90].

При получении магнитных эластомеров на основе термоэластопластов и термопластов смешение происходит в расплаве, а в случае жидких каучуков — в низковязкой жидкой среде.

### **5.1. КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОВЯЗКИХ ПОЛИМЕРОВ**

Для смешения высоковязких полимеров с магнитными наполнителями используют смесители периодического и непрерывного действия [91, 92]. Наибольшее распространение находят смесители периодического действия, поскольку в процессе смешения можно менять технологические параметры, последовательность введения ингредиентов, контролировать температуру и давление в зоне смешения.

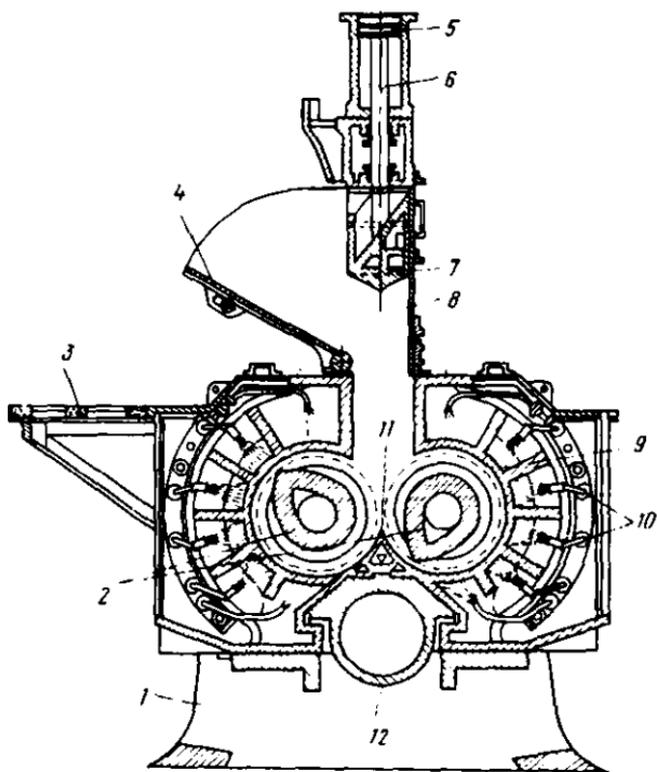


Рис. 5.2. Устройство смесителя периодического действия закрытого типа:  
 1 — фундаментная плита; 2 — роторы; 3 — площадка для обслуживания; 4 — откидная крышка воронки; 5 — поршень; 6 — шток затвора; 7 — верхний затвор; 8 — загрузочная воронка; 9 — корпус смесительной камеры; 10 — трубки для подачи воды; 11 — гребень; 12 — нижний затвор

Устройство смесителя периодического действия закрытого типа для высоковязких систем показано на рис. 5.2. В смесителях такого типа имеются зоны, в которых развиваются большие напряжения сдвига и происходит диспергирование или гомогенизация смеси. При диспергировании комки и агломераты твердых частиц разрушаются в среде полимера. Напряжение сдвига создают в узком зазоре между гребнем ротора и внутренней стенкой смесителя. При большом содержании агломератов их разрушение происходит легче, поскольку при высокой вязкости среды напряжения сдвига возрастают.

Смеситель периодического действия открытого типа (рис. 5.3) представляет собой вальцы, валки которых могут вращаться с различными окружными скоростями, вследствие чего в зазоре вальцов возникают сдвиговые деформации, обеспечивающие диспергирование твердых частиц и равномерное распределение их в полимерной матрице. Перемешивание на вальцах происходит в результате многократного пропускания материала через зазор. Этот способ смешения менее производителен, чем в закрытых смесителях, но его применяют при небольших масшта-

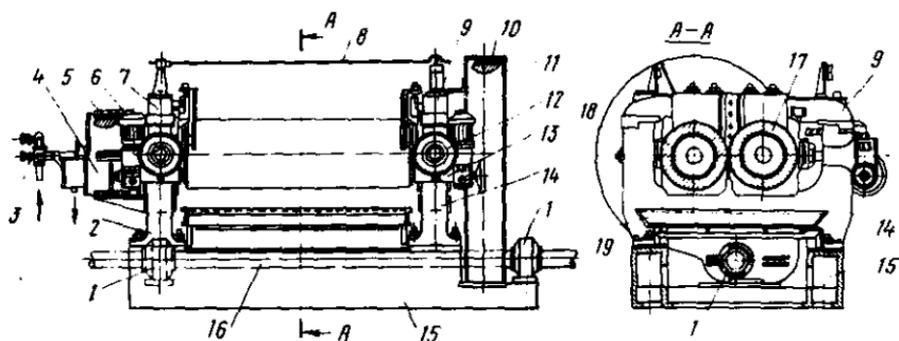


Рис. 5.3. Устройство смесителя периодического действия открытого типа (валцов):

1 — трансмиссионные роликовые подшипники; 2, 14 — правая и левая станины; 3 — коммуникация охлаждения валцов; 4 — кожух передаточных шестерен; 5 — передаточные шестерни; 6 — электродвигатель механизма регулировки зазора; 7, 9 — правая и левая траверсы; 8 — трос механизма аварийного останова; 10 — приводные шестерни (большая и малая); 11 — кожух приводных шестерен; 12 — циферблат указателя зазора; 13 — валковые подшипники; 15 — фундаментная плита; 16 — трансмиссионный приводной вал; 17 — передний валок; 18 — задний валок; 19 — поддон

бах производства, частой смене ассортимента изделий и для приготовления смесей на основе полимеров, переработка которых в закрытых смесителях затруднительна.

В последнее время находят применение смесители непрерывного действия, созданные на базе одно- и двухчервячных экструдеров, в частности типа «Трансфермикс» (рис. 5.4).

Непрерывное смешение имеет ряд преимуществ: большая производительность, более высокая однородность смеси, упрощается контроль качества смеси, требуется меньше обслуживающего персонала. Однако смесители непрерывного действия имеют и недостатки: низкая диспергирующая способность и трудности при переходе от одной смеси к другой. При работе таких смесителей необходимо обеспечивать равномерное питание и поддерживать определенную последовательность введения компонентов.

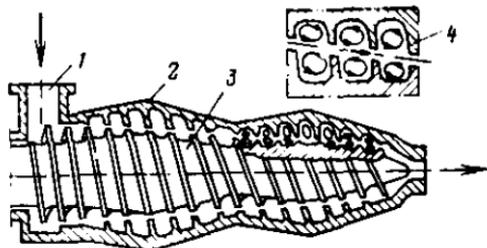
Для приготовления композиций для получения магнитных эластомеров на основе высоковязких полимеров могут использоваться все три вида смесительного оборудования.

### 5.1.1. Однородность магнитных свойств

Содержание ферромагнитного наполнителя в магнитных эластомерах достигает 95% (масс.) Как уже было сказано, наполнитель должен быть равномерно распределен по всему объему материала, поскольку именно это обеспечивает однородность магнитных свойств, что является наиболее важной характеристикой магнитных эластомеров [93, 94]. Для обеспечения наибольшей однородности при смешении следует вводить наполнитель в полимер, а не наоборот.

Рис. 5.4. Принципиальная схема смесителя непрерывного действия типа «Трансфермикс»:

1 — загрузочная воронка; 2 — корпус; 3 — шнек; 4 — схема движения материала в рабочей зоне



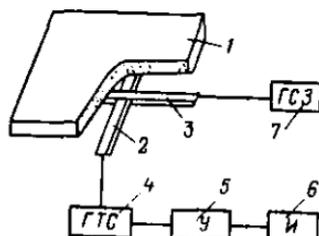
Для выбора оптимального режима смешения и оценки однородности распределения магнитного наполнителя при различной продолжительности смешения были изготовлены смеси на основе изопренового каучука с никельцинковым ферритовым наполнителем 600НН. Все ингредиенты вводили в каучук на вальцах по первому технологическому процессу, причем при добавлении каждого следующего ингредиента смесь перемешивали в течение 1—2 мин. Ферритовый наполнитель [90% (масс.), или 64% (об.)] вводили в смесь в три приема. Все ингредиенты были введены за 17 мин, после чего смесь перемешивали на вальцах в течение 3 мин. На 20-й минуте из смеси были взяты первые пробы, и это время принято за начало отсчета. Последующие пробы брали через каждые 5 мин, продолжая смешение. Из отобранных проб в пресс-форме изготавливали пластины, по которым оценивали однородность магнитных свойств по объему, определяемую распределением ферритового наполнителя в материале.

Метод оценки однородности распределения ферритового наполнителя по объему пластин из магнитномягких эластомеров основан на измерении приращения электрического сигнала в зоне пересечения двух взаимно перпендикулярных полосковых линий при помещении в эту зону исследуемого материала. Из вулканизированных пластин магнитномягких эластомеров, полученных при разной продолжительности смешения, вырубали образцы размером  $50 \times 30 \times 2$  мм, накладывали их на пересечение полосковых линий 2 и 3 (рис. 5.5) и измеряли величину электрического сигнала [95]. За исходную принимали величину электрического сигнала в полосковых линиях без образца магнитного материала  $W_0$ , равную 17 ед.

Зависимость приращения величины электрического сигнала от содержания ферритового наполнителя в измеряемых точках пластин магнитномягких эластомеров характеризовали коэффи-

Рис. 5.5. Установка для оценки однородности распределения ферромагнитных частиц в магнитномягком эластомере:

1 — магнитномягкий эластомер; 2, 3 — полосковые линии; 4 — генератор токов считывания; 5 — усилитель; 6 — индикатор; 7 — генератор сигналов записи



центом эффективности  $K$ , равным отношению величины электрического сигнала в полосковых линиях 2 и 3 с пластиной из магнитномягкого эластомера к величине сигнала в этих же полосковых линиях без пластины:  $K = W_{m3}/W_0$ . Таким способом измеряют приращение электрических сигналов в полосковых линиях за счет наложения пластин различными точками поверхности.

Результаты измерения сигналов в полосковых линиях с пластинами из магнитномягких эластомеров, полученными при различной продолжительности смещения, приведены в табл. 5.1 (отношение числа точек с данной величиной сигнала к общему числу измеренных точек обозначено  $n$ ). Из приведенных данных

Таблица 5.1. Влияние продолжительности дополнительного смещения на однородность магнитных свойств магнитномягких эластомеров

$W_{m3}$	$n$				
	20 мин	25 мин	30 мин	35 мин	40 мин
19	0,0038	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
20	0,0310	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
21	0,0380	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
22	0,0700	0,0365	0,0058	0,0404	0,0072
23	0,2770	0,1640	0,125	0,2050	0,4800
24	0,4230	0,3730	0,6650	0,6200	0,4950
25	0,1270	0,3770	0,2060	0,1100	0,0214
26	0,0270	0,0455	0,0000	0,0000	0,0000
27	0,0038	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

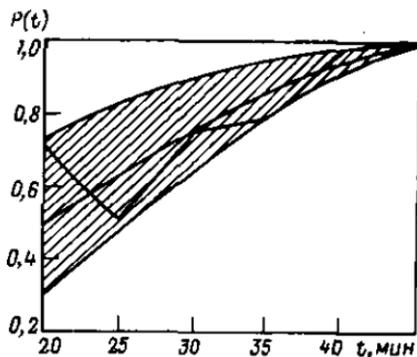
видно, что достаточная степень однородности распределения ферритового наполнителя достигается при таком его содержании в единице объема материала, когда величина сигнала в полосковых линиях  $W_{m3}$  составляет 23 или 24 ед. ( $W_{23}$ ,  $W_{24}$ ). В этом случае однородность магнитных свойств по объему эластомера можно оценить суммой  $W_{23}$  и  $W_{24}$  для любой продолжительности смещения. Для оценки распределения ферритового наполнителя в смеси введена характеристика однородности  $P(t)$ , по изменению которой оценивали влияние продолжительности смещения на однородность магнитных свойств. В каждый момент времени  $t_i$  однородность распределения  $P(t_i)$  оценивали по увеличению сигнала в полосковых линиях с образцами магнитномягких эластомеров.

Ниже приведены значения сумм точек, в которых были получены сигналы величиной  $W_{23}$  и  $W_{24}$  ( $n_{23} + n_{24}$ ) для образцов магнитномягких эластомеров, изготовленных при различной продолжительности перемешивания  $\tau$ :

$\tau$ , мин	20	25	30	35	40
$n_{23} + n_{24}$	0,700	0,537	0,790	0,825	0,975

По этим данным построена зависимость однородности распределения ферритового наполнителя в материале от продолжи-

Рис. 5.6. Зависимость однородности магнитных свойств материала от продолжительности смешения



тельности смешения. Как видно из рис. 5.6, однородность распределения ферритового наполнителя в смеси максимальна при общей продолжительности изготовления высоконаполненной композиции 40 мин [96]. Общая продолжительность смешения  $\tau$  определяется временем, необходимым для введения всех ингредиентов в смесь  $\tau_{осн}$  и дополнительным временем, необходимым для достижения однородности магнитных свойств материала  $\tau_{доп}$ :  $\tau = \tau_{осн} + \tau_{доп}$ .

### 5.1.2. Анизотропия магнитных свойств

При изготовлении полимерных магнитов, магнитопроводов, электромагнитных экранов из магнитных эластомеров на основе каучуков и других полимеров наблюдается анизотропия их физико-механических, электромагнитных и других свойств. Основной причиной этого является ориентация частиц наполнителя (степень которой зависит от их размеров и формы) под влиянием механических воздействий.

Возможность получения изотропных и анизотропных изделий из магнитных эластомеров имеет большое практическое значение. Так, магнитная восприимчивость эластичных магнитопроводов должна быть высокой преимущественно в направлении приложения внешнего магнитного поля. В этом случае в качестве магнитного наполнителя необходимо применять магнитномягкий ферритовый порошок с частицами вытянутой в одном направлении формы [97, 98]. При формовании (листовании) полимерной композиции из-за каландрового эффекта происходит ориентация частиц магнитного наполнителя, что приводит к существенному усилению магнитных свойств в направлении каландрования. Это подтверждается результатами, полученными при расчете по формуле Оллендорфа [24, 99] зависимости магнитной восприимчивости  $\chi$  материала от содержания порошкообразного никельцинкового феррита 600НН [% (об.)] с ориентированными частицами эллипсоидальной формы и с частицами сферической формы:

	10%	20%	30%	40%	50%
Частицы эллипсоидальной формы*					
в направлении ориентации	0,612	1,375	2,353	3,653	5,465
в перпендикулярном направлении	0,270	0,607	1,040	1,616	2,421
Частицы сферической формы	0,332	0,748	1,278	1,985	2,973

\* Отношение длины большой оси к малой равно 2 : 1.

Видно, что значения  $\chi$  магнитных эластомеров в направлении ориентации эллипсоидальных частиц более чем в два раза больше  $\chi$  в перпендикулярном направлении и примерно в два раза больше, чем в случае частиц сферической формы.

В отличие от магнитопроводов эталоны магнитной восприимчивости, используемые для градуировки измерительных приборов при оценке свойств горных пород, должны обладать одинаковыми (изотропными) магнитными свойствами во всех направлениях [100]. Очевидно, что для этого частицы магнитного наполнителя должны иметь форму, близкую к сферической. Однако, как показали исследования, вследствие некоторого отличия формы реальных частиц от сферической, а также из-за каландрового эффекта и в этом случае наблюдается существенная анизотропия магнитных свойств (магнитной восприимчивости).

Для исследования возможности создания изотропных изделий из магнитномягких эластомеров на основе различных каучуков и влияния технологических факторов на анизотропию магнитных свойств изделий из них в качестве магнитного наполнителя использовали порошок никельцинкового феррита 600НН с формой частиц, близкой к сферической. Образцы из магнитномягких эластомеров с различным содержанием магнитного наполнителя имели форму куба с ребром 60 мм. Магнитные свойства контролировали по величине и анизотропии магнитной восприимчивости, которую оценивали на астатическом магнитометре типа МА-21 в трех взаимно перпендикулярных направлениях, совпадающих с осями куба. Среднюю магнитную восприимчивость вычисляли по формуле

$$\chi = 1/3(\chi_x + \chi_y + \chi_z). \quad (5.1)$$

Анизотропию магнитной восприимчивости  $\delta$  определяли как отношение суммы близких значений магнитной восприимчивости по двум осям к удвоенному значению магнитной восприимчивости по третьей оси.

В табл. 5.2 приведены результаты измерения  $\chi$  и  $\delta$  образцов магнитномягких эластомеров на основе двух типов каучуков, вулканизованных при 151°C и давлении 3,0—4,5 МПа в течение 90 мин. Образцы в виде куба были изготовлены из набора пластин при направлении каландрования в плоскости, перпендикулярной (способ I) и параллельной (способ II) направлению давления при вулканизации, а также из резиновой крошки (способ III).

Анализ результатов показал, что способ изготовления образца в существенной степени определяет анизотропию магнитной восприимчивости, причем каландровый эффект оказывает большее влияние, чем давление при вулканизации, поэтому наименьшая анизотропия магнитных свойств наблюдается у образцов, изготовленных из мелко нарезанной крошки.

Таблица 5.2. Зависимость величины и анизотропии магнитной восприимчивости от способа изготовления образца

Способ изготовления образца	Содержание наполнителя, % (об.)	СКН-3					Наирит ПНК				
		$\chi_x$	$\chi_y$	$\chi_z$	$\chi$	$\delta$	$\chi_x$	$\chi_y$	$\chi_z$	$\chi$	$\delta$
I	0,85	0,037	0,0396	0,0308	0,0356	1,24	0,0382	0,038	0,0284	0,0349	1,34
	30,0	2,455	2,40	1,815	2,285	1,34	2,40	2,41	1,76	2,19	1,37
II	0,85	0,0279	0,0393	0,0373	0,0349	1,37	0,0281	0,0402	0,0365	0,0349	1,36
	30,0	2,045	2,475	2,17	2,23	0,85	2,435	1,925	2,41	2,255	1,26
III	0,85	0,0354	0,0352	0,0346	0,0351	1,02	0,0351	0,0351	0,0314	0,0339	1,12
	30,0	2,34	2,325	2,175	2,28	1,07	2,315	2,325	2,16	2,265	1,08

Ниже показано, как влияет на анизотропию магнитной восприимчивости магнитномягких эластомеров тип каучука и давление при вулканизации ( $P$ ):

$P$ , МПа	НК	СКН-3	СКН-18	Наирит ПНК	СКН-40
11,5	1,09	1,11	1,10	1,13	1,17
4,5	1,05	1,03	1,09	1,12	1,15
3,0	1,04	1,02	1,08	1,10	1,13

Из приведенных данных видно, что тип каучука и давление при вулканизации оказывают меньшее влияние на степень анизотропии магнитной восприимчивости, чем способ изготовления образца. Однако использование НК или СКН-3 в качестве эластомерной основы магнитных материалов и снижение давления при вулканизации до 3,0—4,5 МПа приводит к снижению анизотропии магнитной восприимчивости.

### 5.1.3. Технологические свойства

Для разработки рецептур и технологии получения магнитных материалов различного назначения необходимо знать, как физико-химические свойства наполнителей влияют на магнитные, физико-механические и технологические свойства этих материалов. Например, ферриты, которые представляют собой минеральные продукты основного характера и состоят из оксидов различных металлов, не должны оказывать замедляющего действия на процесс вулканизации резин. Аморфные магнитные наполнители, которые обладают более высокими магнитными показателями, чем кристаллические, не обеспечивают адгезии к полимерам. Для достижения высоких магнитных характеристик необходимо использовать крупнодисперсные наполнители.

На технологические свойства композиций влияют также тип и количество вводимых наполнителей, которые повышают жесткость смесей, в результате чего при их обработке развиваются высокие температуры, оказывающие неблагоприятное воздействие на качество композиционных материалов [101]. На рис. 5.7

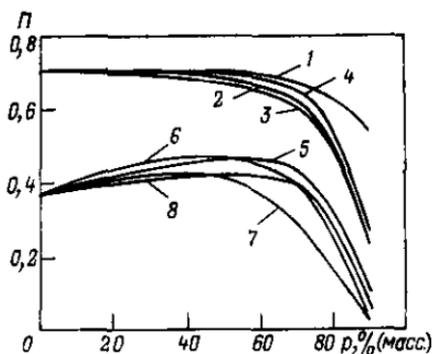
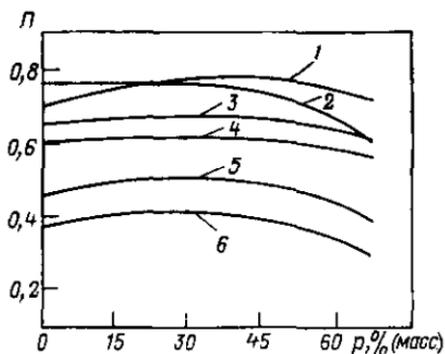


Рис. 5.7. Зависимость пластичности ( $P$ ) композиций на основе различных каучуков от содержания никельцинкового феррита 600НН:

1 - НК; 2 - СКТВ-1; 3 - хлоропреновый Кр-100; 4 - бутилкаучук БК-2045; 5 - СКН-18; 6 - СКН-40

Рис. 5.8. Зависимость пластичности композиций на основе каучуков НК (1-4) и СКН-40 (5-8) от содержания магнитных наполнителей:

1, 5 - никельцинковый феррит 600НН; 2, 6 - медный феррит И-7; 3, 7 - металлуглеродный наполнитель СМ-7; 4, 8 - феррит бария

и 5.8 представлены данные о пластичности смесей на основе различных каучуков с ферромагнитными наполнителями. Видно, что введение до 50—70% (масс.) наполнителей не вызывает уменьшения пластичности, тогда как дальнейшее увеличение содержания наполнителя [до 90% (масс.)] приводит к ее снижению. Некоторую роль здесь играет и тип каучука: пластичность смесей на основе каучука СКН-40 несколько повышается при введении от 30 до 50% (масс.) наполнителей. Это можно объяснить повышением степени деструкции каучука на вальцах при введении частиц грубодисперсного наполнителя. В композициях на основе НК этот эффект отсутствует или менее выражен из-за меньшей жесткости каучука.

На рис. 5.9 представлены данные о влиянии содержания наполнителя на продолжительность хранения магнитных композиций на основе хлоропренового каучука Кр-100 до их использования для изготовления изделий. Как видно, введение больших количеств наполнителя приводит к значительному сокращению продолжительности хранения.

На рис. 5.10 показано, как изменяется вязкость по Муни композиций на основе каучука СКН-40 с различным содержанием порошка никельцинкового феррита 600НН от продолжительности нагрева при 120 °С. Как видно, вязкость по Муни, склонность к подвулканизации и начальная скорость вулканизации у композиций, содержащих магнитный наполнитель выше, чем у ненаполненных.

При введении бинарного наполнителя, состоящего из никельцинкового феррита 600НН и технического углерода К-354 (рис. 5.11), с увеличением содержания ферритового наполнителя сокращается время до начала подвулканизации и увеличивается скорость структурирования. Это объясняется активиро-

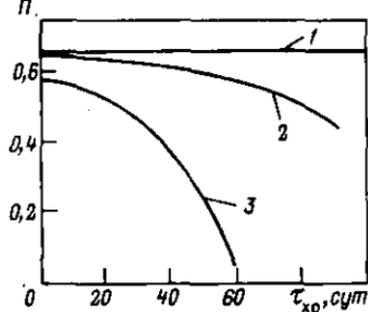


Рис. 5.9. Зависимость пластичности композиций на основе хлоропренового каучука Кр-100 от содержания медного феррита И-7 и продолжительности хранения:

1 — 50% (масс.); 2 — 70% (масс.); 3 — 85% (масс.)

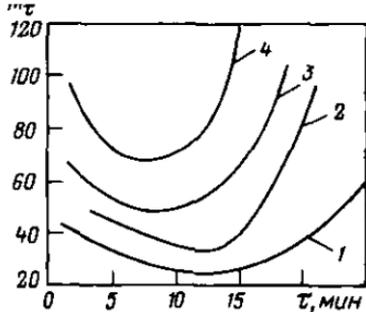


Рис. 5.10. Вязкость по Муни ( $\eta$ ) композиций на основе каучука СКН-40 с различным содержанием никельцинкового феррита 600НН:

1 — без наполнителя; 2 — 10% (масс.); 3 — 50% (масс.); 4 — 70% (масс.)

ющим действием оксидов металлов, входящих в состав феррита, что подтверждается кинетическими кривыми вулканизации, приведенными на рис. 5.12.

Таким образом, поскольку ферритовые наполнители влияют на склонность композиций к подвулканизации и повышают температуру, развивающуюся при их изготовлении, в технологический процесс вводят стадию охлаждения перед введением структурирующих добавок и после изготовления (так как хранение композиций при повышенных температурах может привести к подвулканизации).

Поскольку в состав ферритов входят оксиды двухвалентных металлов, их можно применять в качестве структурирующих добавок для хлоропренового каучука [102, 103]. Ниже приведены данные о составе 8 смесей (масс. ч.) на основе хлоропренового каучука Кр-100 с различными ферритами для установления их влияния на структурирование композиций:

	1	2	3	4	5	6	7	8
Хлоропреновый каучук (наирит Кр-100)	100	100	100	100	100	100	100	100
Стеариновая кислота	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Оксид магния	7,0	—	—	—	—	—	—	—
Оксид цинка	5,0	—	—	—	—	—	—	—
Ферритовый порошок								
$\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	—	5	20	40	—	—	—	—
$5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{NiO} \cdot 3\text{ZnO}$	—	—	—	—	5	20	40	20
Технический углерод П-803	40	40	40	40	40	40	40	120

Из данных, приведенных на рис. 5.13, видно, что ферритовые порошки оказывают структурирующее действие на хлоропреновые каучуки, причем продолжительность индукционного периода вулканизации композиций с ферритами в 2—2,5 раза больше, чем у композиций с оксидами цинка и магния. Кроме того, небольшие количества ферритовых наполнителей повышают

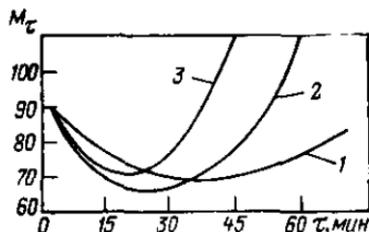


Рис. 5.11. Вязкость по Муни композиций на основе каучука СКН-40, содержащих 50% (масс.) технического углерода К-354 и различные количества никельцинкового феррита 600НН (температура нагрева 120 °С): 1 — без ферромагнитного наполнителя; 2 — 30% (масс.); 3 — 70% (масс.)

стойкость материалов к тепловому старению и снижают накопление остаточных деформаций при сжатии, что позволяет использовать такие материалы в качестве герметизирующих уплотнений. Данные о влиянии ферритовых порошков на некоторые свойства эластомеров на основе хлоропренового каучука приведены ниже:

	1	2	3	4	5	6	7	8
Время начала подвулканизации при 130 °С, мин	5,0	17,0	21,0	23,5	21,5	24,0	28,5	24,5
Коэффициент теплового старения (72 ч при 100 °С)								
$K_{\sigma}$ (по прочности)	0,90	1,0	1,1	1,0	1,02	1,1	0,95	1,1
$K_{\epsilon}$ (по удлинению)	0,70	0,78	0,85	0,80	0,85	0,87	0,75	0,87
Остаточная деформация (сжатие на 20%) в течение 120 ч при 100 °С, %	85	90	85	85	75	65	65	75

Как уже было сказано, изменение типа и содержания ферромагнитных наполнителей вызывает изменение физико-механических свойств магнитных материалов (рис. 5.14). Значительное влияние на свойства оказывает и природа каучука. Так, повышение концентрации наполнителей в эластомерах на основе неполярного натурального каучука приводит к снижению их условной прочности при растяжении и эластичности. Очевидно, введение частиц ферритового наполнителя нарушает регулярность строения неполярного полимера и приводит к ослаблению межмолекулярного взаимодействия. Прочность эластомеров на

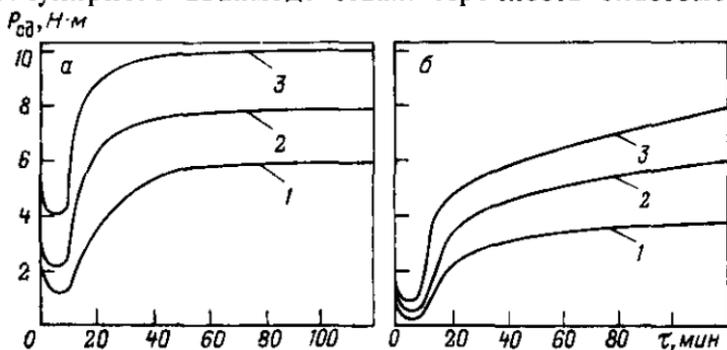
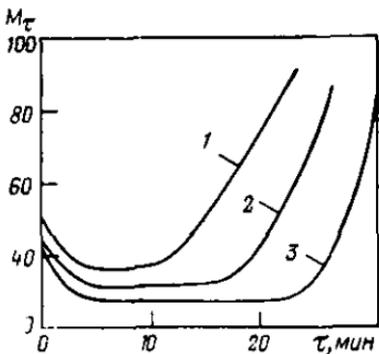


Рис. 5.12. Кинетические кривые вулканизации (143 °С) композиций на основе каучуков СКН-40 (а) и Кр-100 (б) с различным содержанием медного феррита И-7 ( $P_{сд}$  — усилие сдвига):

1 — без наполнителя; 2 — 50% (масс.); 3 — 70% (масс.)

Рис. 5.13. Структурирующее действие ферритовых наполнителей в композициях на основе хлоропренового каучука Кр-100:

1 — 5% (масс.)  $ZnO$  + 7% (масс.)  $MgO$  (стандартные структурирующие добавки); 2 — 15% (масс.) феррита  $Zn_2Y$ ; 3 — 15% (масс.) никельцинкового феррита 600НН



основе полярного каучука СКН-40 уменьшается незначительно, а при содержании наполнителя около 70% (масс.) отмечается перегиб на кривых прочности и эластичности.

Результаты исследования набухания магнитных эластомеров на основе НК, СКЭПТ, СКН-18 и СКН-40 в бензоле (рис. 5.15) подтверждают, что в материалах на основе неполярных каучуков при введении порошка никельцинкового феррита 600НН не происходит взаимодействия между полимером и наполнителем, что приводит к резкому увеличению степени набухания. В материалах на основе полярных каучуков при введении до 60% (об.) наполнителя набухание в бензоле практически не изменяется, что, очевидно, свидетельствует об образовании связей между частицами ферритового наполнителя и полярным полимером [103].

Известно, что эффект усиления зависит от дисперсности наполнителя. Поскольку ферромагнитные порошкообразные наполнители по дисперсности значительно отличаются от наполнителей, обычно применяемых для полимерных композиций, то влияние размера их частиц на физико-механические свойства магнитных эластомеров требует специального рассмотрения.

Для исследования были использованы следующие фракции

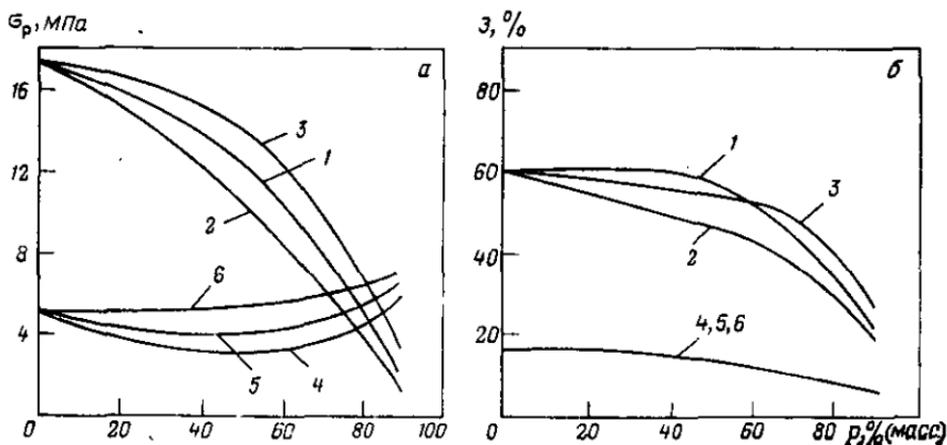


Рис. 5.14. Зависимость условной прочности при растяжении (а) и эластичности по отскоку (б) магнитных эластомеров на основе каучуков НК и СКН-40 от содержания ферромагнитных наполнителей:

1—3 — каучук НК; 4—6 — каучук СКН-40; 1, 4 — никельцинковый феррит 600НН; 2, 5 — металлуглеродный наполнитель СМ-7; 3, 6 — феррит бария

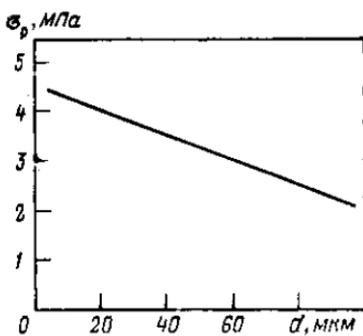
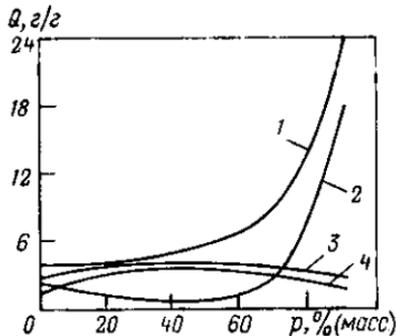


Рис. 5.15. Зависимость набухания ( $Q$ ) магнитных эластомеров на основе различных каучуков от содержания никельцинкового феррита 600НН:

1 — НК; 2 — СКЭПТ; 3 — СКН-18; 4 — СКН-40

Рис. 5.16. Зависимость условной прочности при растяжении магнитных эластомеров на основе каучука СКН-40 от размера частиц порошка никельцинкового феррита 600НН

(в мкм) порошка никельцинкового феррита 600НН: 90—100, 60—90, 40—60 (получены ситовым фракционированием), 20—40 и менее 20 (получены методом седиментационного осаждения). На рис. 5.16 представлена зависимость условной прочности при растяжении наполненных [70% (масс.)] магнитномягких эластомеров на основе СКН-40 от фракционного состава ферритового наполнителя. Как видно из этих данных, прочность материалов линейно зависит от дисперсности наполнителя. С уменьшением размера частиц от 100 до 20 мкм условная прочность при растяжении увеличивается в два раза. Однако магнитная проницаемость материала уменьшается с увеличением дисперсности наполнителя (см. рис. 4.3), поэтому улучшить физико-механические свойства магнитных эластомеров за счет увеличения дисперсности ферромагнитных наполнителей не представляется возможным. С целью получения магнитных эластомеров с повышенными физико-механическими характеристиками целесообразно использовать комбинации наполнителей: активного усиливающего наполнителя — высокодисперсного технического углерода и ферромагнитного наполнителя.

Физико-механические свойства магнитных эластомеров на основе некристаллизующихся синтетических полярных каучуков СКН-18 и СКН-40 с техническим углеродом К-354, порошком никельцинкового феррита 600НН с размером частиц 60—100 мкм и их комбинацией приведены в табл. 5.3. Из таблицы видно, что условная прочность при растяжении и напряжение при 300%-ном удлинении магнитных эластомеров, содержащих комбинацию технического углерода К-354 и порошка феррита, несколько уступают аналогичным показателям материалов, содержащих только технический углерод, но значительно превышают показатели материалов с одним ферритовым порошком. Такой показатель, как эластичность по отскоку, уменьшается а твердость повышается пропорционально общему содер-

Таблица 5.3. Свойства магнитных эластомеров

Показатели	СКН-18+ К-354 (50 масс. ч.)	СКН-18+ К-354+ феррит (50-100 масс. ч.)	СКН-18+ феррит (100 масс. ч.)	СКН-40+ К-354 (45 масс. ч.)	СКН-40+ К-354+ феррит (45+100 масс. ч.)	СКН-40+ феррит (100 масс. ч.)
Условная проч- ность при растя- жении, МПа	24,5	19,7	3,0	28,0	22,0	5,0
Напряжение при 300%-ном удлине- нии, МПа	11,2	11,2	1,6	11,6	12,0	1,7
Относительное уд- линение при раз- рыве, %	550	450	630	600	510	700
Эластичность по отскоку, %	40	33	57	15	11	17
Твердость по ИСО, межд. ед.	73	80	55	76	84	65

жанию наполнителя в композиции. Таким образом, одновременное введение в некристаллизующиеся каучуки активного усиливающего наполнителя — технического углерода и ферромагнитного порошка позволяет создавать материалы с повышенными физико-механическими характеристиками без ухудшения магнитных свойств [104].

## 5.2. КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ЖИДКИХ КАУЧУКОВ

Одним из перспективных путей получения магнитных эластомеров является использование в качестве полимерной основы жидких каучуков, что позволяет отказаться от традиционных методов изготовления полимерных материалов, характеризующихся высокой энерго- и трудоемкостью, и перейти на принципиально новую непрерывную технологию.

Жидкие каучуки (ЖК) способны к свободному (или под небольшим давлением) литью. Как и высокомолекулярные каучуки (ВМК), под действием вулканизирующих агентов они структурируются. Молекулярная масса ЖК составляет 250—30 000; на практике используют ЖК с  $M = 1000—5000$ . Отверждающие системы подбирают таким образом, чтобы на начальном этапе происходил линейный рост цепи, а на заключительных стадиях — образование сетчатых структур. Обычно это достигается применением комбинированных иницирующих систем или варьированием функциональности вулканизирующего агента [105].

При использовании обычных вулканизирующих систем (окислительная, серная) могут быть получены литьевые композиции на основе как бифункциональных, так и нефункциональных олигомеров [106—111]. Однако они характеризуются довольно низкими показателями прочностных и эластических свойств, что обусловлено значительной дефектностью образующейся прост-

рансивенной сетки и статистическим распределением межузловых расстояний. Получение композиций с упорядоченной структурой обеспечивают методы, включающие удлинение цепей олигомеров и их сшивание.

При соблюдении ряда требований, а именно: высокая реакционная способность концевых функциональных групп, узкие молекулярно-массовое распределение и распределение по типам функциональности, максимальная разветвленность основной цепи, правильный выбор метода структурирования, отверждающей системы и режима вулканизации получаемые материалы сопоставимы по свойствам с обычными вулканизатами [112].

Получение композиций из жидких каучуков осуществляется через стадию образования форполимеров, при этом основными способами удлинения цепей являются: взаимодействие концевых функциональных групп, содержащих активный атом водорода, например гидроксильных, с изоцианатами [112]; реакция концевых карбонильных групп с функциональными агентами, например с эпоксидами [113]. Из большого числа других методов удлинения цепи следует упомянуть окисление меркаптогрупп с образованием дисульфидных мостиков, взаимодействие галогенсодержащих групп с диаминами и концевых аминогрупп с дигалогенидами. В последнее время все большее внимание привлекают олигодиеуретанэпоксида и олигодиеуретанакрилаты, которые легко отверждаются обычными способами [114]. Ниже показано, как влияют различные отвердители на свойства вулканизатов олигодиеуретанэпоксида:

	Полиэтилен- полиамин (1,5 масс. ч.)	м-Фенилен- диамин (2 масс. ч.)	Маленовый ангидрид (5 масс. ч.)
Условная прочность при растяжении, МПа	2,4	3,0	2,5
Относительное удлинение при разрыве, %	210	280	320

Для получения магнитных эластомеров на основе ЖК перспективными являются жидкие уретановые каучуки, жидкие тиоколы, низкомолекулярные силоксановые каучуки (см. гл. 2).

Уретановые литьевые жидкие каучуки являются в настоящее время наиболее дешевым типом уретановых каучуков; их потребление за рубежом превышает  $\frac{2}{3}$  от общего объема производства полиуретанов. В СССР производят литьевые полиуретаны СКУ-6, СКУ-7 и СКУ-ПФЛ [115].

Разрабатываются новые виды жидких уретановых каучуков, например, самоотверждающиеся при нагревании форполимеры, стабильные в обычных условиях [116, 117].

Значительное место в производстве ЖК занимают жидкие тиоколы [118]. Это первые промышленные олигомеры, при отверждении которых получены материалы, схожие по свойствам с вулканизатами высокомолекулярных каучуков.

Жидкие тиоколы отверждаются в процессе окисления концевых меркаптогрупп кислородом воздуха в присутствии активаторов диоксидами металлов, пероксидами и др. На практике реакции концевых меркаптогрупп с эпоксидными, изоцианатными и другими используют для получения материалов с разнообразными свойствами.

Жидкие силоксановые каучуки обычно получают анионной полимеризацией циклодиметилсилоксанов [119]. Для силоксановых вулканизатов характерны высокие химическая стойкость и диэлектрические показатели, а также биологическая инертность. В СССР выпускают жидкие силоксановые каучуки СКТН и их модификации СКТНФ и др.

Для реализации преимуществ ЖК при переработке разработаны специальные методы получения наполненных смесей. Их специфика обусловлена тем, что смесь представляет собой пасту с высокой адгезионной и низкой когезионной прочностью. Поэтому перерабатывающая установка должна представлять собой агрегат совмещенного типа (смеситель+машина для литья под давлением).

Кажущаяся вязкость наполненных смесей на основе ЖК не менее чем на 1,5 порядка ниже, чем у смесей на основе обычных каучуков. Особенно существенно это различие при вальцевании и прессовании [120, 122]. При скорости сдвига более  $1000 \text{ с}^{-1}$  (шприцевание, литье) кажущаяся вязкость ненаполненных и наполненных ЖК одинакова. Это позволяет использовать для изготовления изделий из наполненных олигомерных композиций обычное оборудование.

Для улучшения технологических свойств наполненных ЖК предложены различные способы: изготовление паст с применением летучих растворителей, удаляемых к моменту окончания переработки, использование водной суспензии наполнителя; разработаны смесители специальных конструкций, в которых вместе с наполнителем вводят мягчители и другие ингредиенты.

Весьма перспективным направлением создания материалов на основе ЖК с улучшенными прочностными и другими характеристиками является получение привитых сетчатых сополимеров на основе ЖК и олигоэфиракрилатов [123]. Наибольшее усиливающее действие олигоэфиракрилаты проявляют в полимерах с инертными наполнителями [124, 125]. Применение олигоэфиракрилатов позволяет снизить вязкость перерабатываемых смесей и одновременно отказаться от использования мягчителей, так как роль временного пластификатора играют олигоэфиракрилаты.

При использовании инертных порошков магнитных наполнителей преимущества жидких каучуков при переработке сохраняются, но физико-механические свойства материалов (особенно при высокой степени наполнения) уступают соответствующим свойствам магнитных эластомеров на основе высокомолекулярных каучуков. Поэтому необходим поиск путей усовер-

шенствования технологии получения магнитных эластомеров на основе жидких каучуков, удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к подобным материалам.

Литературные данные о применении жидких каучуков для изготовления магнитных эластомеров пока немногочисленны. Так, в [126] сообщается о получении магнитнотвердого эластомера, содержащего до 93,3% (масс.) наполнителя (феррита стронция), подвергнутого предварительной газо- или жидкофазной обработке. Полимеризацию в этом случае проводят в магнитном поле.

При разработке магнитных эластомеров нами были использованы жидкие каучуки с концевыми функциональными группами: олигобутадиенкарбокисильный каучук СКД-КТР и олигоэфируретанэпоксид ПЭФ-3а [127]. В качестве структурирующего агента для каучука СКД-КТР использовали эпоксидную смолу ЭД-20. Отверждение проводили в присутствии триэтилентетрамина. Каучук ПЭФ-3а вулканизовали при комнатной и повышенной температурах. В качестве вулканизирующих агентов использовали изометилтетрагидрофталевый ангидрид или *m*-фенилендиамин [128]. Для увеличения адгезии к металлическим поверхностям в смеси вводили эпоксианилиновую смолу ЭА.

Наполненные смеси получают в смесителе из нержавеющей стали, оборудованном мешалкой (20—60 об/мин), рубашкой для подачи горячей воды, штуцером для присоединения линии вакуума ( $P_{\text{ост}}$  не более 0,01 МПа) или сжатого воздуха ( $P_{\text{нзб}}$  не более 0,2 МПа). В рубашку смесителя (коэффициент заполнения смесителя 0,7—0,8) подается горячая вода (50—55 °С), после прогрева аппарата загружают олигомер и эпоксидную смолу и систему вакуумируют. После перемешивания в течение 10 мин вакуум сбрасывают, к смеси добавляют катализатор отверждения и вводят требуемое количество магнитного наполнителя. В смеси на основе СКД-КТР может быть введено не более 23—27% (об.) [ $\approx 60$ —65% (масс.)], а в смеси на основе ПЭФ-3а — не более 8—10% (об.) [ $\approx 30$ —35% (масс.)] наполнителя.

Более высоконаполненные смеси на основе ПЭФ-3а [до 25% (об.)] получают при введении в смесь одновременно с наполнителем разбавителей (10—30 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука). Для этой цели могут быть использованы разбавители двух типов:

легколетучие инертные растворители, удаляемые из системы при вакуумировании, например этилцеллозольв;

«временные» разбавители, т. е. жидкие соединения с пониженной летучестью, содержащие реакционноспособные группы, участвующие в процессах структурирования и отверждения, например глицидные эфиры [129].

Инертные разбавители полностью не удаляются из смеси при вакуумировании, что подтверждают результаты газохроматографического анализа эфирного экстракта смеси. Содержание

этилцеллозольва в смеси после вакуумирования в течение 30 мин составляет 10—15% от первоначального количества. Более длительное нагревание нежелательно из-за относительно невысокой живучести смесей.

Применение «временных» разбавителей позволяет достаточно широко варьировать вязкость наполненных смесей, однако увеличение их содержания приводит к ухудшению физико-механических свойств вулканизатов. Эти разбавители можно вводить как взамен эпоксидных смол, так и вместе с ними.

После введения всех ингредиентов смеситель вакуумируют и перемешивание продолжают в течение 20—30 мин. После этого отключают мешалку, прекращают вакуумирование и содержимое смесителя сливают через нижний слив в подогретую до 50—60 °С форму, промазанную заранее смазкой СКТ. Отверждение проводят в течение 4—10 ч при 80—100 °С. Для получения образцов лучшего качества отверждение следует проводить при вакуумировании, по крайней мере в течение первых 1—2 ч.

При составлении рецептуры смесей на основе СКД-КТР мольное соотношение эпоксидных и карбоксильных групп составляет 1,5. Количество смолы ЭД-20 (масс. ч. на 100 масс. ч. каучука) рассчитывают по формуле:

$$G = 143,3 (g_{\text{карб}} \cdot g_{\text{эп}}), \quad (5.2)$$

где  $g_{\text{карб}}$  и  $g_{\text{эп}}$  — содержание карбоксильных групп в каучуке и эпоксидных групп в смоле.

Катализатор отверждения триэтилтетрамин берется в количестве 1 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука.

При составлении рецептур смесей на основе ПЭФ-3а соотношение эпоксидных групп смолы и каучука составляет  $\approx 0,43$ . Увеличение количества смолы в смеси существенно влияет на физико-механические свойства вулканизатов. Так, показано [130], что при изменении массового соотношения олигодиенуретанэпоксид: эпоксидная смола от 100:0 до 60:40 прочность при растяжении возрастает с 3 до 7 МПа, а относительное удлинение снижается с 245 до 85%.

В качестве отвердителя для данной системы рекомендован [131] изометилтетрагидрофталевый ангидрид [с добавкой  $\approx 1\%$  (масс.) ускорителя УП-606/2], который берется в стехиометрическом количестве по отношению к суммарному содержанию эпоксидных групп каучука и структурирующих агентов. При использовании для отверждения м-фенилендиамин он берется в избытке ( $\approx 20\%$ ).

Смеси, содержащие более 60—65% (масс.) наполнителя, получают на вальцах. В отдельной емкости готовят промежуточную смесь каучука СКД-КТР и всех ингредиентов с частью магнитного наполнителя. Смешение полученной массы с оставшимся количеством наполнителя проводят на холодных вальках [при наполнении 65—85% (масс.)] или при нагревании до 40—50 °С (при более высокой степени наполнения). Получение сме-

сей на основе каучука ПЭФ-3а можно (в зависимости от его вязкости) проводить без предварительного смешения непосредственно на вальцах. Этим способом получены смеси, содержащие до 93% (масс.) наполнителя. Основным недостатком метода — высокая адгезия смесей к поверхности оборудования, поэтому для их съема необходим съемный нож. Попытка получить композицию на основе СКД-КТР, содержащую 93% (масс.) феррита бария, не увенчалась успехом, так как смесь крошилась. Поэтому остальной феррит бария небольшими порциями вводили в смесь, уже содержащую  $\approx 90\%$  (масс.) наполнителя. При содержании феррита  $\approx 91,8\%$  (масс.) смесь легко снималась с валка. Дальнейшее добавление феррита приводит к потере пластических свойств, смесь делается хрупкой и крошится. При уменьшении зазора или при подогреве валков появляется возможность некоторого увеличения концентрации наполнителя. Жизнеспособность смесей на основе СКД-КТР не превышает суток, а на основе ПЭФ-3а — составляет 1—4 ч.

Серьезные затруднения вызывает получение бездефектных образцов вулканизатов для физико-механических и других испытаний. Высоковязкие сырые смеси не способны к самопроизвольному растеканию по форме, поэтому формование стандартных образцов проводят в пресс-формах при давлении 2—5 МПа в течение 1—15 мин. При формовании образцов в холодных пресс-формах последующий нагрев при вулканизации приводит к образованию воздушных полостей по всей массе образцов, что делает их непригодными для испытаний. Использование предварительно прогретых пресс-форм и горячего прессования с промежуточными подпрессовками практически не повышает качество образцов. Несколько лучшие результаты достигаются, когда пресс-форма с образцами прогревается в течение 0,5—1 ч при 100—120 °С без давления. Затем проводят 2—3 подпрессовки, после чего образцы выдерживают некоторое время при рабочем давлении. Этот способ удаления воздушных включений достаточно эффективен для смесей с содержанием наполнителей до 85% (масс.). Следует отметить, что более наполненные композиции характеризуются меньшим порообразованием. Это связано, вероятно, с интенсивным разрушением воздушных полостей при смешении на вальцах, которому способствует увеличение жесткости сырой смеси. Еще больший эффект достигается при вакуумировании прогреваемых пресс-форм с образцами.

Ниже приведен состав композиций (К-1) (масс. ч.) для получения магнитных эластомеров на основе каучука СКД-КТР:

СКД-КТР [содержание карбоксильных групп 2,9% (масс.)]	100,0
ЭД-20 [содержание эпоксидных групп (масс.)]	20,9%
Триэтилтетрамин (содержание основного вещества $\approx 70\%$ )	1,0
Ферритовый наполнитель, % (масс.)	От 0 до 93

Композиции на основе каучука ПЭФ-3а имеют следующий состав:

	Э-1	Э-2	Э-3	Э-4	Э-5	Э-6
ПЭФ-3а [содержание эпоксидных групп 7,1% (масс.)]	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Эпоксидная смола ЭА [содержание эпоксидных групп 30,7% (масс.)]	10,0	10,0	10,0	—	10,0	10,0
Этилцеллозольв	—	10,0	—	—	—	10,0
Крезилглицидный эфир (или УП-616)	—	—	10,0	10,0	—	—
Диглицидилфталат	—	—	—	—	10,0	—
Изометилтетрагидрофталевый ангидрид (или УП-609)	30,6	30,6	45,2	34,4	46,9	—
Ускоритель УП-606/2	0,3	0,3	0,4	0,3	0,5	—
м-Фенилендиамин	—	—	—	—	—	7,7
Ферритовый наполнитель, % (масс.)	От 0 до 90					

На рис. 5.17 приведены данные о физико-механических свойствах вулканизатов на основе жидкого каучука СКД-КТР с различными наполнителями. Композиции, содержащие до 65% (масс.) наполнителя, были приготовлены в вакуум-смесителе, остальные — смешением на вальцах. Как видно из рисунка, зависимость прочности при растяжении от состава характеризуется минимумом. Сходное явление отмечалось в [132] для резин на основе некристаллизующихся каучуков, наполненных никельцинковым ферритом. Однако в данном случае эффект снижения прочности выражен значительно сильнее. Установление причин этого явления требует проведения дополнительных исследований, но можно предполагать наличие связи между характером изменения прочности вулканизатов и технологией получения смеси (неполнота дегазации смесей в области малых и особенно средних степеней наполнения вследствие возрастания вязкости в условиях малых сдвиговых усилий).

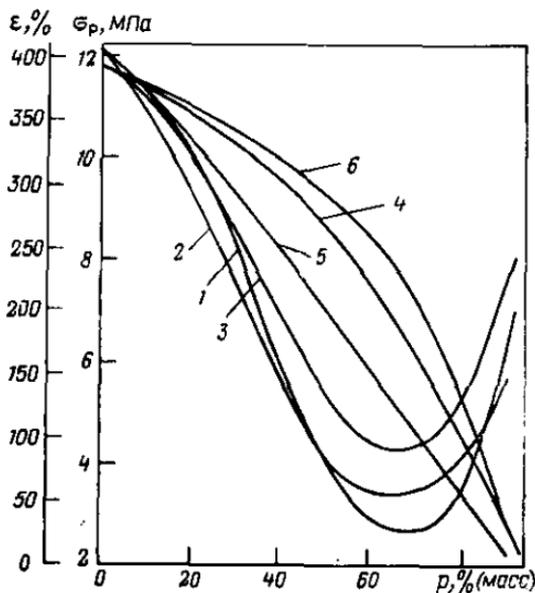


Рис. 5.17. Физико-механические свойства магнитных эластомеров на основе жидкого каучука СКД-КТР с различными ферромагнитными наполнителями: 1-3 — прочность при растяжении; 4-6 — относительное удлинение при разрыве; 1, 4 — феррит бария; 2, 5 — кобальтовый феррит  $\text{Co}_2\text{Z}$ ; 3, 6 — марганеццинковый феррит 6000НМ

Ниже показано, как влияет способ предварительной (перед отверждением) обработки композиции на основе СКД-КТР с 90% (масс.) феррита бария на ее физико-механические характеристики:

	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon$ , %	
1. Холодное прессование (4 МПа, 15 мин)	—	—	Образцы не получены
2. Горячее прессование с двумя подпрессовками (4 МПа, 15 мин, 100 °С)	2,5	11,0	Образцы с заметными воздушными полостями, деструкция каучука, пригорание к форме
3. Прогрев (100—120 °С, 0,5—1 ч) и прессование по п. 2	4,9	22,0	На срезе заметны мелкие воздушные включения
4. Прогрев по п. 3 с одновременным вакуумированием и прессованием по п. 2	6,4	32,0	Дефекты визуально не обнаружены

Рис. 5.18 иллюстрирует зависимость физико-механических свойств магнитных материалов на основе каучука ПЭФ-3а от содержания наполнителей; композиции, содержащие 70% (масс.) и более феррита, получены смешением на вальцах. В отличие от смесей на основе СКД-КТР аномалий в характере изменения прочности не наблюдается.

Сравнительные результаты физико-механических испытаний композиций на основе ПЭФ-3а с ферритом бария [до 60% (масс.)], различающихся типом введенного разбавителя, представлены на рис. 5.19. Смесей с 40% (масс.) и более, не содержащих растворителя (Э-1), получены смешением на вальцах. Применение инертного разбавителя (композиция Э-2) несколько снижает прочность и улучшает эластичность материалов, что связано с пластифицирующим действием остаточного (не удаленного при вакуумировании) этилцеллозольва. Замена последнего крезилглицидным эфиром (Э-3) приводит к повышению прочности и дальнейшему улучшению эластических свойств, очевидно, за счет образования пространственной сетки с оптимальными параметрами (вследствие применения комбинированной структурирующей системы). Это подтверждается тем, что при исключении из рецептуры эпоксидной смолы (композиция Э-4), т. е. высокомолекулярной части структурирующей системы, снижаются и прочность, и относительное удлинение. Увеличение содержания крезилглицидного эфира в смеси незначительно повышает прочность, но заметно ухудшает эластичность материала с 40% (масс.) феррита бария, а замена крезилглицидного эфира на диглицидифталат (Э-5) приводит к получению композиций с ухудшенным комплексом физико-механических характеристик. Использование аминного отвердителя вместо ангидридного (Э-6) несколько ухудшает свойства композиции.

Приведенные выше данные позволяют считать, что композиции на основе каучука СКД-КТР пригодны для получения всех

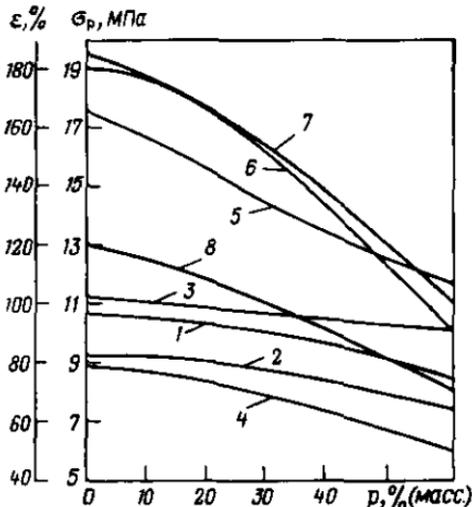
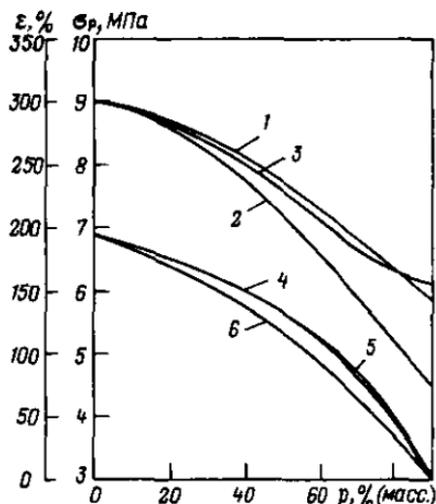


Рис. 5.18. Физико-механические свойства магнитных эластомеров на основе жидкого каучука ПЭФ-3а (композиция Э-2) с различными ферромагнитными наполнителями (обозначения кривых те же, что на рис. 5.17)

Рис. 5.19. Влияние природы разбавителя на физико-механические свойства магнитных эластомеров на основе жидкого каучука ПЭФ-3а:  
1-4 — прочность при растяжении; 5-8 — относительное удлинение при разрыве; 1, 5 — Э-1; 2, 6 — Э-2; 3, 7 — Э-3; 4, 8 — Э-4

видов магнитных материалов, но наиболее целесообразно использовать их для получения высоконаполненных магнитнотвердых эластомеров. Смеси на основе ПЭФ-3а могут быть использованы для получения магнитномягких материалов, особенно наполненных марганеццинковыми ферритами. Физико-механические характеристики магнитнотвердых и магнитномягких эластомеров приведены ниже:

	I	II	III
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	3,81	2,74	1,46
$\sigma_p$ , МПа	6,5	6,3	7,5
$\epsilon$ , %	14	39	130
Твердость по ИСО, межд. ед.	96	82	54
Эластичность по отскоку, %	4	28	38
$B_r$ , Тл	0,15	—	—
$H_c \cdot 10^{-3}$ , А/м	90,5	—	—
$(BH)_{\max} \cdot 10^{-3}$ , А/м	4,3	—	—
$\mu$ при $H=1600$ А/м	—	10,6	2,1

Примечание. I — К-1+22% (масс.) феррита бария; II — Э-3+80% (масс.) марганеццинкового феррита; III — Э-3+40% (масс.) марганеццинкового феррита.

Как следует из приведенных данных, по основным показателям магнитных свойств полученные образцы приближаются к

аналогичным материалам на основе высокомолекулярных каучуков [24, 58], хотя и несколько уступают им по физико-механическим характеристикам.

Основная проблема в получении магнитных эластомеров на основе жидких каучуков — разработка специального оборудования для получения и переработки жидких каучуков. Так, смесители для приготовления малонаполненных композиций должны обеспечивать возможность эффективного перемешивания массы, быстрого ее подогрева и охлаждения, загрузки ингредиентов при одновременном вакуумировании содержимого аппарата, выгрузки смеси с малыми потерями, разлив в вулканизационные формы методом свободного литья или литья под низким давлением. Получение высоконаполненных смесей должно проводиться на оборудовании типа вальцов или резиносмесителей с учетом высокой текучести на начальной стадии смешения и необходимости принудительного съема (или выгрузки). При получении магнитных эластомеров на основе жидких каучуков необходимо учитывать невысокую жизнеспособность их смесей и обеспечивать периодическую промывку оборудования, что требует применения растворителей, их регенерации и уничтожения отходов.

### 5.3. КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ И ТЕРМОПЛАСТОВ

В связи с расширением выпуска изделий из магнитных эластомеров в различных странах начаты работы по изысканию путей интенсификации процессов производства таких материалов методами экструзии и литья под давлением.

Одним из основных направлений при этом является замена высокомолекулярных каучуков на полимеры, не требующие вулканизации, такие как бутадиен-стирольный ДСТ-30 и изопрен-стирольный ИСТ-30 термоэластопласты, полипропилен, полиэтилен и др. Ниже приведен состав [% (масс.)] магнитотвердого эластомера на основе термоэластопласта ИСТ-30, предназначенного для изготовления профилированных эластичных магнитов для уплотнений дверей холодильников:

Термоэластопласт ИСТ-30	7,87
Рубракс	1,58
Феррит бария	90,55

Основной характеристикой таких магнитов является (наряду с эластичностью) удельная сила притяжения к ферромагнитным телам. Поскольку удельная сила притяжения определяется в основном индукцией магнитного поля на поверхности магнита, то в полимерную основу вводят 90% (масс.) магнитотвердого наполнителя — феррита бария.

Характеристики магнитотвердых эластомеров на основе каучука СКИ-3 и термопласта ИСТ-30 представлены ниже:

	ИСТ-30	СКИ-3
Условная прочность при растяжении, МПа	4,0	4,5
Относительное удлинение при разрыве, %	75	25
Твердость по ИСО, межд. ед.	92	92
Температура хрупкости, °С	-27	-20
Индекс расплава, г/10 мин (при 190 °С и нагрузке 21 Н)	0,9—1,0	—
Пластичность, усл. ед.	—	0,15
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	3,5	3,4
Удельная сила притяжения, г/см <sup>2</sup>	55—60	55—60

Приведенные данные показывают, что свойства магнитотвердых эластомеров на основе каучука СКИ-3 и термоэластопласта ИСТ-30 практически равноценны, поэтому была разработана технология получения профилированных магнитов на основе ИСТ-30 с использованием обычного оборудования промышленности пластмасс.

Композицию готовят в закрытом смесителе при 130—140 °С в течение 20 мин. Затем смесь поступает в гранулятор и далее в виде крошки подается в охлаждающее устройство, где охлаждается до 20 °С при непрерывном перемешивании. Профилирование магнитов в виде непрерывной полосы сечением 10×3 мм производят на экструдере с двумя зонами обогрева. Температура в первой зоне — 85 °С, во второй — 95 °С; скорость профилирования магнитов — 7 м/мин. После экструдирования профилированная полоса через охлаждающе-протяжное устройство поступает на установку намагничивания, где ей придаются требуемые топография магнитного поля и магнитная индукция. Далее полоса материала поступает на автоматическую нарезку.

Поскольку на заводах резиновой промышленности нет экструдеров с обогреваемыми зонами, потребовалось разработать технологию производства профилированных магнитов с использованием шприц-машины. В качестве полимерной основы композиции была использована комбинация термоэластопласта ДСТ-30 с полиизобутиленом в соотношении 40:60. Ниже приведены свойства получаемого магнитотвердого эластомера:

Условная прочность при растяжении, МПа	5,0
Относительное удлинение при разрыве, %	50
Твердость по ИСО, межд. ед.	92
Температура хрупкости, °С	-15
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	3,4
Удельная сила притяжения, г/см <sup>2</sup>	55—60

Технологические свойства композиции позволяют получать смеси как в резиносмесителях, так и на вальцах. Профилированные магниты получали на шприц-машине с диаметром шнека 63 мм при температуре корпуса 70, головки — 90 и выходящего профиля — 100 °С.

Использование композиций на основе термоэластопласта

ИСТ-30 и ДСТ-30 с полиизобутиленом обеспечивает значительно более высокую производительность труда за счет исключения процесса вулканизации при производстве магнитотвердых эластомеров, а также возможность роботизации поточного метода изготовления полимерных магнитов при их массовом выпуске; отходы производства при этом могут вторично перерабатываться без регенерации.

Наряду с технологией получения магнитных эластомеров из термоэластопластов разработана технология получения таких материалов и на основе термопластов литьем под давлением. Преимущества литьевой технологии особенно проявились при замене формовой (вической) технологии получения полимерных магнитов для магнитной центровки луча кинескопов в телевизионных приемниках на литьевую технологию. Для этой цели была разработана композиция, включающая полипропилен с добавкой декабромдифенилоксида и 77% (масс.) феррита бария.

Композицию перерабатывают литьем на термопластавтомате ДБ-3328 в четырехгнездной литьевой форме по режиму, приведенному ниже:

Температура цилиндра по зонам, °С	
$T_1$	220—240
$T_2$	215—235
$T_3$ (бункер)	210—230
Температура формы, °С	60—80
Давление литья, МПа	80—100
Скорость впрыска, с	2
Время выдержки в форме, с	
под давлением	30
при охлаждении	30

Указанный режим используется и для получения заготовок центрирующих магнитов других типоразмеров, которые затем намагничиваются на установке типа УН-2. Определения отклонения электронного луча от центра кинескопа, проведенное на установке контроля намагничивания УКМ-2, показали, что качество магнитов из магнитотвердых эластомеров на основе полипропилена выше, чем на основе каучука СКИ-3, а производительность труда при этом в 7—10 раз выше, чем при формовой технологии.

## Глава 6

### МАГНИТНОМЯГКИЕ ЭЛАСТОМЕРЫ

Магнитномягкие эластомеры нашли широкое применение в качестве эластичных магнитопроводов (антенн, замыкателей высокочастотных магнитных полей ЭВМ, реле, герметичных контактов, магнитных шунтов в телевидении) и электромагнитных экранов.

Основной задачей при создании магнитномягких эластомеров для магнитопроводов и экранов является получение из полимера, ферромагнитного наполнителя и других ингредиентов материалов, обладающих достаточно высокой магнитной проницаемостью, малой коэрцитивной силой и различным уровнем электропроводности в сочетании с эластичностью и ударной прочностью. Поскольку основными компонентами смесей являются эластомеры и ферромагнитные наполнители, им принадлежит главная роль в формировании комплекса магнитных и электрических свойств таких материалов. Для аналитического определения основных характеристик высокоэластичных магнитных материалов был создан метод, позволяющий рассчитывать свойства смесей по соответствующим известным свойствам исходных компонентов. При этом было использовано понятие обобщенной восприимчивости  $K$  [см. формулу (1.2)]. Все аналитические зависимости выведены нами для идеализированных моделей, к которым предъявлялись следующие требования: адекватность реальной системе; отсутствие внутренних противоречий в теоретической схеме; возможность получения физически правильных и сопоставимых результатов расчета и эксперимента в предельных случаях.

Высокоэластичные магнитные композиционные материалы относятся к гетерогенным системам, состоящим из различных компонентов, разграниченных поверхностями раздела, и могут быть двух типов: матричные (структуры, в которых неконтактирующие между собой частицы одного или нескольких магнитных наполнителей вкраплены в полимерную матрицу); статистические (структуры с взаимопроникающими компонентами, характеризующиеся непрерывной протяженностью частиц наполнителя во всех направлениях).

В структурах первого типа фазы геометрически неравноправны и соответственно в аналитическом выражении обобщенной восприимчивости системы перестановка фазовых индексов вещества, образующего матрицу, и наполнителя приведет к существенному изменению величины обобщенной восприимчивости:

$$K = F(K_0, K_1, \rho_0, \rho_1) \neq F(K_1, K_0, \rho_1, \rho_0) \quad (6.1)$$

(индекс 0 относится к матричной фазе, а 1 — к наполнителю). Например, при равных концентрациях идеального диэлектрика и сверхпроводника ( $\rho_1 = \rho_2$ ) в случае, когда матрицу составляет диэлектрик, а сверхпроводящее вещество является наполнителем, электропроводность материала близка к нулю; в противном случае — электропроводность близка к бесконечности.

В структурах второго типа выполняется соотношение

$$K = F(K_1, K_2, \rho_1, \rho_2) = F(K_2, K_1, \rho_2, \rho_1), \quad (6.2)$$

т. е. смеси обладают инвариантностью при замене компонентов.

Для аналитического определения свойств композиционных

материалов необходимо установить зависимость коэффициента обобщенной восприимчивости смеси  $K$  от структуры системы, обобщенной восприимчивости  $K_i$  компонентов и их концентрации  $p_i$ , т. е.

$$K = F(K_1, K_2, \dots, K_i, p_1, p_2, \dots, p_i). \quad (6.3)$$

Зависимость магнитной проницаемости высокоэластичных магнитных материалов от магнитной проницаемости наполнителя и объемного наполнения  $p$  с учетом формы частиц и их дисперсности описывается формулой (4.11) [135].

### 6.1. ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРОВ ОТ ТИПА И СОДЕРЖАНИЯ МАГНИТНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

Анализ областей применения изделий из магнитномягких эластомеров показывает, что прогресс в их развитии и применении не всегда связан с повышением уровня их магнитной проницаемости. Так, при создании геофизических приборов для геологоразведки, в частности для магнитной разведки, широко используется метод измерения магнитной восприимчивости горных пород и анализа полученных результатов с целью определения местонахождения рудных пород и других полезных ископаемых. Разработанные в настоящее время геофизические индукционные приборы типа ИМВ-2, КМК-4, КМВ-11, ТСМК-40 и др. позволяют в полевых условиях проводить измерения магнитной восприимчивости горных пород как в наземных условиях (на образцах), так и непосредственно в скважинах. Однако, поскольку метод измерения магнитной восприимчивости полезных ископаемых является *относительным*, необходима градуировка этих приборов на моделях сред с известной эталонированной магнитной восприимчивостью — эталонах магнитной восприимчивости (ЭМВ).

Потребность в подобных эталонах испытывают не только геологоразведочные организации, но и заводы геофизического приборостроения — для метрологии вновь выпускаемых приборов и комплектации их. Однако единых стандартных эталонов магнитной восприимчивости в настоящее время нет, что порождает кустарничество и разнообразие в способах их изготовления и поверки. Кроме того, некоторые из указанных выше приборов имеют нелинейную амплитудную характеристику, что требует достаточно большого комплекта эталонов (к примеру, прибор типа ИМВ-2 имеет всего два ЭМВ, что недостаточно для его градуировки на всех 5 диапазонах).

В работе [136] содержатся сведения об определении возможности создания эталонов магнитной восприимчивости на основе магнитных эластомеров. Авторы исследовали в качестве ферромагнитных наполнителей магнетит, карбонильное железо и ферритовые порошки, а в качестве связующих — гипс, бакелит, пластмассы холодного отверждения и резины на основе натурального каучука. При определении перспективности использо-

вания того или иного материала принимались во внимание следующие соображения: возможность получения однородных и изотропных по магнитным свойствам изделий; возможность изготовления из данных материалов ряда эталонов с заданной магнитной восприимчивостью в диапазоне от  $25 \cdot 10^{-4}$  до 12,56 ед. СИ; высокое удельное объемное сопротивление электрическому току; малое значение остаточной намагниченности; возможность получения изделий с хорошими физико-механическими свойствами; стабильность магнитных и физико-механических характеристик во времени; простота технологии промышленного изготовления ЭМВ.

Для создания эталонов магнитной восприимчивости целесообразно использовать композиционные эластичные магнитномягкие материалы на основе каучука с магнитномягким ферромагнитным наполнителем, позволяющие создавать эталоны, удовлетворяющие указанным выше требованиям (широкий диапазон получаемых значений магнитной восприимчивости, достаточная однородность и изотропность магнитных свойств, высокое электрическое сопротивление, хорошие физико-механические характеристики, технологичность изготовления изделий).

Магнитная восприимчивость является основной магнитной характеристикой магнитномягких эластомеров и описывается в общем виде сложной функцией многих параметров, характеризующих полимер, ферромагнитный наполнитель и структурные особенности получаемых материалов. При этом диапазон значений магнитной восприимчивости от  $2,5 \cdot 10^{-4}$  до 12,56 ед. СИ должен перекрываться не менее, чем шестнадцатью ЭМВ, номинальные значения которых отражают последовательно возрастающий ряд:  $25 \cdot 10^{-4}$ ,  $34 \cdot 10^{-4}$ ,  $75 \cdot 10^{-4}$ ,  $11 \cdot 10^{-3}$ ,  $22 \cdot 10^{-3}$ ,  $34 \cdot 10^{-3}$ ,  $75 \cdot 10^{-3}$ ,  $11 \cdot 10^{-2}$ ,  $22 \cdot 10^{-2}$ ,  $34 \cdot 10^{-2}$ ,  $75 \cdot 10^{-2}$ ,  $11 \cdot 10^{-1}$ ,  $22 \cdot 10^{-1}$ ,  $34 \cdot 10^{-1}$ ,  $75 \cdot 10^{-1}$ , 11 ед. СИ с допустимым отклонением от указанного ряда не более  $\pm 10\%$ , а расхождение значений магнитной восприимчивости по граням ЭМВ кубической формы с ребром 60 мм, а также анизотропия магнитной восприимчивости по трем взаимноперпендикулярным направлениям, не должны превышать  $\pm 5\%$ .

Задача создания магнитномягких эластомеров заключается в разработке рецептур композиций, удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к однородности и анизотропии магнитной восприимчивости, в выборе магнитных наполнителей с учетом влияния размера и формы частиц наполнителя на однородность и анизотропию магнитной восприимчивости, а также в определении содержания данных наполнителей для создания материалов с требуемым значением магнитной восприимчивости.

Как показано в работах [24, 51], магнитная проницаемость магнитномягких эластомеров является функцией размера и формы частиц и типа ферритового наполнителя. Магнитная проницаемость  $\mu$  и магнитная восприимчивость  $\chi$  связаны соотношением  $\mu = 1 + \chi$ . Чем выше магнитная проницаемость ферромаг-

нитного наполнителя, тем выше магнитная проницаемость магнитномягкого эластомера при одинаковом наполнении. Эта зависимость может быть использована для создания магнитномягких эластомеров с большим значением  $\mu$  путем выбора типа ферромагнитного наполнителя.

Выпускаемые промышленностью ферритовые наполнители представляют собой полидисперсные порошки, содержащие частицы с размером от единиц и десятков микрон до нескольких сотен микрон и характеризующиеся некоторой функцией распределения частиц по размеру. Данное распределение можно найти с помощью гранулометрического анализа по методу, изложенному в гл. 4.

Ферритовый порошок принято характеризовать либо максимальным размером частиц, либо некоторым средним значением, определяемым из вида функции распределения частиц по размеру, — размером частиц, соответствующим максимальной плотности распределения. При увеличении размера частиц уменьшается влияние их поверхностного слоя, имеющего отличные от вещества внутри частицы свойства, например меньшую магнитную проницаемость; при этом магнитная проницаемость магнитномягкого эластомера увеличивается.

Как показано в [95], магнитным наполнителем, обеспечивающим изготовление магнитномягких эластомеров для ЭМВ с магнитной восприимчивостью в диапазоне от  $75 \cdot 10^{-3}$  до  $34 \cdot 10^{-1}$  ед. СИ, является порошок никельцинкового феррита 600НН. Использование данного наполнителя для магнитномягких эластомеров с  $\kappa > 34 \cdot 10^{-1}$  ед. СИ приводит к снижению их эластичности, а с  $\kappa < 75 \cdot 10^{-3}$  — затруднено необходимо введение очень малого количества наполнителя, не обеспечивающего однородности  $\kappa$  по объему ЭМВ. Поэтому для увеличения содержания магнитного наполнителя при изготовлении ЭМВ с  $\kappa < 75 \cdot 10^{-3}$  вместо порошка никельцинкового феррита 600НН можно использовать металлуглеродный наполнитель СМ-7, что позволяет увеличить содержание наполнителя в композиции. В табл. 6.1 приведены данные о содержании [% (об.)] магнитных наполнителей в композициях, обеспечивающем значения  $\kappa$  до  $11 \cdot 10^{-2}$  ед. СИ. Как следует из данных, представленных

Таблица 6.1. Содержание магнитных наполнителей в зависимости от номинального значения магнитной восприимчивости

$\kappa$ , ед. СИ	Никельцин- ковый фер- рит 600НН	Металлуг- леродный наполни- тель СМ-7	Карбониль- ное железо Р-10	$\kappa$ , ед. СИ	Никельцин- ковый фер- рит 600НН	Металлуг- леродный наполни- тель СМ-7	Карбо- нильное железо Р-10
$25 \cdot 10^{-4}$	0,063	0,156	0,058	$22 \cdot 10^{-3}$	0,547	1,36	0,51
$34 \cdot 10^{-4}$	0,085	0,223	0,079	$34 \cdot 10^{-3}$	0,84	2,11	0,78
$75 \cdot 10^{-4}$	0,188	0,465	0,175	$75 \cdot 10^{-3}$	1,8	4,56	1,7
$11 \cdot 10^{-3}$	0,275	0,682	0,256	$11 \cdot 10^{-2}$	2,63	6,59	2,45

в таблице, единственным наполнителем, обеспечивающим возможность получения однородных по магнитным свойствам магнитномягких эластомеров с малыми номинальными значениями магнитной восприимчивости, является металлуглеродный наполнитель СМ-7.

Ниже представлены результаты определения содержания [% (об.)] магнитных наполнителей (никельцинковых ферритов 600НН и 2000НН) в композициях, обеспечивающего значения  $\chi$  более  $22 \cdot 10^{-1}$  ед. СИ:

χ, ед. СИ	600НН	2000НН
11,0	69,6	48,8
$75 \cdot 10^{-1}$	60,5	42,0
$34 \cdot 10^{-1}$	41,0	29,1
$22 \cdot 10^{-1}$	31,0	22,85

Требуемое максимальное значение магнитной восприимчивости (11 ед. СИ) достигается при содержании в композиции 48,8% (об.) [83,0% (масс.)] феррита 2000НН, в то время как то же значение для композиций с ферритом 600НН может быть достигнуто лишь при содержании его 69,6% (об.) [92,2% (масс.)]. Таким образом, применение феррита 2000НН для композиций при изготовлении ЭМВ с  $\chi > 34 \cdot 10^{-1}$  позволяет уменьшить содержание магнитного наполнителя и одновременно улучшить технологические свойства композиций.

На основании проведенных исследований ясно, что требуемый ряд номинальных значений  $\chi$  обеспечивается при использовании композиций, содержащих магнитные наполнители трех типов (табл. 6.2); при этом сохраняются удовлетворительные физико-механические и технологические характеристики эластомеров.

Используемые в табл. 6.2 коэффициент анизотропии  $\lambda$  и коэффициент остаточной намагниченности  $Q$ , определяются следующим образом:

$$\lambda = (\chi_x + \chi_y) / 2\chi_z \quad (6.4); \quad Q = 2J_r / \chi_{ср} \quad (6.5)$$

где  $\chi_x, \chi_y, \chi_z$  — значения  $\chi$  кубического образца ЭМВ по осям  $x, y, z$ , при этом  $\chi_x = \chi_y > \chi_z$ ;  $J_r$  — остаточная намагниченность ЭМВ;  $\chi_{ср}$  — среднее значение магнитной восприимчивости ЭМВ, равное

$$\chi_{ср} = \frac{1}{3} (\chi_x + \chi_y + \chi_z) \quad (6.6)$$

Приведенные в табл. 6.2 результаты были положены в основу разработанной рецептуры для ЭМВ. Полимерной основой служил каучук СКИ-3, в который вводили необходимые ингредиенты: вулканизирующие агенты, пластификаторы и т. д. В качестве пластификатора был взят олигоэфиракрилат Д 20/50, использование которого позволило уменьшить продолжительность изготовления материала, облегчить диспергирование наполнителя и уменьшить теплообразование в процессе смешения. Однако введение больших количеств пластификатора может отрицательно сказываться на физико-механических характеристиках материалов. С целью предохранения магнитномягких материа-

Таблица 6.2. Содержание магнитного наполнителя в магнитномягких эластомерах для ЭМВ

№ ЭМВ	Номинальное значение $\chi$ , ед. СИ	Содержание наполнителя.		Экспериментальное значение $\chi$ , ед. СИ	$\lambda$	Q
		% (об.)	% (масс.)			
<b>2000НН</b>						
1	11,0	48,8	83,0	10,6	1,04	0,05
2	$75 \cdot 10^{-1}$	42,0	78,7	$76,2 \cdot 10^{-1}$	1,04	0,04
3	$34 \cdot 10^{-1}$	29,1	67,8	$32,7 \cdot 10^{-1}$	1,05	0,03
<b>600НН</b>						
4	$22 \cdot 10^{-1}$	31,0	70,42	$23,9 \cdot 10^{-1}$	1,04	0,02
5	$11 \cdot 10^{-1}$	18,5	49,14	$10,6 \cdot 10^{-1}$	1,04	0,03
6	$75 \cdot 10^{-2}$	14,0	39,60	$71,9 \cdot 10^{-2}$	1,05	0,05
7	$34 \cdot 10^{-2}$	7,3	23,00	$32,0 \cdot 10^{-2}$	1,05	0,05
8	$22 \cdot 10^{-2}$	4,95	16,19	$21 \cdot 10^{-2}$	1,04	0,06
9	$11 \cdot 10^{-2}$	2,63	8,93	$10,8 \cdot 10^{-2}$	1,05	0,03
10	$75 \cdot 10^{-3}$	1,8	6,19	$73,7 \cdot 10^{-3}$	1,06	0,05
11	$34 \cdot 10^{-3}$	0,84	2,94	$33,9 \cdot 10^{-3}$	1,03	0,05
<b>СМ-7</b>						
12	$22 \cdot 10^{-3}$	1,36	4,28	$22,9 \cdot 10^{-3}$	1,05	0,07
13	$11 \cdot 10^{-3}$	0,682	2,16	$11,25 \cdot 10^{-3}$	1,05	0,07
14	$75 \cdot 10^{-4}$	0,465	1,48	$79,2 \cdot 10^{-4}$	1,04	0,07
15	$34 \cdot 10^{-4}$	0,223	0,71	$39,2 \cdot 10^{-4}$	1,06	0,07
16	$25 \cdot 10^{-4}$	0,156	0,50	$24,6 \cdot 10^{-4}$	1,06	0,06

лов от разрушения под действием света и озона, а также для повышения пластичности и улучшения диспергирования ингредиентов в смесь вводили небольшие количества стеариновой кислоты, парафина и воска ЗВ-1. В качестве противостарителя в рецептуре был использован нафтам-2.

Поскольку для изготовления ЭМВ с заданными номинальными значениями магнитной восприимчивости используют композиции, содержащие различные количества магнитного наполнителя [от 0,156 до 49,00% (об.)], то изготавливаемые ЭМВ кубической формы имеют разную усадку, зависящую от содержания ферромагнитного наполнителя. Для обеспечения более равномерной усадки смесей, содержащих различные количества магнитного наполнителя, в смеси, содержащие менее 30% (об.) магнитного наполнителя, дополнительно вводили инертный наполнитель (мел).

Состав и физико-механические свойства материалов представлены в табл. 6.3.

Технологический процесс изготовления изделий из магнитномягких эластомеров включает следующие стадии: приготовление смеси; изготовление заготовки; вулканизация в пресс-форме. Все эти стадии в той или иной степени влияют на анизотропию магнитной восприимчивости и однородность магнитных свойств по объему изделия [100].

Как следует из гл. 5, степень однородности магнитных свойств описывается экспоненциальной функцией времени, зависящей от типа используемого эластомера и содержания наполнителя. Например, при использовании изопренового каучука СКИ-3 и большом содержании магнитного наполнителя [до 49% (об.)] продолжительность смешения должна быть не менее 40 мин; при этом обеспечивается равномерное распределение наполнителя в полимерной матрице.

Рецептурно-технологические основы получения магнитномягких эластомеров для эластичных магнитопроводов (замыкателей высокочастотных магнитных полей) и данные по эффективности их использования в запоминающих устройствах ЭВМ приведены в работе [24]. (За рубежом подобный вид эластичного магнитопровода получил название «кипер».) Магнитопровод из магнитномягкого материала, помещенный в запоминающее устройство таким образом, чтобы обеспечить частично магнитный путь замыкания магнитных потоков, способен существенно улучшить характеристики запоминающего устройства, причем магнитномягкий материал должен обладать наряду с магнитной проницаемостью достаточно большим электрическим сопротивлением и быть эластичным, обеспечивая плотный контакт (малое магнитное сопротивление между магнитными пленками и эластичным магнитопроводом) по всей плоскости запоминающей матрицы и не создавая при этом механических напряжений в чувствительных к ним запоминающих слоях.

Таблица 6.3. Состав (масс. ч.) и свойства магнитномягких эластомеров для изготовления ЭВБ

№ ЭВБ	х, ед. СИ	Смесь на основе СКИ-3 (без наполнителя)	Феррит 200НН	Феррит 600НН	СМ-7	Мел	Пластичность	σ <sub>р.усл.</sub> , МПа	ε, %	Относительная остаточная деформация после разрыва, %
1	11,0	127,0	620,0	—	—	—	0,65	5,0	320	10
2	75·10 <sup>-1</sup>	127,0	471,0	—	—	—	0,70	5,5	410	8
3	34·10 <sup>-1</sup>	127,0	267,0	—	—	—	0,78	6,8	470	15
4	22·10 <sup>-1</sup>	127,0	—	302,4	—	—	0,79	5,1	430	12
5	11·10 <sup>-1</sup>	127,0	—	180,5	—	59,8	0,78	7,1	520	12
6	75·10 <sup>-2</sup>	127,0	—	136,6	—	81,4	0,69	6,4	500	24
7	34·10 <sup>-2</sup>	127,0	—	70,5	—	109,0	0,70	7,6	460	16
8	22·10 <sup>-2</sup>	127,0	—	47,9	—	121,1	0,73	7,5	460	14
9	11·10 <sup>-2</sup>	127,0	—	25,5	—	133,3	0,71	7,0	450	16
10	75·10 <sup>-3</sup>	127,0	—	17,5	—	138,4	0,72	7,4	470	19
11	34·10 <sup>-3</sup>	127,0	—	8,2	—	143,3	0,69	6,8	440	16
12	22·10 <sup>-3</sup>	127,0	—	—	11,84	137,5	0,70	7,2	450	20
13	11·10 <sup>-3</sup>	127,0	—	—	5,96	142,9	0,74	6,8	440	21
14	75·10 <sup>-4</sup>	127,0	—	—	4,05	142,45	0,73	7,0	440	22
15	34·10 <sup>-4</sup>	127,0	—	—	1,93	141,97	0,75	8,0	410	20
16	25·10 <sup>-4</sup>	127,0	—	—	1,36	141,84	0,70	7,9	450	22

Для этой цели был создан магнитномягкий эластомер на основе комбинации каучуков СКИ-3 и СКН-18, в которые вводили 70% (об.) никельцинкового ферритового порошка 600НН с размером частиц до 100 мкм. Эластичные магнитопроводы для запоминающих устройств на основе магнитномягких эластомеров изготавливали в вулканизационном прессе в форме пластин различных размеров и размещали в запоминающем устройстве так, чтобы шины управления оказались между запоминающими пленками и магнитопроводом.

При использовании эластичного магнитопровода возрастает полезный (информационный) сигнал, наводимый запоминающей пленкой в шинах съема сигнала; снижается необходимый уровень токов управления за счет повышения интенсивности магнитных полей в запоминающих пленках; снижается вредное действие размагничивающих магнитных полей от краев запоминающей пленки и повышается устойчивость хранения информации; снижается объем, в котором сосредоточены основные магнитные поля запоминающего элемента, вследствие чего габариты запоминающего устройства могут быть уменьшены в 4 раза. Измерения непосредственно на матрицах запоминающего устройства показали, что общая эффективность работы запоминающего устройства повышается более чем в два раза при применении эластичного магнитопровода в качестве замыкателя высокочастотных магнитных полей.

Однако использование в магнитномягких эластомерах в качестве магнитного наполнителя порошка никельцинкового феррита 600НН не обеспечивает надежной работы запоминающих устройств, так как коэрцитивная сила  $H_c$  получаемого материала составляет 160—200 А/м, а начальная магнитная проницаемость  $\mu_{нач}$  при частоте 25 МГц равна 12. Поэтому был использован никельцинковый ферритовый наполнитель, полученный из совместно осажденных гидроксидов, с улучшенными магнитными свойствами [63]. По этой технологии было освоено производство никельцинкового феррита 2000НН [57].

Для выяснения влияния физико-химических свойств порошков феррита 2000НН на магнитные параметры изделий были изготовлены контрольные образцы в виде колец с внешним диаметром 22,0, внутренним диаметром  $11,0 \pm 0,1$  и высотой 5 мм.

Таблица 6.4. Влияние дисперсности наполнителей на магнитные свойства контрольных образцов

Характеристика наполнителей			Магнитные свойства образцов		
$M_s \cdot 10^4$ , Тл · м <sup>3</sup> (м · г)	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$d$ , мкм	$\mu_{нач}$ ( $f=25$ МГц)	$\mu_{ст}$ (при $H=1600$ А/м)	$H_c$ , А/м (при $H=1600$ А/м)
56,0	0,90	10—20	17,3	17,6	112,0
55,6	0,12	50—100	25,2	25,5	102,4
55,6	0,06	100—500	33,8	34,3	97,6
55,6	0,02	500—1000	34,5	35,2	92,0

В качестве полимерной основы использовали водный раствор поливинилового спирта. Характеристика этих наполнителей и магнитные свойства полученных на их основе контрольных образцов приведены в табл. 6.4. Как видно из таблицы, с увеличением размера частиц наполнителя магнитная проницаемость контрольных образцов увеличивается, а коэрцитивная сила уменьшается. Однако по условиям работы эластичного замыкателя в заполняющей матрице ЭВМ необходимо использовать наполнители с размером частиц не более 100 мкм. Ниже приведены свойства образца магнитномягкого материала, содержащего ферритовый порошок 2000НН с размером частиц 100 мкм:

#### Характеристика наполнителя

Количество ферритной фазы, %	100
Плотность, г/см <sup>3</sup>	5,23
$M_s \cdot 10^4$ , Тл·м <sup>2</sup> /(м·г)	55,6

#### Магнитные свойства образца

$\mu_{нач}$ при $f=25$ МГц	30,6
$\mu_{ст}$ при $H=1600$ А/м	32,5
$H_c$ , А/м	97,6
Температура Кюри, К	452

Полученные результаты показали, что никельцинковый феррит 2000НН обеспечивает возрастание начальной и статической магнитной проницаемостей примерно на 70% при значениях удельной поверхности, коэрцитивной силы и температуры Кюри, характерных для феррита 600НН. Этот наполнитель был использован при изготовлении магнитномягких эластомеров, из которых получали эластичные замыкатели высокочастотных магнитных полей запоминающих устройств ЭВМ. Данные о свойствах магнитных замыкателей и эффективности работы запоминающих устройств с этими замыкателями, изготовленными по одной и той же рецептуре, но с разными наполнителями (600НН и 2000НН), приведены в табл. 6.5 и 6.6. Как видно из данных таблиц, значения  $\mu_{нач}$  и  $\mu_{ст}$  замыкателей с ферритовым наполнителем 2000НН значительно выше: на 40% при  $H=1600$  А/м

Таблица 6.5. Свойства эластичных магнитных замыкателей

Показатели	Замыкатели с ферритом 600НН	Замыкатели с ферритом 2000НН		
		1	2	3
$\mu_{нач}$ при частоте 25 МГц	12,0	15,5	15,5	15,6
$\mu_{ст}$ :				
при $H=1600$ А/м	14,0	17,1	17,0	17,0
при $H=80$ А/м	9,3	21,0	21,1	21,0
$H_c$ при $H=1600$ А/м	200	80	84	80
Температура Кюри, К	400	452	453	453
$\sigma_{р.уд.}$ , МПа	1,6	1,6	1,6	1,7

Таблица 6.6. Эффективность работы запоминающих устройств с эластичными магнитными замыкателями

Условия намагничивания	Замыкатели с ферритом 600НН		Замыкатели с ферритом 2000НН		Условия намагничивания	Замыкатели с ферритом 600НН		Замыкатели с ферритом 2000НН	
	$V_a$	$V_p$	$V_a$	$V_p$		$V_a$	$V_p$	$V_a$	$V_p$
Нормальные	1,1	1,0	1,1	1,1	Непосредственное намагничивание	0	0	1,1	1,1
	1,2	1,1	1,1	1,1		0	0	1,1	1,1
	1,1	1,1	1,1	1,1		0,6	0	1,1	1,1
	1,1	1,1	1,1	1,1		0,9	0,7	1,1	1,1
	1,2	1,2	1,1	1,1		0	0	1,1	1,1
На расстоянии 10 мм	0,6	0,1	1,1	1,1	После размагничивания	1,1	1,0	1,1	1,1
	0,3	0,5	1,1	1,1		1,2	1,1	1,1	1,1
	0,9	0,6	1,1	1,1		1,1	1,1	1,1	1,1
	1,1	1,1	1,1	1,1		1,2	1,2	1,1	1,1
	1,2	1,2	1,1	1,1		1,1	1,1	1,1	1,1

Примечание.  $V_a$  — адресный сигнал, мВ,  $V_p$  — разрядный сигнал, мВ.

и вдвое — в слабых полях (80 А/м); значение  $H_c$  — в 2,5 раза меньше, а температура Кюри на 50 К выше. Величина адресных и разрядных сигналов при использовании замыкателей из магнитномягких эластомеров с ферритом 2000НН в отличие от замыкателей из эластомеров с ферритом 600НН остается постоянной (1,1 мВ) при непосредственном намагничивании, намагничивании на расстоянии и после размагничивания, т. е. магнитные параметры этих замыкателей не зависят от внешнего магнитного поля. Это позволяет значительно повысить эффективность и надежность работы запоминающих устройств ЭВМ и не применять экранирующие устройства для защиты от действия внешних магнитных полей.

Введение в полимеры ферромагнитных наполнителей приводит также к изменению их электрических свойств. Ранее [137, 138] была исследована зависимость диэлектрической проницаемости магнитномягких эластомеров на основе ряда каучуков от содержания никельцинкового ферритового наполнителя. Было установлено, что у ненаполненных материалов на основе неполярных каучуков значение диэлектрической проницаемости находится в пределах 2—3, что обусловлено в основном упругой электронной поляризацией. В материалах на основе каучуков, имеющих полярные группы, диэлектрическая проницаемость определяется в основном дипольно-релаксационной поляризацией, а ее значение составляет 10—12.

С увеличением содержания ферромагнитных наполнителей диэлектрическая проницаемость материалов повышается, причем при одинаковой степени наполнения ее значение для магнитномягких эластомеров на основе каучуков с различным исходным значением этого параметра возрастает на одну и ту же величину [24]. Наблюдаемый эффект происходит за счет вклада диэлектрической проницаемости ферритового наполнителя

в общую диэлектрическую проницаемость магнитномягких эластомеров. На рис. 6.1 приведена зависимость диэлектрической проницаемости магнитных эластомеров на основе наирита Кр-100 от типа и содержания ферритовых наполнителей. Как видно, при введении в каучук магнитных наполнителей наблюдается рост диэлектрической проницаемости, причем наибольшими значениями диэлектрической проницаемости обладают материалы, содержащие медный феррит И-7 и никельцинковый ферритовый наполнитель с избытком ионов  $Fe^{2+}$ . Это объясняется тем, что при воздействии электрического поля вследствие различия электрических свойств каучуков и ферритовых наполнителей свободные заряды оседают на границе их раздела, а поскольку эти заряды остаются нескомпенсированными, электрическое поле искажается, причем тем сильнее, чем больше нескомпенсированных зарядов. Следовательно, диэлектрическая проницаемость материала возрастает.

Механизм электропроводности композиционных материалов на основе полимеров с различными наполнителями пока еще точно не определен. Однако в [139] установлено, что для существенного снижения удельного электрического сопротивления полимерных композиционных материалов необходимо сближение частиц наполнителя до непосредственного контакта или до расстояния менее 1 нм. Если частицы в системе расположены беспорядочно, то для этого необходимо наличие больших концентраций наполнителя. И в том, и в другом случае путь для прохождения электрического тока будет представлять собой электрическую цепь сближенных частиц наполнителя. Введение в каучуки ферритовых наполнителей с избытком ионов двухвалентного железа также приводит к изменению электрических свойств магнитномягких эластомеров. На рис. 6.2 приведены

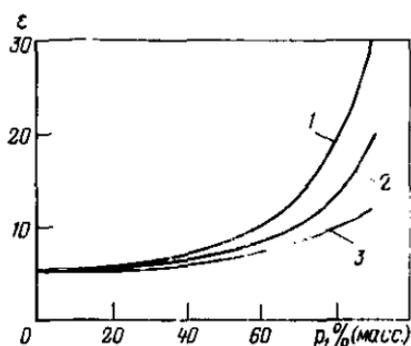


Рис. 6.1. Зависимость диэлектрической проницаемости магнитномягких эластомеров от типа и содержания ферритовых наполнителей:

1 — медный феррит И-7; 2 — никельцинковый феррит 600НН с избытком ионов  $Fe^{2+}$ ; 3 — никельцинковый феррит 600НН

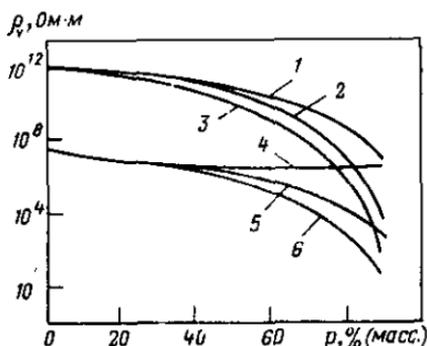


Рис. 6.2. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления магнитномягких эластомеров от типа и содержания ферритовых наполнителей:

1-3 — каучук СКН-3; 4-6 — каучук СКН-40; 1, 4 — никельцинковый феррит 600НН; 2, 5 — никельцинковый феррит 600НН с избытком ионов  $Fe^{2+}$ ; 3, 6 — медный феррит И-7

зависимости удельного электрического сопротивления эластомеров на основе каучуков СКИ-3 и СКН-40 от содержания порошков медного феррита, никельцинкового феррита 600НН с избытком ионов  $Fe^{2+}$  [10% (мол.)] и никельцинкового феррита 600НН с недостатком ионов  $Fe^{2+}$  [0,1% (мол.)]. Анализ полученных данных показал, что введение ферритовых порошков с избытком ионов  $Fe^{2+}$  в эластомеры снижает их электрическое сопротивление на 3—10 порядков в зависимости от степени наполнения и типа каучука. Введение в каучуки металлуглеродных наполнителей также приводит к резкому уменьшению удельного электрического сопротивления эластичных магнитных материалов, зависящему как от типа каучука, так и от типа и содержания металлуглеродного наполнителя и достигающему 7—8 порядков.

Следовательно, при разработке рецептур магнитномягких эластомеров с электропроводящими свойствами необходимо использовать комбинацию электропроводящих и магнитных наполнителей, при этом в качестве электропроводящих целесообразно применять углеродные волокна или технический углерод, а в качестве магнитных — металлуглеродные наполнители или порошки ферритов, причем для магнитных наполнителей помимо магнитных свойств желательны наличие электропроводности [140, 141].

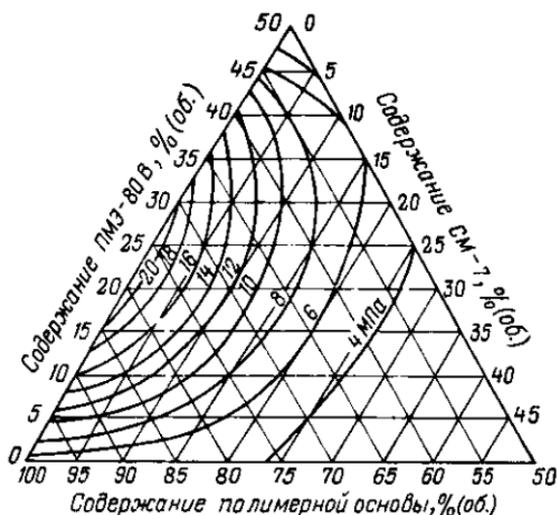
Исследование влияния соотношения электропроводящего и магнитного наполнителей при их совместном введении в полимерную композицию на физико-механические параметры материалов проводили методом симплексного планирования эксперимента по схеме Д-оптимального симплексного плана третьего порядка для трех переменных [142, 143]; при этом уравнение регрессий описывалось полиномом третьей степени.

В качестве переменных планирования были выбраны:  $X_1$  и  $X_2$  — содержание наполнителей двух типов,  $X_3$  — содержание полимерной основы, причем  $X_1 + X_2 + X_3 = 1,0$ , а в качестве контролируемых — физико-механические характеристики магнитномягких эластомеров. Матрица Д-оптимального плана имела вид, приведенный в табл. 6.7, при этом содержание наполнителей

Таблица 6.7. Матрица Д-оптимального плана третьего порядка для трех переменных

№	$X_1$	$X_2$	$X_3$	Индекс свойства	№	$X_1$	$X_2$	$X_3$	Индекс свойства
1	1,0	0	0	$Y_1$	8	0	0,2764	0,7236	$Y_{233}$
2	0	1,0	0	$Y_2$	9	0	0,7236	0,2764	$Y_{223}$
3	0	0	1,0	$Y_3$	10	0,3333	0,3333	0,3333	$Y_{123}$
4	0,2764	0,7236	0	$Y_{122}$	11	0,5	0,5	0	Контрольные точки
5	0,7236	0,2764	0	$Y_{112}$					
6	0,2764	0	0,7236	$Y_{133}$	12	0,5	0	0,5	
7	0,7236	0	0,2764	$Y_{113}$	13	0	0,5	0,5	

Рис. 6.3. Диаграмма состав -- свойства по показателю условной прочности при растяжении для магнитномягких эластомеров на основе каучуков СКИ-3 и СКН-18 (60 : 40) от содержания металлуглеродного наполнителя СМ-7 и технического углерода П-357Э (ПМЭ-80В)



варьировали в пределах от нуля до некоторой величины  $p_{пр}$ , равной 40 или 50% (об.) в зависимости от возможности введения их в композицию, а содержание наполнителей в конкретных точках плана определялось для наполнителя первого типа —  $p_{1i} = p_{пр}X_1$ , для наполнителя второго типа —  $p_{2i} = p_{пр}X_2$ , для полимерной основы —  $p_{3i} = p_{пр}X_3 + (1 - p_{пр})$ , где  $i$  — номер точки плана.

Согласно указанной матрице планирования эксперимента, изготавливали смеси и образцы из них для измерения физико-механических характеристик. По результатам испытаний для данного типа плана определяли коэффициенты уравнений регрессии для каждого из исследуемых свойств материала в зависимости от содержания компонентов в смеси. В контрольных точках плана проводили проверку адекватности математической модели. По контурным кривым для исследуемых свойств выбирали оптимальную рецептуру резиновой смеси, ее изготавливали и всесторонне исследовали с целью проверки фактических результатов испытаний.

Использование при изготовлении композиции комбинации наполнителей двух типов позволяет обеспечить требуемые физико-механические характеристики магнитномягкого эластомера. Учитывая, что технический углерод является усиливающим наполнителем, а металлуглеродный — инертным, можно предположить, что существует некоторая область их оптимального содержания. На рис. 6.3 и 6.4 представлены контурные кривые зависимости условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве от содержания технического углерода П-357Э и металлуглеродного наполнителя СМ-7 в композиции на основе комбинации каучуков СКИ-3 и СКН-18. Анализ контурных кривых показывает, что введение в композицию от 15 до 25% (об.) технического углерода П-357Э и 20% (об.) металлуглеродного наполнителя СМ-7 позволяет создать эластичные материалы с условной прочностью при растяжении от 6 до 12 МПа и относительным удлинением при разрыве от 170 до 330%.

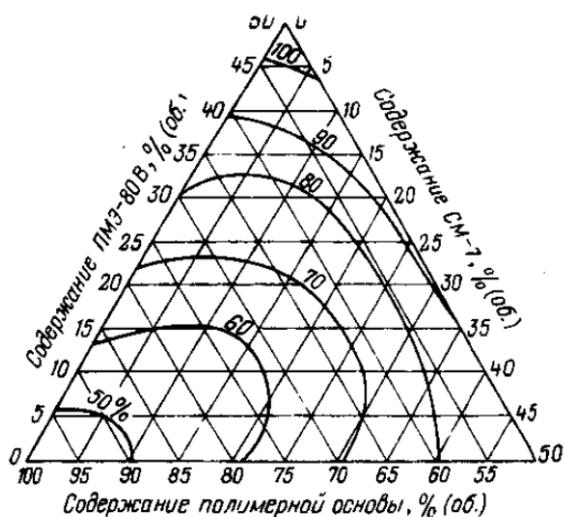


Рис. 6.4. Диаграмма состав — свойства по показателю относительного удлинения при разрыве для магнитномягких эластомеров на основе каучуков СКИ-3 и СКН-18 (60:40) от содержания металлуглеродного наполнителя СК-7 и технического углерода П-357Э (ПМЭ-80В)

Другой метод расчета электромагнитных параметров многокомпонентных систем с использованием ЭВМ изложен в работе [144] и осно-

ван на упоминавшемся в гл. 1 способе отыскания обобщенной восприимчивости сложной системы в интервале известных значений двух ее крайних состояний:  $K_{\max}$  и  $K_{\min}$ . Однако в настоящее время не существует убедительных теоретических представлений для расчета электромагнитных параметров многокомпонентных систем в широком интервале изменения содержания наполнителя. Можно считать достаточно хорошо развитыми модельные представления только для области малых концентраций наполнителей, когда взаимодействие между соседними частицами мало, и наиболее перспективным путем получения требуемой аналитической зависимости магнитной проницаемости для магнитномягких эластомеров является статистический подход к усреднению по всем возможным взаимным распределениям частиц наполнителя.

При изучении влияния количества наполнителя на величину магнитной проницаемости материалов было установлено, что при этом одновременно изменяется и коэффициент теплопроводности. На этой основе были проведены исследования по сравнению аналитической и экспериментальной зависимостей магнитной проницаемости и коэффициента теплопроводности от содержания магнитного наполнителя в полимерной матрице. Для исследования были выбраны неполярные (натуральный, изопреновый СКИ-3), тройной этиленпропилендиеновый (СКЭПТ) и полярные (бутадиен-нитрильные СКН-18, СКН-26 и СКН-40) каучуки. В качестве наполнителя использовали порошок никельцинка феррита 600НН. Обобщенная зависимость магнитной проницаемости от содержания ферритового наполнителя для всех типов каучуков приведена на рис. 6.5. Как видно из этого рисунка, статическая магнитная проницаемость магнитных эластомеров не зависит от типа полимера и определяется количеством наполнителя и его свойствами. Магнитная проницаемость ненаполненных материалов  $\mu_{ст} = 1$ . Таким образом, материалы характеризуются небольшой статической магнитной проницае-

мостью при содержании ферритового наполнителя до 60% (масс.). Это объясняется тем, что наличие любого полимера в магнитном материале создает немагнитные полимерные прослойки между частицами феррита, что обуславливает большое внутреннее размагничивание. С увеличением содержания ферритового наполнителя магнитная проницаемость магнитномягких эластомеров возрастает.

Из параметров, характеризующих теплофизические свойства материалов, интерес представляет коэффициент теплопроводности. Его определяли в нестационарном тепловом режиме методом двух температурно-временных интервалов. Погрешность установки, определенная по испытаниям стандартных образцов (полиметилметакрилата), не превышала 3%. Образцы для испытаний представляли собой диски диаметром 53 мм и высотой 4 мм. Зависимость коэффициента теплопроводности от содержания наполнителя приведена на рис. 6.6. Совместный анализ рис. 6.5 и 6.6 позволяет сделать вывод о том, что характер зависимости и статической магнитной проницаемости, и коэффициента теплопроводности магнитномягких эластомеров от содержания ферритового наполнителя один и тот же, что хорошо согласуется с положениями теории обобщенной проводимости.

Для определения возможности применения аналитических методов при расчете указанных характеристик и прогнозирования свойств материала применяют уравнения Миснара и Оделевского. Расчет проводили для магнитных эластомеров на основе каучука СКИ-3. Коэффициент теплопроводности полимерной основы определяли экспериментально, а коэффициент теплопроводности никельцинкового ферритового порошка — расчетным путем на основании экспериментальных данных для двух различных концентраций наполнителя. Установлено, что значения коэффициента теплопроводности магнитномягких эластомеров

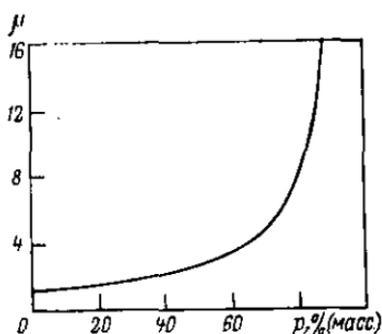


Рис. 6.5. Обобщенная зависимость магнитной проницаемости магнитномягких эластомеров от содержания никельцинкового феррита 600НН

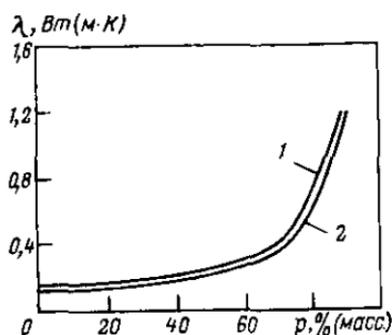


Рис. 6.6. Зависимости (1 — расчетная, 2 — экспериментальная) коэффициента теплопроводности магнитномягких эластомеров от содержания никельцинкового феррита 600НН

ров, рассчитанные по формуле Оделевского, совпадают с экспериментальными:

$$\lambda = \lambda_1 \left[ 1 + \frac{\rho}{1 - \nu} \cdot \frac{1}{(1 - \rho) \cdot 3} \right], \quad (6.7)$$

где  $\lambda_1 = 0,58$  кДж/(м·ч·град) — коэффициент теплопроводности незаполненной смеси на основе каучука СКИ-3;  $\lambda_2 = 21,12$  кДж/(м·ч·град) — коэффициент теплопроводности керамического феррита 600НН;  $\rho$  — количество наполнителя, % (масс.);  $\nu = \lambda_1/\lambda_2$ .

Это позволяет применять формулу Оделевского для прогнозирования теплофизических и магнитных свойств магнитномягких эластомеров.

Для ряда областей применения требуются теплостойкие магнитные эластомеры. Было исследовано влияние медного И-7, никельцинкового 600НН и кобальтового  $\text{Co}_2\text{Z}$  ферритовых наполнителей на термическую и термоокислительную деструкцию магнитных эластомеров на основе диметилметилвинилсилоксанового каучука СКТВ-1. Ферритовые наполнители вводили в смесь на вальцах после введения вулканизирующей группы. Термическую деструкцию изучали в среде азота, термоокислительную — на воздухе методом термогравиметрии (ТГА) и дифференциально-термического анализа (ДТА) на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия) при скорости нагрева  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$  в интервале температур  $25\text{—}500^\circ\text{C}$ . При деструкции материала в систему подавали осушенный технический азот со скоростью 300 мл/мин.

На кривых ДТА материалов, как содержащих ферритовые наполнители, так и не содержащих их, при старении в среде азота при температуре до  $400^\circ\text{C}$  характерных пиков, свидетельствующих о наличии термодеструкции, не обнаружено. При старении в воздушной среде на кривых ДТА появляются пики, характеризующие протекание окислительных процессов. В табл. 6.8 представлены параметры деструкции магнитных эластомеров на основе СКТВ-1. Как видно из таблицы, введение в материалы на основе СКТВ-1 различных ферритов вызывает смещение первого экзотермического пика в сторону более высоких температур. При этом наблюдается повышение стабильности физико-

Таблица 6.8. Параметры деструкции материалов на основе СКТВ-1 на воздухе

Наполнитель* каучука	$T_1^{**}$ , °C	Потери массы, %				
		$T_1$	300 °C	350 °C	400 °C	500 °C
Без наполнителя	350	9,0	6,0	9,0	22,5	39,0
И-7	391	4,0	2,0	2,5	6,0	18,0
600НН	379	10,5	7,0	8,0	15,5	23,0
$\text{Co}_2\text{Z}$	370	10,0	7,0	7,5	16,0	25,0

\* 30 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука.

\*\* Температура максимума первого экзотермического пика.

механических свойств материалов со всеми типами ферритов в ненапряженном состоянии. Ниже приведены данные о максимальном сроке сохранения исходных физико-механических характеристик материалов на основе СКТВ-1 (содержание наполнителя — 30 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука) на воздухе (сут):

	250 °С	300 °С
Без наполнителя	1,0	0,3
И-7	3,5	2,5
600НН	3,3	2,0
Co <sub>2</sub> Z	3,0	2,0

Наблюдаемый эффект можно объяснить влиянием оксидов металлов, входящих в состав ферритовых наполнителей, на термоокисление материалов.

## 6.2. МАГНИТНЫЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ

Применение магнитномягких эластомеров, особенно в условиях воздействия высокочастотных намагничивающих полей, связано в основном с особенностями изменения их комплексной магнитной проницаемости в широком диапазоне частот.

Следует отметить, что при отсутствии внешнего электромагнитного поля равновесным состоянием частиц ферритового наполнителя, если частицы не однодоменны, является равная нулю результирующая намагниченность [145, 146]. При наложении внешнего электромагнитного поля равновесное состояние наступит при некоторой средней намагниченности магнитномягкого эластомера, причем по мере увеличения напряженности поля направление намагниченности материала будет приближаться к направлению внешнего поля. Такое изменение равновесия определяется двумя факторами. Во-первых, это процессы смещения границ доменов, приводящие к росту объема тех доменов, у которых вектор намагниченности  $I$  составляет острый угол с напряженностью поля  $H$ . Во-вторых, это процессы вращения — повороты векторов намагниченности внутри доменов. Теоретически частотная зависимость магнитных спектров магнитномягких эластомеров может быть удовлетворительно описана в рамках модели слабой связи между частицами наполнителя (модель независимых зерен) с помощью предложенной теории связанных спектров. При этом будем предполагать, что отдельные однодоменные частицы при естественном ферромагнитном резонансе (ЕФМР) будут поглощать одну и ту же порцию энергии электромагнитного поля и иметь нулевую собственную ширину линии поглощения  $\Delta H$ , т. е. резонансная кривая такой частицы представляет собой  $\delta$ -функцию. Такое предположение оправдано тем, что  $\Delta H$  многодоменных частиц обычно во много раз превосходит  $\Delta H$  однодоменных частиц того же состава. Поэтому исследование ЕФМР отдельных кристаллитов и поликристаллов, выполненное в [147], является той базой, которая

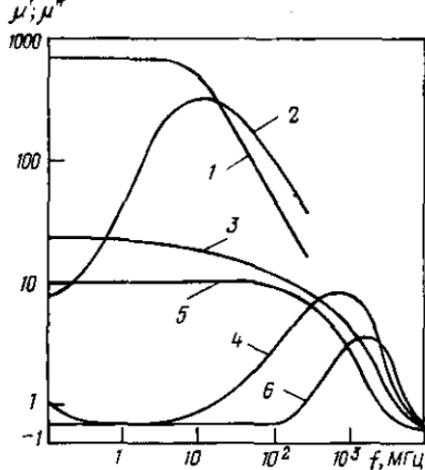


Рис. 6.7. Магнитные спектры никельцинкового феррита 600НН и магнитномягкого эластомера, содержащего 90% (масс.) этого феррита и феррита 6000НМ: 1, 2 — феррит 600НН; 3, 4 — магнитномягкий эластомер с ферритом 6000НМ; 5, 6 — магнитномягкий эластомер с ферритом 600НН; 1, 3, 5 —  $\mu'$ ; 2, 4, 6 —  $\mu''$

необходима для создания ферритов с заданными магнитным  $\mu^*$  и диэлектрическими  $\epsilon^*$  спектрами для использования их в качестве наполнителей в магнитномягких эластомерах.

Экспериментальные исследования влияния частоты электро-

магнитного поля на магнитные спектры проводили на магнитномягких эластомерах, изготовленных на основе натурального, бутадиен-нитрильных и хлоропренового каучуков, содержащих различные количества порошкообразных магнитных наполнителей [148, 149]. На рис. 6.7 приведены магнитные спектры керамического никельцинкового феррита 600НН и магнитномягких эластомеров, содержащих 64% (об.) порошкообразных наполнителей из этого феррита и марганеццинкового феррита 6000НМ. Как видно из приведенных данных, магнитная проницаемость ферритов и магнитномягких эластомеров приобретает комплексный вид и для всех материалов имеет дисперсионный характер [150, 151].

При анализе результатов экспериментального исследования, приведенных на рис. 6.7, было обнаружено, что изменение действительной  $\mu'$  и мнимой  $\mu''$  частей комплексной магнитной проницаемости магнитномягких эластомеров с ростом частоты электромагнитного поля, взаимодействующего с материалами, резко отличается от аналогичных зависимостей для керамических ферритов, порошки которых использовали в качестве наполнителей.

Общей характеристикой всех магнитных спектров, приведенных на рис. 6.7, является существование области частот, в которой действительная часть  $\mu'$  комплексной магнитной проницаемости и у ферритов, и у магнитномягких эластомеров остается практически постоянной, однако у магнитномягких эластомеров эта область частот в 10—20 раз больше, чем у керамических ферритов, т. е. имеет место значительное расширение важного для практики частотного диапазона по сравнению с ферритами. При этом у магнитномягких эластомеров значения действительной  $\mu'$  и мнимой  $\mu''$  частей комплексной магнитной проницаемости в 10—20 раз меньше значений для керамических ферритов. Это объясняется тем, что при переходе от плотных спеченных образцов керамических ферритов, у которых на-

магничивание обусловлено как вращением вектора намагниченности доменов, так и смещением границ доменов, к полимерной системе с ферромагнитным наполнителем той или иной дисперсности намагничивание обуславливается в основном процессами вращения вектора намагниченности доменов в многодоменных частицах наполнителя. С увеличением внутреннего размагничивания (за счет полимерной основы) у магнитномягких эластомеров процессы вращения вектора намагниченности затруднены; вследствие этого действительная часть комплексной магнитной проницаемости у таких материалов меньше, чем у ферритов, но зато она в зависимости от химического состава и дисперсности наполнителя сохраняется неизменной в более широком диапазоне частот.

Анализ влияния частоты взаимодействующего поля на мнимую часть  $\mu''$  комплексной магнитной проницаемости магнитномягких эластомеров, характеризующую область магнитных потерь на рис. 6.7, показал, что у магнитномягких эластомеров эта область смещена примерно на два порядка по сравнению с соответствующими ферритами в сторону более высоких частот, причем магнитные потери имеют меньшую величину, но занимают широкую область сверхвысоких частот. Это объясняется подавлением вклада в магнитную проницаемость магнитномягких эластомеров смещения доменных границ (за счет того, что часть объема материала занимает полимерная основа), что и приводит к уменьшению низкочастотных магнитных потерь (в диапазоне 0,1—10 МГц) и смещает диапазон с большими магнитными потерями из высокочастотной области в сверхвысокочастотную.

Таким образом, первый вывод из теории связанных спектров заключается в том, что изменяя химический состав и дисперсность ферромагнитного наполнителя, можно управлять характером магнитных спектров магнитномягких эластомеров.

Закономерности, установленные при анализе магнитных спектров материалов с магнитными наполнителями, позволяют определить граничную частоту  $f_r$ , при которой однородный слой магнитномягкого эластомера толщиной  $d$  может быть согласован со свободным пространством, у которого  $\epsilon = 1$  и  $\mu = 1$ :

$$f_r \mu'' = C_0 2\lambda d = \text{const}, \quad (6.8)$$

и резонансную частоту, при которой магнитные потери имеют максимальные значения:

$$f_{pc} = (\gamma/2\pi) H_i \quad (6.9)$$

(где  $H_i$  — напряженность внутреннего магнитного поля в материале).

Для аналитического определения резонансной частоты магнитномягких эластомеров была использована формула Сноэка [152], выведенная для поликристалла, хаотично ориентирован-

ного при условии, что намагниченность обусловлена вращением вектора намагниченности и движением «стенок Блоха»:

$$f_{\text{рез}} = \gamma (M_s / \chi')^{2/3} (1 - \sqrt{3}/\pi), \quad (6.10)$$

где  $\gamma$  — гиромагнитный коэффициент, равный  $19,4 \cdot 10^6$ ;  $M_s$  — намагниченность насыщения;  $\chi'$  — действительная часть магнитной восприимчивости;  $(1 - \sqrt{3}/\pi)$  — множитель, отражающий влияние движения «стенок Блоха» на резонансную частоту.

Из изложенного следует, что магнитномягкие эластомеры обладают как действительной, так и мнимой частями комплексной магнитной проницаемости в различных областях электромагнитного спектра, и для них справедливы следующие соотношения [84, 153]:

$$\mu'(f) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{f_1 \mu''(f_1)}{f_1^2 - f^2} df_1, \quad (6.11)$$

$$\mu''(f) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{f_1 \mu'(f_1)}{f_1^2 - f^2} df_1. \quad (6.12)$$

Используя эти соотношения, можно для магнитномягких эластомеров, зная одну из величин ( $\mu'$  или  $\mu''$ ), получить другую.

Экспериментальные результаты измерения магнитных спектров магнитномягких эластомеров свидетельствует о дисперсии действительной части комплексной магнитной проницаемости  $\mu'$ , определяемой релаксационными процессами, а расчет этой величины по экспериментально измеренным значениям мнимой части комплексной магнитной проницаемости  $\mu''$  — о выраженном резонансном характере дисперсии. Резонансный характер дисперсии соответствует материалу, в котором выполняется условие слабого затухания [154]:  $f \gg \tau^{-1} = f_{\text{рел}}$  (где  $f = (\gamma/2) - H$  — частота прецессии свободного электрона;  $\tau$  — время, необходимое для затухания прецессии;  $f_{\text{рел}}$  — релаксационная частота).

Для спина свободного электрона (если напряженность внешнего взаимодействующего поля выражается в А/м) резонансная частота будет равна:  $f_{\text{рез}} = 3,5 \cdot 10^{-2} H$  (МГц).

При низких частотах электромагнитного поля динамическая намагниченность материала изменяется практически в фазе с этим полем и следует за ним без запаздывания. С ростом частоты траектория, описываемая концом вектора динамической намагниченности, постепенно превращается из линейной в эллиптическую. В момент, когда вектор динамической намагниченности движется равномерно, величина его не меняется, и он сдвинут по фазе на  $\pi/2$  относительно поля, а вектор намагниченности  $I$  совершает круговую прецессию, создаются условия для возникновения резонанса. При дальнейшем увеличении частоты круговая прецессия опять переходит в эллиптическую. Посте-

ленно эллипс становится все более вытянутым, одновременно снижается амплитуда.

Если же затухание очень велико:  $f \leq \tau^{-1} = f_{\text{рел.}}$ , то резонанс не возникает, и частотная зависимость комплексной магнитной проницаемости переходит в релаксационную кривую. При этом потери максимальны при частоте  $f = f_{\text{рел.}}$ . Вид частотной зависимости определяется значением резонансной или соответственно релаксационной частоты, т. е. той критической частоты, выше которой явления намагничивания «прекращаются», поскольку намагниченность уже не может следовать за изменениями поля. В СВЧ-диапазоне существует две области дисперсии магнитной проницаемости материалов (см. рис. 2.1): 1) дисперсии за счет естественного ферромагнитного резонанса, описываемого прецессией спина электрона в эффективном поле анизотропии феррита (процессы вращения векторов намагниченности доменов); 2) радиочастотной дисперсии, описываемой смещением границ. В зависимости от типа и количества наполнителя для каждого материала в области сверхвысоких частот могут существовать как две различные области дисперсии, так и одна. При этом может происходить перекрывание двух областей, но возможно и отсутствие механизма смещения границ, например из-за пористости материала или ограниченности размеров частиц наполнителя. Критическая частота для каждого механизма (вращения и смещения границ) может иметь смысл резонансной или релаксационной частоты.

Установлено [155], что условие высокой начальной проницаемости несовместимо с условием высокой критической частоты. Однако наблюдаемые области дисперсии не всегда легко связать с определенными механизмами намагничивания. Это объясняется, с одной стороны, отсутствием точных сведений о некоторых параметрах, зависящих от поликристаллической структуры частиц наполнителя, с другой, — трудностью определения относительного вклада вращения и смещения границ в результирующую магнитную проницаемость.

Кроме того, для магнитномягких эластомеров, содержащих в качестве наполнителей порошки поликристаллических ферритов, характер магнитных спектров определяется также дисперсией, обусловленной объемными резонансными явлениями, связанными с тем, матричную или статистическую структуру имеет магнитномягкий эластомер [86]. Следовательно, важно установить, в каких типах магнитномягких эластомеров существуют две области дисперсии и при каких условиях такие материалы имеют однодисперсионный магнитный спектр [156—158]. Согласно [158], условием существования двухдисперсионного спектра является выражение:

$$\zeta/n > 2.75\alpha^{1.8}, \quad (6.13)$$

где  $\zeta = f_1/f_2$ ;  $f_1$  и  $f_2$  — частоты максимума абсорбции энергии электромагнитного поля для ЕФМР (сверхвысокочастотная область дисперсии) и для дви-

жения доменных границ (радиочастотная область дисперсии);  $n = (\chi_{см} - 1) / (\chi_{вр} - 1)$ ;  $\chi_{см}$  и  $\chi_{вр}$  — магнитные восприимчивости от смещения доменных границ и вращения вектора намагниченности;  $\alpha = \sqrt{-0,5 + \sqrt{0,25 + 0,25(\Delta f / \Delta f_1)}}$ ;  $\Delta f = f_{\max} - f_{\min}$  — ширина области дисперсии естественного ферромагнитного резонанса.

Исходя из того, что частоты  $f_{\max}$  и  $f_{\min}$  зависят от напряженности поля анизотропии  $H_a$ , введем следующие зависимости:

$$f_{\min} = (\gamma/2\pi) \mu_0 H_a \quad f_{\max} = (\gamma/2\pi) \mu_0 (H_a + M_s). \quad (6.14)$$

В качестве примера приведем расчет магнитного спектра магнитномягкого эластомера, содержащего 64% (об.) порошка медного феррита  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  [158]. Исходными величинами являются намагниченность насыщения  $M_s = 244 \cdot 10^3$  А/м;  $f_{\min} = 0,81$  ГГц;  $f_{\max} = 9,4$  ГГц;  $f_1 = 3,0$  МГц;  $f_2 = 0,07$  ГГц;  $\mu_{см} = 6$ ;  $\mu_{вр} = 7$ . Используя эти данные, определяют  $\alpha = 0,695$ ;  $\xi = 42,6$  и  $n = 0,83$ . Подстановка полученных значений в уравнение (6.13) дает:

$$\xi/n = 51,3 > 2,75\alpha^{1,8} = 1,43. \quad (6.15)$$

Полученные результаты свидетельствуют о двухдисперсионном характере магнитного спектра данного магнитномягкого эластомера с более ярко выраженной дисперсией в радиочастотной области, обусловленной движением доменных границ, и наличием дисперсии в сверхвысокочастотной области. Для уточнения характера дисперсии процессов смещения доменных границ и вращения вектора намагниченности целесообразно использовать диаграммы Коул — Коула [158, 159] для построения частотной зависимости комплексной магнитной проницаемости в координатах  $\mu'$  и  $\mu''$ . В работе [158] на основании магнитного спектра магнитномягкого эластомера показано, что каждая из указанных областей дисперсии не может быть достаточно строго описана резонансными или релаксационными уравнениями, так как для дисперсии в сверхвысокочастотной области характерен релаксационный процесс смещения, определяемый одной частотой максимума абсорбции. Для процессов смещения доменных границ характерен резонансный процесс; при этом релаксационная часть этой области может характеризоваться набором частот, распределенных около некоторого среднего значения.

Указанные дисперсионные процессы рассмотрены нами при условии отсутствия внешнего подмагничивающего поля. Однако, как следует из теории связанных спектров, наличие подмагничивающего поля также должно приводить к смещению резонансной частоты магнитномягкого эластомера. При воздействии подмагничивающего поля (например, от эластичного магнита из магнитотвердого эластомера с различной величиной и топографией магнитного поля) напряженность внутреннего магнитного поля в материале  $H_i$  будет определяться:

$$H_i = H_0 + H_a, \quad (6.16)$$

где  $H_0$  — напряженность поля, создаваемая намагниченным материалом.

Тогда уравнение (6.9) примет вид:

$$f_{\text{рез}} = (\gamma/2\pi)(H_0 + H_a) = 3,5 \cdot 10^{-2} H_0 + (\gamma/160\pi) H_a. \quad (6.17)$$

Из уравнения (6.17) следует, что, меняя величину подмагничивающего поля, можно смещать положения резонансной частоты не только за счет изменения химического состава, а также количества и дисперсности наполнителя, но и за счет смещения положения резонансной частоты по частотному диапазону и, следовательно, управлять магнитным спектром магнитномягкого эластомера. Это второе следствие подтверждает целесообразность использования теории связанных спектров при анализе магнитных спектров любых композиционных магнитных материалов.

На практике для увеличения действительной  $\mu'$  и мнимой  $\mu''$  частей комплексной магнитной проницаемости магнитномягких эластомеров необходимо, во-первых, увеличивать степень наполнения их магнитными наполнителями и, во-вторых, выбирать наполнители, обладающие максимумом магнитных потерь в заданном диапазоне частот. Однако в каждом отдельном случае следует находить оптимальное содержание наполнителя, при котором изделия из магнитномягких эластомеров будут обладать необходимыми для практического применения электромагнитными, теплофизическими и физико-механическими свойствами [160, 161]. При этом следует учитывать, что характер изменения магнитных и диэлектрических спектров существенно зависит от типа магнитного наполнителя.

Наряду с магнитными потерями  $\mu''$  определенный вклад в экранирующие свойства материалов вносят и диэлектрические потери, поэтому необходимо исследовать диэлектрические спектры магнитномягких эластомеров, т. е. определить зависимости действительной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  частей диэлектрической проницаемости магнитномягких эластомеров от частоты. В табл. 6.9 приведены результаты исследования частотных зависимостей комплексных значений магнитной и диэлектрической проницаемостей эластомеров на основе наирита Кр-100 от типа и содержания наполнителя. Содержание магнитных наполнителей в смесях варьировали от 30 до 90% (масс.). Как видно из таблицы, для магнитномягких эластомеров диэлектрическая проницаемость  $\epsilon \neq 1$  и в области сверхвысоких частот значения магнитной  $\mu^*$  и диэлектрической  $\epsilon^*$  проницаемостей соизмеримы.

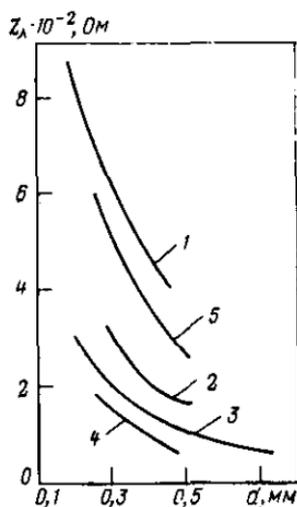
### 6.3. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПРИ СВЕРХВЫСОКИХ ЧАСТОТАХ

Наряду с частотными зависимостями комплексной магнитной и диэлектрической проницаемостей магнитномягких эластомеров важную роль для применения этих материалов в технике играет электропроводность на сверхвысоких частотах. Особенно это важно для тонких резинотканевых магнитных материалов.

Таблица 6.9. Результаты исследования частотных зависимостей комплексных значений  $\mu'$ ,  $\epsilon'$  и  $\mu''$ ,  $\epsilon''$  магнитномягких эластомеров на основе каучука наирит Кр-100

Диапазон частот, ГГц	Измеряемые параметры	Никельцинковый феррит 600НН				Медный феррит И-7				Феррит Zn <sub>2</sub> Y			
		Содержание наполнителя, % (масс.)											
		30	50	70	90	30	50	70	90	30	50	70	90
2,0	$\mu'$	1,10	1,20	1,40	1,60	1,44	2,74	2,67	3,14	1,20	1,50	2,00	2,70
	$\mu''$	1,10	1,50	2,00	2,80	0,41	0,80	1,60	2,35	0,30	0,50	0,70	1,10
	$\epsilon'$	3,20	4,00	5,50	7,20	4,71	7,48	14,25	19,92	3,10	4,80	6,50	10,00
	$\epsilon''$	0,10	0,15	0,15	0,20	0,30	0,55	0,85	1,14	0,30	0,40	0,50	1,20
3,0	$\mu'$	1,00	1,00	1,00	1,00	1,30	1,71	2,34	2,69	1,10	1,40	1,80	2,30
	$\mu''$	0,80	1,30	1,50	2,10	0,50	0,63	1,41	2,13	0,30	0,50	0,80	1,20
	$\epsilon'$	3,00	4,00	5,60	7,80	6,00	7,54	13,41	18,58	3,10	4,80	6,60	9,80
	$\epsilon''$	0,10	0,15	0,15	0,20	0,20	0,32	0,60	0,85	0,30	0,40	0,50	1,10
5,0	$\mu'$	1,00	0,90	0,80	0,60	1,10	1,31	1,63	2,05	1,00	1,20	1,30	1,50
	$\mu''$	0,50	0,70	1,00	1,40	0,30	0,62	1,30	2,30	0,40	0,70	1,10	1,40
	$\epsilon'$	3,00	4,00	5,50	7,70	4,36	6,86	11,72	17,85	3,00	4,70	6,60	9,70
	$\epsilon''$	0,10	0,10	0,15	0,15	0,18	0,25	0,42	0,55	0,20	0,30	0,40	1,00
8,0	$\mu'$	1,00	0,90	0,80	0,50	1,07	1,28	1,61	1,90	1,00	1,10	1,10	1,20
	$\mu''$	0,20	0,40	0,60	0,80	0,26	0,62	1,33	2,90	0,40	0,80	1,00	1,20
	$\epsilon'$	3,00	4,00	5,50	7,60	4,45	6,51	11,42	16,00	3,00	4,60	6,30	9,50
	$\epsilon''$	0,10	0,10	0,10	0,15	0,04	0,06	0,34	0,48	0,20	0,30	0,30	0,50
10,0	$\mu'$	1,00	1,00	0,85	0,70	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	$\mu''$	0,10	0,20	0,40	0,60	1,00	1,00	1,10	1,30	0,25	0,50	0,60	0,80
	$\epsilon'$	3,00	3,80	5,20	7,50	5,10	7,80	12,80	14,20	3,00	4,60	6,40	9,30
	$\epsilon''$	0,10	0,10	0,10	0,10	0,03	0,04	0,30	0,40	0,20	0,20	0,30	0,50

На рис. 6.8 представлены зависимости волнового сопротивления  $Z_{\lambda}$  от толщины резинотканевых материалов различных типов, полученные при частоте 1000 МГц. Смеси для получения образцов резинотканевых материалов изготавливали на основе комбинации каучуков СКН-40М и наирита Кр-100, в которые кроме металлуглеродного наполнителя СМ-7 для обеспечения заданного уровня электропроводности вводили до 30% (об.) технического углерода П-357Э. Толщина образцов составляла от 0,2 до 1,0 мм. Как видно, с увеличением толщины образцов их сопротивление при высоких частотах уменьшается, следовательно, оце-



на рис. 6.8 представлены зависимости волнового сопротивления от толщины резинотканевого материала, содержащего различные наполнители:

Рис. 6.8. Зависимость волнового сопротивления от толщины резинотканевого материала, содержащего различные наполнители:  
1-3 — 10,0; 25,0 и 31,7% (об.) технического углерода П-357Э; 4 — 13,6% (об.) П-357Э и 18,1% (об.) металлуглеродного наполнителя СМ-7; 5 — 11,4% (об.) П-357Э и 6,9% (об.) СМ-7

нивать различные материалы по этому параметру из-за сильной зависимости сопротивления от толщины невозможно. Кроме того, полученные данные свидетельствуют о нарушении условий (3.35) и (3.36) применимости формул (3.30)—(3.33), когда волновое сопротивление материала равно поверхностному и не зависит от толщины. Поэтому для оценки электрического сопротивления частично электропроводящих полимерных материалов (полупроводящих) при высоких частотах введено понятие «псевдоповерхностного» сопротивления  $R_{S\lambda}$  определяемого по формуле:

$$R_{S\lambda} = Z_{\lambda}d, \quad (6.18)$$

где  $d$  — толщина слоя материала, м;  $Z_{\lambda}$  — волновое сопротивление материала (Ом), полученное по формулам (3.30)—(3.33).

Величина  $R_{S\lambda}$  введена по аналогии с используемым при высоких частотах волновым сопротивлением электропроводящих материалов  $Z_{\lambda} = 1/\sigma\Delta$  (где  $\Delta$  — толщина поверхностного слоя,  $\sigma$  — электропроводность материала, Ом/м). Так как для электропроводящих материалов волновое сопротивление, как указывалось выше, совпадает с поверхностным, то с учетом приведенных выше допущений величину  $R_{S\lambda}$  будем в дальнейшем называть поверхностным сопротивлением. При этом чем выше электропроводность материала, т. е. чем меньше его волновое сопротивление, тем значение  $R_{S\lambda}$  ближе к фактическому поверхностному сопротивлению. Данные о поверхностном сопротивлении резиноканевых материалов при частоте 1000 МГц приведены ниже:

Содержание наполнителя, % (об.)		$R_{S\lambda} \cdot 10^3$ , Ом
П-357Э	СМ-7	
10,0	—	190
32,0	—	68
25,0	—	85
13,6	18,1	40
11,4	6,9	150

Величина  $R_{S\lambda}$  практически не зависит от толщины резиноканевого материала, что позволяет сопоставлять различные материалы вне зависимости от их толщины. Следует отметить, что данный метод применим для любых полимерных материалов с достаточно высокой электропроводностью, при которой ослабление электромагнитной волны в материале обусловлено токами проводимости, и выполняются условия применимости формул (3.35) и (3.36). При низкой электропроводности и высоких значениях комплексной диэлектрической и комплексной магнитной проницаемостей полимерного материала использование данного метода приведет к получению не истинного, а фик-

тивного сопротивления материала, при котором достигается тот же уровень ослабления проходящей электромагнитной волны, что и у материалов с высокой проводимостью, но уже за счет магнитных и диэлектрических потерь. Однако и в этом случае данный метод позволяет производить сравнительный анализ электрического сопротивления тонких магнитномягких эластомеров по «фиктивным» значениям волнового или поверхностного сопротивления.

## Глава 7

### МАГНИТНОТВЕРДЫЕ ЭЛАСТОМЕРЫ

Развитие производства магнитнотвердых эластомеров в настоящее время происходит по двум основным направлениям: внедрение эластичных магнитов с использованием серийных ферритовых наполнителей и разработка эластичных магнитов с редкоземельными элементами. Достаточно высокие магнитные параметры эластичных магнитов, простота их выпуска с относительно малыми капитальными затратами делают этот вид магнитных материалов весьма перспективным. Выпуск эластичных магнитов с высокой магнитной энергией позволит значительно расширить области их применения. Не случайно более 20 зарубежных фирм занимаются исследованиями, связанными с улучшением свойств магнитнотвердых эластичных материалов, а фирма «ЗМ» в США в 1975 г. построила завод площадью 8 тыс. м<sup>2</sup> для их выпуска.

Важную роль в развитии и расширении областей использования эластичных магнитных материалов играет простота технологии получения из них изделий различной конфигурации, что для некоторых областей техники значительно важнее, чем, например, достижение высоких значений  $(BH)_{\text{макс}}$ , особенно если требуются магниты такого профиля, который нельзя получить ни из металлических магнитных материалов типа альнико, ни из керамических ферритов (кольцевые магниты для корректировки чистоты цвета в телевизорах, магниты для малогабаритных двигателей постоянного тока и т. д.). Рекомендуемые области применения эластичных магнитов приведены в табл. 7.1.

Одним из направлений совершенствования постоянных магнитов является повышение их магнитных характеристик, которые должны сочетаться с эластичностью, ударной и механической прочностью. Таким комплексом свойств обладают магниты, получаемые на основе магнитнотвердых эластомеров. Основные требования, предъявляемые к магнитнотвердым эластомерам, используемым для этой цели, относятся прежде всего к гистерезисным свойствам материала. Магнитнотвердые эластомеры

Таблица 7.1. Области применения эластичных магнитов

Область применения	Примеры применения	Достоинства
Роторные двигатели	Синхронные двигатели, спидометры, часы, микродвигатели, проигрыватели	Возможность получения изделий любой формы, быстрое действие, малая толщина
Транспорт	Магнитные подшипники, транспортные ленты	Эластичность, технологичность, компактность
Акустические системы	Телефоны, микрофоны, звукоснимающие устройства, громкоговорители	Миниатюрность, точность геометрических размеров
Механические системы	Затворы, уплотнители камер, оборудование станков, биопротезирование, хирургические магнитные элементы	Эластичность, стойкость к ударным нагрузкам, нетоксичность

должны обладать ярко выраженными гистерезисными свойствами, т. е. удовлетворять следующим условиям:

собственная намагниченность тела должна сохраняться в максимально возможной степени после намагничивания такого материала в каком-то направлении до состояния насыщения и выключения внешнего намагничивающего поля;

остаточная намагниченность должна быть устойчивой по отношению к обратному (размагничивающему) полю и исчезать лишь при достаточно больших значениях напряженности внешнего магнитного поля, которую принято называть коэрцитивной силой по намагниченности (или истинной коэрцитивной силой);

наибольшие значения магнитной энергии при заданных значениях остаточной намагниченности и истинной коэрцитивной силы можно получить, когда форма размагничивающей ветви петли гистерезиса близка к прямоугольной.

Эти три условия и составляют обязательные требования, предъявляемые к магнитнотвердому полимерному материалу, из которого можно изготовить постоянный магнит [162].

### 7.1. ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРОВ ОТ ТИПА И СОДЕРЖАНИЯ МАГНИТНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

Задача создания магнитнотвердых эластомеров для постоянных магнитов заключается в выборе полимера и наполнителя, позволяющих получать материалы с высокими значениями остаточной магнитной индукции  $B_r$ , коэрцитивной силы  $H_c$ , магнитной энергии  $(BH)_{\text{макс}}$  и в зависимости от назначения — различной эластичности или твердости. Магнитные и физико-механические характеристики магнитнотвердых эластомеров, так же как и магнитномягких, определяются типом полимера и магнитного наполнителя, его удельной поверхностью и коэффициентом

объемного наполнения [163—166]. Свойства этих материалов можно изменять в широких пределах, варьируя тип и содержание наполнителя [89].

На рис. 7.1 приведены физико-механические параметры магнитотвердых эластомеров на основе каучуков СКИ-3 и СКН-40 с различным содержанием феррита бария. Как следует из рисунка, эластические и прочностные показатели (в частности, относительное удлинение при разрыве и условная прочность при растяжении) с увеличением содержания наполнителя снижаются. Общие закономерности изменения физико-механических свойств магнитотвердых эластомеров в зависимости от степени наполнения аналогичны этим закономерностям для магнитно-мягких эластомеров: с увеличением содержания наполнителя пластические, прочностные и эластические характеристики снижаются, а твердость увеличивается.

Магнитотвердые эластомеры, из которых изготавливают эластичные магниты, характеризуют следующими зависимостями: кривой размагничивания  $B=f(H)$ ; максимальной магнитной энергией  $(BH)_{\text{макс}}$ ; прямой магнитного возврата  $k_B=f(B)$ , причем  $k_B$  согласно [88] можно считать равным реверсивной проницаемости  $\mu_r$ .

Теоретическая рабочая точка постоянных магнитов, выбираемая при расчете, лежит на обобщенной (аналитической) кривой размагничивания, и в большинстве случаев целесообразно работать в рабочей точке, соответствующей максимальному произведению магнитной индукции на напряженность магнитного поля, т. е. наибольшей плотности магнитной энергии [167]:

Максимальное значение магнитной энергии  $(BH)_{\text{макс}}$ , так же как и все остальные магнитные и физико-механические характеристики эластичных магнитотвердых материалов (при неупорядоченном расположении частиц магнитного наполнителя в материале), определяется типом магнитного наполнителя, его

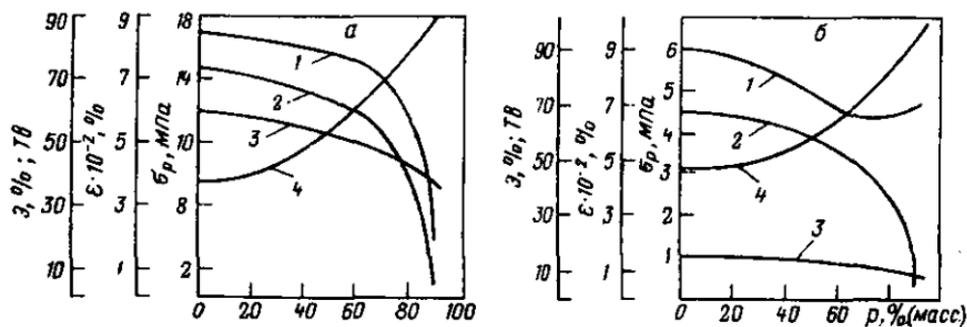


Рис. 7.1. Зависимость физико-механических свойств магнитотвердых эластомеров на основе каучуков СКИ-3 (а) и СКН-40 (б) от содержания феррита бария:

1 — условная прочность при растяжении; 2 — относительное удлинение при разрыве; 3 — эластичность ( $\epsilon$ ); 4 — твердость по ИСО (Тв)

Рис. 7.2. Основные магнитные характеристики магнитотвердых эластомеров:

1 — кривая размагничивания; 2 — кривая магнитной энергии; 3 — семейство линий магнитного возврата; 4 — прямая магнитного возврата

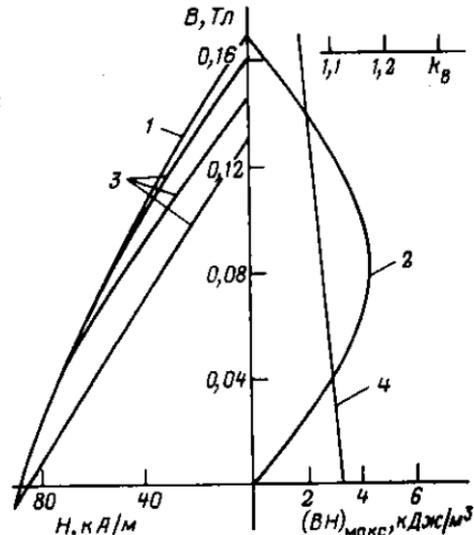
удельной поверхностью (т. е. размером частиц), коэффициентом объемного наполнения  $\rho$ . При увеличении  $\rho$  магнитные характеристики возрастают.

Измерение параметров кривой размагничивания и линий магнитного возврата магнитотвердых эластомеров проводили на баллистической установке БУ-3 (см. гл. 3). На рис. 7.2 представлены характерные

кривая размагничивания, семейство линий магнитного возврата, кривая магнитной энергии и прямая магнитного возврата. Можно отметить, что для значений  $\rho < 0,65$  общий вид этих кривых сохраняется при уменьшении значений магнитных параметров; при этом кривая размагничивания становится более прямолинейной. Из полученных данных следует, что с увеличением содержания магнитотвердого наполнителя в эластомерах остаточная индукция  $B_r$ , коэрцитивная сила  $H_c$  и магнитная энергия  $(BH)_{\text{макс}}$  увеличиваются, а эластические и прочностные свойства (в частности, относительное удлинение и прочность при растяжении) ухудшаются. Следует отметить, что в области  $\rho > 0,45$  для каучука СКН-40 наблюдается незначительное увеличение прочности при растяжении (см. рис. 7.1, б), что согласуется с ранее полученными данными для композиций полярных каучуков с порошком никельцинкового феррита типа 600НН и, по-видимому, объясняется образованием связей между частицами наполнителя и каучуком.

Таким образом, в зависимости от требований, предъявляемых к магнитотвердым эластомерам, из которых изготавливают эластичные магниты, магнитные свойства этих материалов можно изменять, варьируя степень наполнения.

Так как кривые размагничивания исходных ферритов практически прямолинейны, то, как и следовало ожидать, кривые размагничивания эластичных изотропных магнитотвердых материалов на их основе также близки к прямой линии, т. е. к предельной кривой размагничивания. Кроме того, обнаружено, что линии магнитного возврата идут под незначительным углом к кривой размагничивания, что является существенным достоинством магнитотвердых эластомеров. При этом следует отметить, что с уменьшением степени наполнения угол между кривой размагничивания и линиями возврата уменьшается.



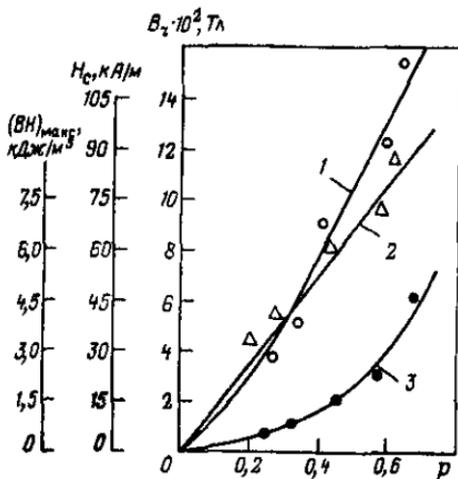


Рис. 7.3. Зависимости магнитных характеристик магнитотвердых эластомеров на основе каучука СКИ-3 от содержания феррита бария, рассчитанные по формулам (7.6) (сплошные кривые) и экспериментальные (точки):

1 — магнитная индукция  $B_r$ ; 2 — коэрцитивная сила по индукции  $H_c$ ; 3 — максимальное значение магнитной энергии  $(BH)_{\max}$

При аналитическом расчете характеристик эластичных магнитов использовались следующие выражения для аппроксимации кривых размагничивания и прямых магнитного возврата [88, 168]:

$$B = B_r - (H_c - H)/(H_c - \alpha H) \quad (7.1); \quad k_B (B_r/H_c) (1 - \alpha). \quad (7.2)$$

где  $H$ ,  $B$  — текущие значения напряженности и индукции магнитного поля в точках кривой размагничивания;  $B_r$  — остаточная магнитная индукция, Тл;  $H_c$  — коэрцитивная сила по индукции, А/м;  $\alpha = 2\sqrt{B_r H_c / B_d H_d} - B_r H_c / B_d H_d$  — коэффициент выпуклости ( $B_d$ ,  $H_d$  — координаты точки кривой размагничивания, соответствующей максимуму магнитной энергии);  $k_B$  — прямая магнитного возврата.

Ниже приведен другой вид выражения для аппроксимации кривых размагничивания и прямых магнитного возврата:

$$B = B_r k \frac{jH_c - H}{k_j H_c - H} - H, \quad (7.3)$$

$$k_B = 1 + (B_r / jH_c) ab, \quad (7.4)$$

где 
$$k = \frac{(q - c)(d + f - c) - d}{Q + f - 1}; \quad jH_c = H_c \frac{1 - d/k}{1 - d};$$

$jH_c$  — коэрцитивная сила по намагниченности;  $q = B_d/B_r$ ;  $f = H_d/H_c$ ;

$$c = H_d/B_r; \quad d = H_c/B_r;$$

$$a = 0,635 [(k - 1)/k]; \quad b = 0,8 + h [0,289 + h(1,38 - 2,08h)];$$

$$h = k(jH_c - H)/(k_j H_c - H). \quad (7.5)$$

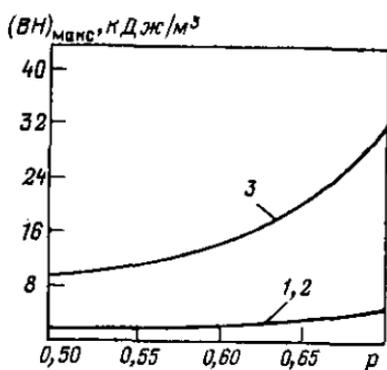
Для аналитического определения основных магнитных параметров магнитотвердых эластомеров — остаточной магнитной индукции  $B_r$ , коэрцитивной силы  $H_c$  и магнитной энергии  $(BH)_{\max}$  на основании экспериментальных данных, приведенных на рис. 7.3, методом наименьших квадратов были выбраны следующие эмпирические зависимости:

$$B_r = 2900\rho^{1,4}, \quad H_c = 1700\rho, \quad (BH)_{\max} = 1,3 \cdot 10^6 \rho^{2,4}. \quad (7.6)$$

Физический смысл выбранных коэффициентов в (7.6) очевиден: значение множителя перед  $\rho$  выражает предельные значения параметров кривой размагничивания при  $\rho \rightarrow 1$ , т. е. зависит в основном от содержания магнитного наполнителя, а пока-

Рис. 7.4. Зависимость магнитной энергии магнитных эластомеров на основе каучука СКИ-3 от химического состава наполнителей:

1 — феррит бария; 2 — феррит стронция; 3 — сплав редкоземельных элементов  $\text{SmCo}_5$



затель степени — зависимость параметров магнитотвердых эластомеров от дисперсности частиц наполнителя. Подобные предельные значения соответствовали бы плотной упаковке частиц с  $p \rightarrow 1$ , но получение такой композиции — задача нереальная, и поэтому выбранные коэффициенты можно считать условными. В связи с этим следует ограничить применимость формул (7.6) степенью наполнения  $p = 0,7$ .

Недостатком формул (7.6) и других известных в литературе формул для определения магнитных свойств полимерных магнитных материалов является то, что они чисто эмпирические. Аналитические выражения, связывающие магнитные свойства магнитотвердых эластомеров со степенью наполнения  $p$ , приведены в гл. 4. Экспериментальные зависимости магнитной энергии магнитотвердых эластомеров от содержания наполнителей из феррита бария, феррита стронция и сплава редкоземельных элементов  $\text{SmCo}_5$  приведены на рис. 7.4. Как видно из рисунка, использование более дорогостоящего феррита стронция не привело (по сравнению с ферритом бария) к увеличению магнитных характеристик. В то же время наполнители из сплавов редкоземельных элементов резко (в 2—4 раза) повышают магнитную энергию магнитотвердых эластомеров.

## 7.2. ТЕПЛО- И МОРОЗОСТОЙКИЕ МАГНИТТВЕРДЫЕ ЭЛАСТОМЕРЫ

Поскольку изделия из магнитотвердых эластомеров могут эксплуатироваться в различных температурных условиях, при выборе полимерной основы и состава композиции этот фактор необходимо учитывать.

Физико-механические свойства магнитотвердых эластомеров не являются определяющими, однако для создания изделий из них необходимо, чтобы их прочность была не менее 2,5 МПа. Такие невысокие значения прочности допустимы, поскольку эластичные магниты не предназначены для использования в условиях высоких деформаций.

Для создания магнитных эластомеров, которые могут эксплуатироваться при температурах до 100 °С, используют каучуки массового назначения с высокой ферритоемкостью. Анализ зависимостей, приведенных на рис. 7.5, показал, что введение до 50% (масс.) феррита бария во все исследованные смеси практически не вызывает изменения их пластичности, однако дальней-

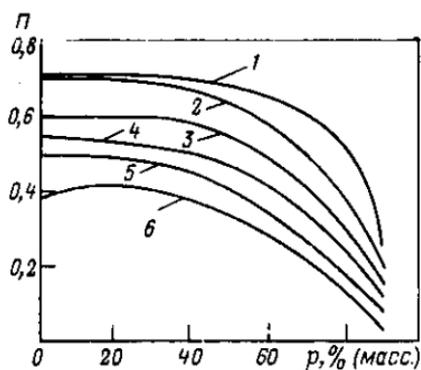


Рис. 7.5. Зависимость пластичности композиций на основе различных каучуков от содержания феррита бария:

1 — НК; 2 — СКИ-3; 3 — БК-2045; 4 — хлоропреновый каучук Кр-100; 5 — СКП-3+СКН-40 (60 : 40); 6 — СКН-40

шее повышение концентрации наполнителя приводит к резкому ее уменьшению. Наиболее ферритоёмкими являются композиции на основе НК, СКИ-3 и бутадиенового каучука.

С использованием метода математического планирования эксперимента был разработан ряд композиций с различным уровнем магнитных свойств для различных областей применения. В некоторые рецепты для улучшения технологических свойств и повышения прочности материалов вводили олигоэфиракрилат ТМГФ-11. В табл. 7.2 приведены составы магнитотвердых эластомеров на основе различных полимеров (масс. ч. на 100 масс. ч. полимера) и их свойства.

Определяющим требованием при выборе полимера для создания тепло- и морозостойких постоянных магнитов является способность наполненного материала сохранять эластичность, прочностные свойства и работоспособность в интервале температур от  $-60$  до  $200$  °С. При этом и технологические свойства должны быть удовлетворительными. В качестве полимерной основы тепло- и морозостойких магнитотвердых эластомеров используют термостойкие полисилоксаны [169], в частности силоксановые каучуки СКТВ-1 и СКТФТ, а также фторкаучуки СКФ-26 и СКФ-32. Для получения материалов с высокими механическими характеристиками в силоксановые каучуки вводят усиливающие наполнители: коллоидную кремнекислоту различных марок, различающихся способом получения и величиной удельной поверхности. При использовании коллоидной кремнекислоты смеси в процессе хранения быстро структурируются. Во избежание структурирования применяют стабилизаторы — дифенилсиландиол (ДФСД), фторсодержащий низкомолекулярный диол, некоторые алкоксисиланы. Введение стабилизирующих добавок позволяет получать вулканизаты с повышенными физико-механическими показателями и удовлетворительной термостойкостью; морозостойкость и диэлектрические показатели при этом несколько снижаются [169].

В качестве магнитного наполнителя в этих смесях использовали феррит бария. Введение 80—85% (масс.), или 51—54% (об.), наполнителя обеспечивает достижение необходимых магнитных свойств при сохранении достаточной прочности вулканизатов и их эластичности.

Наиболее распространенными вулканизирующими веществами для них являются пероксиды бензоила, 2,4-дихлорбензоила, ди-

Таблица 7.2. Состав и свойства магнитотвердых эластомеров на основе различных полимеров

Компоненты и показатели	1	2	3	4	5	6
Состав						
Каучук СКН-40М	90,0	90,0	90,0	—	—	—
Каучук СКИ-3	10,0	10,0	10,0	—	—	—
Бутилкаучук	—	—	—	100,0	—	—
БК-2045	—	—	—	—	—	—
Термоластопласт	—	—	—	—	40,0	—
ДСТ-30	—	—	—	—	—	—
Полиизобутилен	—	—	—	—	60,0	—
Олигоэфируретан-эпоксид ПЭФ-3а	—	—	—	—	—	100,0
Эпоксидная смола ЭА	—	—	—	—	—	10,0
Этилцеллозольв	—	—	—	—	—	10,0
Изометилтетрагидрофталевоый ангидрид	—	—	—	—	—	30,6
Ускоритель УП-606/2	—	—	—	—	—	0,3
Оксид цинка	5,0	5,0	5,0	5,0	—	—
Дитиодиморфолин	—	—	—	1,7	—	—
Тетраметилтиурам-дисульфид	—	—	—	1,8	—	—
Неозон Д	1,5	1,5	1,5	—	—	—
Нафтам-2	—	—	—	1,0	—	—
Стеариновая кислота	1,0	1,0	1,0	2,0	—	—
Стабилпласт-62	—	—	—	10,0	—	—
Парафин	1,0	1,0	1,0	—	—	—
Феррит бария	300,0	656,0	430,0	1093,5	952	603
Технический углерод П-514	55,0	20,0	40,0	—	—	—
ТМГФ-11	32,5	32,5	32,5	—	—	—
Пероксимон F-40	2,0	2,0	2,0	—	—	—
Свойства						
Пластичность, не менее	0,30	0,30	0,30	0,10	0,07	—
σ <sub>р. усл.</sub> , МПа, не менее	6,0	5,0	6,0	1,5	4,5	6,5
ε, %, не менее	50	50	80	50	30	30
Твердость по ИСО	90	90	92	90	—	—
V <sub>r</sub> , Тл, не менее	0,05	0,1	0,08	0,15	0,14	0,1
H <sub>c</sub> , А/м, не менее	3,9·10 <sup>4</sup>	6,4·10 <sup>4</sup>	4,8·10 <sup>4</sup>	9,5·10 <sup>4</sup>	7,9·10 <sup>4</sup>	6,4·10 <sup>4</sup>
(ВН) <sub>макс.</sub> , кДж/м <sup>3</sup>	0,8	2,4	1,2	4,0	3,6	2,4
ρ·10 <sup>-3</sup> , кг/м <sup>3</sup>	2,15	2,94	2,40	3,29	3,20	3,00

кумила (обычно 40%-ная смесь с охлажденным маслом — пероксимон F-40).

В табл. 7.3 приведены состав и свойства композиций на основе трех марок силоксановых каучуков, наполненных порошком феррита бария с удельной поверхностью 0,54 м<sup>2</sup>/г. Как видно из данных, представленных в таблице, упругие и прочностные

Таблица 7.3. Состав и свойства композиций на основе силиконовых каучуков и феррита бария

Компоненты и показатели	1Т	2Т	3Т	4Т	5Т
Состав					
СКТВ-1	100/14,01	—	—	—	—
СКТФТ-50А НТ	—	100/13,68	100/13,68	100/13,56	—
СКТФТ-100 НТ	—	—	—	—	100/15,84
Пероксимон F-40	0,75/0,11	1,25/0,17	1,25/0,17	2,5/0,34	1,25/0,20
Коллоидная кремнекислота У-333	40/5,60	40/5,47	—	—	20/3,17
Аэросил 300	—	—	40/5,47	35/4,47	—
Метилфенилдиметоксисилан СМ-2	2/0,28	5/0,68	5/0,68	10/1,35	5/0,79
Феррит бария	571/80	585/80	585/80	590/80	505/80
Свойства					
Пластичность, не менее	0,55	0,49	0,40	0,03	0,55
$\sigma_{р. ус.}$ , МПа, не менее	4,6	1,9	4,1	3,1	1,4
$\epsilon$ , %, не менее	60	50	50	50	50
Твердость по ИСО	—	82	98	—	63
$V_r$ , Тл	0,105	0,103	0,106	0,108	0,105
$H_c$ , А/м	63,7	62,1	62,1	66,9	65,3
$(BH)_{\max}$ , кДж/м <sup>3</sup>	2,15	2,00	2,00	2,20	2,03
<p>Примечания. 1) В числителе — содержание компонентов в масс. ч. на 100 масс. ч. каучука, в знаменателе — в % (масс.). 2) Теоретическая плотность композиций составляет <math>2,98 \cdot 10^3 - 3,04 \cdot 10^3</math> кг/м<sup>3</sup>.</p>					
<p>свойства эластомеров на основе силиконовых каучуков, содержащих минеральные наполнители, зависят от типа и количества наполнителя. Морозостойкость материалов определяется способностью силиконового эластомера к кристаллизации. Менее морозостойки материалы на основе диметил- и метилвинилсилоксановых каучуков. Введение в полимерную цепь этильных или фенильных звеньев замедляет скорость кристаллизации и сдвигает интервал процесса в низкотемпературную область за счет нарушения регулярности строения цепи каучука.</p>					
<p>Данные о коэффициентах морозостойкости таких материалов приведены ниже:</p>					
Модифицирующее звено в полимере	—45 °С	—55 °С	—60 °С	—65 °С	
Диметилсилоксановое	0,95	0,6	0,0	—	
Метилвинилсилоксановое	—	0,7	0,05	0,0	
Метилфенилсилоксановое + метилвинилсилоксановое	—	1,0	1,0	1,0	
Метилтрифторпропилсилоксановое	—	1,0	0,75	0,5	
	—70 °С	—85 °С	—90 °С		
Диметилсилоксановое	—	—	—		
Метилвинилсилоксановое	—	—	—		
Метилфенилсилоксановое + метилвинилсилоксановое	0,9	0,6	0,4		
Метилтрифторпропилсилоксановое	0,0	—	—		

В качестве полимерной основы для теплостойких магнитно-твердых эластомеров были исследованы также фторсодержащие высокомолекулярные каучуки СКФ-26 и СКФ-32, характеризующиеся повышенной стойкостью к тепловому старению и действию растворителей, химической инертностью и негорючестью. К недостаткам фторкаучуков относятся их повышенная по сравнению с другими синтетическими каучуками жесткость и относительно низкая морозостойкость. Температура стеклования каучука СКФ-26 составляет  $-22$ , СКФ-32  $-18$  °С [170]. Магнитнотвердые эластомеры на основе СКФ-32 могут длительно эксплуатироваться при  $200$  °С, а на основе СКФ-26 — длительно при  $250$  °С и кратковременно (до  $100$  ч) при  $250-300$  °С.

В табл. 7.4 приведены состав и свойства композиций на основе фторкаучуков этих марок, наполненных порошком феррита бария с удельной поверхностью  $0,54$  м<sup>2</sup>/г.

Композиции на основе фторкаучуков содержат обычно наполнители, акцепторы галогеноводорода и вулканизирующие агенты, иногда пластификаторы для облегчения введения наполнителя в каучук или замедлители преждевременной вулканизации.

На основании экспериментальных данных, представленных в таблицах, можно сделать вывод о том, что прочностные пока-

Таблица 7.4. Состав и свойства композиций на основе фторкаучуков с порошком феррита бария

Компоненты* и показатели	6Т	7Т	8Т
<b>Состав</b>			
СКФ-26	—	100/15,15	100/16,67
СКФ-32	100/15,27	—	—
Бифургии	—	5/0,76	5/0,83
СИМ (салицилалюмин меди)	5/0,76	—	—
Оксид цинка	10/1,52	—	—
Оксид магния	—	15/2,27	15/2,50
Дибутилсебацнат	20/3,05	—	—
Феррит бария	520/79,40	540/81,82	480/80
<b>Свойства</b>			
Пластичность, не менее	0,01	0,06	0,01
$\sigma_{р.у.д.}$ , МПа, не менее	6,7	9,7	6,9
$\epsilon$ , %, не менее	60	50	50
Твердость по ИСО	99	96	99
$V_r$ , Тл	0,107	0,108	0,103
$H_c$ , кА/м	65,3	66,9	62,1
$(BH)_{макс}$ , кДж/м <sup>3</sup>	2,15	2,20	1,99

\* В числителе — содержание компонентов в масс. ч. на 100 масс. ч. каучука, в знаменателе — в % (масс.).

затели материалов на основе фторкаучуков в 1,5—2 раза выше по сравнению с материалами на основе силоксановых каучуков. Магнитные свойства всех исследованных материалов имеют один порядок, что объясняется высоким и примерно равным содержанием ферромагнитного наполнителя [80—82% (масс.)].

Технология изготовления магнитнотвердых эластомеров на основе силоксановых и фторкаучуков имеет свои специфические особенности. Так, для приготовления композиций из фторсилоксанового каучука СКТФТ-50НТ обычно используют вальцы с фрикцией 1 : 1,1 и 1 : 1,4. Во избежание преждевременного разложения пероксидов и снижения молекулярной массы полимера смешение каучука с магнитными наполнителями проводят при комнатной температуре. Для предотвращения структурирования применяют стабилизаторы, например продукт СМ-2, который вводят в каучук вместе с аэросилом; затем вводятся пероксимон F-40 и феррит бария (последний рекомендуется вводить по возможности непродолжительно). Для достижения лучших свойств рекомендуется «вылеживание» композиции после смешения перед вулканизацией в течение 6—24 ч при комнатной температуре. Вулканизацию формовых изделий из магнитнотвердых эластомеров проводят в две стадии. Первую стадию вулканизации проводят под давлением 7,0—10,0 МПа в течение 20—30 мин при 151 °С с предварительным медленным повышением температуры и охлаждением изделий в прессе. На второй стадии — довулканизации — изделия прогревают в термостатах с воздушной циркуляцией и программным подъемом температуры от 25 до 200 °С в течение 3 ч. Общая продолжительность термостатирования 6 ч.

При изготовлении неформовых изделий (профилей) из магнитнотвердых эластомеров вначале на шприц-машине получают заданные профили при температуре корпуса шприц-машины 25—35 °С, температуре головки 70—80 °С и скорости шприцевания 20 об/мин. Затем сформированные профили подвергают вулканизации в автоклавах при  $151 \pm 3$  °С (давление пара  $0,40 \pm 0,02$  МПа) в течение 30 мин. Довулканизацию изделий проводят в термостатах в течение 6 ч при 200 °С программным подъемом температуры от 25 до 200 °С в течение 3 ч.

Композиции из фторкаучука СКФ-26 получают на обычном оборудовании резиновой промышленности. Наиболее рационально применять вальцы с фрикцией 1 : 1,25 и интенсивным охлаждением. Увеличение фрикции приводит к разогреву смеси. Оптимальное время смешения на вальцах 25—30 мин. Температура смешения не должна превышать 50—70 °С; при более высоких температурах каучук размягчается и прилипает к валкам, появляется опасность подвулканизации. В развальцованный каучук сначала вводят бифургин с оксидом магния, а затем в два этапа порошок феррита бария. Профили изготавливают на плунжерном литьевом прессе при температуре литьевой камеры 60—80 °С, температуре мундштука 80—90 °С и давлении

плунжера 10,0—12,0 МПа. Перед формованием смесь пропускают через подогревательные вальцы.

Вулканизацию проводят в две стадии: сначала в вулканизационном автоклаве под давлением 4,0 МПа в течение 30 мин, затем термостатируют в течение 24 ч при 200 °С. Температуру в термостате повышают постепенно в течение 3 ч. При этом происходит удаление летучих веществ, образующихся при вулканизации.

### 7.3. МЕТОДЫ НАМАГНИЧИВАНИЯ

Обязательным условием получения магнита с необходимыми характеристиками является намагничивание, которое осуществляется воздействием намагничивающего поля определенных топографии и напряженности.

Использовать для этой цели постоянные магнитные поля нецелесообразно, поскольку магнитотвердые эластомеры относятся к высококоэрцитивным материалам, намагничивание которых возможно в полях с напряженностью, превышающей коэрцитивную силу материала в 5—7 раз, что на практике осуществить весьма сложно [171—175]. Поэтому был разработан метод намагничивания магнитотвердых эластомеров в мощных импульсных магнитных полях [176], для создания которых используют конденсаторную установку с импульсным разрядом энергии батареи конденсаторов через намагничивающие устройства. Намагничивание на импульсной установке имеет ряд преимуществ. Во-первых, намагничивание импульсным током осуществляется на всю глубину эластичного магнита без экранирующего действия скин-эффекта, так как магнитотвердые эластомеры обладают большим электрическим сопротивлением. Во-вторых, импульсная установка сравнительно экономична и не требует особых источников питания. В-третьих, схема управления импульсной установкой может быть автоматизирована и включена в автоматическую поточную линию технологического процесса изготовления эластичных магнитов.

Разработаны четыре способа намагничивания эластичных магнитов (рис. 7.6):

1) диаметральное намагничивание; ориентация векторов намагниченности в объеме эластичного магнита коллинеарна направлению диаметра магнита;

2) арочное намагничивание; ориентация векторов намагниченности в объеме эластичного магнита вдоль дугообразных кривых проявляется в образовании на одной поверхности двух или более чередующихся полюсов;

3) многополюсное намагничивание; ориентация векторов намагниченности в объеме эластичного магнита проявляется в образовании на противоположных его поверхностях двух или более чередующихся полюсов;

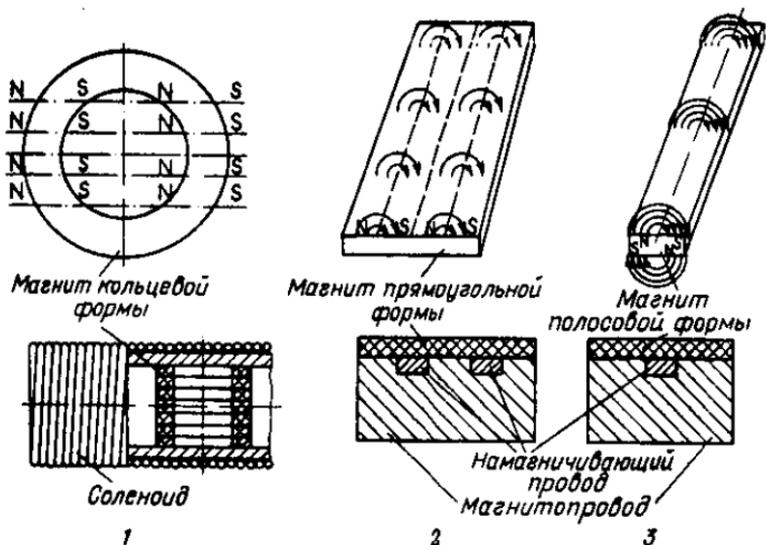


Рис. 7.6. Способы намагничивания материалов из магнитотвердых эластомеров:

1 — диаметральное намагничивание; 2 — арочное намагничивание; 3 — многополюсное намагничивание

4) сложное намагничивание; ориентация векторов намагниченности в объеме эластичного магнита имеет любое другое пространственное распределение, чем при многополюсном и арочном намагничивании.

Диаметральное намагничивание эластичных магнитов, например трубчатой или кольцевой формы, производится в соленоиде (намагничивающее устройство), через обмотку которого происходит разряд конденсаторной батареи намагничивающей установки. Для уменьшения потерь намагничивающего поля готовые изделия заключают в магнитопровод из магнитномягкого армо-железа. При этом качество эластичных магнитов кольцевой формы оценивают по величине индукции постоянного магнитного поля в центре кольца. Качество эластичных магнитов прямоугольной формы характеризуется (в зависимости от вида намагничивания) величиной индукции магнитного поля и его топографией на поверхности магнита.

Экспериментальные исследования различных способов намагничивания показали, что наиболее простым способом получения магнитного поля арочной топографии с образованием двух полюсов на одной поверхности магнита является намагничивание полем прямолинейного провода, по которому проходит импульс тока разряда от конденсаторной батареи намагничивающей установки. Намагничивающее устройство (индуктор) с электрически изолированным проводником располагается вдоль рабочей поверхности намагничиваемого изделия на равных расстояниях от краев. При таком виде арочного намагничивания образуются два магнитных полюса на поверхности

магнита. Аналогично получается арочное многополюсное намагничивание.

Следует выделить три основных направления применения эластичных магнитов. Первое — это использование магнитного поля магнитов с разным уровнем эластичности для механического воздействия на различные ферромагнитные элементы и объекты. Основная характеристика эластичных магнитов для этой области применения — удельная сила притяжения к ферромагнитным телам. Чем больше эта сила при определенном расстоянии между ферромагнитным телом и эластичным магнитом, тем эффективнее проявляется механическое воздействие эластичного магнита. К этой области применения следует отнести реле с магнитной памятью и электрическим удержанием, различные виды уплотняющих замков, автоматические управляющие и регулирующие устройства, а также медицинские магнитные элементы для выравнивания искривлений, дефектов костных суставов и т. п. [177, 178]. В этом случае пораженный участок помещают на длительное время между ферромагнитным телом в виде пластины и эластичным магнитом. При исправлении, например, дефектов грудной клетки эластичный магнит в виде пластины помещают под ребра, а с внешней стороны грудной клетки можно подвести и закрепить другой магнит либо электромагнит, который будет притягивать к себе внутренний эластичный магнит и таким образом выправлять дефект.

Второе направление — использование эластичных магнитов в отклоняющих и корректирующих системах электроннолучевых трубок, в устройствах записи и воспроизведения звука, а также в качестве магнитотерапевтических элементов при лечении различных болезней [179—181].

Третье направление — применение эластичных магнитов в электромеханических устройствах с целью преобразования механической энергии в электрическую (в генераторах) или для преобразования электрической энергии в механическую (в микродвигателях, стереопроигрывателях и т. д.).

#### **7.4. ПОВЫШЕНИЕ МАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОРИЕНТАЦИЕЙ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ**

Введение максимально возможного количества феррита бария позволяет достичь значения магнитной энергии без ориентации в магнитном поле не более  $4,8—5,6$  кДж/м<sup>3</sup>.

Рассмотрим до каких пределов возможно увеличение магнитных характеристик эластичных магнитов, содержащих, например, феррит бария. Совершенный единичный кристалл феррита бария должен давать по расчетным данным индукцию насыщения, равную  $0,4380$  Тл. Если разделить кристалл на несколько областей и заменить некоторые из них полимером, то остаточная магнитная индукция снизится пропорционально уменьше-

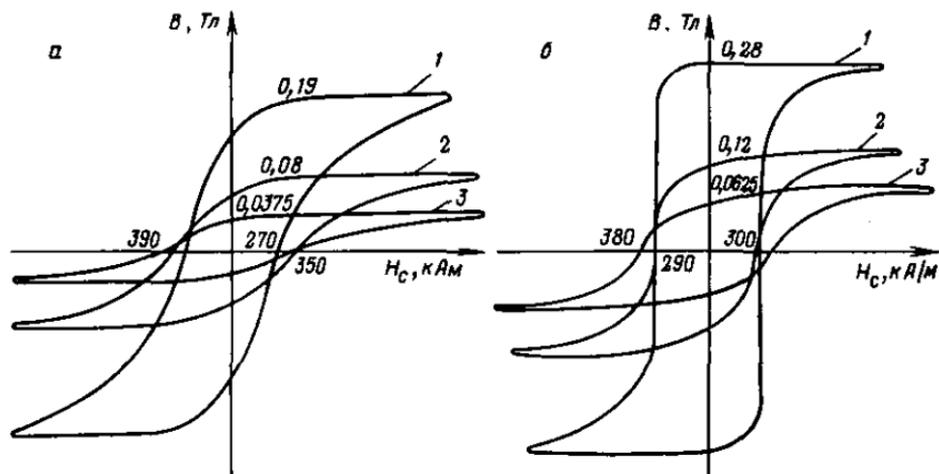


Рис. 7.7. Петли гистерезиса магнитотвердых эластомеров, полученных без воздействия магнитного поля (а) и в магнитном поле (б)

нию объема магнитного материала. Следовательно, магнит на основе полимера, содержащий, например 65% (об.) феррита бария, теоретически должен иметь  $B_r$ , равное 65% от 0,4380 Тл, т. е. 0,31 Тл. Значение 65% (об.) выбрано потому, что при таком содержании наполнителя магнитотвердый эластомер еще сохраняет хорошие эластические и прочностные свойства. Однако в материалах неориентированной структуры, т. е. при случайном распределении частиц наполнителя, максимальное значение  $B_r$  при такой степени наполнения должно составлять 0,155 Тл. В действительности магнитотвердые эластомеры имеют  $B_r=0,14$  Тл, т. е. 90% от теоретического значения. Более высокого значения  $B_r$  можно достичь повышением содержания феррита бария в смеси, но это влечет за собой ухудшение технологических свойств. Кроме того, машины для литья под давлением, экструдеры, каландры не могут перерабатывать смеси, в которых содержится более 70% (об.) керамического ферритового порошка, и быстро изнашиваются, поэтому наиболее перспективный путь повышения  $B_r$  — получение магнитотвердых эластомеров с ориентированной структурой в магнитном поле. При этом достигаются максимально возможные значения магнитных параметров, близкие к теоретическому уровню 0,31 Тл, которое выше значений  $B_r$ , получаемых в настоящее время анизотропных керамических ферритовых магнитов.

Следовательно, повышения магнитных характеристик магнитотвердых эластомеров можно добиться в результате ориентации частиц наполнителя в магнитном поле в процессе изготовления материалов. Еще более эффективно использование порошков из сплавов редкоземельных элементов с высокой магнитной энергией в сочетании с ориентирующим действием сильного магнитного поля.

В качестве полимерной основы при создании таких анизотропных материалов используют смеси термопластичных полимеров — термоэластопласта ДСТ-30 и полиизобутилена П-85. Применение термопластичной матрицы позволяет получать магнитные материалы с небольшим количеством порошков РЗМ. Кроме того, такие смеси не содержат других компонентов, что уменьшает возможность окисления порошков РЗМ при контакте с химически активными веществами в процессе изготовления магнитотвердых эластомеров. Максимальное количество наполнителя, которое можно ввести в композицию, зависит от его дисперсности и типа полимера и составляет 50—70% (об.). Режим изготовления на вальцах термопластичных композиций из смеси термоэластопласта ДСТ-30 и полиизобутилена П-85 в соотношении 40 : 60 с РМЗ приведен ниже:

	Время загрузки ингредиентов, мин	Продолжительность обработки, мин
Разогрев полиизобутилена П-85	1	2
Введение термоэластопласта ДСТ-30	3	3
Постепенное введение порошка $\text{SmCo}_5$	6	7
Перемешивание и съем	13	2

Для полученных магнитотвердых эластомеров оценивали остаточную индукцию ( $B_r$ ), коэрцитивную силу по намагниченности ( $J_{H_c}$ ) и по индукции ( $B_{H_c}$ ), магнитную энергию  $(BH)_{\text{макс}}$ , а также физико-механические показатели: условную прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве. Магнитные характеристики измеряли на гистерезисографе марки УИФИ-400/5 на образцах диаметром 25 мм и толщиной 2 мм. Физико-механические показатели определяли в соответствии с ГОСТ 270—75. Образцы для обоих видов испытаний вырубали из пластинок размером  $120 \times 140 \times 2$  мм, которые изготавливали в пресс-форме. Так как композиции на основе термоэластопластов не требуют вулканизации, проводили только прессование образцов для придания им требуемой формы при  $151 \pm 3^\circ\text{C}$  и давлении 5—7 МПа в течение  $5 \pm 1$  мин.

На рис. 7.7 и в табл. 7.5 приведены снятые на гистерезисографе петли гистерезиса и рассчитанные по ним параметры маг-

Таблица 7.5. Основные магнитные параметры магнитотвердых эластомеров с РЗМ, рассчитанные по петлям гистерезиса

Содержание $\text{SmCo}_5$ , % (масс.)	$B_r$ , Тл	$J_{H_c}$ , кА/м	$B_{H_c}$ , кА/м	$(BH)_{\text{макс}}$ , кДж/м <sup>3</sup>	Содержание $\text{SmCo}_5$ , % (масс.)	$B_r$ , Тл	$J_{H_c}$ , кА/м	$B_{H_c}$ , кА/м	$(BH)_{\text{макс}}$ , кДж/м <sup>3</sup>
Без магнитного поля					В магнитном поле				
47	0,0375	380	65	0,58	47	0,0625	380	110	1,74
68	0,0800	350	110	2,20	68	0,1200	300	180	5,40
82	0,1900	270	170	8,10	82	0,2800	290	290	20,20

Таблица 7.6. Магнитные и физико-механические свойства магнитнотвердых эластомеров

№№ пп	Марка РЗМ	Содержание РЗМ, % (об.)	$B_r$ , Тл	$H_{C1}$ , кА/м	$H_{C2}$ , кА/м	$(BH)_{\max}$ , кДж/м <sup>3</sup>	$\sigma_r$ , усл., МПа	$\epsilon$ , %
1	5-01-4	50	0,19	131,3	708,2	6,37	28,0	24
2	5-01-4	60	0,20	151,2	756,0	7,64	16,0	22
3	5-01-4	65	0,24	171,1	779,9	10,30	18,0	15
4	5-09-12	50	0,21	147,2	379,6	8,36	33,0	23
5	5-09-12	60	0,28	198,9	636,6	14,32	21,0	20
6	5-01-5	60	0,13	230,8	1014,6	18,46	18,0	22
7	ПКС-37 «Р»	50	0,19	131,3	540,0	6,37	26,0	25
8	ПКС-37 «Р»	60	0,20	133,7	477,5	6,76	19,0	20
9	ПКС-37 «Р»	65	0,24	139,3	400,3	7,80	16,0	14

нитнотвердых эластомеров, содержащих 47, 68 и 82% (масс.) порошка  $\text{SmCo}_5$ , полученных как без воздействия магнитного поля при их изготовлении, так и в магнитном поле. Магнитные и физико-механические свойства магнитнотвердых эластомеров, содержащих РЗМ различных марок, приведены в табл. 7.6. Использование порошков РЗМ позволяет в 3—4 раза увеличить магнитные характеристики материалов.

Поскольку магнитнотвердые эластомеры с РЗМ обладают довольно высокими значениями коэрцитивной силы и магнитной энергии, для их намагничивания требуются чрезвычайно мощные намагничивающие поля. Как было показано ранее, для намагничивания таких материалов до насыщения необходимо выполнение условия  $H_{\max} \geq 5H_C$  (где  $H_{\max}$  — максимальная величина намагничивающего поля в рабочей зоне,  $H_C$  — коэрцитивная сила) [182]. Для намагничивания до насыщения постоянных магнитов, содержащих порошок феррита бария, требуются магнитные поля с энергией 640—960 кА/м, для насыщения магнитов, содержащих порошок  $\text{SmCo}_5$ , необходимы магнитные поля с энергией 2000—4800 кА/м. Создать такие поля с помощью электромагнитов довольно трудно, методы импульсного намагничивания требуют сложных и дорогостоящих установок. Но даже при использовании намагничивающих полей с высокой энергией нельзя получить магниты с максимально высокой магнитной энергией, если намагничивать до насыщения неориентированные формованные изделия.

Материалы, магнитные характеристики которых приведены в табл. 7.6, намагничивали в гистерезисографе УИФИ-400/5, напряженность магнитного поля которого составляет 2000 кА/м. С целью дальнейшего повышения магнитных характеристик магнитнотвердых эластомеров были опробованы различные спо-

собы изготовления образцов, при которых происходит ориентация частиц магнитного порошка с помощью постоянного или импульсного магнитных полей. Исследования проводили на образцах № 8 (см. табл. 7.6).

**1 способ.** Образцы изготавливали прессованием в вулканизационном прессе без воздействия магнитного поля. Намагничивание проводили в гистерезисографе постоянным магнитным полем напряженностью 2000 кА/м.

**2 способ.** Образцы изготавливали прессованием в магнитном прессе. Образцы выдерживали под давлением при 150°C в течение 15 мин, при этом на композицию воздействовало магнитное поле напряженностью 200 кА/м. Намагничивание образцов проводили в гистерезисографе постоянным магнитным полем напряженностью 2000 кА/м.

**3 способ.** Образцы изготавливали в магнитном прессе. На нагретую до 150°C композицию воздействовало постоянное магнитное поле напряженностью 2000 кА/м, затем нагрев отключали, воздействие поля сохранялось до охлаждения смеси. После этого образцы намагничивали до насыщения импульсным магнитным полем.

**4 способ.** Образцы изготавливали в магнитном прессе. На нагретую до 150°C смесь воздействовало переменное магнитное поле напряженностью 2000 кА/м (при этом давление отсутствовало). После 10—12 циклов с интервалом 10 с включали постоянное магнитное поле напряженностью 2000 кА/м, подавали давление и отключали нагрев. Воздействие постоянного магнитного поля сохранялось до охлаждения смеси. После этого образцы намагничивали до насыщения импульсным магнитным полем.

Результаты испытаний образцов, изготовленных по приведенным способам, представлены в табл. 7.7. Видно, что ориентация частиц порошка во время прессования даже слабым магнитным полем порядка 200 кА/м (2 способ) позволяет увеличить магнитную энергию материала, наполненного порошком  $\text{SmCo}_5$ , в два раза.

Сочетание ориентации переменным магнитным полем напряженностью 2000 кА/м и постоянным магнитным полем напряженностью 2000 кА/м увеличивает магнитную энергию материала более чем в 6 раз.

Необходимо отметить, что порошок  $\text{SmCo}_5$  достаточно дефицитное и дорогое сырье, что существенно ограничивает возможности его использования для массового производства эластичных постоянных магнитов. В то же время магнитотвердые эластомеры на дешевом сырье — феррите бария — имеют, как уже было отмечено, невысокие магнитные характеристики. Маг-

Таблица 7.7. Зависимость магнитных характеристик магнитотвердых эластомеров от способа изготовления и намагничивания

Способ изготовления	$B_r$ , Тл	$H_{fc}$ , А/м	$J_{Hc}$ , А/м	$(BH)_{\max}$ , кДж/м <sup>3</sup>
1	0,20	$13,36 \cdot 10^4$	$4,80 \cdot 10^5$	6,76
2	0,27	$19,09 \cdot 10^4$	$4,69 \cdot 10^5$	13,13
3	0,45	$27,06 \cdot 10^4$	—	35,81
4	0,56	$29,55 \cdot 10^4$	—	41,38

нитная энергия таких материалов находится на уровне 4,8—5,6 кДж/м<sup>3</sup>. Сравнительно низкий уровень магнитных свойств таких материалов объясняется невысокими исходными характеристиками порошка феррита бария. Повышение магнитных характеристик материалов, наполненных порошком феррита бария, может быть достигнуто введением в композицию небольших количеств порошка  $\text{SmCo}_5$ . Из смесей, содержащих 55% (об.) только феррита бария, 50% (об.) феррита бария и 5% (об.) порошка  $\text{SmCo}_5$  марки ПКС-37 «Р», 40% (об.) феррита бария и 15% (об.)  $\text{SmCo}_5$  марки ПКС-37 «Р», были изготовлены и намагничены образцы по четырем способам, описанным выше. Значения  $(BH)_{\max}$  (кДж/м<sup>3</sup>) этих образцов с различным соотношением феррита бария и  $\text{SmCo}_5$  [% (об.)] приведены ниже:

	55/0	50/5	40/15
1	1,75	3,02	3,18
2	2,63	3,18	3,98
3	3,58	4,14	4,93
4	3,82	5,57	8,75

Из приведенных данных видно, что введение в композицию наряду с ферритом бария 5% (об.) порошка  $\text{SmCo}_5$  позволяет повысить магнитную энергию примерно в 1,5 раза, а замена 15% (об.) феррита бария на  $\text{SmCo}_5$  повышает магнитную энергию более чем в 2 раза.

Проверка стабильности магнитных свойств магнитотвердых эластомеров, наполненных порошками РЗМ, была проведена на образцах № 7 (см. табл. 7.6), изготовленных и намагниченных по 1 и 2 способам. В течение одного года образцы хранили в помещении при комнатной температуре, после чего вновь были измерены их магнитные параметры. Результаты испытаний приведены ниже: (числитель — до хранения, знаменатель — после):

	1 способ	2 способ
$B_r$ , Тл	0,49/0,19	0,3/0,3
$H_{fc}$ , кА/м	1530	489,4/530
$J_{Hc}$ , кА/м	137	143,2
$(BH)_{\max}$ , кДж/м <sup>3</sup>	6,37/6,37	16,7/15,9

Видно, что за год магнитные параметры материалов, содержащих порошок  $\text{SmCo}_5$  марки ПКС-37 «Р», практически не изменились.

Таким образом, что уровень магнитных свойств магнитно-твердых эластомеров, наполненных порошками РЗМ, в очень большой степени зависит от исходных магнитных характеристик порошка, а также способа изготовления и намагничивания материала. Применение в качестве наполнителя порошков РЗМ требует создания мощных намагничивающих устройств, которые смогут намагничивать материалы до насыщения. Только при этом могут реализовываться высокие исходные магнитные характеристики, присущие таким наполнителям. Дополнительной трудностью при разработке материалов, наполненных порошками РЗМ, является высокая способность этих порошков к окислению, что может приводить к снижению их магнитных характеристик. Изготовление и хранение порошков РЗМ проводят в инертной среде, в то время как получение композиций происходит на воздухе, что способствует окислению порошка. Одним из путей предохранения порошков РЗМ от окисления является нанесение на частицы порошка защитных покрытий различных типов, т. е. модификация поверхности частиц наполнителя.

## Глава 8

### СТАБИЛЬНОСТЬ СВОЙСТВ МАГНИТНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ

Магнитные эластомеры, так же как и любые другие полимерные материалы, подвержены необратимому изменению свойств под воздействием различных внешних факторов в процессе эксплуатации и хранения. Изучение изменения свойств магнитных эластомеров и прогнозирование этих изменений в процессе старения при длительном хранении и эксплуатации, а также установление сроков, в течение которых происходят допустимые изменения их свойств, имеет огромное практическое значение.

Различают следующие основные виды старения: тепловое, световое и озонное, а также светоозонное. Основной причиной теплового старения магнитных эластомеров при температурах ниже  $150^\circ\text{C}$  является окисление их полимерной основы атмосферным кислородом. Процесс окисления сопровождается деструкцией или структурированием макромолекул, от соотношения скоростей которых зависят изменения структуры и механических свойств материала. Это соотношение определяется хи-

мическим строением полимера, концентрацией кислорода и температурой окисления.

Испытания магнитных эластомеров на естественное старение можно проводить по ГОСТ 1140—65. Количественным критерием оценки стойкости к старению является обычно отношение прочности, относительного удлинения и других показателей после старения к их значениям до старения. В настоящее время для этих целей применяют также методы физической и химической релаксации напряжения. Кроме того, оценку ряда свойств производят по эталонам (изменение цвета) или условным шкалам (например, степень растрескивания).

Влияние ингредиентов, входящих в состав магнитных эластомеров, на процесс старения достаточно сложно. Так, магнитные наполнители в определенных условиях могут играть роль противостарителей, так как часть образующихся в процессе окисления пероксидов нейтрализуется на их поверхности. Однако одновременно они способны адсорбировать на поверхности противостарители, которые при этом не проявляют своего защитного действия. С увеличением степени наполнения количество адсорбированного противостарителя резко возрастает. Следовательно, в наполненных полимерах содержание защитных веществ с увеличением степени наполнения должно возрастать. Установлено, что увеличение содержания наполнителя может приводить к ухудшению свойств материала в процессе старения, причем композиции с грубодисперсным наполнителем более подвержены старению, чем композиции, содержащие высокодисперсный наполнитель.

Скорость окисления материалов значительно возрастает под действием механических напряжений, возникающих при статических и многократных деформациях. При растяжении может происходить озонное растрескивание эластичных материалов, которое активируют тепло и свет. Свет очень активно действует почти на все известные в настоящее время каучуки как в вакууме, так и в присутствии кислорода. Последствие света проявляется при окислении не только каучуков, но и материалов на их основе. Эффект последствия в значительной степени ослабевает в окрашенных и отсутствует в наполненных полимерах. Одновременное действие света и тепла сказывается на увеличении скорости старения не аддитивно, а значительно сильнее, т. е. проявляется синергический эффект.

Поскольку на изделия из магнитных эластомеров в процессе хранения и эксплуатации действуют многочисленные и разнообразные факторы (кислород и озон, ультрафиолетовое излучение и тепло, морской туман и плесневые грибки), то создать такие методы испытаний, которые полностью имитировали бы совокупность всех воздействий, практически невозможно. Поэтому основная цель испытаний — обеспечить возможность четкого выделения влияния каждого из видов старения в отдельности по ускоренным методикам.

## 8.1. УСКОРЕННЫЕ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ СТАБИЛЬНОСТИ СВОЙСТВ МАГНИТНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Факторы, воздействующие на магнитные эластомеры в случае искусственного старения могут быть существенно интенсифицированы, т. е. проведены ускоренные испытания. Это достигается увеличением давления кислорода, концентрации озона и т. п. Однако ускорение старения должно лимитироваться тем, чтобы характер процессов, протекающих в полимере при повышении температуры и давления кислорода, существенно не менялся. Поскольку магнитные эластомеры представляют собой сложную систему, состоящую из полимера, большого количества магнитного наполнителя и других ингредиентов, то под действием кислорода и тепла в них протекает ряд параллельных реакций с различными температурными коэффициентами, что при изменении температуры может приводить к изменению соотношения между этими реакциями, т. е. по существу к изменению характера процесса.

Наиболее распространенный метод ускоренного старения — старение в термостатах (печах). Для проведения теплового старения необходимы точность поддержания температуры, наличие обмена воздуха, устранение влияния летучих компонентов. В СССР стойкость к тепловому старению определяют по ГОСТ 9.024—74, который предусматривает полный обмен воздуха в термостате не менее 3 и не более 10 раз в течение 1 ч, поддержание температуры в рабочем объеме с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$  в интервале до  $149^\circ\text{C}$  и  $\pm 2^\circ\text{C}$  от  $150$  до  $249^\circ\text{C}$ . Существуют также способы испытаний, которые предусматривают проведение ускоренного старения в кислородной бомбе при  $70^\circ\text{C}$  и давлении кислорода 2,1 МПа, а также ускоренные испытания в воздушной бомбе при  $127^\circ\text{C}$  и давлении 6 МПа. Однако при испытаниях в кислородной и воздушной бомбе не моделируется реальный процесс теплового старения, так как соотношение процесса структурирования и деструкции при одном и том же составе полимерной композиции в значительной мере зависит от концентрации кислорода: увеличение концентрации кислорода вызывает усиление деструкции и ослабляет структурирование. Таким образом, повышение давления кислорода приводит к изменению характера структурных изменений в полимерах. И хотя эти методы сокращают время на проведение испытаний, но с возрастанием скорости испытания уменьшается точность прогнозирования изменения свойств.

Разработаны также методы ускоренного атмосферного старения в установках «Ксенотест». При этом измеряют статический модуль материала при 10%-ной деформации.

Специфическим испытанием, применяемым для материалов на основе каучуков, является определение их стойкости к озонному растрескиванию. Существует много методов оценки сопро-

тивления таких материалов озонному растрескиванию: по степени растрескивания, по времени появления трещин, по увеличению электрического сопротивления или удлинения под постоянной нагрузкой. К наиболее объективным показателям относятся время до образования трещин и скорость их разрастания. Простым и удобным является также метод оценки уменьшения внутренних напряжений при постоянной статической деформации растяжения материала. Ускоренные испытания на стойкость к озонному растрескиванию весьма приблизительно позволяют судить о работоспособности материалов в атмосферных условиях, так как в реальных условиях материалы подвергаются еще и воздействию солнечного света. В этом отношении более совершенным является испытание на светоозоностойкость [183].

Для решения практических задач необходимы количественные методы, с помощью которых можно было бы устанавливать сроки хранения и эксплуатации полимерных материалов, в том числе и магнитных эластомеров. Основной подход к созданию таких методов основывается на принципе экстраполяции и сводится к пересчету показателей, характеризующих свойства материалов при повышенных температурах, на температуру хранения.

Для применения метода экстраполяции к магнитным эластомерам необходимо установить такие параметры магнитных эластомеров, которые были бы чувствительны к процессу старения и в то же время изменялись бы адекватно с параметрами, характеризующими работоспособность изделий из них как при хранении, так и в эксплуатации; найти метод повышения скорости изменения этих параметров (при этом в процессе испытания не должна изменяться сама природа процессов, происходящих в материале при хранении или эксплуатации готовых изделий); установить критические значения выбранных параметров. Эти параметры должны изменяться во времени монотонно.

Методика ускоренного определения сроков сохранения основных свойств полимерных материалов из каучуков распространяется только на материалы из каучуков общего назначения и предусматривает испытания при температурах до 110 °С. Испытания при более высоких температурах недопустимы, так как в ненасыщенных каучуках общего назначения при температурах выше 110 °С изменяется не только скорость, но и природа протекающих химических реакций. Для теплостойких каучуков испытания на старение следует проводить в интервале температур 110—200 °С.

Прогнозирование изменения свойств полимерных материалов в результате термического старения при хранении в деформированном и недеформированном состоянии в условиях, исключающих воздействие прямых солнечных лучей и атмосферных осадков, проводят по ГОСТ 9.033—74. Метод заключается

в выборе такого показателя материала, который существенно и монотонно изменяется в процессе термического старения при нескольких повышенных температурах, и экстраполяции полученных данных на заданную температуру. В качестве таких показателей могут использоваться относительная остаточная деформация, напряжение в процессе релаксации, относительное удлинение при разрыве, прочность при растяжении, твердость, сопротивление разрыву, условно-равновесный модуль и статический модуль. Из диэлектрических характеристик чувствительным к старению является тангенс угла диэлектрических потерь.

Для изучения процессов старения и стабилизации полимеров используют также метод ядерного магнитного резонанса. При этом измеряют поглощение радиоволн в образце вещества, помещенном в магнитное поле. Ширина линии и амплитуда сигнала ЯМР эластомеров чувствительны даже к небольшим изменениям в их структуре, что позволяет использовать метод ЯМР для изучения кинетики старения.

Следует отметить, что большинство методов пригодны для оценки стабильности свойств ненаполненных, мало- и средне-наполненных полимерных композиций, сведений же о старении и методах его оценки для высоконаполненных полимеров и магнитных эластомеров опубликовано крайне мало. Это связано с тем, что с увеличением содержания наполнителя жесткость полимерных композиций резко возрастает, и традиционные методы оценки старения таких материалов становятся нечувствительными.

## **8.2. ПОКАЗАТЕЛИ СТАБИЛЬНОСТИ СВОЙСТВ МАГНИТНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ**

Изучение процесса старения магнитных эластомеров включает исследование изменения их магнитных и физико-механических характеристик во времени и под влиянием повышенных температур. Рассмотрим изменение основных параметров магнитных эластомеров при старении.

**Магнитная восприимчивость** — это, как уже было сказано, показатель, характеризующий способность магнитных материалов к намагничиванию. При одинаковой напряженности внешнего магнитного поля чем выше магнитная восприимчивость, тем более намагниченным оказывается вещество.

Магнитную восприимчивость определяли на астатическом магнитометре МА-21, обеспечивающем диапазон измерения магнитной восприимчивости от  $1 \cdot 10^6$  до 1—3 ед. СИ. Для измерений использовали образцы магнитных эластомеров на основе каучуков СКИ-3 и СКН-40, наполненных металлоуглеродным наполнителем СМ-7 в виде куба со стороной 24 мм. Старение проводили в термостатах в воздушной среде при 90°C. Данные измерений магнитной восприимчивости в процессе старения при-

Таблица 8.1. Изменение магнитной восприимчивости магнитных эластомеров в процессе старения

Содержание наполнителя, % (об.)	До старения	5 сут	10 сут	20 сут	30 сут	45 сут	60 сут
С К И-3							
30	0,0153	0,0201	0,0155	0,0153	0,0169	0,0151	0,0146
	0,0140	0,0365	0,0152	0,0191	0,0182	0,0142	0,0148
50	0,0244	0,0503	0,0255	0,0299	0,0270	0,0236	0,0256
	0,0245	0,0499	0,0268	0,0323	0,0313	0,0252	0,0252
60	0,0303	0,0451	0,0315	0,0366	0,0272	0,0305	0,0284
	0,0283	0,0581	0,0281	0,0332	0,0273	0,0281	0,0273
С К Н-40							
30	0,0149	0,0257	0,0156	0,0182	0,0175	0,0154	0,0157
	0,0146	0,0424	0,0166	0,0181	0,0182	0,0175	0,0158
50	0,0251	0,0419	0,0261	0,0371	0,0246	0,0243	0,0260
	0,0254	0,0418	0,0258	0,0288	0,0247	0,0256	0,0274
60	0,0553	0,1222	0,0571	0,0642	0,0525	0,0499	0,0566
	0,0496	0,0855	0,0507	0,0686	0,0506	0,0514	0,0520

ведены в табл. 8.1. Из таблицы видно, что магнитная восприимчивость магнитных материалов практически не меняется после старения в течение 60 сут при 90°C.

Опыт применения магнитных эластомеров показывает, что показатели магнитных свойств за 15—20 лет изменяются не более чем на 1—2%, а по расчетам за 50—70 лет — не более чем на 2% от первоначального значения. Это свидетельствует о том, что оценивать процессы старения и сохранение работоспособности магнитных материалов по магнитным параметрам нельзя.

**Твердость.** Исследование изменения твердости (ГОСТ 20403—75) магнитных эластомеров в процессе старения проводили на образцах магнитных эластомеров на основе каучуков СКИ-3, СКН-18 и СКН-40 в виде шайб диаметром 50 мм и толщиной 6 мм. Старение проводили в воздушной среде при 70, 90 и 110°C. Результаты старения магнитных эластомеров, наполненных металлуглеродным наполнителем СМ-7 и никельцинковым ферритом 600 НН представлены в табл. 8.2 и 8.3. Анализ результатов показывает, что твердость магнитных эластомеров зависит от типа каучука, типа и количества наполнителя и достигает при высоком наполнении очень больших значений. Так, твердость, составляющая 70 усл. ед., достигается у материала на основе каучука СКН-18 при введении 80% (масс.) [43% (об.)] ферритового порошка, в случае использования каучука СКН-40 и металлуглеродного наполнителя СМ-7 — при введении 50% (масс.) [25% (об.)] наполнителя.

Твердость во времени изменяется монотонно и при малых степенях наполнения этот показатель является достаточно чув-

Таблица 8.2. Изменение твердости (усл. ед.) магнитных эластомеров наполненных металлоглеродным наполнителем СМ-7, в процессе старения при 90 °С

Содержание наполнителя, % (об.)	До старения	СКИ-3				СКН-40			
		30 сут	45 сут	60 сут	30 сут	45 сут	60 сут		
30	44	46	45	44	30	62	76	78	83
50	66	68	68	74	50	90	94	94	95
60	74	76	78	89	60	94	94	94	95

Таблица 8.3. Изменение твердости (усл. ед.) магнитных эластомеров на основе каучука СКН-18, наполненных никельцинковым ферритом 600НН, в процессе старения\*

Содержание наполнителя, % (масс.)	До старения	СКН-18								
		5 сут	10 сут	20 сут	30 сут	40 сут	50 сут	60 сут	80 сут	
5	40	41/46	42/49	44/51	45/52	46/52	46/56	45/56	45/59	
10	41	41/46	42/50	44/51	46/52	45/53	47/56	46/56	47/57	
30	43	45/50	48/52	48/54	50/55	49/57	51/60	50/62	50/70	
50	50	51/54	52/55	52/57	53/60	53/62	54/66	54/69	54/79	
60	52	54/57	57/60	56/64	56/67	58/72	58/74	58/78	59/86	
65	55	57/59	58/62	60/67	60/72	60/75	62/78	62/80	61/87	
70	60	60/63	61/67	62/72	62/74	63/80	64/83	63/85	64/88	
75	64	65/67	65/69	65/76	65/78	67/82	67/84	68/86	69/89	
80	69	70/73	71/75	71/82	71/85	73/86	74/89	74/90	74/92	
90	89	89/94	90/94	90/95	92/95	92/96	92/96	92/96	92/97	

\* Числитель -- при 70 °С, знаменатель -- при 110 °С.

ствительным, что позволяет применять его для оценки процессов старения. Однако, начиная с содержания наполнителя 25—30% (об.) (в зависимости от типа каучука), твердость материалов имеет высокие начальные значения и, следовательно, малые пределы для изменения во времени, что не позволяет применить этот показатель для оценки процессов старения высоконаполненных магнитных эластомеров.

Прочность при растяжении оценивали для магнитных эластомеров на основе каучуков наирит Кр-100, СКИ-3, СКН-18, СКН-40 и СКЭПТ в соответствии с ГОСТ 270—64. Старение этих материалов проводили в воздушной среде при 70 и 90 °С. Результаты старения магнитных эластомеров, наполненных никельцинковым ферритом и металлоглеродным наполнителем СМ-7, представлены в табл. 8.4—8.6.

Из приведенных данных видно, что прочность магнитных эластомеров зависит от типа каучука и наполнителя. Никельцинковый феррит и металлоглеродный наполнитель СМ-7 являются неактивными наполнителями. С увеличением количества наполнителя прочность материалов на основе каучуков СКИ-3 и наирита уменьшается. Прочность материалов на основе каучуков СКН-40 и СКЭПТ до содержания наполнителя 80% (масс.) остается практически неизменной. Отмечается некото-

Таблица 8.4. Изменение прочности при растяжении (МПа) магнитных эластомеров на основе каучука СКН-18, наполненных никельцинковым ферритом 600НН, в процессе старения при 70 °С

Содержание наполнителя, % (масс.)	До старения	5 сут	10 сут	20 сут	30 сут	40 сут	60 сут	80 сут	100 сут	140 сут
5	2,2	1,3	2,0	1,4	1,8	1,4	1,8	1,5	1,7	1,7
30	1,9	1,2	1,4	1,3	1,5	1,3	1,6	1,5	1,1	1,4
50	1,9	1,4	1,6	1,3	1,5	1,4	1,7	1,6	1,4	1,6
70	2,2	1,9	1,6	1,6	1,6	1,6	1,8	1,7	1,2	1,5
80	1,8	1,6	1,7	1,3	1,7	2,0	2,2	2,3	1,6	1,9
90	5,2	3,1	3,7	3,2	3,7	5,2	5,0	5,3	4,4	5,0

рое возрастание прочности при содержании наполнителя более 80% (масс.). В процессе старения прочность магнитных эластомеров изменяется незначительно. Поэтому данный показатель является недостаточно чувствительным для оценки процессов старения таких материалов. Кроме того, анализ данных по старению магнитных эластомеров различных типов показал, что показатели прочности характеризуются значительным разбросом, возрастающим с увеличением степени наполнения, температуры и продолжительности старения. Абсолютные значения этого показателя независимо от степени наполнения и продолжительности старения укладываются в поле разброса параметра. Поэтому оценивать старение магнитных эластомеров по прочности при растяжении не представляется возможным.

Относительное удлинение при разрыве определяли в процессе старения магнитных эластомеров на основе каучуков СКИ-3, наирита Кр-100, СКЭПТ, СКН-18 и СКН-40, наполненных никельцинковым ферритом или металлуглеродным наполнителем СМ-7, на воздухе при 70, 90, 100 и 110 °С (ГОСТ 270—75). Результаты измерений представлены на рис. 8.1 и 8.2. Из рисунков видно, что магнитные эластомеры на основе каучука СКИ-3 и наирита имеют высокие исходные значения относительного удлинения при разрыве, скорость его изменения в процессе старения довольно велика и возрастает с повышением температуры. Магнитные эластомеры на основе СКЭПТ имеют невысокие исходные значения относительного удлинения, изменения этого показателя в процессе старения незначительны, так как СКЭПТ является теплостойким каучуком.

Относительное удлинение уменьшается с увеличением содержания наполнителя, особенно резко при введении более 70% (масс.) наполнителя. При содержании наполнителя 90% (масс.) относительное удлинение материалов на основе всех исследованных каучуков не превышает 50%. Следует отметить, что введение в смесь небольшого количества ферритового порошка [10% (масс.)] замедляет процессы старения (рис. 8.3). Из рис. 8.3 видно, что  $K_e$  магнитных эластомеров, содержащих

Таблица 8.5. Изменение прочности при растяжении (МПа) магнитных эластомеров на основе различных каучуков, наполненных никельцинковым ферритом 600НН, в процессе старения при 90 °С

Содержание наполнителя, % (масс.)	До старения	1 сут	3 сут	5 сут	10 сут	15 сут	20 сут	25 сут	30 сут	35 сут
<b>СКН-3</b>										
10	16,7	22,0	25,1	10,3	21,4	15,0	18,0	15,3	9,1	5,8
30	17,7	16,3	17,7	16,1	17,2	16,9	13,8	13,6	10,6	3,9
60	13,0	12,5	12,1	11,3	10,4	11,8	11,2	10,1	8,8	7,5
65	10,2	10,5	10,9	9,6	10,9	9,6	7,9	6,5	6,8	5,6
70	7,0	8,1	6,3	6,2	6,1	7,8	8,3	4,3	4,2	3,9
75	7,2	6,9	8,4	6,6	5,1	5,9	4,4	4,8	4,1	3,4
80	6,1	6,9	7,0	5,5	5,6	5,2	4,4	3,5	3,5	2,8
90	1,3	2,3	2,3	2,7	2,4	2,7	2,7	3,0	3,1	3,0
<b>СКН-40</b>										
10	2,9	4,4	3,9	4,4	3,5	4,8	3,4	3,8	3,9	3,6
30	2,4	3,2	3,1	3,7	3,3	3,3	2,3	3,0	3,2	—
50	2,6	5,0	3,6	3,2	3,5	4,3	3,4	4,1	3,6	3,9
60	2,8	4,0	3,7	3,6	3,0	3,5	2,3	3,1	3,3	3,7
65	1,8	3,4	4,1	3,8	3,6	3,2	3,5	3,8	4,0	3,2
70	1,5	3,8	3,1	2,9	3,8	2,8	3,3	3,6	3,0	3,4
75	2,8	2,8	2,8	2,6	2,7	2,5	2,5	2,5	2,3	2,4
80	2,2	2,0	2,3	2,5	2,1	1,9	2,5	2,3	2,3	2,4
90	3,3	3,5	3,5	3,9	3,8	4,1	4,1	4,4	4,3	—
<b>Наирит Кр-100</b>										
10	15,6	14,0	11,0	13,4	14,7	13,4	13,7	13,4	15,7	11,9
30	10,7	13,0	12,5	12,9	11,8	11,4	11,3	10,2	10,9	10,0
50	9,9	9,3	9,3	9,9	9,8	9,0	9,2	9,0	10,0	9,0
60	5,9	7,6	8,0	6,9	7,3	6,7	7,1	7,6	7,0	7,4
65	5,3	6,0	5,3	5,2	5,9	6,1	4,8	6,6	6,2	6,3
70	4,8	5,0	5,5	5,8	4,9	5,3	5,5	5,3	6,2	4,9
75	4,8	4,8	5,0	4,5	3,5	3,6	3,8	3,7	3,3	4,0
80	4,1	3,5	2,7	3,2	2,3	2,1	3,0	2,8	2,9	3,8
90	5,8	6,9	7,4	7,4	7,0	7,7	7,7	7,8	8,3	8,4
<b>СКЭПТ</b>										
10	1,9	1,7	1,4	2,1	1,9	2,0	1,9	2,0	2,0	2,1
30	2,1	2,3	2,3	2,0	2,2	2,5	2,2	2,3	2,4	2,4
50	1,1	2,0	2,0	2,7	2,8	2,8	2,5	2,5	2,8	2,8
60	2,6	2,6	2,5	2,5	2,6	2,5	2,5	2,6	2,8	2,5
65	1,1	2,7	2,6	2,6	2,7	2,7	2,0	2,5	2,2	2,5
70	2,3	2,6	2,7	2,0	2,7	2,7	2,7	2,6	2,7	2,7
75	2,2	2,2	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,2	2,3	2,2
80	2,1	2,2	2,3	2,3	2,4	2,4	2,3	2,5	2,4	2,7
90	4,0	4,1	4,0	4,1	3,7	4,2	4,4	4,3	4,5	4,5

до 50—70% (масс.) наполнителя, изменяется так же, как в случае ненаполненных смесей. Очевидно, поскольку ферритовый порошок является неактивным наполнителем, структура эластомерной матрицы в таких материалах сходна со структурой ненаполненного материала, что и обуславливает тождественность процессов старения. Наполнение более 70% (масс.) приводит

Таблица 8.6. Изменение прочности при растяжении (МПа) магнитных эластомеров на основе различных каучуков, наполненных металлуглеродным наполнителем СМ-7, в процессе старения при 90 °С

Содержание наполнителя, % (масс.)	До старения	5 сут	10 сут	15 сут	20 сут	25 сут	30 сут	35 сут	40 сут	50 сут	60 сут
<b>СКИ-3</b>											
70	9,3	9,2	8,3	7,3	—	5,1	—	3,6	—	—	—
85	3,6	3,7	3,0	2,7	—	2,8	—	1,8	—	—	—
<b>СКН-40</b>											
20	2,8	2,6	2,3	2,6	—	2,3	—	2,5	—	—	—
35	3,3	2,8	2,6	2,8	—	2,7	—	2,8	—	—	—
70	5,7	6,4	6,5	6,6	—	7,0	—	7,1	—	—	—
85	5,0	5,7	6,1	6,8	—	7,6	—	8,7	—	—	—
<b>Наирит Кр-100</b>											
30	7,4	7,6	6,7	—	6,1	—	6,1	—	5,9	—	—
50	5,3	4,7	5,4	—	3,9	—	4,3	—	4,8	3,6	3,9
70	4,5	4,7	5,0	—	6,0	—	6,7	—	7,3	6,7	7,9

к значительному ускорению старения. Так, коэффициент старения магнитных эластомеров на основе наирита, содержащего 50% (масс.) наполнителя, после выдержки при 110 °С в течение 20 сут составляет 0,62, а при содержании наполнителя 80% (масс.) — 0,28.

Известно, что увеличение степени наполнения, особенно более 50% (масс.) приводит к резкому ускорению изменения

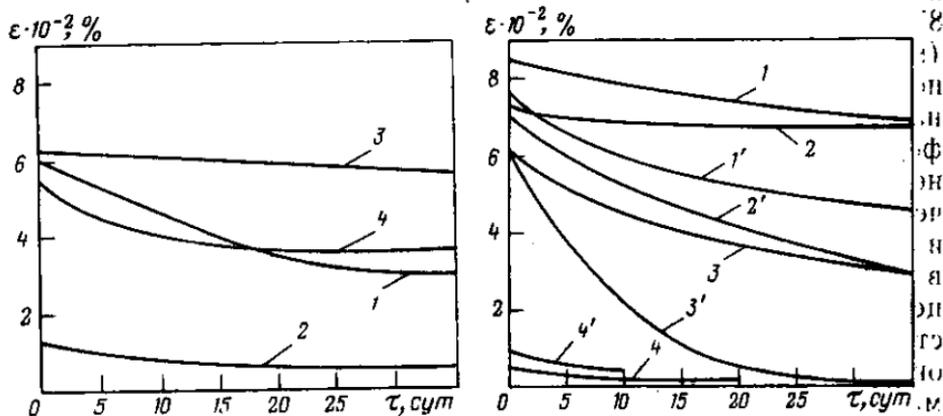


Рис. 8.1. Изменение относительного удлинения при разрыве магнитных эластомеров, наполненных 80% (масс.) никельцинкового феррита 600НН, в процессе старения при 90 °С:

1 — Кр-100; 2 — СКЭПТ; 3 — СКИ-3; 4 — СКН-40

Рис. 8.2. Изменение относительного удлинения при разрыве магнитных эластомеров на основе каучука СКИ-3 с различным содержанием [% (масс.)] никельцинкового феррита 600НН в процессе старения при 90 (1—4) и 110 °С (1'—4'):

1, 1' — 10; 2, 2' — 70; 3, 3' — 80; 4, 4' — 90

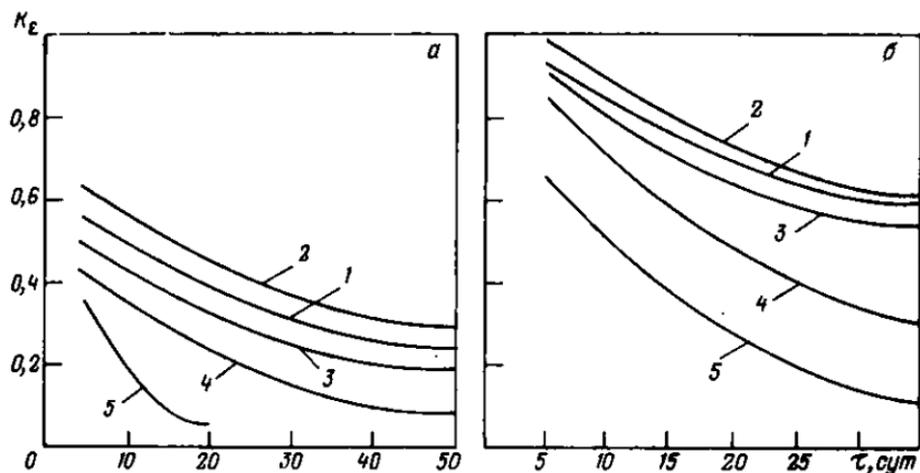


Рис. 8.3. Изменение коэффициента старения по относительному удлинению при разрыве магнитных эластомеров на основе каучуков СКН-18М (а) и Кр-100 (б) при различном содержании [% (масс.)] никельцинкового феррита 600НН в процессе старения при 110 °С:

1 — без наполнителя; 2 — 10; 3 — 50; 4 — 70; 5 — 80

свойств полимерных материалов в процессе старения. Для материалов на основе каучука СКН-18М с различным содержанием никельцинкового феррита по кривым изменения коэффициента старения во времени при различных температурах в соответствии с ГОСТ 9.035—74 были рассчитаны значения кажущейся энергии активации, которые для материалов, содержащих меньше 70% (масс.) наполнителя, находятся в пределах 87990—96370 Дж/моль, а при содержании наполнителя 70—80% (масс.) составляют 67040—75420 Дж/моль. Эти результаты подтверждают тот факт, что содержание наполнителя влияет на скорость старения магнитных материалов. Видимо, введение ферритового порошка в больших количествах вызывает изменение структуры каучука и образование значительного количества дефектов, что снижает энергию активации старения и приводит к быстрым и глубоким структурным изменениям в материале. Кроме того, значительную роль в ускорении процессов старения играет кислород, сорбированный на поверхности частиц наполнителя. Определенное влияние на старение оказывает и тип магнитного наполнителя (рис. 8.4): старение магнитных эластомеров, содержащих металлуглеродный наполнитель, протекает быстрее, чем старение материалов с ферритовыми наполнителями.

Таким образом, относительное удлинение при разрыве магнитных эластомеров, содержащих до 70% (масс.) наполнителя, в процессе термического старения изменяется существенно и монотонно, что позволяет использовать этот показатель для прогнозирования изменения свойств магнитных эластомеров во времени при повышенных температурах в процессе ускоренного старения (рис. 8.5). Однако по изменению данного показателя

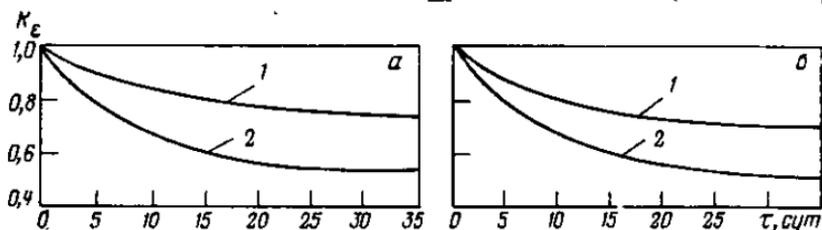


Рис. 8.4. Зависимость коэффициента старения по относительному удлинению при разрыве магнитных эластомеров на основе каучука СКН-40, содержащего 50 (а) и 80% (б) наполнителя, от продолжительности старения при 90 °С:

1 — никельцинковый феррит 600НН; 2 — металлуглеродный наполнитель СМ-7

невозможно оценить старение магнитных эластомеров, содержащих более 70% (масс.) наполнителя, исходные значения относительного удлинения которых невелики (10—50%).

**Модуль изгиба.** Анализ свойств высоконаполненных магнитных эластомеров и существующих методов исследования старения полимерных материалов показал, что наиболее чувствительным к старению показателем для таких материалов является модуль изгиба. Он позволяет резко повысить чувствительность измерений за счет увеличения деформации образца при небольших напряжениях и без заметных краевых эффектов (в отличие от деформации сжатия). На этой основе был разработан новый метод, позволяющий оценивать изменение эластических свойств высоконаполненных [70—90% (масс.)] магнитных эластомеров в процессе старения. Выбор в качестве показателя для оценки изменения этих свойств модуля изгиба, характеризующего жесткость материала при изгибе при малых относительных удлинениях, обоснован тем, что разброс показате-

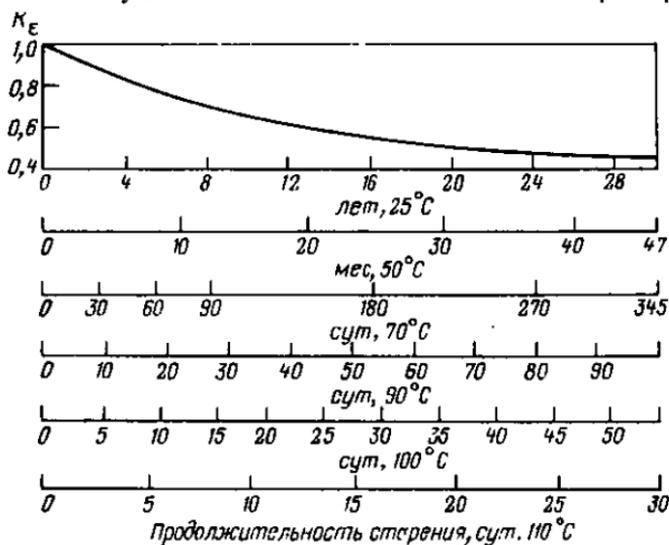
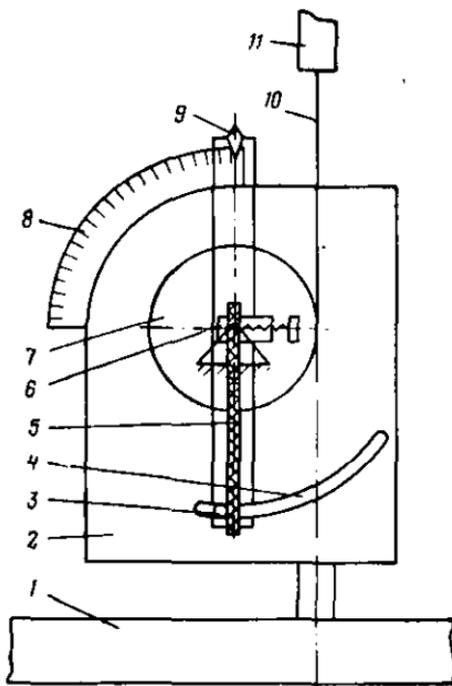


Рис. 8.5. Зависимость коэффициента старения по относительному удлинению при разрыве магнитных эластомеров, содержащих 50% (масс.) никельцинкового феррита 600НН, от продолжительности старения и температуры

Рис. 8.6. Общий вид прибора для оценки прочности магнитных эластомеров при изгибе:

1 — траверса; 2 — корпус; 3 — упор; 4 — направляющий паз; 5 — образец; 6 — нижний зажим; 7 — шкив поворотного устройства; 8 — шкала; 9 — указатель изгиба образца; 10 — тросик; 11 — верхний зажим



телей прочности при изгибе ниже, чем разброс других физико-механических показателей. Это очень важно, так как выше было отмечено возрастание разброса показателей прочности и относительного удлинения при разрыве магнитных эластомеров с увеличением содержания ферритового наполнителя [184, 185].

Сущность метода испытаний высоконаполненных магнитных эластомеров заключается в изгибе консольно закрепленного образца (полоска  $120 \times 10 \times 2$  мм) и измерении усилия изгиба при заданных углах деформации. В качестве основы для создания методики и прибора для испытаний магнитных эластомеров на изгиб использован стандартный метод определения жесткости картона при изгибе (ГОСТ 9582—60).

Прибор (рис. 8.6) сконструирован таким образом, что он легко крепится на траверсе разрывной машины. Скорость испытания задается и лимитируется скоростью движения траверсы. Усилие изгиба образца фиксируется с помощью силоизмерителя. Для увеличения точности определения усилия изгиба используют безинерционный силоизмеритель электронной разрывной машины 2001-0,5Р. Прибор в комплекте с машиной обеспечивает измерение усилия изгиба; постоянную скорость деформации в широком интервале; фиксацию усилия изгиба при заданном угле; фиксацию угла при заданном усилии; изгиб образца на угол до  $60^\circ$  с точностью  $\pm 1^\circ$ ; запись процесса испытания в масштабе 2 : 1.

Модуль изгиба рассчитывают по формуле:

$$E_{\text{изг}} = Pl/2I\beta^2, \quad (8.1)$$

где  $P$  — изгибающее усилие;  $l$  — расстояние между опорой и точкой приложения усилия;  $\beta$  — коэффициент силового подобия;  $I$  — момент инерции.

Приведенная формула позволяет вычислять модуль изгиба наполненных и армированных полимерных материалов при консольном нагружении образца.

Исследованиями и расчетами для высоконаполненных магнитных эластомеров установлена зависимость коэффициента

силового подобия от угла изгиба. Коэффициент силового подобия рассчитывали при условии, что для изотропного материала модуль растяжения равен модулю сжатия ( $E_p = E_{сж}$ ). Это соответственно приводит к равенству  $E_{изг} = E_p$  из формулы:

$$E_{изг} = 2E_p / (1 + \sqrt{E_p/E_{сж}}). \quad (8.2)$$

Значения коэффициента силового подобия для магнитных эластомеров приведены ниже:

Угол изгиба, град	10	20	30	40	50
$\beta$	1,2	1,7	2,2	2,6	3,0

В табл. 8.7 приведены данные об изменении модуля изгиба в процессе старения, а также показано, что разброс показателей не превышает 20%. Расчет числа образцов, необходимого для испытания, показал, что для получения результатов испытания с вероятностью 0,99 и отклонением 20% от среднего значения необходимо испытать три образца.

На рис. 8.7 представлены данные об изменении модуля изгиба магнитных эластомеров в зависимости от продолжительности старения и температуры. Анализ этих результатов показывает, что до определенного значения ( $\approx 140$  МПа) модуль изгиба при всех температурах изменяется монотонно, затем наблюдается его резкое возрастание, и он быстро достигает критических значений (300—400 МПа), после достижения которых материал полностью теряет эластичность и образцы при изгибе разрушаются.

Существенное изменение модуля изгиба в процессе старения и монотонный характер его возрастания предполагают возможность прогнозирования изменения указанного показателя при старении [186].

Таблица 8.7. Изменение модуля изгиба магнитных эластомеров в процессе старения при 90 °С

Продолжительность старения, сут	Толщина образца, мм	Изгибающее усилие (Н) при угле изгиба			Модуль изгиба (МПа) при угле изгиба			Среднее значение, $E_{изг}$ , МПа
		20°	30°	40°	20°	30°	40°	
До старения	1.98	0,020	0,032	0,046	43,3	43,4	42,6	43,1
	1,85	0,014	0,024	0,032	37,2	38,1	36,3	37,2
	1,98	0,014	0,022	0,032	30,3	28,5	29,4	29,4
	1,79	0,014	0,022	0,032	41,1	38,6	40,1	39,9
6 сут	1,97	0,054	0,092	0,116	118,9	120,9	109,2	116,3
	1,78	0,076	0,120	0,148	226,6	211,4	188,6	145,6
	2,24	0,078	0,112	0,140	116,7	100,0	89,5	102,4
	1,98	0,064	0,094	0,128	138,7	121,6	118,6	126,6
10 сут	1,90	0,106	0,160	0,200	258,7	233,2	208,7	233,5
	2,00	0,122	0,196	0,244	256,4	246,0	219,3	240,6
	1,92	0,118	0,168	0,224	280,3	238,2	227,4	248,6
	1,93	0,106	0,180	0,232	247,9	251,4	232,0	243,8

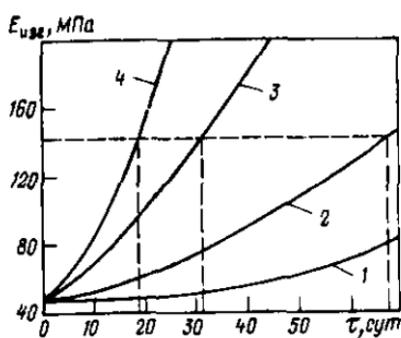


Рис. 8.7. Зависимость модуля изгиба высоконаполненных магнитных эластомеров от продолжительности старения при 70 °С (1), 80 (2), 90 (3) и 100 °С (4)

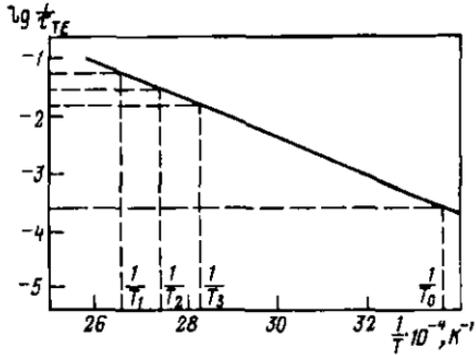


Рис. 8.8. Зависимость  $\lg 1/\tau_{TE}$  от  $1/T$  для магнитных эластомеров на основе наирита, содержащих 80% (масс.) наполнителя

Обработку результатов испытаний модуля изгиба высоконаполненных материалов проводили в соответствии с ГОСТ 9.033—74. Поскольку исследуемый материал сохраняет эластические свойства до достижения в процессе старения значений модуля изгиба 130—160 МПа, после чего скорость старения резко возрастает, что быстро приводит к полной потере эластичности, то предельным значением модуля изгиба ( $E_{изг.пр}$ ) для расчета срока хранения магнитного эластомера выбрано 140 МПа. По графику зависимости модуля изгиба от продолжительности старения (см. рис. 8.7) определяют время достижения предельного значения модуля изгиба при 100, 90 и 80 °С, равное соответственно 19, 32 и 67 сут ( $\tau_{TE}$ ). Затем строят зависимость  $\lg 1/\tau_{TE}$  от  $1/T$  (рис. 8.8) и полученную прямую продолжают до пересечения с перпендикуляром к оси абсцисс из точки, соответствующей значению  $1/T_0$  ( $T_0$  — заданное значение температуры). В данном случае  $T_0$  — температура хранения, равная 25 °С (298 К). Таким образом может быть найдено значение ординаты, равное  $-3,65$  (см. рис. 8.8), и вычислено время достижения  $E_{изг.пр}$  при 25 °С, равное 4464 сут, что соответствует 12 годам. Это значит, что значение модуля изгиба высоконаполненного магнитного эластомера, равное 140 МПа, в процессе хранения на воздухе при 25 °С будет достигнуто через 12 лет.

Таким образом, на основании данных о модуле изгиба можно прогнозировать работоспособность высоконаполненных магнитных материалов.

### 8.3. СТАБИЛЬНОСТЬ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ЭЛАСТИЧНЫХ МАГНИТОВ, МАГНИТОПРОВОДОВ И ЭКРАНОВ

**Эластичные магниты.** В качестве наполнителя при получении эластичных магнитов используют в основном феррит бария. Бариевые ферритовые порошки и спеченные керамические

магниты из них имеют отрицательный температурный коэффициент остаточной магнитной индукции, равный  $0,2\%/^{\circ}\text{C}$ . [187]. Таким образом, при охлаждении спеченных магнитов из феррита бария от  $25$  до  $-60^{\circ}\text{C}$  потери магнитной индукции могут составлять  $\approx 17\%$ .

Исследования стабильности остаточной намагниченности эластичных магнитов на основе термоэластопласта ДСТ-30, наполненных  $90\%$  (масс.) феррита бария, которую оценивали косвенно по силе магнитного притяжения намагниченных образцов таких магнитов к ферромагнитным телам (ее измеряли до и после выдержки эластичного магнита при нормальной температуре в течение 3; 6; 9 и 12 мес.; при  $50^{\circ}\text{C}$  в течение 15, 30, 45 и 60 сут; при  $-40^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч) показали, что этот показатель практически не изменяется [188]. Однако изделия на основе термоэластопласта ДСТ-30 могут эксплуатироваться при температурах не выше  $50^{\circ}\text{C}$ . Поэтому интерес представляли исследования термостабильности эластичных магнитов из магнитотвердых эластомеров на основе более термостойких каучуков — бутилкаучука БК-2045 и силоксанового СКТ, содержащих порошок феррита бария. Стабильность магнитных свойств эластичных магнитов на основе бутилкаучука, содержащего  $90\%$  (масс.) наполнителя, оценивали по изменению магнитной индукции на его поверхности. Магниты выдерживали в камерах нагревания и охлаждения; индукцию измеряли после выемки образцов из камер при нормальной температуре. Стойкость эластичных магнитов к термоудару оценивали после трех циклов попеременного воздействия на образцы температур  $100$  и  $-60^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч. При определении устойчивости образцов к низким температурам их выдерживали при  $-40^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч, к высоким — при  $100^{\circ}\text{C}$  в течение 100 ч. Результаты измерений показали, что магнитная индукция эластичных магнитов на основе бутилкаучука при испытаниях на термоудар, морозо- и термостойкость практически не меняется.

Была также исследована термостабильность эластичных магнитов на основе силоксанового каучука СКТВ-1. Стойкость к термоудару оценивали по изменению магнитной индукции на поверхности намагниченного образца после трех циклов попеременного охлаждения образцов до  $-50^{\circ}\text{C}$  (1 ч) и нагревания до  $50^{\circ}\text{C}$  (1 ч). При испытании на морозостойкость образцы выдерживали при  $-50^{\circ}\text{C}$  в течение 4 ч, на термостойкость — при  $100^{\circ}\text{C}$  в течение 100 ч. Результаты испытаний магнитов на основе каучука СКТВ-1, наполненных  $80\%$  (масс.) феррита бария, позволили сделать вывод о термостабильности эластичных магнитов на основе силоксанового каучука.

Таким образом, эти испытания показали, что эластичные магниты морозо- и термостойки, их магнитные свойства стабильны при воздействии термоудара, а также длительного нагревания. Для оценки магнитных свойств постоянных магнитов в условиях эксплуатации они были установлены в релейных

системах контактного типа в качестве источников постоянных магнитных полей, где прошли климатические испытания по режимам, аналогичным описанным выше для магнитов на основе бутилкаучука. Оценку эксплуатационной надежности постоянных магнитов производили по изменению чувствительности реле, выраженной через напряжение отпускания ( $U_{отп}$ ) и напряжение срабатывания ( $U_{ср}$ ).

	Термоудар	Морозостой- кость	Термостой- кость
$U_{ср}$ , В			
до испытаний	3,7—4,3	2,7—3,5	3,0—3,7
после испытаний	3,9—4,5	3,0—4,0	2,9—3,5
$U_{отп}$ , В			
до испытаний	1,6—1,25	1,4—2,3	1,0—2,3
после испытаний	1,2—2,1	1,3—2,4	1,3—2,4

Испытания показали, что реле, укомплектованные эластичными магнитами, сохраняют работоспособность при повышенной и пониженной температурах, а также при воздействии термоудара; нарушений контактирования реле во время и после испытаний не наблюдалось; изменение чувствительности реле в процессе испытаний и после их завершения находится в пределах нормы.

Кроме того, была проведена оценка стабильности магнитных свойств магнитотерапевтических бужей, изготовленных на основе каучука СКТВ-1. Стабильность магнитных свойств бужей оценивали по изменению магнитной индукции на их поверхности при воздействии термоудара и отрицательных температур. Испытания на стойкость к термоудару включали три цикла попеременного воздействия температур  $-50$  и  $50^\circ\text{C}$  (по 1 ч), при испытании на морозостойкость образцы выдерживали при  $-50^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Испытания показали, что остаточная магнитная индукция магнитотерапевтических бужей в этих условиях практически не меняется, что особенно важно при их стерилизации.

Магнитная индукция и коэрцитивная сила магнитотвердых эластомеров практически не изменяются после хранения в складских условиях в течение 2 лет.

Следует отметить, что из-за того, что ферриты имеют отрицательный температурный коэффициент, при разработке изделий из магнитотвердых эластомеров с такими наполнителями, которые будут длительно эксплуатироваться при воздействии отрицательных температур, необходима дополнительная проверка стабильности их рабочих характеристик непосредственно при охлаждении.

**Эластичные магнитопроводы и экраны.** При работе эластичных магнитопроводов и экранов из магнитномягких эластомеров в высокочастотных слабых полях большое значение имеет стабильность их магнитной проницаемости как в отсутствие внешнего постоянного магнитного поля, так и при эксплуатации в режиме подмагничивания. В первом случае о стабильно-

сти магнитной проницаемости можно судить по значению коэффициента амплитудной нестабильности проницаемости  $\Psi$ :

$$\Psi = \frac{\mu_{a1} - \mu_{a2}}{\mu_n (H_2 - H_1)}, \quad (8.3)$$

где  $\mu_{a1}$ ,  $\mu_{a2}$  — амплитудная магнитная проницаемость при напряженности поля  $H_1$  и  $H_2$ ;  $\mu_n$  — начальная магнитная проницаемость.

Коэффициент амплитудной нестабильности зависит от формы кривой намагничивания магнитного материала и определяется его физико-химическим составом и структурой.

Во втором случае, при наличии постоянной составляющей магнитного поля, обусловленной режимом работы изделий из магнитных эластомеров или влиянием внешних магнитных полей, о стабильности магнитной проницаемости можно судить по величине обратимой магнитной проницаемости  $\mu_{обр}$ :

$$\mu_{обр} = \Delta B_{\max} / \Delta H_{\max}. \quad (8.4)$$

На магнитную проницаемость изделий из магнитных эластомеров могут влиять продолжительность и условия эксплуатации. Это влияние может быть оценено по относительному изменению магнитной проницаемости в течение заданного времени. Так, эластичный магнитопровод, магнитная проницаемость которого в течение года изменяется не более чем 0,1—0,2%, считается стабильным.

С целью установления влияния типа каучука на стабильность магнитных свойств эластичных магнитопроводов и экранов исследовано изменение магнитной проницаемости магнитных эластомеров на основе каучуков наирит Кр-100, СКН-18 и СКТВ-1, наполненных 85% (масс.) медьсодержащего феррита И-7. Измерение магнитной проницаемости проводили на образцах в виде тороидов толщиной 2 мм с внутренним диаметром 12 мм и наружным диаметром 40 мм. Число витков намагничивающей обмотки составляло 100, измерительной — 60; намагничивающее поле 1600 А/м при токе 1,3 А. Магнитную проницаемость измеряли на баллистической установке БУ-3 с использованием термостата от установки «Резонанс» для нагревания образцов от 25 до 100°C и охлаждения от 100 до 25°C. Результаты испытаний приведены ниже (в числителе — значения магнитной проницаемости при нагревании, в знаменателе — при охлаждении):

	Наирит Кр-100	СКН-18	СКТВ-1
25°C	6,63/6,64	4,82/4,68	7,05/7,18
50°C	6,53/6,50	4,73/4,68	6,87/6,87
75°C	6,84/6,85	4,50/4,68	6,73/6,91
100°C	6,67/6,67	4,62/4,62	6,78/6,78

С целью установления влияния типа наполнителя на термостабильность магнитных эластомеров были исследованы материалы на основе наирита, наполненные 70% (масс.) медь-

содержащего феррита И-7, никельцинкового 600НН и кобальтового  $\text{Co}_2\text{Z}$ . Результаты измерений магнитной проницаемости магнитномягких эластомеров при температурах от 25 до 100 °С приведены ниже:

	И-7	600НН	$\text{Co}_2\text{Z}$
25 °С	4,05/4,05	4,65/4,45	3,25/3,25
50 °С	4,05/4,01	4,65/4,55	3,25/3,25
75 °С	3,91/4,01	4,50/4,54	3,25/3,25
100 °С	4,02/4,02	4,68/4,68	3,18/3,18

С целью определения стойкости эластичных магнитопроводов и экранов к термоудару были проведены измерения магнитной проницаемости магнитномягких эластомеров на основе различных каучуков (на измерителе добротности Е9-5А). Ниже приведены результаты испытаний магнитномягких эластомеров на основе изопренового каучука, наполненных 85% (масс.) никельцинкового феррита 600НН:

T, °С	20	0	-20	-50	-20	0	20	40	80	100
$\mu$	7,12	7,16	7,21	7,26	7,23	7,20	7,16	7,11	7,01	6,96

Таким образом, анализ приведенных данных показывает, что магнитномягкие эластомеры обладают достаточной термостабильностью по магнитной проницаемости в интервале температуры от 25 до 100 °С, а также устойчивостью к термоудару от -50 до 100 °С независимо от типа каучука, типа и количества магнитного наполнителя.

#### 8.4. СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ ПРИ ДИНАМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

При выборе материала и конструкции магнитных элементов радиоэлектронной и другой аппаратуры необходимо учитывать влияние деформационных нагрузок на их свойства и, в частности, на свойства магнитных эластомеров. Анализ работ (например [189, 190]), в которых приведены статические и динамические характеристики наиболее часто применяемых ферритов (никельцинковых и марганеццинковых), показал, что проводимые исследования прочностных характеристик ферритов в зависимости от статических и динамических нагрузок не имеют систематического характера, а в некоторых случаях имеющиеся данные противоречивы. Противоречия объясняются тем, что исследования проводят на образцах различных размеров, полученных по различной технологии, и используют разные методы испытаний. На прочность хрупких материалов, к которым относятся и ферриты, большое влияние оказывают дефекты структуры, в частности поверхностные трещины, которые появляются при их получении под воздействием давления и температуры [191, 192]. Таким воздействиям подвергаются ферритовые порошки в эластомерной матрице, поэтому необходимо знать, как изменяются магнитные параметры керамических ферритов в области упругих деформаций [193].

Влияние механических напряжений на магнитные свойства ферритов обусловлены так называемым магнитоупругим эффектом, обратным эффекту магнитоstriction [194]. При появлении в ферромагнитном образце механических напряжений даже при отсутствии внешнего магнитного поля происходит изменение магнитных свойств. Эти изменения определяются тем, что возникающая при этом упругая деформация вызывает перераспределение ориентаций самопроизвольно намагниченных областей (доменов) материала, а также изменение абсолютного значения его намагниченности [195]. Эти процессы для любого ферромагнитного тела неизбежно сопровождаются дополнительной деформацией магнитоstrictionной природы. Кроме того, при упругой деформации зависимость напряжения от деформации магнитного материала под влиянием внешнего магнитного поля несколько меняется. Это также связано с проявлением механоstriction и приводит к отклонению от закона Гука (рис. 8.9).

На рис. 8.10 представлена зависимость относительной магнитной проницаемости марганеццинкового феррита от деформаций растяжения и сжатия. Как видно из рисунка, деформация растяжения приводит к уменьшению  $\mu_{отн}$  феррита, а при деформации сжатия эта зависимость имеет экстремальный характер, что обусловлено перестройкой структуры материала. Следовательно, действие упругих напряжений зависит от их характера и величины, от типа ферромагнитного материала, т. е. от величины и знака, его магнитоstriction, а также от соотношения магнитоупругой, кристаллографической и других видов магнитной анизотропии, в том числе и вызванной внутренними и внешними напряжениями.

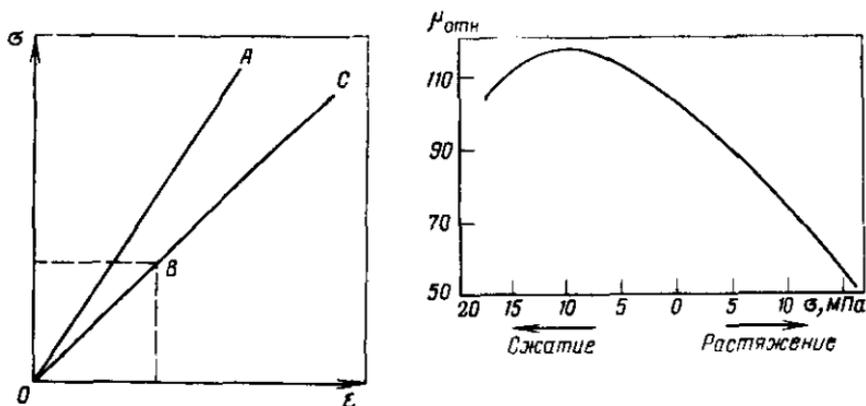


Рис. 8.9. Влияние внешней механической нагрузки на механоstriction (OA — для ферритов в сильном магнитном поле, OBC — при отсутствии магнитного поля)

Рис. 8.10. Влияние деформаций растяжения и сжатия на относительную магнитную проницаемость марганеццинковых ферритов

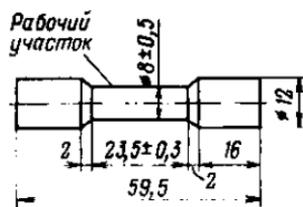
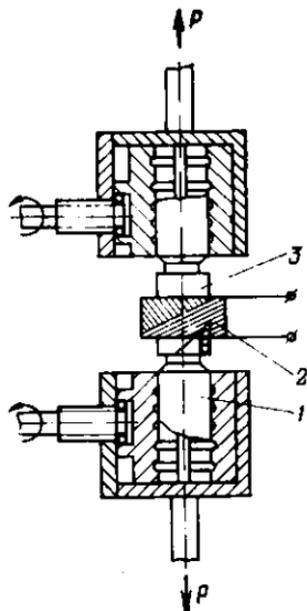


Рис. 8.11. Образец из магнитномягкого эластомера для оценки изменения магнитной проницаемости при растяжении

Рис. 8.12. Устройство для оценки изменения магнитной проницаемости магнитномягких эластомеров при растяжении:

1 — образец из магнитномягкого эластомера; 2 — катушка индуктивности; 3 — недеформируемый тонкостенный цилиндр



Необходимо отметить, что магнитные спектры марганеццинковых ферритов при сжатии смещаются в область более высоких частот, никельцинковых — в область низких частот.

Для определения изменения основной магнитной характеристики магнитномягкого эластомера — магнитной проницаемости  $\mu$  в зависимости от деформации растяжения и содержания магнитного наполнителя может быть использован метод измерения индуктивности катушки с цилиндрическим магнитным сердечником, изготовленным из этого материала. Для обеспечения в процессе эксперимента неизменности поперечного сечения катушки намотку производят не на катушку, а на немагнитический тонкостенный цилиндр, который при растяжении не подвергается деформации. Образец для испытаний показан на рис. 8.11. Образец подвергали действию растягивающих нагрузок от 5 до 50Н на разрывной машине типа РМУ-0,005, при этом интервал деформаций составлял от 0 до 100%. Для закрепления исследуемых образцов в разрывной машине было изготовлено немагнитное приспособление (рис. 8.12).

Индуктивность катушки устройства, приведенного на рис. 8.12, измеряли с помощью измерителя добротности типа Е 9-4 при частоте 5 МГц; магнитную проницаемость магнитномягкого эластомера рассчитывали с учетом изменяющегося поперечного сечения образца при растяжении и неизменном поперечном сечении катушки:

$$\mu_{\text{отн}} = 1 + [L/\mu_0 K_L (n^2/l) S_0] - S_K/S_0, \quad (8.5)$$

где  $\mu_{\text{отн}}$  — относительная магнитная проницаемость образца магнитномягкого эластомера;  $\mu_0$  — абсолютная магнитная проницаемость, равная  $4\pi \cdot 10^{-7}$  Гн/м;  $L$  — индуктивность катушки, Гн;  $n$  — число витков катушки;  $l$  —

длина катушки, м;  $K_L$  — коэффициент, зависящий от отношения длины катушки  $l$  к диаметру ее обмотки  $d$ ; например, если  $l/d \approx 0,6$ , то  $K_L = 0,52$ ;  $S_0$  — площадь поперечного сечения образца, м<sup>2</sup>;  $S_k$  — площадь поперечного сечения катушки, м<sup>2</sup>.

Для анализа зависимости магнитной проницаемости магнитномягких эластомеров от содержания наполнителя и деформации растяжения рассмотрим модель этого материала со следующими допущениями: объем материала постоянен; частицы ферромагнитного наполнителя распределены в материале равномерно и упорядоченно в вершинах простейшей кубической решетки; частицы наполнителя имеют форму цилиндров с диаметром и высотой, равными  $a$ ; частицы наполнителя имеют одинаковую ориентацию, причем образующие цилиндров расположены вдоль линии направления приложения растягивающего усилия; частицы наполнителя имеют относительную магнитную проницаемость  $\mu_r$ .

Следует отметить, что диаметр образца в процессе растяжения меняется в зависимости от величины растягивающего усилия. Расчет напряжений  $\sigma$ , возникающих в образцах магнитномягкого эластомера, проводили с учетом изменяющегося поперечного сечения образца в процессе деформации по формуле:

$$\sigma = \tau_p / S_0, \quad (8.6)$$

где  $\tau_p$  — растягивающая нагрузка, Н.

С учетом допущений, принятых при разработке модели магнитномягкого эластомера, число частиц  $N_L$  магнитного наполнителя на единицу длины (в единичном объеме) равно:

$$N_L = \sqrt[3]{4\rho/\pi} (1/a), \quad (8.7)$$

где  $\rho$  — коэффициент объемного наполнения;  $a$  — размер частицы.

При этом расстояние между частицами составляет:

$$b = \frac{1 - N_L a}{N_L} = \frac{1 - \sqrt[3]{4\rho/\pi}}{\sqrt[3]{4\rho/\pi}} a. \quad (8.8)$$

Линейную деформацию растяжения или сжатия образца, будем характеризовать коэффициентом  $K$ , который связан, например, с относительным удлинением при разрыве следующим образом:

$$K = \epsilon/100 + 1. \quad (8.9)$$

При  $K > 1$  имеем деформацию растяжения, а при  $K < 1$  — сжатия. При анализе зависимости магнитной проницаемости от деформации растяжения для магнитномягких эластомеров с малым содержанием магнитного наполнителя (вариант I), для которых справедливо условие  $b \gg a$ , при растяжении единицы длины образца в  $K$  раз коэффициент линейной деформации промежутка между частицами  $K_1$  будет равен  $K$ , т. е. коэффициенту линейной деформации материала. Для материалов с большим содержанием магнитного наполнителя (вариант II), для которых расстояние между частицами наполнителя  $b$  сопоставимо с размером частицы  $a$ , при растяжении единицы длины об-

разца в  $K$  раз коэффициент линейной деформации промежутка между частицами  $K$  будет равен:

$$K_{II} = \frac{(a+b)K - a}{b} = \frac{K - \sqrt[3]{4\rho/\pi}}{1 - \sqrt[3]{4\rho/\pi}}. \quad (8.10)$$

Магнитная проводимость магнитномягкого эластомера  $\rho_M$  определяется суммой магнитных проводимостей частиц ферромагнитного наполнителя  $\rho_{M_1}$  и полимерной основы  $\rho_{M_2}$ . При этом магнитная проводимость линейной цепи магнитных частиц, число которых на единице длины образца равно  $N_L$ , в зависимости от содержания наполнителя и с учетом формул (8.6) — (8.9) будет выражаться следующим образом:

вариант I

$$\begin{aligned} \rho_M &= \frac{1}{N_L} \frac{1}{\frac{4a}{\mu_0 \mu_r \pi a^2} + \frac{4bK_I}{\mu_0 \pi a^2}} = \\ &= \sqrt[3]{\frac{\pi}{4\rho}} \frac{\mu_0 \mu_r (\pi a^2 / 4)}{1 + \mu_r K_I (1 - \sqrt[3]{4\rho/\pi})}; \end{aligned} \quad (8.11)$$

вариант II

$$\begin{aligned} \rho_M &= \frac{1}{N_L} \frac{1}{\frac{4a}{\mu_0 \mu_r \pi a^2} + \frac{4bK_{II}}{\mu_0 \pi a^2}} = \\ &= \sqrt[3]{\frac{\pi}{4\rho}} \frac{\mu_0 \mu_r (\pi a^2 / 4)}{1 + \mu_r (K_{II} - \sqrt[3]{4\rho/\pi})}. \end{aligned} \quad (8.12)$$

При этом магнитная проводимость  $\rho_{M_1}$  всех линейных цепей магнитных частиц в единичном объеме материала, число которых на единицу площади поперечного сечения образца равно  $N_S = \sqrt[3]{(4\rho/\pi)^2} (1/a^2)$  будет составлять:

вариант I

$$\rho_{M_1} = N_S \rho_M = \frac{\pi}{4} \frac{\mu_0 \mu_r \sqrt[3]{4\rho/\pi}}{1 + \mu_r K_I (1 - \sqrt[3]{4\rho/\pi})}; \quad (8.13)$$

вариант II

$$\rho_{M_1} = N_S \rho_M = \frac{\pi}{4} \frac{\mu_0 \mu_r \sqrt[3]{4\rho/\pi}}{1 + \mu_r (K_{II} - \sqrt[3]{4\rho/\pi})}. \quad (8.14)$$

При определении магнитной проводимости полимерной части единичного объема, свободной от линейных цепей магнитных частиц, площадь поперечного сечения этой части  $S_{II}$  будет:

$$S_{II} = 1 - N_S (\pi a^2 / 4) = 1 - (\pi/4) \sqrt[3]{(4\rho/\pi)^2}. \quad (8.15)$$

При анализе зависимости магнитной проницаемости магнитномягких эластомеров от содержания наполнителя и деформации растяжения необходимо учитывать коэффициент попереч-

ной деформации образца. В первом варианте при растяжении единицы длины образца в  $K$  раз полимерная часть единичного объема также растягивается в  $K$  раз, при этом ее поперечное сечение деформируется (сжимается) с коэффициентом поперечной деформации  $K_1$ . Исходя из предположения о малости объема, занятого линейными цепями с магнитными частицами, по сравнению с объемом полимерной части, который принимается постоянным, для  $K_1$  можно записать:

$$K_1 = 1/K. \quad (8.16)$$

Во втором варианте при растяжении единицы длины образца в  $K$  раз полимерная часть, так же как и в первом варианте, деформируется в  $K$  раз, но для коэффициента поперечной деформации  $K_1$  в этом случае с учетом несжимаемой части поперечного сечения единичного объема, занятой линейными цепями с магнитными частицами наполнителя, будем иметь:

$$K_1 = \frac{1/K - N_S(\pi a^2/4)}{1 - N_S(\pi a^2/4)} = \frac{1 - K(\pi/4)^{3/2} \sqrt{(4\rho/\pi)^2}}{K^2 [1 - (\pi/4)^{3/2} \sqrt{(4\rho/\pi)^2}]}. \quad (8.17)$$

При этом для магнитной проводимости  $\rho_{m_2}$  полимерной части единичного объема с учетом зависимостей (8.15) и (8.16) получим:

вариант I

$$\rho_{m_2} = (\mu_0/K^2) [1 - (\pi/4)^{3/2} \sqrt{(4\rho/\pi)^2}]. \quad (8.18)$$

вариант II

$$\rho_{m_2} = (\mu_0/K^2) [1 - K(\pi/4)^{3/2} \sqrt{(4\rho/\pi)^2}]. \quad (8.19)$$

Рассмотрим магнитную проводимость  $\rho_m$  единичного объема магнитномягкого эластомера, которую при условиях растяжения его в  $K$  раз и постоянства объема при деформации можно представить в виде:

$$\rho_m = \mu_0 \mu_{отн} / K^2 = \rho_{m_1} + \rho_{m_2}. \quad (8.20)$$

Подставив (8.11), (8.12) и (8.17) в (8.18) и (8.19), нетрудно получить для магнитной проницаемости  $\mu_{отн}$  магнитномягкого эластомера следующие выражения:

вариант I

$$\mu_{отн} = 1 - \frac{\pi}{4} \sqrt[3]{(4\rho/\pi)^2} + \frac{K^2 \mu_r (\pi/4)^{3/2} \sqrt{4\rho/\pi}}{1 + \mu_r K (1 - \sqrt[3]{4\rho/\pi})}. \quad (8.21)$$

вариант II

$$\mu_{отн} = 1 - K \frac{\pi}{4} \sqrt[3]{(4\rho/\pi)^2} + \frac{K^2 \mu_r (\pi/4)^{3/2} \sqrt{4\rho/\pi}}{1 + \mu_r (K - \sqrt[3]{4\rho/\pi})}. \quad (8.22)$$

Отметим, что для  $K=1,0$ , т. е. при отсутствии деформации, выражения для  $\mu_{отн}$  для обоих вариантов совпадают, чего и следовало ожидать.

Рис. 8.13. Аналитические зависимости магнитной проницаемости магнитномягких эластомеров от содержания наполнителя:

1 — расчет по (8.21) и (8.22) для материала с ферритом 600НН; 2 — расчет по (8.23) для материала с ферритом 600НН; 3 — расчет по (8.21) и (8.22) для материала с ферритом 2000НН; 4 — расчет по (8.23) для материала с ферритом 2000НН

Проверку правильности выбора модели магнитномягкого эластомера, а следовательно, и правильности определения  $\mu_{отн}$  можно провести путем сравнения  $\mu_{отн}$ , определяемой по формулам (8.21) и (8.22), с результатами, полученными из уточненной формулы Лихтенеккера [136] вида:

$$\mu_{отн} = (c\mu_f)^p, \quad (8.23)$$

где  $c$  — коэффициент, зависящий от формы и размеров частиц магнитного наполнителя;  $\mu_f$  — магнитная проницаемость керамического феррита, из которого получены частицы магнитного наполнителя; при использовании никельцинковых ферритовых порошков типа 600НН и 2000НН величина  $c\mu_f$  равна соответственно 55 и 70.

Полагая, что  $\mu_r = c\mu_f$ , по формулам (8.21) и (8.22) можно рассчитать значения магнитной проницаемости  $\mu_{отн}$  магнитных эластомеров в зависимости от содержания магнитного наполнителя  $p$  (рис. 8.13). Результаты расчетов, приведенные на рис. 8.13, свидетельствуют о том, что формулы (8.21), (8.22) и (8.23) достаточно хорошо согласуются друг с другом, что свидетельствует о правильности выбранной модели магнитномягкого эластомера.

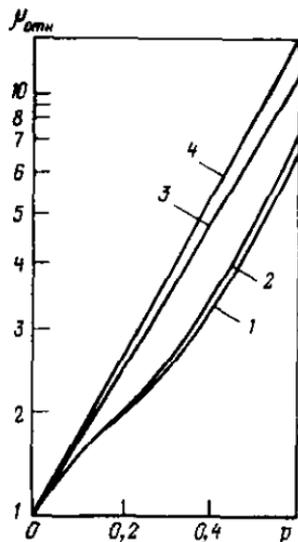
Анализ результатов расчетов зависимости магнитной проницаемости  $\mu_{отн}$  от величины деформации, проведенных по формулам (8.21) и (8.22) при  $\mu_r = 70$  и  $0,5 \leq K \leq 2,0$  (рис. 8.14), позволяет сделать вывод о том, что в случае малонаполненных магнитномягких эластомеров при растяжении, т. е. при увеличении  $K$ , следует ожидать увеличения  $\mu_{отн}$ , а в случае высоконаполненных — ее уменьшения.

На рис. 8.15 представлены зависимости относительного изменения магнитной проницаемости  $\Delta\mu$ , определяемой (в %) по формуле

$$\Delta\mu = (\mu_{отн} - \mu_{отн \cdot K=1}) / \mu_{отн \cdot K=1} \quad (8.24)$$

от коэффициента деформации  $K$  и содержания магнитного наполнителя  $p$ , рассчитанные по формулам (8.21), (8.22) и (8.24) для случая  $\mu_r = 70$ ;  $0,5 \leq K \leq 2,0$ .

Отметим, что для высоконаполненных материалов зависимость магнитной проницаемости от деформации и степени на-



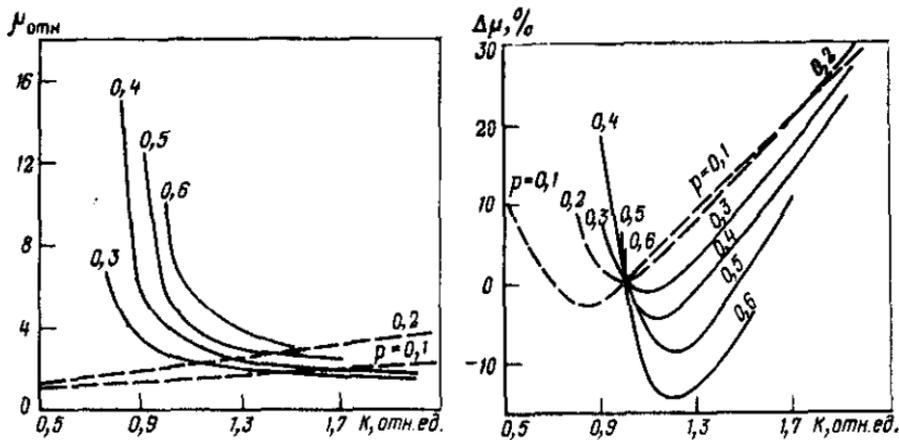


Рис. 8.14. Аналитические зависимости магнитной проницаемости магнитномягких эластомеров от деформации и содержания магнитного наполнителя: пунктир — модель малонаполненного эластомера (вариант I); сплошные линии — модель высоконаполненного эластомера (вариант II)

Рис. 8.15. Аналитические зависимости относительного изменения магнитной проницаемости магнитномягких эластомеров от деформации и содержания магнитного наполнителя

полнения может быть определена не во всем исследованном интервале значений  $K$  из-за ограничения деформации предельно допустимыми, при которых величина коэффициента линейной или поперечной деформации теряет физический смысл (становится отрицательной). Появление подобных ограничений согласуется с экспериментом, так как для высоконаполненных материалов величина относительного удлинения при разрыве мала и увеличивается с уменьшением содержания наполнителя.

Для экспериментального определения зависимости изменения магнитной проницаемости деформации (растяжения) и содержания магнитного наполнителя были изготовлены цилиндрические образцы из магнитномягких эластомеров на основе каучука СКН-40М и ферритов 600НН и 2000НН. Данные о зависимости  $\mu$  эластомеров от содержания наполнителя приведены ниже:

Содержание наполнителя, % (об.)/% (масс.)		$\mu$	Содержание наполнителя, % (об.)/% (масс.)		$\mu$
600НН			2000НН		
8/30	1,9		8/30	1,95	
16/50	2,4		16/50	2,45	
30/70	2,9		24/60	2,75	
			30/70	3,55	
			45/80	4,25	

На рис. 8.16 приведены результаты экспериментального исследования влияния деформации растяжения на относительное изменение магнитной проницаемости материала на основе каучука СКН-40М и феррита 2000НН. Из сравнения эксперимен-

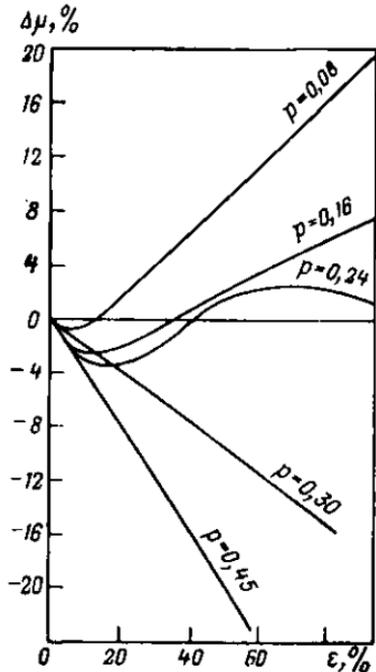
Рис. 8.16. Экспериментальные зависимости относительного изменения магнитной проницаемости магнитномягких эластомеров от деформации и содержания магнитного наполнителя

тальных и теоретических (рис. 8.15) зависимостей относительного изменения магнитной проницаемости от деформации и содержания ферритового наполнителя следует, что принятая модель магнитномягкого эластомера лишь приближенно описывает структуру реального гетерогенного материала. Тем не менее формулы (8.21) и (8.22), полученные на основании анализа свойств данной модели, могут быть применены для качественной оценки влияния деформации на магнитные свойства таких материалов.

Изменение магнитной проницаемости материала при его деформации можно объяснить взаимным перемещением частиц ферритового наполнителя; величина и характер этого изменения являются сложной функцией степени деформации, содержания и типа ферритового наполнителя и свойств полимерной основы.

Для определения влияния остаточной деформации, возникающей при многократном сжатии образцов из магнитномягких эластомеров, на их магнитные свойства был использован метод измерения магнитной восприимчивости материалов с помощью прибора ИМВС-1. Образцы изготавливали из композиций на основе нитрильного каучука СКН-40М с содержанием никельцинкового феррита 2000НН 8, 30 и 45% (об.). Образцы подвергали предварительной статической деформации  $\epsilon_{ст} = 4\%$  и последующей динамической деформации  $\epsilon_0 = 30\%$ . Динамическое нагружение проводили в три цикла. Результаты испытаний показали, что материалы с 8% (об.) ферритового наполнителя выдержали 115 тыс. циклов до разрушения, с 30% (об.) — 65 тыс. циклов и с 45% (об.) — 11 тыс. циклов. Следует отметить, что магнитная проницаемость магнитномягких эластомеров уменьшается с увеличением числа циклов нагружения.

Таким образом, установленные закономерности позволяют прогнозировать поведение магнитных эластомеров в различных условиях эксплуатации под влиянием давления и динамических воздействий. Взаимосвязь механических напряжений с изменением магнитной проницаемости магнитномягких эластомеров,



определяемая по формуле

$$d\mu/\mu = (1/\pi) \mu_n \lambda_0 \sigma, \quad (8.25)$$

где  $\mu$  — измеряемая магнитная проницаемость;  $\mu_n$  — исходная магнитная проницаемость;  $\lambda_0$  — начальная магнитострикция;  $\sigma$  — механическое напряжение.

позволяет использовать такие материалы для измерения механических напряжений, индикации трещин и дефектов, измерения глубины электрохимической обработки металлов и т. д.

## Глава 9

### ВЛИЯНИЕ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В настоящее время при создании композиционных материалов на основе полимеров широко применяют различные методы физического воздействия, позволяющие улучшить свойства получаемых материалов. К таким методам относятся воздействие ионизирующих излучений, приводящее к возникновению сильного электрического поля в диэлектрике, изменение фотопроводимости и радиационной электропроводности полимеров под влиянием магнитного поля, изменение свойств полимеров, в частности адгезионной прочности, при наложении внешнего магнитного поля, а также изменение скорости и направления химических реакций в магнитном поле [196—199].

#### 9.1. МАГНИТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Проблема влияния магнитного поля на протекание химических реакций издавна привлекала внимание исследователей, однако до недавнего времени отсутствие физически обоснованных механизмов действия магнитного поля на элементарные акты химических реакций значительно тормозило эти исследования. Целенаправленные исследования в этой области стали возможными только после выяснения механизмов влияния внешнего постоянного магнитного поля на направление химических процессов и свойства получающихся продуктов. С тех пор появилось большое число экспериментальных примеров, подтверждающих предложенные механизмы. В настоящее время ясно, в каких химических реакциях можно ожидать заметного влияния магнитного поля, и сформулированы условия, необходимые для его максимального проявления.

Установлено [200], что влияние магнитного поля на химические реакции объясняется образованием промежуточных комплексов — свободных радикалов (радикальных пар), обладаю-

щих парамагнетизмом и имеющих несколько спиновых состояний. Это связано с тем, что у электрона одному значению спинового квантового числа  $S$  отвечают два спиновых состояния с различными проекциями спина на заданном направлении. Число спиновых состояний определяется квантовым числом и равно  $2S+1$ .

Спиновые угловые моменты, связанные с внутренним движением частицы и определяемые спиновым квантовым числом, могут векторно складываться, давая суммарный спин  $S_z$ , что и происходит в органических молекулах. При этом диамагнитные молекулы содержат четное число спаренных электронов. У них суммарный спин  $S_z = 0$ , магнитное квантовое число  $M_{SK}$ , которое является проекцией спинового углового момента на выделенное направление  $z$ , равно нулю, число спиновых состояний составляет  $2S_z + 1 = 1$ . Это состояние получило название синглетного и обозначается  $S$ . В свободных радикалах или ион-радикалах кроме четного числа спаренных электронов имеется один неспаренный электрон, следовательно  $S_z = 1/2$ ,  $M_{SK} = \pm 1/2$ , число спиновых состояний равно 2, т. е. радикал находится в дублетном состоянии  $D$ . В триплетном состоянии молекулы  $T$  два электрона имеют такую ориентацию спинов, что  $S_z = 1$ ,  $M_{SK} = \pm 1, 0$ , а число спиновых состояний равно трем и они обозначаются как  $T_+$ ,  $T_-$ ,  $T_0$ .

Впервые влияние магнитного поля на радикальные реакции было установлено при взаимодействии пентафторбензилхлорида с  $n$ -бутиллитием: соотношение продуктов реакции изменялось на десятки процентов при наложении внешнего магнитного поля с индукцией 1,5—2 Тл [201, 202].

Распределение радикальных пар по спиновым состояниям не является равновесным, так как в момент образования и за время спин-решеточной релаксации  $T_1$  радикальные пары должны были бы иметь суммарный спиновой момент, равный суммарному спиновому моменту исходных частиц. Однако взаимодействие магнитных моментов радикальных пар с внутренними магнитными полями обуславливает возможность переходов между различными спиновыми состояниями. Это приводит к появлению продуктов реакции, природа которых зависит от спинового состояния радикальной пары. Наложение внешнего магнитного поля в зависимости от механизма магнитного взаимодействия облегчает или, наоборот, затрудняет переходы между спиновыми состояниями, что приводит к изменению в магнитном поле соотношения между получаемыми продуктами. В этом и заключается сущность магнитных эффектов в химических реакциях.

Свободные радикалы — это активные промежуточные частицы, представляющие собой продукты распада молекул. Каждый фрагмент при радикальном распаде молекулы обладает неспаренным электроном, что обуславливает многие его отличительные свойства. Образование продукта рекомбинации двух сво-

бодных радикалов ( $R-R'$ ) возможно только при антипараллельной ориентации спинов электронов (принцип Паули). Такая ориентация обеспечивает реакционноспособное (синглетное) состояние радикалов  $S$ , которое описано выше. Кроме того, возможна параллельная ориентация спинов, которой отвечают три нереакционноспособных (триплетных) состояния ( $T_0$ ,  $T_+$ ,  $T_-$ ). Если при распаде молекулы  $R-R'$  образовалась радикальная пара в триплетном состоянии  $R\uparrow\uparrow R'$ , то рекомбинация в радикальной паре произойти не может (в данном случае реакция запрещена по спину).

Как сейчас установлено, спиновый запрет может быть снят магнитными взаимодействиями в радикалах, и этот процесс зависит от индукции внешнего магнитного поля. Таким образом, магнитное поле может менять долю реакционноспособного синглетного состояния и тем самым изменять соотношение путей образования продуктов внутривалентной рекомбинации радикалов  $R-R'$  и рекомбинации радикалов в растворе ( $R-R'$ ,  $(R'-R')$ ). В соответствии со спиновым запретом рекомбинация в триплетных радикальных парах не происходит, и радикалы  $R\cdot$ ,  $R'\cdot$  диффундируют в раствор. Предположим, что в ходе реакции образовалась радикальная пара, содержащая два неспаренных электрона. В зависимости от способа проведения реакции эти электроны могут находиться в синглетном или триплетном состоянии. Следует отметить, что три компоненты триплетного состояния ( $T_+$ ,  $T_0$ ,  $T_-$ ) в отсутствие магнитного поля имеют одинаковую энергию. При наложении внешнего магнитного поля меняется скорость переходов между реакционноспособным (синглетным) и нереакционноспособным (триплетным) состояниями. Эти переходы (так называемая интеркомбинационная конверсия в радикальной паре) согласно существующим представлениям могут быть обусловлены как электронно-ядерным сверхтонким взаимодействием (СТВ), так и зеемановским взаимодействием (при различных  $g$ -факторах свободного электрона радикала или ион-радикалов в паре). Оба этих механизма сводятся к тому, что частоты прецессии двух электронных спинов различаются. При этом сверхтонкое взаимодействие заключается в том, что магнитные ядра, входящие в состав радикалов, создают внутреннее магнитное поле, действующее наряду с внешним на электронные спины. Вследствие этого эффективное магнитное поле и, следовательно, частоты прецессии различны для электронных спинов в радикальной паре.

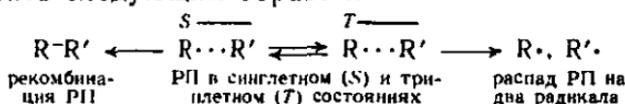
Приведенные качественные рассуждения подтверждаются строгими теоретическими расчетами [203—205]. Теория показывает, что характерными параметрами, определяющими величину магнитного эффекта, являются константы СТВ, разность частот прецессии радикалов пары  $\Delta g = g_1 - g_2$  и время жизни пары. Магнитный эффект, следовательно, зависит от магнитно-резонансных характеристик радикалов, вязкости растворителя и температуры реакции. Уменьшение подвижности радикалов

должно приводить к увеличению влияния магнитного поля на рекомбинацию радикалов. Теоретические оценки показывают, что заметных эффектов магнитного поля можно ожидать в невязких жидкостях ( $\eta \approx 10^{-11}$  с) только при сравнительно высоких значениях индукции магнитного поля ( $B > 0,125$  Тл) или аномально больших константах СТВ. Однако следует иметь в виду, что в парах, содержащих парамагнитные ионы,  $\Delta g$  достигает больших значений (до нескольких единиц). Такие пары являются характерными для биохимических окислительно-восстановительных реакций. В этом случае и слабые магнитные поля могут оказывать заметное влияние на химические реакции.

## 9.2. ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ВУЛКАНИЗАЦИЮ

Поскольку механизм влияния магнитного поля наиболее хорошо исследован для процессов, происходящих с участием свободных радикалов, целесообразно рассмотреть влияние внешнего магнитного поля на такой радикальный процесс, как вулканизация [206—208].

Вулканизацию проводят в средах с высокой вязкостью, где подвижность радикалов очень мала. Для расчета вероятностей рекомбинации радикальных пар (РП) при вулканизации в магнитных полях с различной магнитной индукцией использовали экспоненциальную модель рекомбинации РП. Рекомбинация РП включает ряд элементарных процессов. Радикалы каждой пары могут рекомбинировать, но с рекомбинацией конкурирует процесс распада пары на два независимых радикала. Одновременно в РП происходят синглет-триплетные переходы, которые в конечном счете влияют на вероятность рекомбинации РП, и именно эти переходы являются ответственными за магнитные эффекты, и, как было показано выше, именно они магниточувствительны. Указанные процессы схематически можно изобразить следующим образом:



Распад РП и столкновения на реакционном радиусе определяются молекулярным движением. Если нет детального описания микроскопической картины движения радикалов внутри РП, то целесообразно воспользоваться простейшей моделью — так называемой экспоненциальной, которая по существу является фенологической. Эта модель отражает основные процессы, в которых участвует РП. В рамках этой модели матрица плотности РП  $\rho$  удовлетворяет кинетическому уравнению

$$\frac{d\rho}{dt} = -i\hbar^{-1} [\hat{H}, \rho] - \frac{1}{\tau_c} \rho - (K/2) (\hat{P}\rho + \rho\hat{P}). \quad (9.1)$$

Первое слагаемое в правой части этого уравнения описывает спиновую динамику,  $\hat{H}$  — спин-гамильтониан РП. Второе слагаемое описывает распад РП,  $\tau_c$  — среднее время жизни

РП. Последнее слагаемое описывает рекомбинацию РП,  $\hat{P}$  — оператор проектирования в синглетное состояние,  $K$  — константа скорости рекомбинации РП в синглетном состоянии.

Вероятность рекомбинации РП равна:

$$\rho = K \int_0^{\infty} \rho_{ss}(t) dt = K \bar{\rho}_{ss} \quad (9.2)$$

( $\rho_{ss}$  — населенность синглетного термина РП). Интегрируя (9.1) по времени, получаем систему линейных уравнений с постоянными коэффициентами для элементов усредненной матрицы плотности  $\bar{\rho}$ :

$$-\dot{\rho}_0 = -i\hbar^{-1}[\hat{H}, \bar{\rho}] - (\bar{\rho}/\tau_c) - (K/2)(\hat{P}\bar{\rho} + \bar{\rho}\hat{P}) \quad (9.3)$$

( $\rho_0$  — начальное состояние РП). Решая это уравнение при заданном  $\hat{H}$ , можно найти  $\rho_{ss}$  и рассчитать вероятность рекомбинации.

Реализация описанной программы сопряжена с решением очень большого числа уравнений, если радикалы пары содержат много магнитных ядер. Например, при наличии  $n$  протонов система (9.3) содержит  $(2^{n+2})^2$  уравнений для элементов  $\rho$ . Задача существенно упрощается, если сверхтонкое взаимодействие в РП рассматривать в рамках полуклассического приближения. Предполагается, что при наличии достаточно большого числа магнитных ядер ( $\geq 5-10$ ) локальное поле сверхтонкого взаимодействия можно рассматривать как внешнее магнитное поле по отношению к спинам неспаренных электронов. В зависимости от конфигурации ядерных спинов это локальное поле разное для разных РП. Предполагается, что локальное поле имеет гауссово распределение с дисперсией

$$\langle \Delta H_{2L}^2 \rangle = \frac{1}{3} \sum_k I_k(I_k + 1) a_k^2, \quad (9.4)$$

где  $a_k$  — константы сверхтонкого взаимодействия неспаренных электронов РП с ядерным спином  $I_k$ .

Расчеты вероятности рекомбинации РП проводят следующим образом. Выбирают случайное значение  $\rho$  и ориентацию локального магнитного поля и затем для каждого такого случая решают систему (9.3). Затем складывают результаты, полученные для конкретных значений внешнего магнитного поля.

В соответствии с обсуждаемой моделью вероятность рекомбинации определяется следующими параметрами:  $\tau_c$  — среднее время жизни РП;  $K$  — константа скорости рекомбинации РП в синглетном состоянии;  $g_1, g_2$  —  $g$ -факторы неспаренных электронов РП;  $\Delta g = g_1 - g_2$  — разность  $g$ -факторов;  $B_0$  — индукция внешнего магнитного поля;  $\langle \Delta H_{1L}^2 \rangle, \langle \Delta H_{2L}^2 \rangle$  — среднеквадратичные отклонения локальных полей радикалов, которые равны вторым моментам сверхтонкой структуры спектров

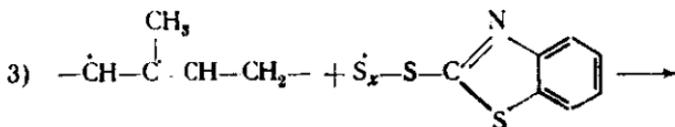
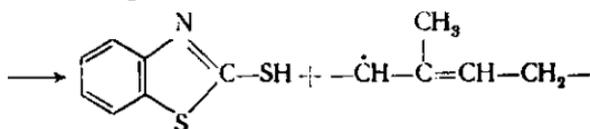
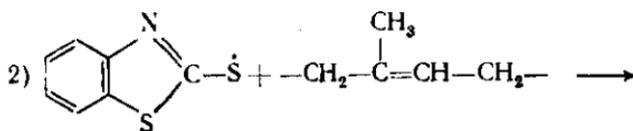
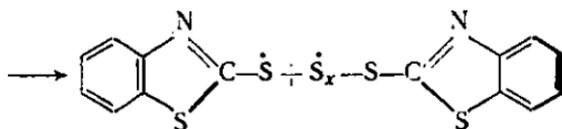
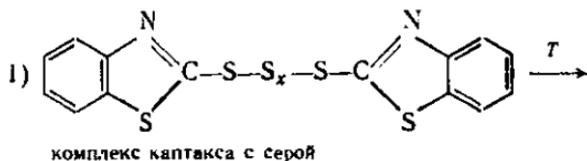
ЭПР радикалов пары ( $g$ -факторы и разброс локальных полей определяются магнитно-резонансными параметрами радикалов пары).

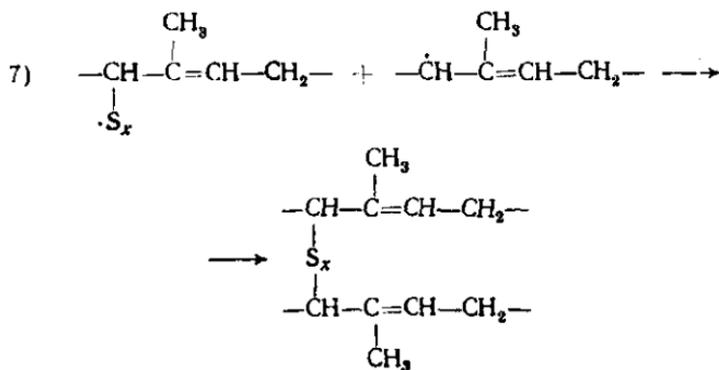
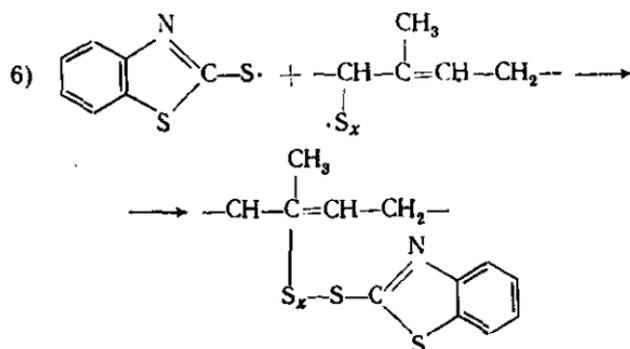
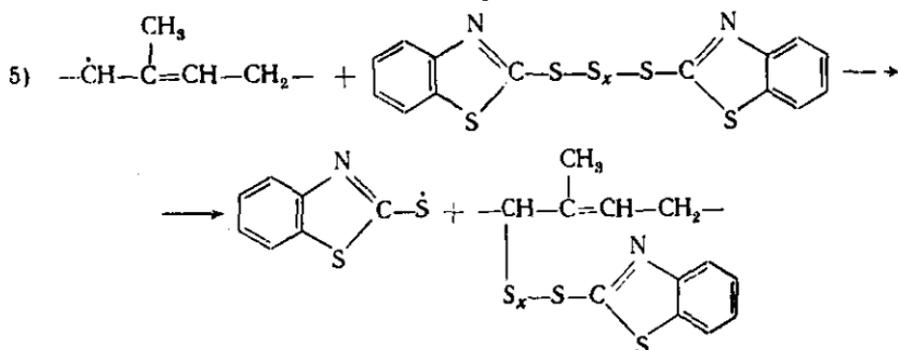
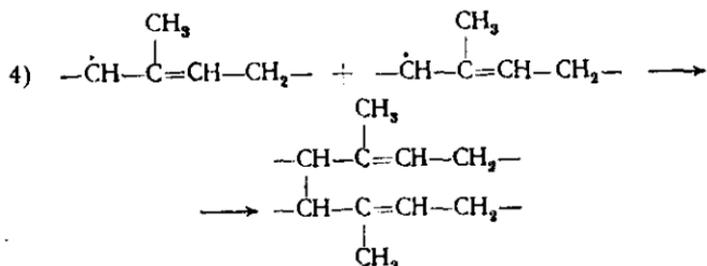
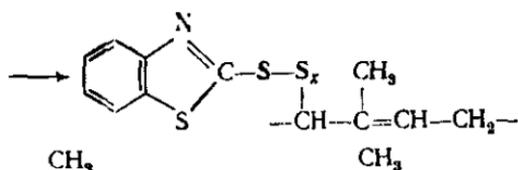
Молекулярное движение и вязкость системы определяют  $\tau_c$ . Радикалы пары не находятся все время в непосредственном контакте своими валентными электронами, поэтому  $K$  представляет собой эффективную константу. Если бы валентные электроны все время находились в реакционной зоне, то константа  $K$  была бы истинной константой рекомбинации  $K_0$ . Если обозначить через  $\tau_0$  среднее время жизни РП в реакционной зоне, то [209, 210]

$$K \approx K_0 \tau_1 / \tau_c \ll K_0. \quad (9.5)$$

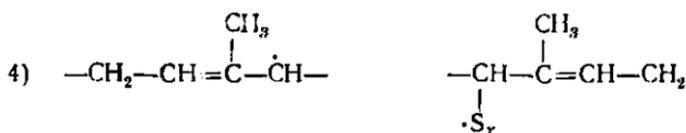
Таким образом, в обсуждаемой феноменологической модели РП  $K$  и  $\tau_c$  являются варьируемыми параметрами. Ясно, что  $\tau_c$  должно расти с ростом вязкости. Поскольку  $K_0$  не может превышать частоту колебаний ядер, то  $K \leq 10^{12} - 10^{13} \text{ с}^{-1}$ .

Для проведения теоретических расчетов влияния внешнего магнитного поля на вероятность рекомбинации радикальных пар, возникающих в процессе вулканизации, учеными Института химической кинетики и горения СО АН СССР в рамках экспоненциальной полуклассической модели была выбрана система полиизопрен — сера — каптакс (или комплекс каптакса с серой). При нагревании в этой системе протекают следующие реакции:









Как видно, взаимодействие радикальных пар при вулканизации по схемам 1 и 3 приводит к образованию реакционно-способных промежуточных продуктов, а по схемам 2 и 4 — межмолекулярных связей.

Константу скорости рекомбинации РП в расчетах принимали равной  $10^9 \text{ с}^{-1}$  (мономолекулярная реакция), а среднее время жизни РП  $\tau_c$  оценивали по формуле  $db/D$  [203], где  $d$  — толщина реакционного слоя (принимали равной  $0,2 \text{ \AA}$ ),  $b$  — радиус реакционной зоны ( $\approx 10 \text{ \AA}$ ),  $D$  — коэффициент диффузии.

Для максимального приближения результатов теоретических расчетов вероятности рекомбинации радикальных пар в зависимости от внешнего магнитного поля к реальным условиям необходимо учитывать одну особенность процесса вулканизации, которая практически не встречается в других радикальных реакциях. Это изменение вязкости системы в ходе вулканизации. Так как вязкость  $\eta$  связана с коэффициентом диффузии  $D$  уравнением Стокса — Эйнштейна  $D = kT/6\pi\eta R$  (где  $R$  — размер частиц), а коэффициент диффузии, как уже отмечалось выше, входит в формулу для оценки  $\tau_c$ , то изменение вязкости системы в ходе вулканизации будет означать и изменение  $\tau_c$ .

Изменение вязкости смесей в процессе вулканизации принято описывать в единицах вязкости по Муни. За единицу вязкости по Муни принят момент сопротивления сдвигу  $M$ , равный  $0,083 \text{ Па}\cdot\text{с}$  [211]. Пользуясь обобщенной кривой изменения вязкости по Муни в зависимости от времени нагревания смеси в процессе вулканизации, можно определить вязкость смеси, а следовательно, и  $\tau_c$  в любой момент времени.

В табл. 9.1—9.4 приведены результаты теоретических расчетов зависимости вероятности рекомбинации приведенных выше радикальных пар от внешнего магнитного поля при значениях вязкости по Муни 20, 18, 15, 12, 10, 12, 15\*, 20, 25 и 30 М (звездочкой отмечен момент начала подвулканизации системы). Соответствующие значения  $\tau_c$  составляли:  $1,73 \cdot 10^{-7}$ ,  $1,56 \cdot 10^{-7}$ ,  $1,30 \cdot 10^{-7}$ ,  $1,04 \cdot 10^{-7}$ ,  $8,65 \cdot 10^{-8}$ ,  $1,04 \cdot 10^{-7}$ ,  $1,30 \cdot 10^{-7}$ \*,  $1,73 \cdot 10^{-7}$ ,  $2,16 \cdot 10^{-7}$  и  $2,60 \cdot 10^{-7}$  с.

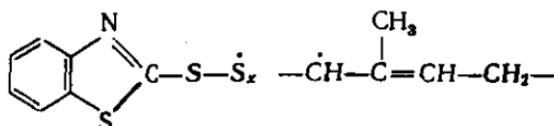
Влияния магнитного поля  $\epsilon$  (%) обычно оценивают по формуле:

$$\epsilon = (\rho_n - \rho_l) 100/\rho_l, \quad (9.6)$$

где  $\rho_n$  — вероятность рекомбинации РП в сильном поле;  $\rho_l$  — вероятность рекомбинаций РП в слабом поле.

Из значений вероятностей рекомбинации, приведенных в табл. 9.1—9.4, видно, что для различных РП значения маг-

Таблица 9.1. Зависимость вероятности рекомбинации РП

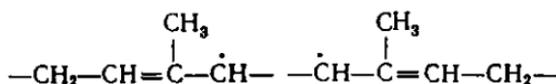


от индукции магнитного поля при вулканизации

Магнитная индукция внешнего поля $\times 10^4$ , Тл	Подвулканизация							Вулканизация		
	20 М*	18М	15М	12М	10М	12М	15М	20М	25М	30М
0,5	0,669	0,665	0,657	0,642	0,626	0,642	0,657	0,669	0,672	0,699
10	0,720	0,716	0,707	0,692	0,675	0,692	0,707	0,720	0,722	0,719
20	0,710	0,707	0,698	0,682	0,666	0,682	0,698	0,710	0,713	0,710
100	0,522	0,517	0,506	0,490	0,475	0,490	0,506	0,522	0,530	0,533
200	0,418	0,417	0,413	0,406	0,399	0,406	0,413	0,418	0,419	0,417
500	0,360	0,363	0,367	0,368	0,368	0,368	0,367	0,360	0,350	0,338
800	0,358	0,363	0,368	0,371	0,372	0,371	0,368	0,358	0,346	0,332
1000	0,362	0,367	0,372	0,376	0,377	0,376	0,372	0,362	0,349	0,334
1500	0,375	0,380	0,388	0,393	0,395	0,393	0,388	0,375	0,360	0,344
3000	0,405	0,412	0,421	0,430	0,435	0,430	0,421	0,405	0,387	0,368

\* Вязкость по Муни.

Таблица 9.2. Зависимость вероятности рекомбинации РП



от индукции магнитного поля при вулканизации

Магнитная индукция внешнего поля $\times 10^4$ , Тл	Подвулканизация							Вулканизация		
	20М	18М	15М	12М	10М	12М	15М	20М	25М	30М
0,5	0,763	0,761	0,755	0,743	0,729	0,743	0,755	0,763	0,762	0,755
10	0,766	0,764	0,758	0,746	0,733	0,746	0,758	0,766	0,764	0,758
20	0,762	0,761	0,755	0,743	0,729	0,743	0,755	0,762	0,761	0,755
100	0,601	0,596	0,585	0,568	0,533	0,568	0,585	0,601	0,608	0,610
200	0,481	0,478	0,471	0,461	0,451	0,461	0,471	0,481	0,484	0,484
500	0,386	0,388	0,391	0,391	0,390	0,391	0,391	0,386	0,378	0,369
900	0,368	0,372	0,377	0,380	0,380	0,380	0,377	0,368	0,357	0,344
1000	0,364	0,368	0,373	0,377	0,378	0,377	0,373	0,364	0,351	0,337
1500	0,359	0,364	0,370	0,374	0,375	0,374	0,370	0,359	0,346	0,330
3000	0,356	0,361	0,368	0,372	0,374	0,372	0,368	0,356	0,342	0,326

нитного эффекта меняются от 50 до 196%, т. е. влияние магнитного поля на процесс вулканизации значительно.

В табл. 9.1 приведены значения вероятности рекомбинации РП, возникающих в процессе вулканизации на стадии 3 (см.

схему на с. 187). Образующийся на этой стадии продукт

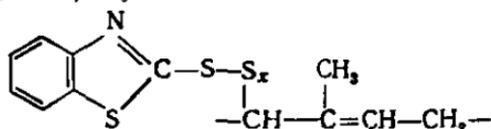
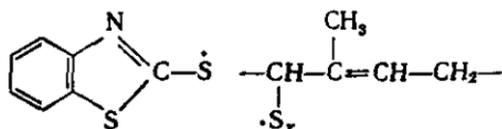


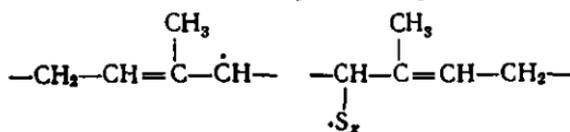
Таблица 9.3. Зависимость вероятности рекомбинации РП



от индукции магнитного поля при вулканизации

Магнитная индукция внешнего поля · 10 <sup>4</sup> , Тл	Подвулканизация							Вулканизация		
	20М	18М	15М	12М	10М	12М	15М	20М	25М	30М
0,5	0,167	0,175	0,187	0,199	0,207	0,199	0,187	0,167	0,147	0,126
10	0,168	0,176	0,188	0,200	0,207	0,200	0,188	0,168	0,149	0,128
20	0,173	0,180	0,191	0,202	0,209	0,202	0,191	0,173	0,154	0,135
100	0,261	0,262	0,264	0,264	0,263	0,264	0,264	0,261	0,254	0,245
200	0,342	0,344	0,346	0,344	0,340	0,346	0,346	0,342	0,333	0,321
500	0,398	0,404	0,412	0,418	0,421	0,418	0,412	0,398	0,382	0,363
800	0,407	0,414	0,424	0,432	0,437	0,432	0,424	0,407	0,398	0,370
1000	0,409	0,416	0,426	0,436	0,441	0,436	0,426	0,409	0,391	0,371
1500	0,411	0,419	0,429	0,439	0,445	0,439	0,429	0,411	0,392	0,373
3000	0,413	0,420	0,431	0,441	0,448	0,441	0,431	0,413	0,393	0,373

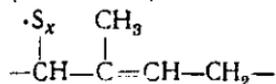
Таблица 9.4. Зависимость вероятности рекомбинации РП



от индукции магнитного поля при вулканизации

Магнитная индукция внешнего поля · 10 <sup>4</sup> , Тл	Подвулканизация							Вулканизация		
	20М	18М	15М	12М	10М	12М	15М	20М	25М	30М
0,5	0,406	0,411	0,418	0,423	0,425	0,428	0,418	0,406	0,391	0,375
10	0,715	0,711	0,701	0,685	0,667	0,685	0,701	0,715	0,719	0,716
20	0,703	0,700	0,691	0,675	0,649	0,675	0,691	0,708	0,707	0,704
100	0,520	0,515	0,504	0,489	0,475	0,489	0,504	0,520	0,528	0,530
200	0,418	0,417	0,413	0,406	0,400	0,406	0,413	0,418	0,418	0,417
500	0,360	0,363	0,367	0,368	0,368	0,368	0,367	0,360	0,350	0,339
800	0,357	0,361	0,366	0,369	0,370	0,369	0,366	0,357	0,344	0,339
1000	0,360	0,364	0,370	0,374	0,375	0,374	0,370	0,360	0,347	0,331
1500	0,375	0,380	0,387	0,392	0,394	0,392	0,387	0,375	0,360	0,343
3000	0,404	0,411	0,420	0,429	0,433	0,429	0,420	0,404	0,686	0,367

ответственен в дальнейшем за генерацию радикалов, имеющих полисульфидную цепь (стадия 6):



Появление в системе таких радикалов крайне выгодно, так как именно в результате их рекомбинации образуются полисульфидные сшивки. Теоретические расчеты показывают, что магнитные поля порядка 1 мТл должны повышать концентрацию таких радикалов в течение всего процесса вулканизации.

В табл. 9.2 приведены значения вероятности рекомбинации РП, возникающих на стадии 4. Эта реакция приводит к гибели сразу двух радикальных частиц, давая при этом линейную цепь без полисульфидной цепочки. Из таблицы видно, что чем больше индукция магнитного поля, тем меньше вероятность рекомбинации этой РП.

Табл. 9.3 содержит значения вероятностей рекомбинации РП, возникающих на стадии 6. Этот процесс приводит к гибели сразу двух радикалов, в том числе одного с полисульфидными связями. Из таблицы видно, что с уменьшением индукции внешнего магнитного поля вероятность гибели этих радикалов снижается.

В табл. 9.4 приведены значения вероятности рекомбинации наиболее важной для процесса вулканизации радикальной пары (стадия 7), в ходе которой образуются полисульфидные связи. Максимальная вероятность рекомбинации этой пары достигается в поле напряженностью 1 мТл.

Приведенные выше данные показывают, что внешнее магнитное поле позволяет управлять процессом вулканизации, увеличивая или уменьшая выход тех или иных продуктов [212—214].

### 9.3. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ВУЛКАНИЗАЦИЮ

В настоящее время как у нас в стране, так и за рубежом влияния магнитного поля на процессы полимеризации и вулканизации оценивают методами магнитного резонанса и равновесного набухания, отражающего густоту пространственной вулканизационной сетки.

К явлениям магнитного резонанса [215—220] относятся: ядерный магнитный резонанс; электронный парамагнитный резонанс; ферромагнитный резонанс (к нему относятся явления магнитного резонанса в спиновых системах ферромагнетиков, антиферромагнетиков и ферритов).

Магнитным резонансом [215—220] называют явление, которое наблюдается в системах частиц, обладающих как магнитными, так и механическими моментами. Резонансная частота аналогична характеристическим частотам атомных спектров и находится обычно в высокочастотной (для ядерных спинов) или в сверхвысокочастотной (для электронных спинов) областях. Сущность магнитного резонанса заключается в том, что при наложении на вещество,

содержащее парамагнитные ядра постоянного магнитного поля с индукцией  $B_0$  и перпендикулярного к нему слабого высокочастотного поля с индукцией  $B_1$ , наблюдается эффект поглощения энергии последнего. Это связано с тем, что в веществе, помещенном во внешнее магнитное поле, происходит ориентация магнитных моментов электронов и атомных ядер. Система магнитных моментов, состояние термодинамического равновесия которой нарушено внешним магнитным полем, через некоторое время за счет релаксации переходит в новое равновесное состояние.

Благодаря тому, что магнитные моменты атомов, электронов и атомных ядер всегда однозначно связаны с механическими моментами, их поведение в магнитном поле напоминает движение намагниченных гироскопов. Будучи помещенными во внешнее магнитное поле, они начинают совершать прецессионное движение вокруг направления вектора магнитной индукции этого поля. Взаимодействия в веществе накладывают определенный отпечаток на характер этой прецессии. Частота прецессии магнитных моментов атомов, электронов и атомных ядер в средних магнитных полях лежит в радиодиапазоне. Поэтому воздействуя на систему моментов переменным магнитным полем, можно компенсировать за счет его энергии релаксационные потери и привести систему в состояние стационарного равновесия. Это состояние может значительно отличаться от состояния термодинамического равновесия, если частота переменного поля близка к частоте прецессии моментов во внешнем поле (магнитный резонанс).

Если частота переменного поля совпадает с частотой прецессии ядра в данном постоянном поле, то изменяются углы между направлением оси момента ядра и направлением постоянного поля, следовательно, меняется намагниченность вещества.

Диамагнитные вещества, в которых все электронные моменты количества движения скомпенсированы, будучи введены в сильное магнитное поле, могут приобрести ядерную парамагнитную восприимчивость. Парамагнитная ядерная восприимчивость — результат ориентации ядерных магнитных моментов во внешнем постоянном поле.

Физическая основа ядерного резонансного метода заключается в том, что ядро обладает собственным постоянным механическим моментом количества движения и связанным с ним магнитным моментом и что взаимодействие ядер с внешним полем имеет квантовый характер. Для магнитных полей с индукцией  $B_0 = 1$  Тл резонанс в электронных системах наблюдается в области частот  $10^4$  МГц (диапазон СВЧ), в то время как ядерный резонанс наблюдается на частотах 10 МГц (высокочастотный диапазон). Можно, конечно, изменить  $f$ , изменив  $B_0$ , однако лучше пользоваться самыми сильными магнитными полями, так как при этом возрастает величина поглощаемых квантов.

С помощью ЯМР-спектроскопии исследуют процессы ядерной магнитной релаксации, структуру и конформацию макромолекул в растворе, молекулярную подвижность, а также строение каучуков и химические превращения в процессе их вулканизации в магнитном поле.

Методы регистрации спектров ЯМР в твердом теле (кросс-поляризация и вращение образца под магическим углом) все шире применяются в последнее время для исследования полимеров и эластомеров, поскольку они дают прямую информацию о структуре и не требуется растворение или набухание образцов в растворителе. Однако при кросс-поляризации нельзя наблюдать истинного соотношения интегральных интенсивностей линий различных групп в макромолекулах. В вулканизованных эластомерах сигналы концевых групп молекулы довольно малы по сравнению с сигналами основных звеньев, поэтому сравнение сигналов такого спектра приводит к ошибкам.

В связи с этим целесообразнее использовать не отношения интенсивностей наблюдаемых при кросс-поляризации сигналов, а отношения полных  $^{13}\text{C}$ -намагниченностей, которые вычисляются по формуле:

$$J_{\text{cp}} = \frac{1}{1 - T_{\text{CH}}/T_{1\rho\text{H}}} \{1 - \exp(t_{\text{cp}}/T_{1\rho\text{H}} - t/T_{\text{CH}})\} \exp(-t_{\text{cp}}/T_{1\rho\text{H}}), \quad (9.7)$$

где  $J_{\text{cp}}$  — намагниченность  $^{13}\text{C}$ ;  $T_{\text{CH}}$  — время кросс-релаксации;  $T_{1\rho\text{H}}$  — время протонной спин-решеточной релаксации во вращающейся системе координат;  $t_{\text{cp}}$  — длина кросс-поляризационного импульса.

Выражение для  $^{13}\text{C}$ -намагниченности получено без учета  $T_{1\rho\text{C}}$  — времени углеродной спин-решеточной релаксации во вращающейся системе координат, так как оно значительно больше  $T_{1\rho\text{H}}$  для большинства соединений. Значения всех параметров, приведенных выше, можно селективно измерять в кросс-поляризационных экспериментах, а затем получать количественные соотношения сигналов концевых групп макромолекул в спектрах ЯМР. Этот метод позволяет достигнуть высокой воспроизводимости в измерениях, что особенно важно при исследовании влияния магнитного поля на структуру и свойства вулканизированных эластомеров.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) давно уже стал традиционным методом исследования парамагнитных центров и макрорадикалов в полимерах и каучуках [221, 222]. При использовании этого метода для анализа парамагнитных центров в вулканизированных эластомерах количественной обработке спектра сильно мешает широкий сигнал от наполнителей, который накладывается на довольно узкие сигналы от эластомеров. Для того чтобы определить концентрацию парамагнитных центров в образце, необходимо использовать стандарт с известной концентрацией радикалов, а также образцы эластомеров, вулканизированных без наполнителя. Такая методика позволяет изучать зависимость концентрации радикалов в образце от индукции магнитного поля, в котором протекал процесс вулканизации.

Эта же методика может быть использована для изучения влияния магнитного поля на старение эластомеров. Хорошо известно, что старение вулканизированных эластомеров — радикальный процесс, причем при упругой деформации высокомолекулярного соединения вероятность распада радикалов увеличивается. Применение метода ЭПР для изучения процессов старения и, в частности, механической деструкции полимеров сулит большие перспективы: с его помощью можно сравнивать концентрации парамагнитных центров в только что изготовленных и искусственно состаренных эластомерах, вулканизированных в магнитных полях с различной индукцией, т. е. установить влияния магнитного поля на скорость старения полимерных материалов.

Другим методом для изучения влияния магнитного поля на свойства материалов является метод равновесного набухания. Поскольку физические и механические свойства вулканизованных эластомеров сильно зависят от густоты вулканизационной сетки, эта величина может быть с успехом использована для изучения влияния магнитного поля на процесс вулканизации и свойства получающихся материалов. Густота сетки  $\nu$  (концентрация сшивающих связей в полимере) определяется уравнением:

$$\nu = - \frac{V_r + \chi V_r^2 + \ln(1 - V_r)}{V_0 (V_r^{1/3} - V_r^2)}, \quad (9.8)$$

где  $\chi$  — константа Хаггинса, характеризующая взаимодействие полимера с растворителем;  $V_0$  — мольный объем растворителя;  $V_r$  — объем полимера, набухшего в растворителе.

Иногда удобно пользоваться величиной обратного набухания  $1/Q$ , которая связана с  $V_r$  соотношением [223]:

$$V_r = 1/[1 + Q(\rho_r/\rho_s)], \quad (9.9)$$

где  $\rho_r$  и  $\rho_s$  — плотности полимера и растворителя.

Если проанализировать выражения (9.8) и (9.9), то становится ясно, что  $V_r \sim 1/Q$ , поэтому для изучения концентрации сшивок в полимерных системах необходимо исследовать обе величины. Значения индукции магнитного поля  $B$ ,  $1/Q$  и  $\nu$  могут быть измерены с достаточно высокой точностью и воспроизводимостью, что особенно важно при изучении влияния магнитного поля на образование сшивок в процессе вулканизации.

В работе [223] приведены данные о влиянии магнитного поля на густоту сшивок при структурировании 1,4-полибутадиена пероксидами. При исследовании этой реакции установлена зависимость величины  $1/Q$  от индукции внешнего магнитного поля. На густоту сшивок влияет также продолжительность структурирования (табл. 9.5).

Таблица 9.5. Средние значения  $\overline{1/Q}$  и стандартные отклонения  $S$  в реакции структурирования 1,4-полибутадиена дибензоилпероксидом

Продолжительность реакции, мин	$\overline{1/Q}$ при $B_0=0$	$S$	$\overline{1/Q}$ при $B_0=1.2$ Тл	$S$
5	0,2370	0,0016	0,2333	0,0053
15	0,3058	0,0024	0,2999	0,0022
40	0,3216	0,0039	0,3145	0,0014
50	0,3218	0,0013	0,3165	0,0013
60	0,3164	0,0011	0,3112	0,0049

Примечание. Концентрация дибензоилпероксида 14 моль/100 г полимера;  $T=115^\circ\text{C}$ .

#### 9.4. МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

Одним из перспективных направлений улучшения свойств полимерных материалов является применение различных физических методов воздействия: сверхвысоких давлений, повышенных температур, электрических и магнитных полей. Использование магнитных полей — эффективный способ управления структурой и свойствами полимерных материалов.

В работах [224—226] было показано, что использование постоянного однородного магнитного поля индукцией от 0,1 до 0,8 Тл в процессе переработки полимеров позволило получить термореактивные материалы с улучшенными прочностными показателями за счет создания ориентированного состояния в материале. Так, при магнитной обработке эпоксидной смолы ЭД-5 в смеси с отвердителем — полиэтиленполиамином в материале происходят структурные изменения, что подтверждается наличием оптической активности пленки эпоксидной смолы ЭД-5, наблюдаемой в поляризованном свете. Зона пленки, которая подвергалась воздействию неоднородного постоянного магнитного поля в процессе отверждения, имеет ярко выраженную светлую окраску в поляризованном свете, в то время как зоны, не подвергавшиеся воздействию магнитного поля, почти полностью поглощают поляризованный свет. Появление оптической активности пленок смолы ЭД-5 свидетельствует об упорядоченности макромолекул. Из результатов исследований, приведенных в работе [227], следует, что в однородном постоянном магнитном поле эффекты упрочнения полимерных материалов слабее, чем при обработке неоднородными магнитными полями. Это объясняется тем, что в неоднородном магнитном поле кроме сил, ориентирующих молекулы в направлении поля, действуют также силы, перемещающие молекулу за счет градиента индукции внешнего магнитного поля.

При получении изделий из термопластичных материалов путем их термомагнитной обработки было показано, что магнитное поле способствует повышению прочности, в частности изделий из полиэтилена. При этом прочность при растяжении изделий из полиэтилена низкой плотности при термомагнитной обработке в магнитном поле индукцией до 0,4 Тл возрастает больше, чем прочность изделий из полиэтилена высокой плотности. Это, по-видимому, связано с различной степенью разветвленности макромолекул. Кроме того, при воздействии внешнего магнитного поля наблюдается значительное улучшение диэлектрических свойств и микротвердости изделий.

При исследовании изменения характера молекулярной подвижности в полиэтилене под влиянием магнитного поля показано [228], что при этом происходит изменение структуры и свойств полиэтилена. Влияние магнитного поля на структуру и молекулярную подвижность в полиэтилене оценивали по изменению тангенса угла механических потерь, который зависит

от типа и интенсивности молекулярного движения. В большинстве случаев «размораживание» каждого вида молекулярного движения приводит к появлению максимумов на температурной зависимости коэффициента механических потерь, поэтому любое изменение энергии межмолекулярного взаимодействия должно сказываться на величине и характере механических потерь. Известно, что у полиэтилена имеются три области температур, в которых наиболее четко проявляются релаксационные процессы: области  $\alpha$ -релаксации ( $50^\circ\text{C}$  и выше),  $\beta$ -релаксации (от  $-40$  до  $0^\circ\text{C}$ ) и  $\gamma$ -релаксации (ниже  $-100^\circ\text{C}$ ). Как правило,  $\alpha$ -релаксационные процессы связаны с подвижностью макромолекул в кристаллических областях полимеров, а  $\beta$ -переход — с движением относительно длинных сегментов цепи в аморфных областях. В результате воздействия магнитного поля на полиэтилен высокой плотности наблюдается смещение  $\beta$ -перехода в сторону более высоких температур. Смещение  $\beta$ -перехода объясняется увеличением межмолекулярного взаимодействия, что приводит к затормаживанию подвижности кинетических сегментов, ответственных за релаксационный переход. Полученные данные позволяют сделать вывод об увеличении межмолекулярного взаимодействия в аморфных областях, причиной чего может быть уплотнение упаковки или упорядочение этих областей при кристаллизации их во внешнем магнитном поле, что приводит к изменению свойств готовых изделий из полиэтилена.

Воздействие внешнего магнитного поля на свойства электропроводящих полимерных материалов и магнитных эластомеров, а также релаксационные переходы в полимерных материалах при воздействии магнитных полей впервые были изучены В. Е. Гулем [229, 230]. Поскольку наиболее чувствительным к релаксационным переходам параметром является тангенс угла диэлектрических потерь, то исследовали изменение этого показателя в магнитных полях с индукцией до  $0,7$  Тл в широком интервале температур. В качестве объектов исследований были выбраны полиметилметакрилат и поливинилхлорид, т. е. полимеры, резко отличающиеся друг от друга по полярности и степени кристалличности. Показано, что при воздействии постоянного магнитного поля в области температуры стеклования диэлектрические потери снижаются, что связано с ориентацией макромолекул в постоянном магнитном поле. Увеличение диэлектрических потерь в области температуры стеклования при воздействии пульсирующего магнитного поля обусловлено тем, что ориентация сегментов макромолекул вследствие высокой частоты воздействующего магнитного поля затруднена. Изменение диэлектрических свойств полимеров после воздействия магнитного поля тем заметнее, чем выше их полярность. Тангенс угла диэлектрических потерь полиметилметакрилата зависит также от индукции воздействующего магнитного поля.

Физико-механические свойства полимерных материалов мо-

гут измениться при воздействии магнитного поля в процессе отверждения. В работах [231, 232] приводятся результаты исследования возможности направленного изменения структуры и свойств сшитого полимера из эпоксидного олигомера ЭД-5 путем воздействия магнитного поля. Показано, что зависимости изменения физико-механических характеристик эпоксидного связующего от индукции магнитного поля имеют экстремальный характер с рядом максимумов и минимумов через каждые 0,06—0,07 Тл при изменении индукции магнитного поля в диапазоне от 0 до 0,7 Тл. Повышение физико-механических характеристик при этом может достигать 20—30%.

Улучшения свойств ненаполненных и наполненных термопластичных полимеров также можно достичь за счет воздействия постоянного магнитного поля. Например, при введении в полиэтилен высокой плотности трехблочного термоэластопласта ИСТ-30, увеличивающего молекулярную подвижность полиэтилена, прочность изделий, получаемых в магнитном поле, повышается на 80%. Одной из причин повышения прочностных показателей изделий из ненаполненных полиолефинов под воздействием магнитного поля является упорядочение структуры и ориентация надмолекулярных образований в направлении действия поля в момент кристаллизации, что подтверждается данными ИК-спектроскопии и электронной микроскопии. В работе [225] показано, что воздействие магнитного поля приводит к изменению надмолекулярной структуры кристаллических полимеров.

При изучении влияния постоянного магнитного поля на кинетику фотоокисления эластомеров на основе каучуков СКИ-3 и СКД-1, иницированного ультрафиолетовым излучением, установлено, что магнитное поле замедляет фотоокисление эластомеров (кинетику фотоокисления оценивали по изменению оптической плотности полос поглощения групп СО и ОН).

Использование магнитного поля в процессе вулканизации эластомеров (о чем уже шла речь выше) приводит к улучшению их технологических и эксплуатационных свойств [233—235]. При проведении исследований по определению возможности улучшения эксплуатационных свойств материалов на основе различных промышленных каучуков при изготовлении их в магнитном поле в качестве методов оценки изменения свойств были использованы масс-спектрометрия и рентгеноструктурный анализ. Для проведения исследований был изготовлен вулканизационный пресс, обеспечивающий возможность воздействия на получаемый материал одновременно магнитного поля различной индукции, давления и температуры. Следует напомнить, что в начальной стадии процесса вулканизации композиции находятся в вязкотекучем состоянии и можно ожидать наибольшего ориентирующего эффекта магнитного поля. Кроме того, вулканизация — это химическая реакция и, следовательно, ее направление и скорость должны зависеть от индукции внешне-

го магнитного поля. Плиты пресса имеют размеры  $200 \times 200$  мм, изготовлены из магнитномягкой стали с высокой магнитной проницаемостью («армко» железо) и служат полюсами магнитной системы, состоящей из двух мощных соленоидов, магнитопроводов и блока питания. Направление воздействия магнитного поля при вулканизации в прессе совпадает с направлением приложения давления. Изменяя силу тока, проходящего через соленоиды, можно регулировать индукцию магнитного поля между плитами пресса. (Максимальная индукция магнитного поля при зазоре между плитами 6 мм составляла 0,25 Тл; при дальнейшем увеличении зазор на каждые 5 мм индукция поля уменьшается примерно на 0,01 Тл.)

Для вулканизации в магнитном поле были сконструированы также специальные пресс-формы, особенность которых заключается в том, что они позволяют концентрировать магнитный поток от соленоидов в получаемом эластомере, для чего отдельные части пресс-форм выполнены из неферромагнитных металлов.

Наиболее простым способом оценки скорости вулканизации является метод измерения степени набухания в бензоле, с помощью которого можно рассчитать густоту вулканизационной сетки. Были исследованы смеси на основе изопренового каучука СКИ-3 без наполнителя и с 50 масс. ч. технического углерода ПМ-50. Образцы вулканизовали на прессе, описанном выше, в магнитном поле индукцией 0,15 Тл в течение 5 мин при  $130 \pm 5^\circ\text{C}$ . Влияние магнитного поля оценивали по изменению отношения равновесного набухания  $Q_{\text{наб}}$  к начальному  $Q_{\text{нач}}$ . Для ненаполненных смесей это отношение составило 5,7 и 5,2 соответственно без воздействия магнитного поля и в магнитном поле, для наполненных — 3,6 и 3,4. Таким образом, приведенные данные могут быть использованы для характеристики изменения густоты сетки и свидетельствуют о том, что магнитное поле влияет на свойства эластомерных материалов при их вулканизации.

Изменение теплофизических характеристик эластомерных материалов также свидетельствует о влиянии магнитного поля на получение и свойства эластомерных материалов. Ниже приведены данные об изменении коэффициентов теплопроводности  $\lambda$  и температуропроводности  $a$  материалов на основе каучуков СКН-40 и СКН-26, вулканизованных без воздействия магнитного поля (числитель) и в поле с  $B=0,15$  Тл (знаменатель):

$\lambda$ , Вт/(м·град)	$a$ , м <sup>2</sup> /с	$\lambda$ , Вт/(м·град)	$a$ , м <sup>2</sup> /с
СКН-40		СКН-26	
0,260/0,296	1,31/1,24	0,244/0,254	1,26/1,18

Поскольку механизм химических превращений в полимерах изучают путем исследования кинетики процессов деструкции и анализа выделяющихся при этом продуктов, то влияние магнитного поля на изменение структуры эластомерных материа-

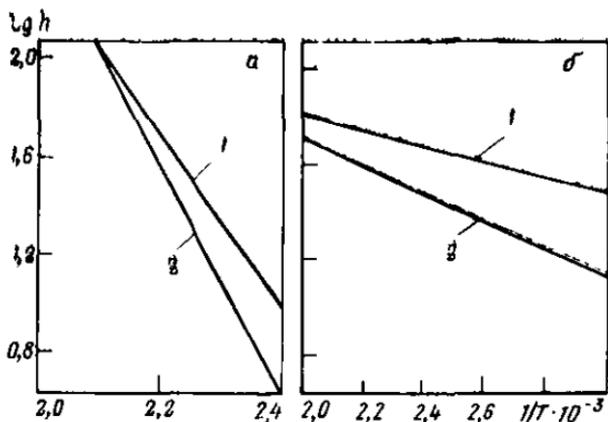


Рис. 9.1. Кинетика выделения продуктов с массовым числом 64 (а) и 40 (б) в результате термораспада вулканизационной сетки материалов, полученных в отсутствие магнитного поля (1) и в магнитном поле с индукцией 0,18 Тл (2)

лов при их вулканизации проводили масс-спектрометрическим методом, который заключается в определении состава и количества летучих продуктов при термораспаде материалов.

Исследования проводили с помощью радиочастотного резонансного масс-спектрометра ИПДО-1 на смесях на основе изопренового каучука СКИ-3, которые вулканизовали при воздействии постоянного магнитного поля индукцией 0,18 Тл и без воздействия поля. Образцы массой 2,6 г подвергали термическому разложению в масс-спектрометре при температуре от 20 до 400 °С со скоростью нагрева 8 °С/мин при начальном вакууме  $65 \cdot 10^{-4}$  кПа. Получаемые на спектрограммах результаты сопоставляли с данными для соответствующих веществ с массовыми числами от 100 до 17 атомных единиц массы. При этом учитывалось, что интенсивность пиков пропорциональна скорости выделения веществ при термодеструкции. Результаты этих исследований представлены на рис. 9.1. На рис. 9.1, а приведены данные по кинетике выделения продуктов термораспада вулканизационной сетки, т. е. выделения серы (массовое число 64). Энергия активации термораспада вулканизационной сетки для материалов, свулканизованных в магнитном поле, составляет 89,58 кДж/моль, а для материалов, изготовленных без магнитного поля, — 74,09 кДж/моль. На рис. 9.1, б представлена зависимость термораспада материалов с выделением продукта с массовым числом 40. Энергия активации термораспада материалов, изготовленных в магнитном поле, в этом случае составляет 10,0 кДж/моль, а без воздействия магнитного поля — 6,19 кДж/моль. Кроме того, установлено, что при термодеструкции материалов, изготовленных без воздействия магнитного поля, выделяется большее количество продуктов разложения, чем из образцов, изготовленных с применением магнитного поля, что свидетельствует об увеличении прочности структуры материалов, полученных в магнитном поле.

Таким образом, метод масс-спектрометрии является достаточно эффективным для оценки структурных превращений в материалах, вулканизованных в магнитном поле.

Для подтверждения протекания структурных превращений в материалах, полученных при одновременном действии магнитного поля, давления и температуры, были проведены рентгеноструктурные исследования этих материалов. В частности, определяли изменение интегральной интенсивности излучения, прошедшего через образцы эластомеров, подвергнутых воздействию магнитного поля индукцией 0,18 Тл в угловом диапазоне от 10 до 30° во взаимно перпендикулярных направлениях. Полученные данные свидетельствуют о появлении в эластомерах, подвергнутых воздействию магнитного поля, анизотропных структур, что имеет большое практическое значение для создания изделий, обладающих улучшенными свойствами в одном направлении.

Оценивая влияние магнитного поля на полимерные материалы, можно ожидать взаимосвязи между структурой таких материалов и их способностью к намагничиванию при получении в магнитном поле. Дело в том, что органическим соединениям с двойной или тройной связью, ароматическим кольцом и другими особенностями структуры присущи соответствующие, строго определенные значения магнитной восприимчивости. Магнитная восприимчивость молекул, лишенных собственного электронного магнитного момента, содержит две составляющие: чисто диамагнитную и парамагнитную, связанную с асимметрией электронных облаков молекул, которая под влиянием внешнего магнитного поля в процессе вулканизации может деформироваться, что должно привести к проявлению у полимерных материалов остаточной намагниченности.

Влияние магнитного поля на свойства таких материалов оценивали по изменению магнитной восприимчивости образцов в виде кубиков размером 70×70×70 мм и по их остаточной намагниченности. Измерение магнитной восприимчивости проводили на магнитометре МА-21. Результаты измерений магнитной восприимчивости каучуков и ингредиентов ( $\chi \cdot 10^6$ , ед. СИ) представлены ниже:

Каучуки		л-Хинондиоксим	10,9±1,9
НК	-5,1±0,6	Сера	3,9±1,5
СКИ-3	27,9±4,1	Тиурам	3,8±0,5
СКН-18	-3,15±0,7	Альтакс	4,2±1,1
СКН-26	-3,6±0,7	Каптакс	-8,7±0,8
СКН-40	-4,67±1,0	Сульфенамид-Ц	10,05±1,8
СКЭП-40	-5,76±2,2	Стеарин	-8,15±0,6
Наирит	9,67±1,2	Каолин	146±1,0
СКЭПТ-40	-7,5±2,2	Оксид магния	80,4±2,5
БК-2045	32,9±2,2	Дибутилфталат	-7,5±0,6
СКФ-26	-4,35±0,7		
СКМС-30	3,37±0,7		
СКД-1	14,64±0,4		
СКТВ-1	13,31±0,4		

Как видно, каучуки и ингредиенты в зависимости от их химической природы обладают либо диамагнитной (отрицательные значения), либо парамагнитной (положительные значения) восприимчивостью.

Для оценки влияния магнитного поля на структуру эластомеров ненаполненные вулканизаты на основе натурального каучука, бутадиен-нитрильных (СКН-18, СКН-26, СКН-40), наирита ПНК, бутадиен-метилстирольных (СКМС-30 АРКМ-15) и бутилкаучука (БК-2045) изготавливали в оптимальных для каждого каучука условиях вулканизации с одновременным воздействием магнитного поля индукцией 0,18 Тл. Влияние магнитного поля оценивали по остаточной намагниченности материала, связанной с его суммарным магнитным моментом и структурой. Поскольку приложенное магнитное поле должно обеспечивать ориентацию макромолекул по силовым линиям этого поля, остаточную намагниченность измеряли по всем граням образцов кубической формы. Было установлено, что материалы, свулканизованные без воздействия магнитного поля, практически не обладают остаточной намагниченностью. Однако при внесении в измерительную ячейку магнитометра образцов из этих же материалов, свулканизованных в магнитном поле, было обнаружено резкое увеличение остаточной намагниченности образцов с четко выраженной анизотропией, совпадающей с направлением силовых линий приложенного при вулканизации поля. Намагниченность проявлялась только на двух противоположных гранях образца, которые при вулканизации располагались перпендикулярно силовым линиям магнитного поля. При этом наблюдалась полярность этих граней, характерная для намагниченных веществ. Другие грани кубических образцов, свулканизованных в магнитном поле, отклонений стрелки магнитометра не вызывали, что свидетельствует об отсутствии остаточной намагниченности. Результаты измерения остаточной намагниченности (А/м) материалов приведены ниже:

НК	0,40	СКН-18	0,23
СКМС-30АРКМ-15	0,34	СКН-26	0,34
БК-2045	0,11	СКН-40	0,58
Наирит ПНК	0,60		

Таким образом, при вулканизации в магнитном поле в вулканизатах появляется остаточная намагниченность, причем наблюдается ярко выраженная анизотропия приобретенных магнитных свойств. Аналогичные образцы невулканизованных материалов и чистых каучуков, выдержанные в магнитном поле, также проявили способность к намагничиванию, однако абсолютное значение остаточной намагниченности было значительно меньше.

Из приведенных выше данных также видно, что с увеличением содержания акрилонитрила в бутадиен-нитрильных каучуках наблюдается рост их остаточной намагниченности, а из

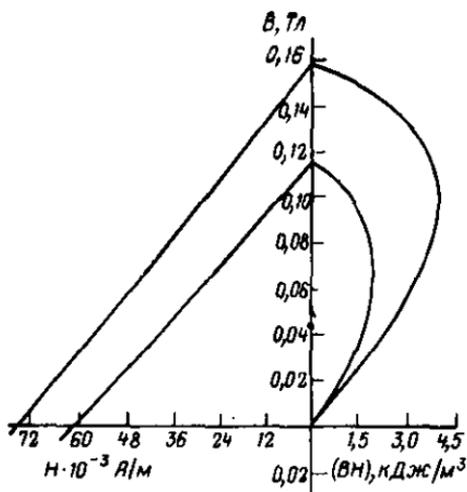


Рис. 9.2. Влияние ориентирующего магнитного поля при вулканизации на остаточную магнитную индукцию, коэрцитивную силу и магнитную энергию магнитотвердого эластомера в отсутствие поля (1) и в магнитном поле с индукцией 1 Тл (2)

всех исследованных каучуков наибольшая остаточная намагниченность проявляется у полярных каучуков. Это, по-видимому, связано с тем, что полярные группы, содержащиеся в этих каучуках, обладают большим парамагнетизмом и легче ориентируются

под воздействием магнитного поля. При этом остаточная намагниченность не связана с ферромагнитными примесями в них, а появляется только при вулканизации в магнитном поле.

Наряду с использованием магнитных полей для получения полимерных материалов с улучшенными свойствами одним из важнейших направлений их применения является создание анизотропных эластичных магнитов с повышенными магнитными характеристиками (по сравнению с изотропными магнитами) за счет ориентации частиц магнитного наполнителя. Использование ориентирующего действия магнитного поля позволяет также уменьшать содержание магнитного наполнителя и улучшает эластические свойства магнитных эластомеров при сохранении их магнитных свойств. Влияние воздействия магнитного поля при вулканизации магнитотвердых эластомеров на основе изопренового каучука СКИ-3, содержащих 85% (масс.) порошка феррита бария, оценивали по изменению остаточной магнитной индукции  $B_r$ , коэрцитивной силы  $H_c$  и магнитной энергии  $(BH)_{\max}$  (рис. 9.2). Как видно из рисунка, вулканизация магнитотвердых эластомеров с применением магнитного поля приводит к увеличению магнитных характеристик на 20—30%. Аналогичные данные получены при изготовлении в ориентирующем магнитном поле магнитотвердых эластомеров, содержащих наполнители из редкоземельных элементов типа самарий — кобальт. Вулканизация магнитномягких эластомеров в магнитном поле также позволяет получать анизотропные материалы, обладающие более высокими значениями магнитной проницаемости в направлении магнитного поля.

Таким образом, проводя вулканизацию магнитных эластомеров на основе высокомолекулярных или жидких каучуков в магнитном поле, можно получать магнитные материалы со значительно более высокими показателями магнитных свойств, что расширяет возможности их применения и способствует интенсификации технологии получения магнитных эластомеров.

## Глава 10

### ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МАГНИТНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Магнитные эластомеры нашли очень широкое применение в самых различных областях — начиная от физики и кончая биологией и медициной. При этом можно выделить два основных направления использования изделий из магнитных эластомеров: постоянные магниты и магнитопроводы. Опыт использования постоянных магнитов из магнитных эластомеров в магнитофонах, телевизорах, микродвигателях, звукозаписывающих аппаратах и системах связи показал, что их преимущество перед магнитами из магнитотвердых ферритов или металлов заключается в основном в простоте технологии получения изделий практически любой формы без дополнительной обработки. Другие их преимущества особенно четко выявились при создании протяженных неоднородно намагниченных плоскостей, которые нашли применение для интенсификации и управления различными электрохимическими технологическими процессами. В этих случаях необходимо обеспечить воздействие магнитного поля на значительные объемы, особенно при создании магнитодиэлектрических экранов для выборочной электрохимической обработки изделий больших размеров и сложной формы [237], при использовании эффекта силового объемного взаимодействия, возникающего вследствие пондеромоторных сил, обусловленных электро- и магнитогидродинамическими явлениями [238].

Особое значение имеет использование незамкнутых магнитных систем на основе магнитных эластомеров, имеющих множество разноименных полюсов в одной плоскости и создающих неоднородные магнитные поля в области приэлектродных слоев жидкости, для интенсификации электрохимической очистки сточных вод, а также для обеспечения воздействия неоднородных магнитных и электрических полей на уровень магнитогидродинамических эффектов в водных растворах [239, 240].

Применение изделий из магнитных эластомеров в настоящее время осуществляется по двум основным направлениям:

- 1) создание магнитов из магнитотвердых эластомеров с использованием наполнителей из магнитотвердых ферритов, аморфных сплавов типа  $TbFe_2$  или редкоземельных элементов;
- 2) создание магнитопроводов и экранов из магнитномягких эластомеров, содержащих порошки магнитномягких ферритов и нити из аморфных сплавов типа  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ .

Первые образцы магнитных эластомеров — магнитные резины на основе каучуков с ферритовыми наполнителями — были получены в 50-х годах в Японии. С 1962 г. у нас в стране начато производство магнитов кольцевой формы на основе натурального, а затем синтетического изопренового каучука СКИ-3 [24].

Таблица 10.1. Магнитные свойства магнитотвердых эластомеров

Полимер	Размер частиц наполнителя, мкм	$B_r$ , Тл	$J H_c \cdot 10^{-3}$ , А/м	$(BH)_{\max} \cdot 10^{-3}$ , Тл·А/м
Хлорированный полиэтилен	1,6	0,18	1,48	5,92
Хлорсульфированный полиэтилен	1,6	0,17	1,48	5,32
Хлорированный полиэтилен	1,8	0,18	2,0	6,08
Хлорсульфированный полиэтилен	1,8	0,17	1,28	5,48
Хлорированный полиэтилен	1,7	0,18	1,76	6,0
Хлорсульфированный полиэтилен	1,7	0,17	1,8	5,4

Выпускаемые в настоящее время за рубежом магнитотвердые эластомеры охватывают диапазон значений максимальной магнитной энергии  $(BH)_{\max}$  от 1,59 до 14,4 кДж/м<sup>3</sup>. В табл. 10.1 приведены свойства магнитотвердых эластомеров [53, 58], изготавливаемых на основе хлорированного полиэтилена фирмы «Доу Кемикл» и хлорсульфированного полиэтилена марки Хайпалон-45 с ферритом бария. В табл. 10.2 показано, как зависят магнитные свойства магнитотвердых эластомеров от технологии их получения.

Постоянные магниты на основе магнитотвердых эластомеров находят широкое применение во всех областях современной техники. Во всех случаях основной функцией постоянного магнита является создание в рабочем пространстве магнитного поля. При этом магнитное поле, создаваемое намагниченным магнитотвердым эластомером, может использоваться для преобразования электрической энергии в механическую с целью изменения путей потоков электронов в проводниках, полупроводниках или вакууме (магнитные диоды, электронно-лучевые трубки), а также для преобразования механической энергии

Таблица 10.2. Зависимость магнитных свойств магнитотвердых эластомеров от способа получения

Способ получения	Наполнитель	$B_r$ , Тл	$J H_c \cdot 10^{-3}$ , А/м	$(BH)_{\max} \cdot 10^{-3}$ , Тл·А/м
Литье под давлением	Феррит стронция	0,1	2,4	1,6
Прессование	Феррит бария	0,16	2,4	4,4
Прессование с ориентацией частиц наполнителя	То же	0,22	3,04	8,8



Запас магнитной энергии в системе при этом уменьшается на величину

$$A_{\text{мех}} = kV_m S_{\delta_0} B_0, \quad (10.2)$$

где  $k$  — коэффициент, зависящий от масштаба и выбранной системы единиц измерения;  $V_m$  — объем магнита ( $V_m = l_m S_m$ , где  $l_m$  — длина магнита,  $S_m$  — площадь поперечного сечения магнита).

Механическая работа производится за счет уменьшения запаса магнитной энергии в системе, т. е.

$$dA_{\text{мех}} = -dA_{\text{магн}}. \quad (10.3)$$

Сила притяжения, действующая на ферромагнитное тело со стороны эластичного магнита, равна:

$$F_{\delta} = dA_{\text{мех}}/d\delta = -dA_{\text{магн}}/d\delta. \quad (10.4)$$

Сила, действующая на ферромагнитное тело при нулевом зазоре, составляет:

$$F_{\delta_0} = B^2 S_m^2 / S_{\delta}, \quad (10.5)$$

где  $S_{\delta}$  — площадь поверхности соприкосновения ферромагнитного тела с магнитом.

Если  $S_{\delta} = S_m$ , то последняя формула принимает вид:

$$F_{\delta_0} = B^2 S_m. \quad (10.6)$$

Как следует из формулы (10.6), сила притяжения пропорциональна магнитной индукции материала эластичного магнита и площади полюсов. Следовательно, измерив индукцию и площадь полюсов эластичных магнитов, можно определить силу притяжения, которую обеспечивает эластичный магнит, и исследовать топографию магнитного поля эластичного магнита.

#### 10.1. ЭЛАСТИЧНЫЕ МАГНИТЫ ДЛЯ ТРАНСПОРТА НА МАГНИТНОЙ ПОДУШКЕ

В последние годы появилось новое направление использования магнитов, основанное на отталкивании их одноименных полюсов и приводящее к свободному парению намагниченных тел под действием магнитных сил. Это явление получило название «левитация». По существу, создается магнитная подушка, и тело парит над опорой без всякого контакта с ней за счет взаимного отталкивания магнитов, расположенных друг к другу одноименными полюсами. Если раньше эффект левитации использовали в машиностроении и приборостроении, то в настоящее время показана возможность применения магнитной подушки на транспорте, поскольку сил, создаваемых постоянными магнитами, вполне достаточно для поддержания в подвешенном состоянии значительного груза на определенной высоте (рис. 10.2). Основные преимущества таких систем заключаются в том, что, будучи раз намагниченными, магнитнотвердые эластомеры не требуют в дальнейшем в течение длитель-

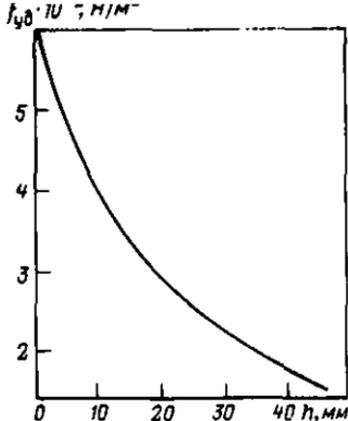
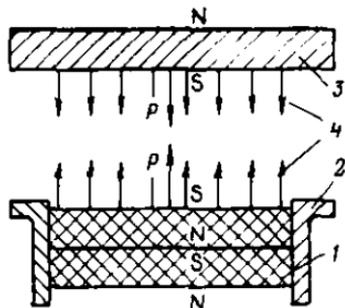


Рис. 10.2. Принципиальная схема использования магнитной подушки:

1 — магнитная опора из двойных ферритовых магнитов 2БА; 2 — направляющие из магнитномягкого материала; 3 — эластичная намагниченная лента из магнитотвердого эластомера; 4 — силы магнитного отталкивания

Рис. 10.3. Зависимость удельной подъемной силы в системе магнитного подвешивания с опорным керамическим магнитом из феррита бария типа 2БА и намагниченной лентой из магнитотвердого эластомера от размера зазора между ними

ного времени никаких затрат энергии на создание магнитной подушки. Являясь достаточно экономичными и надежными в эксплуатации, такие магниты при условии обеспечения высокой остаточной намагниченности в сочетании с эластичностью могут найти широкое применение в магнитных конвейерах без механического трения и при создании различных транспортных средств на магнитной подушке.

Увеличение подъемной силы систем магнитного подвешивания с лентами из магнитотвердых эластомеров обеспечивается повышением их магнитных характеристик, а также созданием анизотропных магнитных материалов.

На рис. 10.3 приведена зависимость удельной подъемной силы в системе магнитного подвешивания с опорным керамическим магнитом из феррита бария типа 2БА и намагниченной лентой из магнитотвердого эластомера от величины зазора между ними. Как видно из рисунка, эта сила при нулевом зазоре составляет 600 Н/м<sup>2</sup>, что позволяет при соответствующем увеличении магнитных показателей магнитотвердых эластомеров рассчитывать на увеличение удельной подъемной силы до 1500—3000 Н/м<sup>2</sup>.

#### 10.2. МНОГОПОЛЮСНЫЕ ЭЛАСТИЧНЫЕ МАГНИТЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ

Одной из самых новых и важных областей использования магнитов из магнитных эластомеров является машиностроение, где их применяют, в частности, для электрохимической обра-

ботки металлов. Метод электрохимической обработки деталей, особенно крупногабаритных, изготавливаемых из труднообрабатываемых металлов, сложной формы с повышенными требованиями к точности в условиях серийного и массового производства существенно расширяет технологические возможности обработки металлов и обеспечивает интенсификацию производства. При этом необходимый профиль вытравливания металла при электрохимической обработке достигается диэлектрическим экранированием поверхностей обрабатываемых деталей за счет установки на них магнитных экранов-трафаретов. Для изделий из пара- и ферромагнитных материалов такие экраны-трафареты изготовляют из армированных и неармированных эластичных магнитов.

Кроме экранирования применение намагниченных трафаретов из магнитотвердых эластомеров приводит к ускорению электрохимической обработки за счет изменения кинетики электродных процессов при воздействии неоднородного магнитного поля на структуру и интенсивность конвективных потоков вблизи поверхности электрода. Известно [241], что градиент электромагнитных сил в направлении, перпендикулярном поверхности тела, определяется главным образом спадом индукции магнитного поля за пределами объема, заключенного между полюсами. Индукция магнитного поля снижается по экспоненциальному закону и уменьшается в 2,7 раза на расстоянии порядка расстояния между полюсами. Если это расстояние составляет, например, 1 см, то градиент электромагнитных сил около тела характеризуется расстоянием порядка 1 см.

Создать поле электромагнитных сил с большим градиентом можно при использовании пластин из магнитотвердых эластомеров, на одной из поверхностей которых располагаются чередующиеся по знаку магнитные полюса (многополюсные магниты), между которыми расположены чередующиеся по полярности электроды. Градиент сил в таком случае характеризуется расстоянием, равным по порядку расстоянию между полюсами. В [242, 243] показано, что при условии, когда градиент плотности тока  $\Delta I \neq 0$ , или  $\Delta B \neq 0$ , или при выполнении того и другого условия одновременно в объеме электролита и в приэлектродных областях возникают вихревые токи, геометрия которых определяется геометрией системы, в которой происходит электрохимический процесс, и зависит от градиента  $\Delta B$  и  $\Delta I$  в пространстве рабочего объема.

Использование эластичных магнитных пластин-трафаретов при электрохимической обработке обеспечивает повышение производительности труда, упрощает технологию нанесения на металлы рисунков, символов, цифр электрохимическим способом. Кроме того, такой способ позволяет производить выборочную электрохимическую обработку и неферромагнитных металлических деталей, которые помещают между двумя многополюсными намагниченными пластинами из магнитотвердых

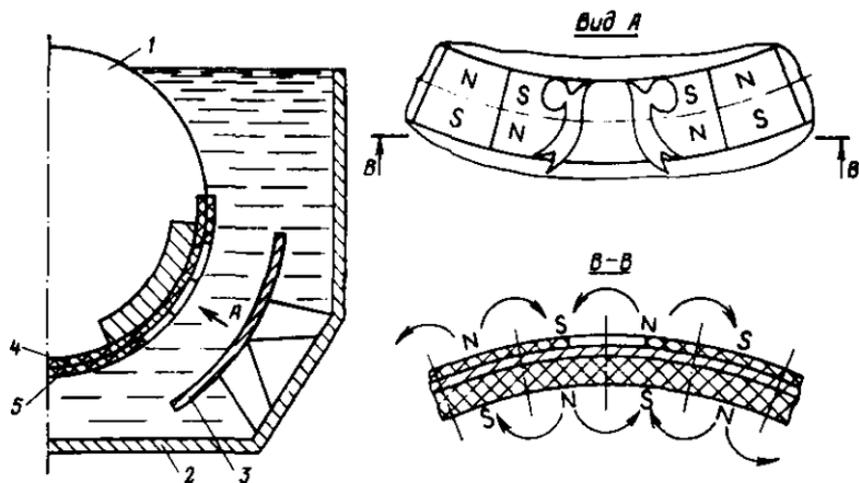


Рис. 10.4. Технологическая схема электрохимической обработки металлической детали с использованием диэлектрических экранов-трафаретов из намагниченных магнитотвердых эластомеров:

1 — металлическая деталь сферической формы; 2 — ванна с электролитом; 3 — электрод-инструмент; 4 — кольцевой бандаж; 5 — трафарет

эластомеров, повернутыми друг к другу разноименными полюсами.

В качестве примера на рис. 10.4 приведена технологическая схема электрохимической обработки металлической детали с использованием диэлектрических экранов-трафаретов из намагниченных магнитотвердых эластомеров. Деталь имеет сферическую форму, ее диаметр 230 мм, толщина стенок 0,8 мм, выполнена из парамагнитной стали X18H10T после предварительного полирования ее наружной поверхности. Электрохимическую обработку проводят в ванне с электролитом — водным 15%-ным раствором  $\text{NaNO}_3$ . Электрод установлен на расстоянии 20 мм от поверхности детали. С внутренней стороны детали устанавливают кольцевой бандаж толщиной 3 мм из магнитотвердого эластомера, имеющий многополюсное намагничивание и создающий на поверхности детали магнитное поле с индукцией 50 мТл. На наружной поверхности детали напротив бандажа устанавливают трафарет с вырезанным рисунком (см. рис. 10.4, б) из такого же намагниченного магнитотвердого эластомера толщиной 1 мм, причем бандаж намагничен по нормали к поверхности с чередованием полюсов. При наложении на деталь бандажа и трафарета они притягиваются друг к другу, а следовательно, и к поверхности детали. Если использовать и трафареты, и бандажи, намагниченные с чередованием полюсов вдоль их поверхности, то при наложении на обрабатываемую деталь и смещении вдоль нее трафарета в направлении чередования полюсов (по стрелке на рис. 10.4, в) противоположно намагниченные полюса притягиваются друг к другу, обеспечивая однозначное положение трафарета с плот-

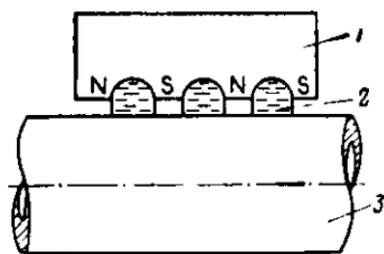


Рис. 10.5. Магнитожидкостное уплотнение с эластичным магнитом:

1 — эластичный магнит; 2 — полости, заполненные ферромагнитной жидкостью; 3 — уплотняющий вал

ным прижатием его к детали. Это гарантирует хорошее качество электрохимической обработки и исключает проникновение электролита к полированной поверхности.

Следует отметить, что качество обработки повышается при замене трафарета из намагниченного магнитотвердого эластомера на трафарет из магнитномягкого эластомера, который за счет достаточно высокой магнитной проницаемости хорошо притягивается к намагниченному бандажу из магнитотвердого эластомера. При такой технологии обеспечивается высокая точность трафаретной электрохимической обработки при анодном растворении тонкостенных изделий из парамагнитных металлов с криволинейной поверхностью за счет достижения надежного прилегания трафарета к обрабатываемой поверхности и однозначного расположения на поверхности детали тонкостенных ажурных элементов вырезанного рисунка на трафарете из магнитномягкого или магнитотвердого эластомера. Съем металла толщиной 0,04 мм при плотности тока 0,8 А/см<sup>2</sup> при такой технологии занимает 3 мин [244].

Наряду с нанесением рисунков, цифр и других символов на металлические поверхности разработанная технология электрохимической обработки с применением магнитных эластомеров позволяет в такой важной отрасли народного хозяйства, как машиностроение, обеспечить рост производительности труда при электрохимической зачистке, гравировании, фрезеровании больших поверхностей, перфорации отверстий и т. д.

### 10.3. ЭЛАСТИЧНЫЕ МАГНИТЫ ДЛЯ МАГНИТОЖИДКОСТНЫХ УПЛОТНЕНИЙ

Еще одной важной областью применения магнитов из магнитотвердых эластомеров являются магнитожидкостные уплотнения [245]. Это качественно новый тип уплотнительных устройств, действие которых основано на способности феррожидкостей (коллоидных растворов ферромагнитных материалов в жидкости-носителе) намагничиваться в магнитном поле, причем их намагниченность зависит от магнитной индукции приложенного поля и содержания ферромагнитного наполнителя в жидкости. Основным элементом такого уплотнения является источник магнитного поля из магнитотвердого эластомера, а герметизация рабочего зазора осуществляется феррожид-

костью (рис. 10.5). Уплотнение состоит из эластичного многополюсного постоянного магнита с полостями между полюсами, заполненными ферромагнитной жидкостью, находящейся в контакте с магнитным или немагнитным валом. Полости образуют в сопряжении между поверхностью магнита и валом кольцевой зазор, уплотняемый ферромагнитной жидкостью. Благодаря высокоэластичности материала магнита зазор между полюсами магнита и валом постоянен, что обеспечивает стабильность перепада давлений при биении вала. Намагничивание магнитотвердого эластомера осуществляется по методике, изложенной в гл. 7, мощным импульсным магнитным полем от установки ЛМ-5384 через индуктор, который помещают в полость изделия. При такой схеме намагничивания рабочая длина магнита равна длине средней линии сечения магнита, и при этом намагничивающая сила магнита, равная произведению коэрцитивной силы материала на длину магнита, и соответственно индукция магнитного поля в зазоре больше, чем при любой другой схеме намагничивания. Еще одно преимущество такого уплотнителя состоит в том, что из профильной ленты магнитотвердого эластомера можно создать многорядное кольцевое уплотнение для вала любого диаметра с несколькими уплотняющими зонами по длине вала. При герметизации вала из магнитномягкого материала магнитный поток замыкается по пути полюс магнита — вал — полюс магнита. При этом полюса магнита постоянно находятся в контакте с поверхностью вала. Ферромагнитная жидкость удерживается в зоне контакта магнитным полем и используется для герметизации и смазки.

При герметизации немагнитного вала магнитный поток эластичного магнита замыкается по пути полюс магнита — магнитная жидкость — полюс магнита. При такой конструкции уплотнения перепад давления меньше, чем в первом случае. Такое магнитожидкостное уплотнение с эластичным магнитом может быть использовано для уплотнения валов компрессоров, насосов, турбин, приборов, а при электронно-лучевой сварке труб большого диаметра оно позволяет произвести локальное вакуумирование.

Магнитожидкостные уплотнители с эластичными многорядными источниками магнитного поля имеют существенные преимущества перед обычными резиновыми уплотнителями:

исключается или уменьшается до минимума поверхностный контакт между движущимися и неподвижными деталями, в результате чего предотвращается износ соприкасающихся поверхностей, резко снижаются потери на трение и уменьшается количество выделяемого тепла;

отсутствует утечка уплотняемой среды;

не требуется дополнительная смазка;

конструкция уплотнителей относительно проста, не требуется тщательная обработка поверхности;

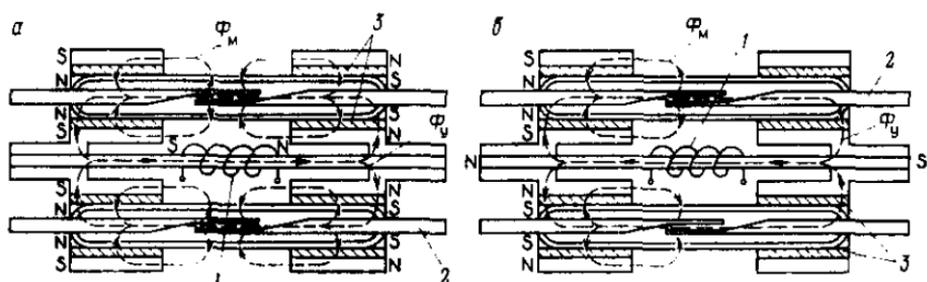


Рис. 10.6. Конструкция поляризованного реле (а) и реле с магнитной памятью (б) с поперечно намагниченными эластичными магнитами:  
1 — катушка; 2 — магнитомягкий сердечник; 3 — эластичные магниты

восстанавливают уплотняющую способность в случае аварийного прорыва уплотняемой среды;

уплотнители могут работать долгое время без перезарядки благодаря отсутствию уноса ферромагнитной жидкости;

сохраняют уплотняющую способность при радиальных смещениях вала (биение вала);

не требуют постоянного обслуживания.

#### 10.4. ЭЛАСТИЧНЫЕ МАГНИТЫ И МАГНИТОПРОВОДЫ ДЛЯ КОММУТАЦИОННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СИСТЕМ СВЯЗИ

В телефонных и информационных системах магнитные материалы используют в основных коммутационных элементах квазиэлектронных АТС — магнитоуправляемых герметизированных контактах — герконах. Создан ряд устройств автоматической коммутации с использованием эластичных магнитов различных типов из магнитотвердых эластомеров [246]. На основе магнитоуправляемого герметичного контакта, работающего на замыкание, разработаны многоконтактные реле двух серий, в которых заложена возможность сочетать замыкающие и размыкающие контакты в любом соотношении. По принципу работы эти реле делятся на поляризованные однопозиционные реле, к которым относятся реле типов РПС-49, РПС-51, РПС-53, РПС-55 и поляризованные двухпозиционные реле с магнитной памятью РПС-50, РПС-52, РПС-54, РПС-56 (рис. 10.6.)

В конструкциях реле первого типа используют эластичные магниты в виде поперечно намагниченных пластин, свернутых после намагничивания в трубку, которые одевают на стеклянную ампулу геркона так, чтобы эластичный постоянный магнит охватывал каждый размыкающий геркон с одной стороны северными полюсами, обращенными к поверхности геркона, а с другой — южными (см. рис. 10.6, а). Размыкание замкнутого геркона происходит при подаче в управляющую катушку электрического тока такого направления, при котором поток катушки  $\Phi_U$  направлен навстречу потокам эластичных постоянных магнитов  $\Phi_M$ . Возврат в исходное состояние происходит

при выключении тока. Благодаря высокой коэрцитивной силе (не менее 72 кА/м) такие реле характеризуются высокой устойчивостью к размагничивающему действию управляющих магнитных полей катушек реле.

В реле с магнитной памятью эластичные постоянные магниты охватывают герконы с одной стороны: северным полюсом — замыкающие герконы, южным — размыкающие (см. рис. 10.6, б). Срабатывание геркона происходит при подаче импульса тока в управляющую катушку, создающую в ее сердечнике магнитный поток  $\Phi_y$  такого направления, при котором магнитный поток катушки реле суммируется с полем эластичного магнита  $\Phi_m$ . Срабатывание размыкающего контакта происходит при подаче в управляющую катушку импульса тока противоположного направления. С помощью управляющих импульсов тока достигается необходимое состояние контакта, которое сохраняется и после прохождения импульса; происходит самоблокировка — магнитное запоминание.

Наряду с использованием в релейных системах эластичных магнитов ряд конструкций реле содержит и эластичные магнитопроводы. Так, в системах связи с герметичными реле типа РЭС-64, РЭС-55, РГК-11 и РГК-12 эластичные магнитопроводы выполняют функции магнитопотокоподводов, электронизоляционных прокладок, амортизаторов и заглушек, предохраняющих стекло баллона от заливочного компаунда. До разработки таких эластичных магнитопроводов в герметичных реле использовали обычные полимерные материалы.

К основным преимуществам использования эластичных магнитов и магнитопроводов в герконовых реле относятся повышение их чувствительности, снижение энергопотребления и обеспечение амортизации по отношению к стеклянной ампуле геркона.

#### 10.5. ЭЛАСТИЧНЫЕ МАГНИТЫ И МАГНИТОПРОВОДЫ ДЛЯ РАДИОЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Широкое применение полимерные магнитные материалы нашли при разработке различных типов магнитостатических устройств, предназначенных для сведения трех лучей в центре электронно-лучевой трубки (в кинескопах цветных телевизоров) и в устройствах, работающих совместно с магнитными отклоняющими системами (рис. 10.7). На рис. 10.8 показаны виды магнитных линз, получаемых с помощью эластичных магнитов в магнитостатических устройствах, состоящих из шести намагниченных диаметрально эластичных магнитов кольцевой формы.

Наибольшее практическое применение эластичные магниты из магнитотвердых эластомеров находят в таких электронных системах, где постоянный магнит должен повторять кривизну и неровности контактирующих поверхностей.

Существующая технология изготовления эластичных магнитов кольцевой формы из магнитотвердых резин методом на-

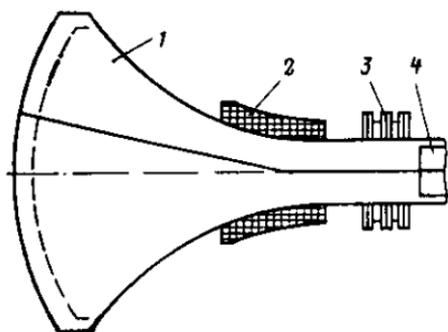


Рис. 10.7. Общий вид кинескопа с эластичными магнитами кольцевой формы:

1 — кинескоп; 2 — отклоняющая система; 3 — эластичные магниты (6 штук); 4 — электронная пушка

резки из предварительно свулканизированного викеля (деталь в виде трубы, поперечное сечение которой соответствует профилю магнита) не обеспе-

чивает высокой производительности труда, поэтому была разработана литьевая технология получения полимерных магнитов на основе ферропропилена, представляющего собой гранулированный полипропилен, содержащий 70% (масс.) порошка феррита бария.

По сравнению с методом прессования метод литья под давлением на термопластоавтоматах ДБ-3328 с использованием многоместной стационарной литьевой пресс-формы имеет ряд преимуществ. Во-первых, это высокая производительность за счет нагрева материала вне литьевой формы, что позволяет впрыскивать расплав в охлажденную форму, и за счет сокращения цикла изготовления одного магнита. Во-вторых — высокая точность размеров готовых магнитов и чистота поверхности, в-третьих, — возможность автоматизировать процесс получения кольцевых полимерных магнитов. Магниты, изготавливаемые из магнитотвердых эластомеров прессовым методом, имеют разброс по толщине до 0,2 мм; при толщине магнита 1—2 мм это составляет 10—20%. Такой разброс резко сказывается на магнитных свойствах магнита и соответственно на отклонении электронного луча кинескопа. Магниты из ферропропилена, получаемые литьем под давлением, имеют допуск по толщине  $\pm 0,05$  мм, что невозможно достигнуть при получении магнитов методом прессования.

Широкое применение эластичные магниты находят при производстве радиоаппаратуры. Одним из элементов такой аппаратуры является электропроигрывающее устройство, основной узел которого — электропривод. Перспективным является электропривод, в котором активный слой ротора расположен непосредственно на вращающемся диске проигрывателя. Для этой цели может быть использован магнитотвердый эластомер, из которого формируется кольцо с большим числом намагничен-

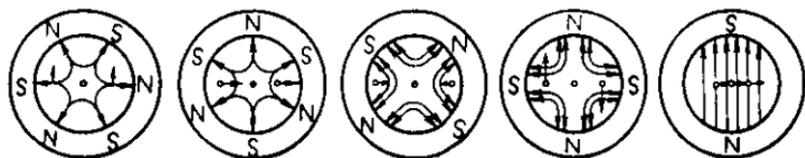


Рис. 10.8. Виды магнитных линз, получаемых с помощью эластичных магнитов

ных участков (до 120 полюсов) по периметру кольца. Магнитное взаимодействие полюсов ротора с бегущим магнитным полем неподвижных катушек статора приводит во вращение диск двигателя. Такая конструкция электропривода обеспечивает бесшумную работу устройства и улучшает качество воспроизведения.

Для других устройств, в которых необходимо иметь источник движения, например в вычислительной технике или детских игрушках, применяются микродвигатели. Микродвигатели, изготавливаемые по существовавшей ранее технологии, имели статорные магниты — основной элемент конструкции микродвигателя — на основе керамических материалов. Такие керамические магниты, полученные спеканием при 1200 °С, имеют ряд недостатков, в частности низкая ударная прочность и хрупкость. Кроме того, для улучшения качества поверхности магнитов их необходимо шлифовать. К внутренней поверхности микродвигателя керамические магниты крепят с помощью клея.

Для указанных целей разработаны эластичные полосовые магниты на основе термоэластопластов с порошком феррита бария, которые изготавливают с ориентацией в магнитном поле. Они незначительно отличаются по магнитным свойствам от керамических магнитов и не требуют дополнительных устройств для крепления, так как установленный в цилиндрический статор полосовой магнит держится за счет упругости материала.

Благодаря использованию эластичных магнитов в микродвигателях и стереопроекторных устройствах существенно сокращается технологический процесс их изготовления, возрастают качество и надежность, а производство становится более выгодным.

Магнитнотвердые эластомеры нашли широкое применение в качестве арретирующих магнитов при создании нового типа резистивного преобразователя для уровнемеров жидких сред — планарно-контактного преобразователя линейного перемещения (ПКП). Принцип действия ПКП основан на магнитном управлении сопротивлением планарного резистора упругим контактным элементом с бегущей волной. Основным достоинством ПКП является высокая надежность, обусловленная наличием в конструкции прижимного контакта в виде бегущей волны (в отличие от скользящего контакта в существующих резистивных преобразователях), позволяющего в несколько раз увеличить срок службы ПКП.

Использование в ПКП магнитнотвердых эластомеров позволяет упростить конструкцию, использовать промежуточные преобразователи и обеспечить высокую линейность ПКП при преобразовании незлектрических величин в электрический сигнал, например для контроля уровня топлива, масла, воды и других жидких сред в различных приборах и устройствах [247].

Кроме магнитнотвердых эластомеров широкое применение в радиоэлектронной технике находят магнитномягкие эластомеры

ры. Они служат основой для создания эластичных магнитопроводов (шунтов) в отклоняющих системах телевизоров, в запоминающих устройствах ЭЦВМ, а также для создания электромагнитных кранов.

При разработке новых систем телевизоров особое внимание уделяется комплексу кинескоп — отклоняющая система, так как в результате асимметрии отдельных частей кинескопа и отклоняющих систем проявляется их влияние на один из основных параметров этого комплекса — остаточное несведение луча. Для устранения таких дефектов в отклоняющих системах могут быть использованы шунты (магнитопроводы) из магнитномягких эластомеров, размещаемые непосредственно между горловиной кинескопа и отклоняющей системой.

Качество эластичного магнитопровода для запоминающих устройств ЭВМ оценивается его влиянием на рабочие характеристики элементов памяти (импульсные характеристики записи, считывания и разрушения информации). При разработке таких магнитопроводов была установлена четкая корреляция между этим влиянием и магнитной проницаемостью магнитномягких эластомеров. При этом подтвердились данные о том, что эффективность эластичного магнитопровода в запоминающей матрице сильно зависит от изменения его магнитной проницаемости в диапазоне от 1 до 20; дальнейшее повышение магнитной проницаемости магнитопровода почти не сказывается на эффективности запоминающего устройства [248].

Разработанный для запоминающих устройств эластичный магнитопровод представляет собой магнитномягкий эластомер на основе изопренового СКН-3 и нитрильного СКН-18 каучуков, наполненный порошком никельцинкового феррита 2000НН с размером частиц до 100 мкм. Магнитопровод прессуют в виде пластин толщиной 0,6 мм и размером 80×80 или 120×140 мм.

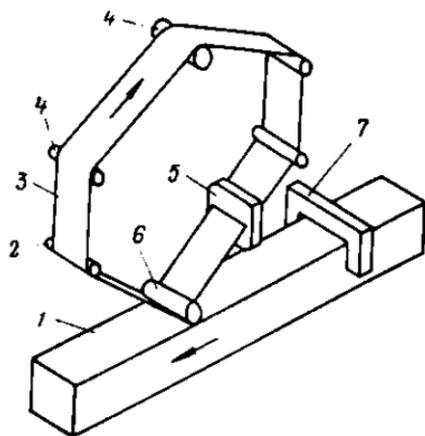
Измерения непосредственно на матрицах запоминающего устройства показали, что общая эффективность работы запоминающего элемента повышается не менее чем в два раза при применении эластичного магнитопровода со следующими характеристиками: относительной статической и динамической (при частоте 25 МГц) проницаемостями — не менее 17 и 15 соответственно, коэрцитивной силой — не более 80 А/м, относительной диэлектрической проницаемостью 8—9,5. Чем меньше коэрцитивная сила, тем выше качество эластичного магнитопровода-замыкателя высокочастотных магнитных полей запоминающих устройств.

Эластичные магнитопроводы для запоминающих устройств ЭВМ сохраняют работоспособность в интервале температуры от —40 до 70 °С, при влажности 95—98%, ударных нагрузках с ускорением до 12 и вибрацией 5—80 Гц [249, 250].

Большое практическое значение имеет разработка магнитных лент из полужестких магнитных эластомеров, предназна-

Рис. 10.9. Принципиальная схема использования ленты из полужесткого магнитного эластомера в магнитном дефектоскопе:

1 — заготовка; 2 — считывающая головка; 3 — бесконечная петля магнитной ленты; 4 — направляющие ролики; 5 — стирающая головка; 6 — прижимной ролик; 7 — намагничивающий магнит



ченных для магнитной дефектоскопии — неразрушающего контроля качества изделий из сплошного металла при массовом их выпуске. Метод магнитной дефектоскопии основан на том, что изделие из металла предвари-

тельно намагничивают, а затем после удаления из магнитного поля (или снятия намагничивающего поля) индикатором, в качестве которого используется магнитная лента из полужесткого магнитного эластомера, сканируют ее поверхность (рис. 10.9). Остаточная магнитная индукция в контролируемом изделии образует поле рассеяния над дефектом. Эффект взаимодействия индикатора-ленты с магнитным полем заключается в локальном намагничивании участков ленты, находящихся в поле рассеяния дефекта изделия. Регистрация этих полей на ленту получила название «магнитографического метода» [251].

#### 10.6. ЭЛАСТИЧНЫЕ МАГНИТНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ

Важное применение магнитные эластомеры нашли в медицине в качестве магнитотерапевтических средств, а также нетоксичных магнитных элементов при биопротезировании и создании искусственного сердца [252]. В настоящее время для получения таких элементов, используемых при наружном применении и контакте с кровью, разработан ряд нетоксичных магнитотвердых эластомеров на основе силиконового каучука и бутилкаучука с ферритом бария, разрешенных к применению МЗ СССР.

Эластичные магнитные элементы для медицины имеют различную форму и конфигурацию, однако получают они по одной и той же технологической схеме и различаются только методом намагничивания.

Для наружного применения разработаны эластичные магнитные пластины из магнитотвердых эластомеров с  $B_r = 120$  мТл,  $H_c = 60$  кА/м и  $(BH)_{\max} = 3$  кДж/м<sup>3</sup> с большим числом чередующихся полюсов на малой площади намагниченной до 35 мТл поверхности (магнитофоры), которые обеспечивают глубину проникновения магнитного поля в биообъект не более 2—3 мм. Малая глубина проникновения магнитного поля объясняется тем, что при малом расстоянии между полюсами (доли мм) магнитные силовые линии замыкаются по кратчайшему пути и на расстоянии 3 мм от поверхности магнитофора вели-

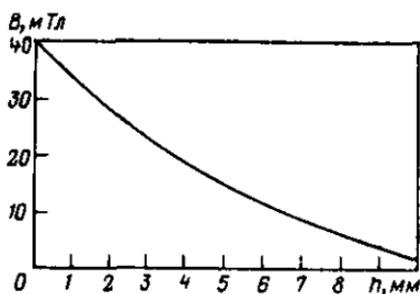


Рис. 10.10. Снижение индукции магнитного поля от эластичного магнитотерапевтического элемента по глубине проникновения в биообъект

чина индукции поля составляет 1 мТл, поэтому их используют только для поверхностного воздействия на биологические объекты.

Эластичные магнитные пластины, имеющие расстояние между полюсами значительно большее, чем у магнитофоров (порядка 4—6 мм), обеспечивают глубину проникновения магнитного поля в биообъект до 10 мм, причем на расстоянии 10 мм от поверхности магнита индукция магнитного поля составляет 1 мТл (рис. 10.10). Как видно из рисунка, индукция магнитного поля существенно снижается с увеличением глубины проникновения в биообъект. Аналогичная зависимость наблюдается при удалении эластичного магнита от поверхности биообъекта.

Эластичные магниты с диаметральной намагничиванием обеспечивают глубину проникновения порядка 15—20 мм (индукция магнитного поля составляет 1 мТл на расстоянии 20 мм от поверхности магнита).

Для создания эластичных магнитотерапевтических элементов (ЭМЭ) с большей глубиной проникновения магнитных полей в биообъекты используются магнитотвердые эластомеры, содержащие наполнители из сплавов самарий — кобальт. В табл. 10.3 приведены характеристики трех типов магнитотвердых эластомеров, из которых изготавливают эластичные магнитотерапевтические элементы.

Магнитные эластомеры для медицины бывают трех видов (рис. 10.11): для наружного применения; для внутреннего при-

Таблица 10.3. Свойства магнитотвердых эластомеров для магнитотерапевтических элементов

Тип	Состав	$B_r$ , мТл	$H_{rc}$ , кА/м	$H_c$ , кА/м	$(BH)_{\max}$ , кДж/м <sup>3</sup>
ЭМЭ-1	Силиконовый каучук СКТВ-1+50% (об.) феррита бария	120	60	100	3
ЭМЭ-2	Бутилкаучук БК-2045+64% (об.) феррита бария	160	120	210	5
ЭМЭ-3	Термоэластопласт+60% (об.) сплава самарий — кобальт	350	200	400	80

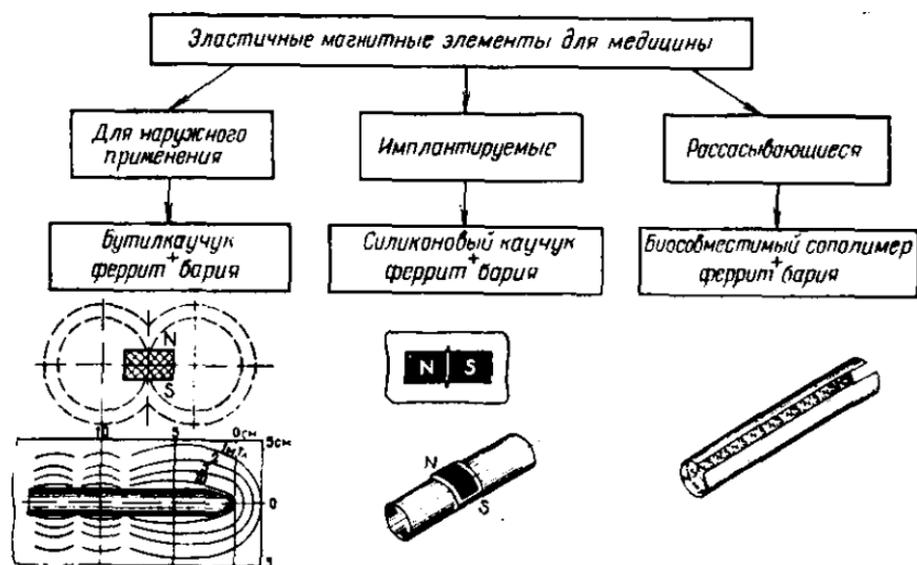


Рис. 10.11. Эластичные магнитные элементы для медицины

менения и имплантации; рассасывающиеся магниты. При разработке магнитов для каждой области применения определяют их требуемые характеристики, форму и способы изготовления.

Для первых двух областей применения разработан ряд профилированных магнитов в виде пластин, трубок, муфт, которые намагничиваются в импульсных магнитных полях с индукцией 1,0 Тл. Для наружных аппликаций при магнитотерапии применяют изделия с индукцией магнитного поля на поверхности от 10 до 50 мТл.

На основе магнитотвердого эластомера из силиконового каучука СКТВ-1, содержащего 50% (об.) порошка феррита бария, созданы эластичные магнитотерапевтические бужи, которые предназначены для лечебного воздействия при урологических, проктологических и гинекологических заболеваниях [253], диаметром 9, 17 и 22 мм, длиной до 300 мм, с оливкообразными или полусферическими концами. При необходимости буж может быть укорочен или разделен на две части. На каждом буже нанесены метки, расположенные на расстоянии 1 см друг от друга и служащие для определения глубины введения бужа в полость.

Намагничивание бужа обеспечивается специальными индукторами, причем имеются два варианта распределения полюсов. Картина магнитного поля в виде линий равной магнитной индукции при одном из вариантов намагничивания представлена на рис. 10.11. Картина снята с помощью миллитесламетра типа Ф 4355 по методике, описанной в работе [254]. На поверхности бужа имеется множество полюсов, возле которых максимальная магнитная индукция достигает 55 мТл, однако на расстоя-

нии 0,5 см от поверхности бужа она снижается от 15—20 мТл, а на расстоянии 2—4 см составляет 1 мТл. При введении бужа в полость тела магнитное поле существенно приближается к очагу поражения, поэтому интенсивность поля в очаге намного превышает ту, которая была бы достигнута при воздействии на проекцию органа с поверхности тела. Таким образом обеспечивается воздействие магнитным полем на глубоко расположенные ткани.

Экспериментальные бужи успешно прошли испытания в клиниках Москвы и Витебска. В процессе испытаний было установлено, что они оказывают противовоспалительное, болеутоляющее действие, стимулируют процессы васкуляризации, улучшают трофику тканей, ускоряют рассасывание отеков.

Перспективность применения эластичных магнитотерапевтических бужей обусловлена их низкой стоимостью и простотой эксплуатации: их можно использовать не только в клинических и амбулаторных условиях, но и при оказании врачебной помощи на дому.

Для заживления травм кровеносных сосудов (рис. 10.11) используют трубчатые магниты с индукцией магнитного поля 7—10 мТл [255]. На внутренней поверхности этих магнитов находится северный полюс, а на наружной — южный. Во время операции эластичный магнит надевают непосредственно на травмированный кровеносный сосуд на месте выполненного шва или вшитого искусственного протеза. Использование эластичных магнитотерапевтических элементов ускоряет заживление травм кровеносных сосудов и предотвращает послеоперационную гиперкоагуляцию.

Рассасывающиеся магниты на основе биосовместимых сополимеров с магнитными наполнителями, армированные капроновым или лавсановым волокном, используются в нейрохирургии (рис. 10.11). Они выполняются в виде муфт и имеют на внутренней стороне топографии магнитного поля с чередующимися северным и южным полюсами с индукцией от 20 до 30 мТл. Муфта может быть наложена на магистральный кровеносный сосуд. При имплантации в течение первых 6—8 недель рассасывающийся магнит полностью сохраняет свои магнитные свойства, нормализуя кровоток. Далее начинается постепенное рассасывание магнита, сопровождающееся высвобождением частиц магнитного наполнителя, индукция магнитного поля постепенно снижается, и через 3—4 мес. после имплантации происходит рассасывание муфты и частицы магнитного наполнителя инкапсулируются соединительной тканью [256]. Следовательно, эластичные магнитные элементы различной геометрической формы могут служить удобными источниками магнитных полей с различной топографией и индукцией и задача заключается в разработке научно обоснованных рекомендаций по их использованию. Новые возможности для медицины открыло использование магнитных жидкостей в сочетании с эла-

стичными магнитами. Способность магнитных жидкостей течь и удерживаться в областях с максимальной концентрацией внешнего магнитного поля позволяет осуществлять магнитный транспорт и удержание лекарств в очаге заболевания с помощью системы магнитная жидкость — эластичный магнит.

Дальнейший прогресс в области получения и применения магнитных эластомеров и изделий из них определяется использованием перспективных полимеров, а также наполнителей из редкоземельных материалов, нитей из аморфных сплавов, волокнистых металлоуглеродных наполнителей и совершенствованием технологии получения эластичных магнитов, магнитопроводов и экранов, включая ориентацию в сильных магнитных полях.

#### ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Методы измерения магнитных параметров магнитнотвердых эластомеров при постоянном токе

Основными магнитными параметрами магнитнотвердых эластомеров являются коэрцитивная сила по намагниченности  $H_c$ , коэрцитивная сила по индукции  $BH_c$ , остаточная магнитная индукция  $B_r$  и максимальная магнитная энергия  $(BH)_{\max}$ . Для измерения этих параметров используют гистерезисограф УИФИ-400/5 или баллистическую установку БУ-3.

В основу работы гистерезисографа положен принцип измерения магнитных параметров материалов в замкнутой магнитной цепи, образованной полосою электромагнита ФЛ-1 и измеряемым образцом. Электромагнит обеспечивает в зазоре 10 мм напряженность магнитного поля не менее  $20 \cdot 10^5$  А/м. Образцы для измерения магнитных параметров изготавливают в виде дисков диаметров от 25 до 40 мм и толщиной от 4 до 5. Число измеряемых образцов должно быть не менее 3.

Измерение остаточной магнитной индукции  $B_r$  основано на индукционном методе с графическим преобразованием результатов измерений в виде петли гистерезиса, являющейся основной характеристикой статических магнитных параметров магнитнотвердых эластомеров. Остаточную индукцию по построенной петле гистерезиса определяют по формуле:

$$B_r = 0,005AA_1M_B.$$

где  $B_r$  — остаточная индукция исследуемого образца, Тл;  $AA_1$  — отрезок, измеряемый по петле гистерезиса, пропорциональный удвоенному значению  $B_r$ , мм;  $M_B$  — масштаб записи магнитной индукции, Тл/мм.

При изменении индукции магнитного поля между полюсами электромагнита ФЛ-1 с помощью блока управления за время  $t$  (с) в измерительной ячейке с исследуемым образцом, помещенным между полюсами, индуцируется электродвижущая сила  $e$  (В), пропорциональная этому изменению. Индукцию магнитного поля  $B$  в измерительной ячейке определяют по формуле

$$B = (1/Sw) \int_0^t e dt,$$

где  $w$  — число витков обмотки в измерительной ячейке;  $S$  — площадь сечения образца, м<sup>2</sup>.

Из этой формулы следует, что остаточная индукция исследуемого образца может быть определена путем измерения напряжения на выходе измерительной ячейки в момент отсутствия тока в электромагните. Сигнал с выхода измерительной ячейки поступает через измеритель магнитного потока на двухкоординатный самопишущий потенциометр, в котором преобразуется и строится графически в виде петли гистерезиса.

Измерение коэрцитивной силы по намагниченности  $H_c$  и коэрцитивной силы по индукции  $BH_c$  основано на использовании эффекта Холла с графическим преобразованием результатов измерений в виде петли гистерезиса. Исходя из построенной петли гистерезиса, коэрцитивную силу по намагниченности  $H_c$  (кА/м) определяют по формуле

$$H_c = 0,05 DD_1 M_H,$$

где  $DD_1$  — отрезок, измеряемый по петле гистерезиса, пропорциональный удвоенному значению  $H_c$ , мм;  $M_H$  — масштаб записи по напряженности магнитного поля, кА/мм.

Масштаб записи по напряженности магнитного поля  $M_H$  рассчитывают по формуле

$$M_H = H_0 M_x / 100,$$

где  $H_0$  — выбранный предел измерения напряженности магнитного поля (4 кА/м; 40 кА/м; 400 кА/м);  $M_x$  — масштаб двухкоординатного потенциометра по координате  $x$ , мВ/см.

На измерителе напряженности магнитного поля в зависимости от магнитных параметров образца устанавливают следующие пределы:

4 кА/м — для образцов с  $H_c$  от 0 до 4 кА/м;

40 кА/м — для образцов с  $H_c$  от 4 до 40 кА/м;

400 кА/м — для образцов с  $H_c$  от 40 до 400 кА/м

Исходя из построенной петли гистерезиса, коэрцитивную силу по индукции  $BH_c$  (кА/м) рассчитывают по формуле

$$BH_c = 0,05 BB_1 M_H,$$

где  $BB_1$  — отрезок, измеряемый по петле гистерезиса, пропорциональный удвоенному значению  $BH_c$ , мм.

При измерении параметров магнитотвердых эластомеров датчик Холла устанавливают между полюсами электромагнита и измеряют напряженность магнитного поля. Напряженность магнитного поля электромагнита, при которой происходит полное размагничивание исследуемого образца, помещенного в межполюсное пространство электромагнита, равна коэрцитивной силе материала образца. Напряженность магнитного поля  $H$  (А/м) определяют путем измерения напряжения на выходе датчика Холла по формуле

$$H = U_A \gamma / I,$$

где  $U_A$  — выходное напряжение датчика Холла, В;  $I$  — ток питания датчика, А;  $\gamma$  — чувствительность датчика, мВ/А<sup>2</sup>.

Сигнал с выхода датчика Холла через измеритель напряженности магнитного поля поступает на двухкоординатный самопишущий потенциометр, в котором преобразуется графически в виде петли гистерезиса.

Напряженность магнитного поля, создаваемого между полюсами электромагнита, должна быть:

не менее 3  $H_c$  для образцов с  $H_c$  от 0,6 до 10 кА/м;

не менее 5  $H_c$  для образцов с  $H_c$  от 10 до 20 кА/м;

не менее 10  $H_c$  для образцов с  $H_c$  от 20 до 400 кА/м.

При измерении статических параметров магнитотвердых эластомеров на баллистической установке БУ-3 используют пермеаметр сильных магнитных полей. Образцы для измерений представляют собой цилиндры диаметром 7 мм и длиной 20 мм, на которые наматывают измерительную обмотку, состоящую из 4 витков провода ПЭВ диаметром от 0,2 до 0,3 мм.

Образец помещают между полюсными наконечниками пермеаметра сильных полей так, чтобы измерительная обмотка находилась в центре межполюсного пространства. Отбрасывающее устройство с катушкой измерения напряженности магнитного поля устанавливают так, чтобы вертикальная ось трубы устройства совпадала с центром образца. При этом колодку штепсельного разъема измерительной катушки пропускают через нижнее отверстие и вертикальный прорез трубы отбрасывающего устройства и соединяют со второй

колодкой разъема. Выбор измерительной катушки производят с учетом значения баллистической постоянной гальванометра и предполагаемых значений напряженности магнитного поля с тем, чтобы получить достаточное по величине отклонение «зайчика» гальванометра. Вертикальную трубу отбрасывающего устройства опускают таким образом, чтобы измерительная катушка была прижата к образцу, при этом плоскость витков катушки должна быть параллельна плоскости полюсных наконечников.

Для градуировки баллистического гальванометра определяют диэлектрическую постоянную гальванометра  $C_6$ :

$$C_6 = L_{\text{мин}} I_6 \alpha.$$

где  $L_{\text{мин}}$  — действительная взаимная индуктивность (при использовании катушки взаимной индуктивности типа Р536  $L_{\text{мин}} = 0,01$  Гс;  $I_6$  — ток ( $I_6 = 0,01$  А);  $\alpha$  — отклонение «зайчика» гальванометра, мм.

После проведения градуировки баллистического гальванометра регулировочное устройство переметра сильных полей возвращается в исходное (соответствующее минимальному току) положение.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Методы измерения магнитных параметров магнитномягких эластомеров при постоянном токе

Основными магнитными параметрами магнитномягких эластомеров являются статическая магнитная проницаемость  $\mu_{ст}$ , коэрцитивная сила  $H_c$  и магнитная индукция  $B$  при заданной напряженности намагничивающего поля. Магнитные параметры измеряют баллистическим методом на установке БУ-3 с использованием образцов кольцевой формы с прямоугольным сечением размером  $22 \times 11 \times 5$  мм. Следует отметить, что все расчетные формулы, которыми пользуются при определении  $\mu_{ст}$ ,  $H_c$  и  $B$  выведены для замкнутой цепи и однородного распределения магнитного поля в образце. Разность между наружным и внутренним диаметрами образцов должна быть, как правило, небольшой. Чем больше эта разность, тем больше различаются плотность нанесения намагничивающей и измерительной обмоток по наружному и внутреннему диаметрам образца. Неправильное нанесение обмоток на образец может дать большую ошибку в определении статических магнитных параметров. Чтобы магнитное поле в образце было однородным, плоскость витков обмотки должна строго совпадать с плоскостью сечения образца.

Число витков намагничивающей обмотки  $w_1$  определяют по формуле

$$w_1 = H d_{ср} 0,4l,$$

где  $H$  — заданное значение напряженности магнитного поля, А/м;  $d_{ср}$  — средний диаметр обмотки, м;  $l$  — заданное значение силы намагничивающего тока, А.

Число витков измерительной обмотки  $w_2$  определяют по формуле

$$w_2 = C_6 \alpha_3 S \mu H,$$

где  $C_6$  — баллистическая постоянная гальванометра, определяемая в процессе измерений;  $\alpha_3$  — заданное отклонение «зайчика» баллистического гальванометра, мм (в пределах 50—100 мм шкалы);  $S$  — площадь поперечного сечения образца, см<sup>2</sup>;  $\mu$  — ориентировочное значение статической магнитной проницаемости магнитномягкого эластомера;  $H$  — заданное значение напряженности магнитного поля, А/м.

Баллистическую постоянную гальванометра  $C_6$  определяют по формуле

$$C_6 = L_{\text{мин}} I_6 \alpha,$$

где  $L_{\text{мин}}$  — коэффициент взаимной индукции (при использовании катушки взаимной индуктивности типа Р536  $L_{\text{мин}} = 0,01$  Гс);  $I_6$  — ток ( $I_6 = 0,01$  А);  $\alpha$  — отклонение «зайчика» гальванометра, мм.

Магнитную индукцию  $B$ , статическую магнитную проницаемость  $\mu_{ст}$  и коэрцитивную силу  $H_c$  магнитномягких эластомеров определяют по формулам

$$B = \frac{C_6 (\alpha/2)}{S\omega_2}; \quad \mu_{ст} = B/H;$$

$$H_c = \frac{0,4\omega_1}{d_{ср}} I_c,$$

где  $I_c$  ток, при котором магнитная индукция  $B$  в образце равна нулю.

### ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Методы измерения магнитных параметров магнитномягких эластомеров в диапазоне частот от 0,1 до 150 МГц

Для измерения магнитных спектров в диапазоне частот от 0,1 до 150 МГц используют широкодиапазонный измеритель добротности типа ИПФМ-1 с набором 20 двухконтурных и одноконтурных высокочастотных пермеаметров. Высокочастотный двухконтурный пермеаметр представляет собой трансформатор, во вторичную обмотку которого, имеющую вид тороидального витка, помещается измеряемый образец из магнитномягкого эластомера. Коэффициент трансформации пермеаметров в зависимости от частоты, на которой проводят измерения, составляет от 1 на частотах больше 30 МГц до 1000 на частоте 0,1 МГц. С помощью измерителя добротности определяют импеданс (волновое сопротивление) первичной обмотки этого трансформатора. Так как каждый пермеаметр калиброван на одной фиксированной частоте, то весь набор позволяет проводить измерение в диапазоне частот от 0,1 до 150 МГц. На частотах от 50 до 150 МГц оптимальный коэффициент трансформации пермеаметра близок к единице. В этом случае трансформатор становится излишним, поэтому в этом диапазоне частот используют одноконтурный пермеаметр, представляющий собой короткозамкнутый отрезок коаксиальной линии. Для оценки магнитных свойств магнитномягких эластомеров указанным методом обозначим через  $z$  часть комплексного волнового сопротивления элемента электрической цепи пермеаметра, которая приходится на пространство, предназначенное для заполнения образцом магнитномягкого эластомера. После внесения образца в одноконтурный пермеаметр его волновое сопротивление увеличится в  $\mu'$  раз и будет равно  $\mu z$ . Действительную  $\mu'$  и мнимую  $\mu''$  части комплексной магнитной проницаемости магнитномягких эластомеров на частотах от 0,1 до 40 МГц рассчитывают по формулам

$$\mu' = (k L_d) \frac{C_k - C_0}{C_0 - C_x} + 1;$$

$$\mu'' = \left[ \frac{1}{Q_{2x}} + \frac{1}{Q_x} \cdot \frac{(Q_x Q_0) C_x - C_0}{C_k - C_0} - \frac{1}{Q_x} \cdot \frac{C_0 - (Q_x Q_0) C_k}{C_0 - C_x} \right] (\mu' - 1),$$

где  $L_d = 0,4606 h \lg(b/a)$  ( $h$  — высота образца, см,  $b$  — наружный диаметр образца, см,  $a$  — внутренний диаметр образца, см);  $k$  — константа пермеаметра, приведенная в паспорте;  $Q_{2x}$  — добротность пермеаметров, приведенная в паспорте;  $Q_x$ ,  $C_x$  — резонансные добротность и емкость пермеаметра с разомкнутой вторичной обмоткой;  $Q_0$ ,  $C_0$  — то же с замкнутой вторичной обмоткой и с помещенным в пермеаметр образцом;  $Q_k$ ,  $C_k$  — то же с замкнутой вторичной обмоткой, но без образца.

На частотах от 40 до 150 МГц  $\mu'$  и  $\mu''$  рассчитывают по формулам

$$\mu' = \frac{1}{\omega^2 L_d} \cdot \frac{C_k - C_0}{C_k C_0} + 1,$$

$$\mu'' = \frac{1}{Q_k} \cdot \frac{(Q_k Q_0) C_k - C_0}{C_k - C_0} (\mu' - 1).$$

1. Ван Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров: Пер. с англ. М.: Химия, 1976. 416 с.
2. Вонсовский С. В. Магнетизм. М.: Наука, 1984. 208 с.
3. Челидзе Т. Л., Деревянко А. Н., Куриленко О. Д. Электрическая спектроскопия гетерогенных систем. Киев: Наукова думка, 1977. 231 с.
4. Евстратов В. Ф., Корнев А. Е., Езжев А. П., Алексеев А. Г. //Тр. Междунар. конф. по каучуку и резине. Киев, 1978. Секция С.Т.І.С.13—18.
5. *Robert Herbert A.* //On the possibility of an organic magnet. Phil. mag. 1972. V. 26. N 3. P. 593—600.
6. Электрические свойства полимеров/Под ред. Б. И. Сажина. 2-е изд., перераб. Л.: Химия, 1977. 192 с.
7. Блохинцев Д. И. Основы квантовой механики. 6-е изд., стереотип. М.: Наука, 1983. 664 с.
8. Губанов А. И. //ФТТ. 1960. № 2. С. 502.
9. Хёрд К. М. //Успехи физических наук. 1984. Т. 142. Вып. 2. С. 331—255.
10. Губанов В. А., Лихтенштейн А. И., Постников А. В. Магнетизм и химическая связь в кристаллах. М.: Наука, 1985. 248 с.
11. Маножин А. И., Мишин Б. С., Васильев В. А., Ревякин А. В. Аморфные сплавы. М.: Металлургия, 1984. 240 с.
12. *Chaudhari P., Suoto J. J., Cambino R. J.* //Appl. Phys. Lett. 1973. V. 22. P. 337.
13. Белый В. А., Довяло В. А., Юркевич О. Р. Полимерные покрытия. Минск: Наука и техн., 1976. 416 с.
14. Несбитт Е., Верник Дж. Постоянные магниты на основе редкоземельных элементов: Пер. с англ./Под ред. С. В. Вонсовского. М.: Мир, 1977. 168 с.
15. Дрягин А. В. //Успехи физических наук. 1979. Т. 120. Вып. 3. С. 393—437.
16. Белявский Ю. К. //Физика магнитных материалов/Под ред. Д. Д. Мишина. Калинин: КГУ, 1978. С. 59—63.
17. Пат. 4043845 США. Магнитные материалы на основе редкоземельных элементов, стабилизированные углеродом. МКИ НОІ F 1/02.
18. Пат. 2735542 ФРГ. Магнит с пластмассовой связкой и способ его изготовления. МКИ НОІ F 7/02.
19. Пат. 2428296 ФРГ. Металлопластический магнит. МКИ НОІ F 14/02.
20. *Sutoh T., Oka K.* //Int. Magnet. Conf., St. Paul. Minn., Apr. 29—May 2, 1985. Dig. New York, N.Y. 1985. CB/5.
21. Емельянов Г. Г., Власкина К. И., Опенов Г. А., Балалаев Ю. Н. //Пр-во шин, РТИ и АТИ. 1979. № 3. С. 5—7.
22. *Калино К., Ямако Т.* //Магниты из сплавов редкоземельных металлов с кобальтом: Пер. с англ./Под ред. С. М. Савицкой. М.: Металлургия, 1978. С. 230—235.
23. Пат. 1447264 Англия. Способ изготовления изотропных и анизотропных магнитов. МКИ НОІ F 13/00.
24. Алексеев А. Г., Корнев А. Е. Эластичные магнитные материалы. М.: Химия, 1976. 200 с.
25. Кошелев Ф. Ф., Корнев А. Е., Буканов А. М. Общая технология резины. М.: Химия, 1978. 528 с.
26. Термопласты конструкционного назначения/Под ред. Е. Б. Тростянской. М.: Химия, 1975. 239 с.
27. Технология пластических масс/Под ред. акад. В. В. Коршака. 3-е изд. М.: Химия, 1985. 560 с.
28. Справочник резинщика. Материалы резинового производства. М.: Химия, 1971. 606 с.
29. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовская Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971. 585 с.
30. Захаров Н. Д. Хлоропреновые каучуки и резины на их основе. М.: Химия, 1978. 271 с.
31. Уральский М. Л., Горелик Р. А., Буканов А. М. Контроль и регулирование

- технологических свойств резиновых смесей. М.: Химия, 1983. 125 с.
32. Термоэластопласты/Под ред. В. В. Монсеева. М.: Химия, 1985. 184 с.
  33. Физико-химические свойства и структура полимеров/Под ред. Ю. С. Липатова. Киев: Наукова думка, 1977. 148 с.
  34. Кулезнев В. Н. Смесей полимеров. М.: Химия, 1980. 303 с.
  35. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров. М.: Химия, 1978. 287 с.
  36. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: Пер. с англ./Под ред. К. В. Чмутова. М.: Мир, 1970. 470 с.
  37. Бики Ф.//Усиление эластомеров/Под ред. Дж. Крауса: Пер. с англ./Под ред. К. А. Печковской. М.: Химия, 1968. С. 15—34.
  38. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.
  39. Вишняков П. П.//Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: изд. ВИНТИ, 1975. Т. 6. С. 130—141.
  40. Kraus T., Childers C., Rolleman K. J.//Appl. Polymer Science. 1966. V. 10. P. 229—234.
  41. Harwood J., Mallins L., Payne A. J.//Appl. Polymer. Science. 1965. V. 9. P. 3011—3013.
  42. Studebaker M.//Rubber Chem. and Technol. 1966. V. 39. P. 1359—1362.
  43. Brown W. F. Magnetoelastic interaction. Berlin: Springer Verlag, 1966. P. 155.
  44. Воюцкий С. С., Ягнатинская С. М.//Успехи коллоидной химии. М.: Наука, 1973. С. 339—347.
  45. Зуев Ю. С. Разрушение эластомеров в условиях, характерных для эксплуатации. М.: Химия, 1980. 228 с.
  46. Механика эластомеров. Т. 1/Под ред. Г. М. Барженева. Краснодар, 1977. 92 с.
  47. Липатов Ю. С.//Высокомолекулярное соединение. Сер. А. Т. 17. № 10. С. 2358—2365.
  48. Фазово-агрегатное состояние и свойства эластомеров/Под ред. И. В. Гормонова. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982. Вып. 6. 172 с.
  49. Малинский Ю. М.//Успехи химии. 1970. Вып. 8. Т. 34. С. 1511—1535.
  50. Поляк М. А.//Тез. докл. конф.: Пути модификации эластомеров с целью повышения качества резиновых изделий и эффективности производства. Ярославль. 1979. С. 26—27.
  51. Нивижский Ю. Б. Высокочастотные ферриты в радиопередающей технике. М.: Связь, 1976. 224 с.
  52. Хандрих К., Кобе С. Аморфные ферро- и ферримангнетики: Пер. с нем./Под ред. Н. Н. Потаповой. М.: Мир, 1982. 293 с.
  53. Наполнители для полимерных композиционных материалов. (Справочное пособие)/Под ред. Г. С. Каца, Д. В. Милевски: Пер. с англ./Под ред. П. Г. Бабаевского. М.: Химия, 1981. 736 с.
  54. Физические и физико-химические свойства ферритов/Под ред. Н. Н. Скорога. Минск, 1975. 232 с.
  55. Мондин Л. Я. Автореф. докт. дисс. Киев, АН УССР, Инст. проблем материаловедения, 1969.
  56. Пат. 1519935 Англия. Flexible electromagnetic shield made from amorphous alloys. МКИ С1. С22С 38/00.
  57. Новосадова Е. Б., Чалый В. П., Хоменко Б. С. и др.//Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1981. Т. 17. № 3. С. 528—531.
  58. Иванов Ю. М., Ткаченко З. Н.//Электроника. Сер. 6. Вып. 3 (805). 1981. С. 48.
  59. Преображенский А. А. Теория магнетизма, магнитные материалы и элементы. М.: Высшая школа, 1972. 288 с.
  60. Алексеев А. Г., Улитина О. Н., Корнев А. Е., Квардашев В. П.//Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1973. Вып. 2. Т. 16. С. 276—279.
  61. Алексеев А. Г., Рабкин Л. Н., Лейзан Л. И. и др.//Тез. докл. 2-го семинара: Технология получения, строение и физические свойства ферритов. Ивано-Франковск, 1972. С. 7.
  62. Айзикович Б. В., Безъязыкова Т. Г., Суслов А. М. и др.//Библиографиче-

- ский указатель отеч. и заруб. материалов. 1985. Сер. 3. Вып. 5. С. 54.
63. А. с. 620337 СССР. Способ получения ферритового порошка. МКИ В 22 F 9/00 НОІ F 1/34.
  64. *Сивухин Д. В.*//Успехи физических наук. 1979. Вып. 2. Т. 129. С. 335—338.
  65. *Резниковский М. М., Лукомская А. И.* Механические испытания каучука и резины. М.: Химия, 1968. 500 с.
  66. Испытания магнитных материалов и систем/Под ред. А. Я. Шихина. М.: Энергоатомиздат, 1984. 376 с.
  67. *Никольский В. В.* Электродинамика распространения радиоволн. М.: Наука, 1973. 607 с.
  68. *Фельдштейн А. Л., Явич Л. Р.* Синтез четырехполюсников и восьмиполюсников на СВЧ. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Связь, 1971. 388 с.
  69. *Уэйр В.*//Тр. ин-та инженеров по электронике и радиоэлектронике/Пер. с англ. 1974. Т. 62. № 1. С. 38—41.
  70. *Сусляев В. Н., Корогодов В. С.*//Электромагнитные методы измерения и контроля. № 3. Томск: Изд. ТГУ, 1985. С. 181—193.
  71. *Брандт А. А.* Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах. М.: Физматгиз, 1963. 403 с.
  72. *Майофис И. М.* Химия диэлектриков. М.: Химия, 1981. 248 с.
  73. *Богородицкий И. П., Пасынков В. В., Тареев Б. М.* Электротехнические материалы. Л.: Энергоатомиздат, 1985. 304 с.
  74. Исследование в области магнитных измерений/Под ред. Е. Н. Чечуриной. Л.: Энергия, 1978. 117 с.
  75. *Тареев Б. М.* Физика диэлектрических материалов. М.: Энергия, 1982. 320 с.
  76. Тр. ВНИИФТРИ. Измерения электромагнитных параметров радиотехнических материалов на ВЧ и СВЧ. М.: 1981. 81 с.
  77. *Шестопалов В. П.* Физические основы миллиметровой и субмиллиметровой техники. Киев: Наукова думка. 1985. Т. 1. 214 с.
  78. *Полонский Н. Б.* Конструирование электромагнитных экранов для радиоэлектронной аппаратуры. М.: Советское радио, 1979. 216 с.
  79. *Алексеев А. Г., Айзикович Б. В., Безъязыкова Т. Г., Мельницкий Ю. М.*//Применение новых методов исследования и испытания для повышения качества резиновых материалов. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1983. С. 87—93.
  80. *Потапов А. И., Игнатов В. М., Александров Ю. Б. и др.* Технологический неразрушающий контроль пластмасс. Л.: Химия, 1979. 268 с.
  81. *Кухаркин Е. С.* Инженерная электрофизика. Техническая электродинамика/Под ред. П. А. Ионкина. 2-е изд., доп. и перераб. М.: Высшая школа, 1982. 520 с.
  82. *Гольдштейн Л. Д., Зернов Н. В.* Электромагнитные поля и волны. М.: Сов. радио, 1971. 664 с.
  83. *Семенов Н. А.* Техническая электродинамика. М.: Связь, 1973. 480 с.
  84. *Вонсовский С. В.* Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро- и ферримангнетиков. М.: Наука, 1971. 1032 с.
  85. *Крупичка С.* Физика ферритов и родственных магнитных окислов. М.: Мир, 1976. Т. 1. 345 с.
  86. Физика магнитных диэлектриков/Под ред. Г. А. Смоленского. Л.: Наука, 1974. 454 с.
  87. *Чудновский А. Р., Горфункель Л. В.*//Инженерно-физический журнал. 1976. Т. 31. № 6. С. 1000—1007.
  88. Постоянные магниты. (Справочное пособие)/Под ред. Ю. М. Пятина. М.: Энергия, 1971. 376 с.
  89. *Безъязыкова Т. Г., Айзикович Б. В., Алексеев А. Г. и др.*//Электричество. 1977. № 1. С. 81—83.
  90. *Гадмор Э., Гогос К.* Теоретические основы переработки полимеров: Пер. с англ./Под ред. Р. В. Торнера. М.: Химия, 1984. 630 с.
  91. *Карпов В. Н.* Оборудование предприятий резиновой промышленности. Л.: Химия, 1979. 352 с.
  92. *Бекин Н. Г., Шаник Н. П.* Оборудование заводов резиновой промышленности. Л.: Химия, 1978. 398 с.

93. Максвелл Д. К. Избранные сочинения по теории электромагнитного поля: Пер. с англ./Под ред. П. С. Кудрявцева. М.: Гостехиздат, 1954. 688 с.
94. Brown W. F. Magnetostatic Principles in Ferromagnetism. Amsterdam: Nort-Holland Publishing Company, 1962. 87 p.
95. Алексеев А. Г., Бережной Е. Ф., Добротин Ю. Н.//Тез. докл. Всесоюз. Научно-техн. совещания: Проблемы магнитных измерений и магнитно-измерительной аппаратуры. Л.: 1972. С. 276—280.
96. Алексеев А. Г., Безъязыкова Т. Г., Корнев А. Е. и др.//Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1974. Вып. 8. Т. 17. С. 1276—1278.
97. Гуль В. Е., Шенфиль Л. З. Электропроводящие полимерные композиции М.: Химия, 1984. 240 с.
98. Брагинский Г. И., Тимофеев Е. Н. Технология магнитных лент. М.: Химия, 1974. 352 с.
99. Криччик Г. С. Физика магнитных явлений. М.: Изд-во МГУ, 1985. 336 с.
100. Алексеев А. Г., Айзикович Б. В., Клиодт М. Ф., Киоц Н. Ф.//Каучук и резина. 1982. № 8. С. 33—35.
101. Переработка полимерных материалов/Под ред. А. В. Самойлова. Киев: Техника. 1971. 93 с.
102. А. с. 1081185 СССР. Резиновая смесь на основе хлоропренового каучука. МКИ С08 11/00; С08К 3/22.
103. Алексеев А. Г., Гойхман Ц. М.//Пр-во шин, РТИ и АТИ. 1970. № 3. С. 15—17.
104. Алексеев А. Г., Корнев А. Е., Лебедев В. А., Герасимов Л. В.//Химия и технология орг. производств. 1977. Вып. 2. Т. 7. С. 95—98.
105. Любанская Л. И., Хабарова Е. В., Кузьминский А. С., Федюкин Д. Л.//Каучук и резина. 1980. № 4. С. 35—39.
106. Никитин Ю. Н., Копылов Е. П. Низкомолекулярные полидиены и сополимеры с виниловыми мономерами. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1972. 62 с.
107. Arnoldussen T. C., Rossi E. M.//Annu. Rev. Matter. Sci. 1985. V. 15. P. 379—409.
108. Спириг Ю. Л., Гудзера С. С., Магдинец В. В., Крижановский Г. В.//ДАН СССР, 1974. Т. 216. № 3. С. 578.
109. Кузьминский А. С., Кавун С. М., Кирпичев В. П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров. М.: Химия, 1976. 355 с.
110. Успехи химии и физики полимеров/Под ред. Г. Л. Слонимского. М.: Химия, 1973. 355 с.
111. Berry J. P., Morrell S. H. Polymer. 1974. V. 15. N 8. P. 521.
112. Синтез и свойства жидких углеводородных каучуков и эластомеров на их основе/Под ред. Г. Н. Петрова. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1979. 164 с.
113. Синтез новых модификаторов для эластомеров/Под ред. Г. Н. Петрова. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1983. 144 с.
114. Соболев В. М., Бородин Н. В. Промышленные синтетические каучуки. М.: Химия, 1977. 392 с.
115. Борисов С. Н., Мозжухина Л. В., Евдокимова В. А. и др.//Уретановые эластомеры/Под ред. Н. П. Апухтиной, Л. В. Мозжухиной. Л.: Химия, 1971. С. 82—85.
116. Свойства уретановых эластомеров/Под ред. Н. П. Апухтиной. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1984. 132 с.
117. Polymer Age. 1972. V. 3. N 2. P. 177.
118. Шляхтер Р. А., Новоселок Ф. Б., Апухтина Н. П.//Каучук и резина. 1971. № 2. С. 35—37.
119. Химия и технология кремнийорганических эластомеров/Под ред. В. С. Рейхсвелда. Л.: Химия, 1973. 176 с.
120. Камлюк Л. М., Кофман Л. С., Морина Л. Н., Булавинцев В. И.//Каучук и резина. 1975. № 2. С. 6—8.
121. Pivin D., True R. J.//Rubber Chemical Technology. 1973. V. 46. N 1. P. 161.
122. Калаус А. Е., Куценко Б. Е., Бриль Д. Г., Лейзерович М. Ю.//Каучук и резина, 1974. № 9. С. 5—6.
123. Беспалов Ю. А., Коноваленко Н. Г. Многокомпонентные системы на основе полимеров. Л.: Химия, 1981. 88 с.

124. Пинченко В. И., Френкель Р. Ш., Берлин А. А., Лопастейский С. Н. // Функциональные органические соединения и полимеры / Под ред. А. П. Хардина. Волгоград: Волгоградская правда, 1975. С. 214—220.
125. Хабарова Е. В., Любчанская Л. И., Федюкин Д. Л., Кузьминский А. С. // Исследование нового сырья для резинотехнической промышленности. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1979. № 5 (12). С. 95—116.
126. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты: Пер. с англ. / Под ред. Ю. К. Годовского. М.: Химия, 1979. 439 с.
127. Якубовская Н. Ю., Германова Г. Б., Антипова В. Ф., Салнис К. Ю. // Каучук и резина. 1977. № 2. С. 8—11.
128. Справочник по пластическим массам / Под ред. В. М. Катаева, В. А. Попова, Б. И. Сажина. 2-е изд. М.: Химия, 1975. Т. 1. 447 с.
129. Медведев В. П., Соколова Л. А. // Функциональные органические соединения и полимеры / Под ред. А. П. Хардина. Волгоград: Волгоградская правда, 1975. С. 179—185.
130. Петров Г. Н., Раппопорт Л. Я., Синайский А. Г., Савинский П. А. // Тр. Междунар. конф. по каучуку и резине (Москва, ноябрь 1969 г.). М.: Химия, 1971. С. 286—292.
131. Гуляева Т. Н., Матиясевич В. Н., Михайлова Н. И., Монахова Л. А. // Синтез и свойства жидких углеводородных каучуков и эластомеров на их основе. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1979. С. 109—112.
132. Алексеев А. Г., Корнев А. Е., Гойхман Ц. М., Плавник Л. З. // Тр. ЛТИ им. Ленсовета: Исследования в области физики и химии каучуков и резины. 1973. Вып. 3. С. 98—101.
133. Леонов А. И., Басов Н. И., Казанков Ю. В. Основы переработки реактопластов и резины методом литья под давлением. М.: Химия, 1977. 216 с.
134. Шварц А. И., Конгаров Г. С. Литьевое формование резиновых технических изделий. М.: Химия, 1976. 167 с.
135. Айзикович Б. В., Безъязыкова Т. Г., Алексеев А. Г. // Дефектоскопия. 1974. № 6. С. 124—127.
136. Зорин Г. К., Рабкин Л. И., Лейзан Л. И. // Тр. Всесоюз. научно-исслед. ин-та разведочной геофизики. Методы разведочной геофизики. 1973. Вып. 17. С. 125—128.
137. Алексеев А. Г., Улитина О. Н., Корнеев А. Е. // Ученые записки МИТХТ им. М. В. Ломоносова. 1971. Вып. 3. Т. 1. С. 301—306.
138. Пат. 58—121013 Япония. Магнитная резина и способ ее изготовления. МКИ H01 F 1/02, C08 9/02.
139. Гуль В. Е., Голубева М. Г., Засимова В. М. и др. // Высокомолекулярные соединения. 1975. № 5. С. 382—385.
140. Антонов Б. Н., Дерюжинский Б. Е., Титова Н. С., Алексеев А. Г. // Пути повышения работоспособности резинотехнических изделий. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1981. С. 22—25.
141. Победра Б. Е. Механика композиционных материалов. М.: Изд-во МГУ, 1984. 336 с.
142. Асатурян В. И. Теория планирования эксперимента. М.: Радио и связь, 1983. 248 с.
143. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М.: Высш. школа, 1978. 320 с.
144. Галоперина Н. М., Северина Н. Л. // Применение математических методов и электронно-вычислительной техники в области резины. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982. С. 25—30.
145. Вонсовский С. В. Магнетизм микрочастиц. М.: Наука, 1973. 280 с.
146. Физика и химия ферритов / Под ред. К. П. Белова, Ю. Д. Третьякова. М.: Изд-во МГУ, 1973. 403 с.
147. Жураковский Е. А., Киричок П. П. Электронные состояния в ферримангнетиках. К.: Наук. думка, 1985. 280 с.
148. Магнитомягкие ферриты для радиоэлектронной аппаратуры. Справочник / Под ред. А. Е. Оборенко. М.: Радио и связь, 1983. 200 с.
149. Алексеев А. Г., Полтинников С. А. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1973. Т. 9. № 3. С. 455—457.
150. Суслев В. И., Корогодов В. С. // Тез. докл. VII Всесоюз. конф.: Состояние

- и перспективы развития методов получения и анализа ферритовых, сегнето-, пьезоэлектрических, конденсаторных и резистивных материалов и сырья для них. Донецк, 1983. Ч. II. С. 79.
151. Алимениева Б. К., Байорунас Э. К., Эйдукас Д. Ю. // Тез. докл. I Всесоюз. межвузов. научно-техн. конф.: Оптический и радиоволновый методы и средства неразрушающего контроля качества материалов и изделий. Фергана, 1981. С. 78—81.
  152. Скоок Я. В. // Исследования в области новых ферромагнитных материалов: Пер. с англ./Под ред. С. В. Вонсовского. М.: Издательский центр, 1949. 229 с.
  153. Ранник Г. Ж. Динамика намагничивания поликристаллических ферритов. Рига: Зинатне, 1981. 186 с.
  154. Платонов Б. Э., Рыжиков А. П., Полищук Т. А. // Тез. докл. VII Всесоюз. конф.: Состояние и перспективы развития методов получения и анализа ферритовых, сегнето-, пьезоэлектрических, конденсаторных и резистивных материалов и сырья для них. Донецк, 1983. Ч. II. С. 41.
  155. Магнитные и резонансные свойства магнитных материалов/Под ред. Г. А. Петраковского. Красноярск: ИФ, 1980. 215 с.
  156. Магнитные и кристаллохимические исследования ферритов/Под ред. К. П. Белова, Ю. Д. Третьякова. М.: Изд. Моск. Универ., 1971. 269 с.
  157. Вевецев Ю. Н., Гагулин В. В., Любимов В. Н. Сегнетомагнетики. М.: Наука, 1982. 224 с.
  158. Давидович А. Г., Титенко А. Г., Ключай И. Ф. и др. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1983. Т. 19. № 2. С. 302—307.
  159. Гусейнов М. Б. // Тез. докл. XV Всесоюз. конф. по физике магнитных явлений. Пермь, 1981. С. 136—137.
  160. Могилевский Б. М., Чудновский А. Ф. Теплопроводность полупроводников. М.: Наука, 1972. 536 с.
  161. Алексеев А. Г., Безъязыкова Т. Г., Шабес С. Ф., Чудновский А. Ф. // Труды Всесоюз. конф. по теплофизическим проблемам производства и эксплуатации резиновых изделий. Красноярск, 1975. С. 96—99.
  162. Краутман В. Р., Левченко С. И., Литвинова И. В. // Обзоры по электронной технике. Сер. 6: Материалы. М.: ЦНИИТЭлектроника, 1975. Вып. 3. С. 35.
  163. Mertensen K., Tomkiewicz Y., Schultz T. D., Engler E. M. // Phys. Rev. Lett. 1981. V. 46. P. 1234.
  164. Тез. докл. семинара: Перспективные эластомеры и эластомеролигомерные композиции для резинотехнических изделий. М.: ЦНИИЭнефтехим, 1986. 171 с.
  165. Japan Electronic Industry. 1975. V. 22. N 3. P. 55—56.
  166. А. с. 219571 СССР. Способ изготовления эластичных кольцевых постоянных магнитов. МПК H 01. Класс 21, 31/01.
  167. Электроника. 1976. № 8. С. 123.
  168. Сергеев В. В., Булыгина Т. И. Магнитотвердые материалы. М.: Энергия, 1980. 224 с.
  169. Соколов С. В., Долгопольский П. М. // Синтетический каучук/Под ред. И. В. Гармонова. Л.: Химия, 1983. С. 328—354.
  170. Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласты. Л.: Химия, 1978. 230 с.
  171. С. А. М. van der Brock, Stuijts A. L. // Philips Technical Review. 1977. V. 37. N 7. P. 157—175.
  172. Пат. 2410902 ФРГ. Цветной эластичный постоянный магнит и способ изготовления цветного материала для постоянного магнита. МКИ H01 F 1/117.
  173. Satow G. // Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiet der Kunststoffgebundenen Dauermagnete. Elektrischer Anzeiger. 1973. V. 26. N 22. P. 453—455.
  174. Hohe Energiedichte bei kleinstem Volumen. Technica. 1979. V. 28. N 12. P. 1014—1015.
  175. Мак-Глин С., Адзуми Г., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния: Пер. с англ./Под ред. Х. С. Багдасарьяна. М.: Мир, 1972. 448 с.
  176. Алексеев А. Г., Маркович Л. М. // Обмен опытом в радиопром. 1970. № 12. С. 17—18.
  177. Злобин В. А., Муромкина Т. С., Поспелов П. В. Изделия из ферритов и

- магнитодиэлектриков. Справочник/Под общ. ред. Н. Д. Горбунова и Г. А. Матвеева. М.: Советское радио, 1972. 240 с.
178. Березкин В. М., Фролов О. К., Лемешко О. В. и др.//Обзоры по электронной технике. Сер. 6: Материалы. М.: ЦНИИЭлектроника, 1980. Вып. 11. С. 3—7.
  179. Bor T. P.//Fleshible Magnets Engineering Materials and design Product Data. 1967. V. 10. N 5. P. 702—704.
  180. Алексеев А. Г., Резникова Л. Л.//Тез. докл. конф.: Магнитные поля в теории и практике медицины. Куйбышев, 1984. С. 3—6.
  181. Либенсон Г. А. Основы порошковой металлургии. М.: Металлургия, 1975. 200 с.
  182. Белов К. П. Ферриты в сильных магнитных полях. М.: Наука, 1973. 200 с.
  183. Старение и стабилизация полимеров: Тез. докл. VI конф. Уфа: УНИ, 1983. 216 с.
  184. Биктяков Р. М., Гаскаров Д. В., Звороно Ю. С. и др. Стабильность свойств ферритов. М.: Сов. радио, 1974. 352 с.
  185. Алексеев А. Г., Быкови Е. Н., Дашевский Б. И. и др.//Тез. докл. IV конф. по проблеме: Старение и стабилизация полимеров. Ташкент, 1976. С. 28.
  186. Быкови Е. Н., Дерюжинский Б. Е., Алексеев А. Г., Дашевский Б. И.//Сб. научн. тр.: Прогнозирование свойств резин и резинотехнических изделий. М. 1978. № 4 (11). С. 27—35.
  187. Проблемы магнетизма/Под ред. В. А. Игнатченко, Ю. В. Захарова. М.: Наука, 1972. 250 с.
  188. Богаевский А. Г., Черткова В. Ф., Горьконская М. С.//Каучук и резина. 1970. № 5. С. 6—10.
  189. Злобин В. А., Андреев В. А., Звороно Ю. С. Ферритовые материалы. Л.: Энергия, 1970. 112 с.
  190. Сыркин А. И., Шамовская М. А., Элькорд А. М.//Физические свойства ферритов. Минск: Изд-во АН БССР, 1967. С. 103—107.
  191. Фридлянт К. Ю., Жижиков В. В., Егоров Е. А., Веттегрень В. И.//Высокомолекуляр. соед. 1976. Сер. А. Т. 18. № 7. С. 1534—1539.
  192. Висильев В. З., Дроботов Ю. В., Дуровкин В. Р., Шовколович А. А.//Вопросы радиоэлектроники. 1972. Вып. 3. С. 109—112.
  193. Лаансоо А. А., Ритсо А. Э., Бородкина М. М.//Порошковая металлургия. 1976. № 9. С. 14—17.
  194. Орехов Г. Т.//Дефектоскопия. 1975. № 3. С. 100—105.
  195. Белов К. П. Редкоземельные магнетики и их применение. М.: Наука, 1980. 240 с.
  196. Бучаченко А. Л., Сагдеев Р. З., Салихов К. М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978. 296 с.
  197. Тютнев А. П., Ванников А. В., Мингалева Г. С., Сасыко В. С. Электрические явления при облучении полимеров. М.: Энергоатомиздат, 1985. 174 с.
  198. Басин В. Е. Модификация полимерных материалов с помощью магнитной обработки. М.: Информэлектро, 1984. 31 с.
  199. Еременко В. В. Введение в оптическую спектроскопию магнетиков. Киев: Наукова думка, 1975. 471 с.
  200. Замаараев К. И., Молин Ю. Н., Салихов К. М. Спиновый обмен. Теория и физико-химические приложения. Новосибирск: Наука, 1977. 320 с.
  201. Сагдеев Р. З., Лешина Т. В., Камхай А. и др.//Изв. АН СССР. Химия и хим. технология. 1972. № 9. С. 2128—2129.
  202. Сагдеев Р. З., Салихов К. М., Лешина Т. В. и др.//ЖТФ. 1972. Т. 16. С. 599—602.
  203. Бучаченко А. Л. Химическая поляризация электронов и ядер. М.: Наука, 1974. 246 с.
  204. Journal of American Chemical Society. 1980. V. 102. P. 7393.
  205. Fescher H., Hellwege K.-H. Zandolt-Börnstein New Series, Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology: Magnetic Properties of Free Radicals, Group II. V. 9. Parts B. C. Berlin: Springer Verlag. P. 1977—1979.

206. Полимерные смеси. Т. 1. Под ред. Д. Поля, С. Ньюмена. М.: Мир, 1981. 552 с.
207. Маклаков А. И. Синтез и модификация полимеров. М.: Наука, 200 с.
208. Schröter B., Posern A. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1982. N 3. P. 623.
209. Mehring M. // NMR Basic Principles and Progress/P. Dichtl, E. Fluck, R. Kosfeld, eds. New York: Springer Verlag, 1976. V. 11. P. 976—978.
210. Bresler L. S., Barantsewicz E. N., Polyansky V. J., Ivantchev S. S. // Makromol. Chem. 1982. V. 183. P. 2479.
211. Дозорова Н. П., Шапиро Ю. Е., Захаров Н. Д. // Изв. ВУЗов. Химия и химическая техн. 1977. Т. 20. № 3. С. 428.
212. Sohma J., Shiotani M., Murakami S., Yoshida T. // Radiat. Phys. and Chem. 1983. N 21. P. 413.
213. Sohma J., Shiotani M., Yoshida T. // Radiat. Process and Publer, Int. Conf., Brighton. 15—17 June 1981. London, 1981. P. 41—46.
214. Komaorski R. A. // Rubber Chem. and Technol. 1983. N 56. P. 959.
215. Бови Ф. А. ЯМР высокого разрешения макромолекул. М.: Химия, 1977. 242 с.
216. Bovey F. A. // Science. 1970. V. 4. P. 66—67.
217. Bovey F. A. // Basic Principles and Progress/P. Dichtl, E. Fluck, R. Kosfeld, eds. Berlin: Springer Verlag, 1971. V. 4. P. 113—123.
218. Duch M. W., Grant D. H. // Macromolecules. 1970. N 3. P. 165.
219. Campbell D. // Macromolecular Reviews. 1970. N 4. P. 91.
220. Jamros M., Kozłowski K. // J. Polymer. Sci. Polym. Chem. Ed. 1977. N 15. P. 1359.
221. Козлов П. В., Папков С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982. 224 с.
222. Hummel K. // Makromol. Chem. 1967. V. 101. P. 188.
223. Moril M. G., Pangratz T., Hummel K. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1983. N 4. P. 649.
224. Молчанов Ю. М., Кисис Э. Р., Родин Ю. П. // Механика полимеров, 1973. № 4. С. 737—138.
225. Молчанов Ю. М., Родин Ю. П., Кисис Э. Р. // Механика полимеров, 1976. № 5. С. 916—918.
226. Акутин М. С., Алиева С. М., Панин А. Л. и др. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1976. Т. 21. № 10. С. 1573—1575.
227. Степанов В. А. // Механика полимеров, 1975. № 1. С. 95—106.
228. Акутин М. С., Алиева С. М., Рекус Г. Г., Говор А. И. // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1975. Вып. 84. С. 144—147.
229. Гуль В. Е., Садых-заде С. М. // Механика полимеров, 1971. № 4. С. 611—614.
230. Гуль В. Е., Мамедов Ф. В. // Ученые записки Азербайджанского института нефти и химии. 1976. Сер. 9. № 6. С. 97—101.
231. Акутин М. С., Егорова Л. Н., Андрианов Б. В. // Пласт. массы. 1974. № 12. С. 49.
232. Алиева С. М., Акутин М. С. // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1975. Вып. 86. С. 71.
233. Барановский В. М., Стадник А. Д., Мирошниченко Ф. Д., Мирошниченко В. Ф. // Тез. докл. республик. научно-технич. конф.: Повышение качества изделий из полимерных материалов. Киев, 1977. Вып. 1. С. 24.
234. Френкель Р. Ш., Пономарев В. С. // Высокомолекул. соед. 1976. Т. 18Б. С. 505—506.
235. Киносито М. // Полимерные магнитные материалы. Кобунси. 1981. Т. 39. № 11. С. 830—833.
236. Титов В. В., Иващенко А. В. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1983. Т. 28. № 2. С. 56.
237. А. с. 1158319 СССР. Способ декоративной обработки поверхностей деталей по трафарету. МКП В23Н9/06.
238. Штерн А. Г. // Магнитная гидродинамика. 1970. № 3. С. 124—128.
239. Бондаренко Н. Ф., Гак Е. З. Электромагнитные явления в природных водах. Л.: Гидрометеониздат, 1984. 151 с.

240. Гледзер Е. Б., Должанский Ф. В., Обухов А. А. Системы гидродинамического типа и их применение. М.: Наука, 1981. 366 с.
241. Арцимович Л. А., Лукьянов С. Ю. Движение заряженных частиц в электрических и магнитных полях. М.: Наука, 1978.
242. Бондаренко Н. Ф., Гак Е. З., Гиндия Н. К. // Электронная обработка материалов. 1979. № 3. С. 66—69.
243. Mohanta S., Fahidy T. Z. // Electrochemicals Acta. 1974. V. 19. N 12. P. 835.
244. Корчагин А. А. // Электронная обработка материалов. 1982. № 4. С. 48—51.
245. Баштовой В. Г., Берковский Б. М., Вислович А. Н. // Введение в термомеханику магнитных жидкостей. М.: ИВТАН. 1985. С. 188.
246. Рабкин Л. И., Лейзан Л. И., Шульман С. М. Электросвязь. 1981. № 5. С. 49—54.
247. Карпенко С. Х. Тонкопленочные магнитные преобразователи. М.: Радио и связь, 1985. 208 с.
248. Улитина О. Н., Алексеев А. Г., Носсель Г. Ф. и др. // Производство шин, РТИ и АТИ. 1971. № 8. С. 10—13.
249. Алексеев А. Г., Новосадова Е. Б., Стукач А. М. и др. // Вопросы судостроения. Сер. Общетехническая. 1979. ЦНИИРумб. Вып. 39. С. 9.
250. Бухина М. Ф. Техническая физика эластомеров. М.: Химия, 1984. С. 132—138.
251. Фещенко Ю. Б., Фролова Н. К. // Дефектоскопия. 1973. № 4. С. 72—79.
252. Алексеев А. Г., Резникова Л. Л., Езжев А. П. // Тр. Всесоюз. конф.: Магнитобиология и магнитотерапия. Витебск. 1980. С. 3—4.
253. Алексеев А. Г., Резникова Л. Л., Соловьева Г. Р., Еремин В. А. // Новости медицинской техники. 1982. № 3. С. 33.
254. Демецкий А. М., Алексеев А. Г. Искусственные магнитные поля в медицине. Минск: Беларусь, 1981. 94 с.
255. А. с. 676288 СССР. Способ заживления травмированных кровеносных сосудов. МКИ А 61 № 1/42 // А 61 В 17/00.
256. А. с. 950409 СССР. Способ получения магнитоносителя для биологического воздействия. МКИ А 61 № 1/42.

# ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адгезия 38  
Адсорбция 39, 41  
Аморфные магнитные материалы 37, 48, 53  
Анизотропия  
    магнитная 48  
    магнитной восприимчивости 59, 92, 93  
    остаточной намагниченности 39  
    магнитных свойств 91—93  
Анизотропные структуры 39  
Антиферромагнетизм 7, 10, 11, 14  
Асперомагнетизм 11, 16, 17  
Бинарные наполнители 94, 98, 99  
Бутадиен-нитрильные каучуки 23, 24, 26, 27  
Бутадиен-стирольные каучуки 23, 26  
Бутилкаучук 23, 29, 30  
Волновое сопротивление 61—63, 70, 71, 134, 135  
Вулканизация 24, 147  
    влияние магнитных полей 185 сл., 199 сл.  
Вулканизирующие агенты 102, 142, 143  
Высокомолекулярные каучуки 23, 25 сл.  
Вязкость 24  
    по Муни 94—96  
Гелимагнетизм 11, 17  
Гиромагнитный коэффициент 45, 130  
Гистерезис 53, 54, 151  
Гистерезисограф 59  
Граничная частота 44, 129  
Густота вулканизационной сетки 196, 200  
Деструкция магнитномягких эластомеров 126, 127  
Диамагнетизм 7, 9—12  
Диамагнитная восприимчивость 9  
Дипольная поляризация 46  
Дисперсия магнитной проницаемости 130—132  
Дисперсность наполнителя 38, 97, 98, 114  
Диэлектрическая проницаемость 45, 46  
    комплексная 56, 60 сл., 66  
    магнитномягких эластомеров 120, 121  
    относительная 65, 68  
Диэлектрические потери 65—69  
Диэлектрические спектры 45, 46  
    магнитномягких эластомеров 127 сл.  
Жидкие каучуки 99 сл.  
    олигодиеуретанакрилаты 100  
    олигодиеуретанэпоксиды 100  
    силоксановые 101  
    тиоколы 100, 101  
    уретановые 31, 32, 100  
Идеальное спиновое стекло 11, 17, 18  
Изопреновый каучук 23, 25, 26  
Индукция насыщения 149, 150  
Ионная полимеризация  
Каучуки  
    бутадиен-нитрильные 23, 24, 26, 27  
    бутадиен-стирольные 23, 26  
    бутилкаучук 23, 29, 30  
    высокомолекулярные 23, 25 сл.  
    жидкие 23, 31, 32  
    изопреновый 23, 25, 26  
    силоксановые 23, 24, 30, 31  
    фторсодержащие 30  
    хлоропреновые 23, 27, 28  
    этилен-пропиленовые 23, 24, 28, 29  
Кинетические кривые вулканизации 96  
Когерзивная сила 20, 21, 47, 52—56, 58, 140, 144, 145, 150—152, 154, 204, 206  
    магнитомягких эластомеров 118, 119  
    полужестких эластомеров 82—84  
Коэффициент  
    амплитудной нестабильности проницаемости 172  
    анизотропии 114  
    магнитного возврата 81  
    обобщенной восприимчивости 112  
    остаточной намагниченности 115  
    отражения 70, 71  
    прохождения 70, 71  
    теплопроводности 124, 125  
Кривые  
    намагничивания 53, 58  
    размагничивания 138—140, 207  
Кристаллизация 25  
Критическая частота 44  
Линии магнитного возврата 139, 140, 207  
Магнетизм 7 сл.  
    кооперативный 12, 13, 14  
    некооперативный 12, 13  
Магнетон Бора 7

- Магнитная анизотропия 20
- Магнитная восприимчивость 7 сл., 74, 91—93, 113, 115, 130, 202, 203  
изменение при старении 159, 160  
методы измерения 58 сл.  
полужестких эластомеров 79, 81
- Магнитная индукция 14, 53  
магнитотвердых эластомеров 76 сл.  
методы измерения 58 сл.  
остаточная 58, 76—78, 204  
полужестких эластомеров 83, 84
- Магнитная проводимость  
при динамических воздействиях 177, 178
- Магнитная проницаемость 20, 48, 49, 53—55  
абсолютная 57  
при динамических воздействиях 174—176, 179—181  
зависимость от типа и содержания наполнителя 113 сл.  
комплексная 45, 56, 62, 63, 128 сл.  
магнитномягких эластомеров 73 сл., 113 сл., 128 сл.  
максимальная 58  
начальная 44, 58  
обратимая 172  
относительная 57, 58  
и размер частиц наполнителя 74, 75  
и содержание наполнителя 73  
стабильность 172  
статическая 44, 52, 53, 56
- Магнитная энергия 21, 52, 55, 56, 138—141, 144, 145, 149—152, 154, 204  
максимальная 139—141, 206  
остаточная 140  
полужестких эластомеров 81—83
- Магнитное упорядочение 11 сл.
- Магнитномягкие эластомеры 53—55, 110 сл.  
анизотропия магнитных свойств 92, 93  
диэлектрические характеристики 66, 67  
однородность распределения наполнителя 89, 90  
теоретические основы получения 72 сл.
- Магнитно-статическая энергия 54
- Магнитотвердые эластомеры 53—55, 136 сл., 206 сл.  
морозостойкие 141 сл.  
на основе силоксановых и фторкаучуков 145—147  
теоретические основы получения 76 сл.  
теплостойкие 141 сл.
- Магнитные замыкатели 119, 120
- Магнитные поля  
влияние на вулканизацию 185 сл., 199 сл.  
— — химические реакции 182—184
- Магнитные потери магнитномягких эластомеров 129
- Магнитные свойства  
в переменных электромагнитных полях 59—63  
при постоянном токе 58, 59
- Магнитные состояния 7 сл.
- Магнитные спектры 44, 45  
магнитномягких эластомеров 127 сл.
- Магнитные эластомеры  
на основе высоконаполненных каучуков 85, 86  
— — жидких каучуков 99 сл.  
— — термопластов 108 сл.  
— — термоэластопластов 86, 108—110  
технология 85 сл.
- Магнитный резонанс 7 сл., 193 сл.
- Магнитометры 57—59
- Магнитопроводы 117, 118, 215 сл.  
стабильность свойств 171—173
- Магнитостатическое взаимодействие 40
- Магнитострикция 174
- Магнитоупругий эффект 174
- Межфазная поверхность 37 сл.
- Металлоуглеродные наполнители 52
- Метамагнетизм 11, 15
- Методы измерения магнитных характеристик  
баллистических 59  
магнитометрические 58, 59  
параметрические 58—60  
в переменных электромагнитных полях 59 сл.  
при постоянном токе 58, 59  
на сверхвысоких частотах 60  
силаметрические 58
- Механострикция 174
- Микромагнетизм 11, 18
- Миллитесламетр 59
- Модификация в магнитных полях 197 сл.
- Модуль изгиба 56  
изменение при старении 166—169
- Морозостойкость 144, 145
- Набухание 97, 98  
равновесное 196, 200
- Намагниченность 7, 56, 73, 74  
динамическая 130  
магнитномягких эластомеров 73, 74, 127, 130  
насыщения 20, 45, 52, 130  
остаточная 203, 204

- Намагниченность**  
 полужестких эластомеров 80, 81
- Намагничивание** 147 сл.  
 арочное 147—149  
 диаметральное 147, 148  
 многополюсное 147, 148  
 сложное 148
- Наполнители** 18, 37 сл., 41 сл.  
 однородность распределения в эластомере 88—91  
 технология и свойства 48 сл.
- Напряженность магнитного поля** 57, 58, 73
- Обобщенная восприимчивость** 8, 9, 111
- Озонное растрескивание** 157, 158
- Олигобутадиендиолы** 32
- Олигобутадиенкарбокисильный каучук** 102
- Олигодиеуретанакрилаты** 100
- Олигодиеуретанэпоксиды** 32, 100
- Олигоизобутилендиолы** 32
- Олигоизопрендиолы** 32
- Олигоэфиракрилаты** 101
- Олигоэфируретанэпоксиды** 102
- Ориентация в магнитном поле** 149 сл.
- Остаточная**  
 магнитная индукция 52, 55, 56, 144, 145, 150—152, 154  
 намагниченность 9, 10, 115, 170
- Отвердители** 100
- Относительное удлинение при разрыве**  
 56, 71, 99, 105—107, 109, 123, 124, 138, 144, 145, 152  
 изменение при старении 162—166
- Парамагнетизм** 7, 9  
 идеальный 11—13  
 с обменным усилением 11, 15
- Пластификаторы** 113
- Пластичность** 94, 95, 142—145
- Поверхностная энергия** 38, 39
- Полиамиды** 23, 24
- Поливинилхлорид** 37  
 пластифицированный 23
- Полидиены** 24
- Полидиметилсилоксаны** 32
- Полиизобутилен** 23
- Полиизопрен** 25
- Полипропилен** 24, 35, 36
- Полистирол** 23, 24, 36, 37
- Полнуретаны** 23  
 литьевые 100Г
- Полиэтилен** 24, 34, 35
- Полиэфирсы** 23
- Полужесткие эластомеры** 79 сл.
- Полупроводники** 10
- Поляризация** 46, 63
- Постоянные магниты** 205—207
- Проводимость рассеяния** 77
- Прогнозирование**  
 свойств магнитных эластомеров 125, 126  
 сроков хранения 158, 159
- Прочность при растяжении** 71, 144, 145, 152  
 изменение при старении 161, 162
- Псевдоповерхностное сопротивление** 135
- Разбавители** 102, 103, 107
- Размагничивающий фактор** 59, 73
- Реверсивная проницаемость** 138
- Редкоземельные металлы** 21, 22, 52
- Резонансная частота** 52, 129 сл.
- Рекомбинация радикальных пар при вулканизации** 185 сл.
- Релаксационная поляризация** 46
- Релаксационная частота** 131
- Релаксационные процессы в магнитном поле** 198
- Светоозонностойкость** 158
- Сегнетоэлектрики** 65
- Силоксановые каучуки** 23, 24, 30, 31  
 жидкие 101
- Синглетное состояние** 8
- Синглет-триплетные переходы** 8
- Синергический магнитный эффект** 84
- Сквозной ток** 63
- Смесители** 86—88
- Сперимагнетизм** 11, 18
- Сперомагнетизм** 11, 16
- Сплавы редкоземельных элементов** 38
- Спонтанная намагниченность** 10
- Стабилизаторы** 142
- Старение** 155 сл.  
 ускоренные испытания 157—159  
 магнитномягких эластомеров 126, 127
- Степень наполнения** 24
- Структурирование смесей** 142
- Структурирующие добавки** 95, 97
- Структурная активность наполнителей** 39
- Суперпарамагнетизм** 11, 15, 16
- Тангенс угла**  
 диэлектрических потерь 66—69  
 магнитных потерь 44
- Твердость** 56, 99, 107, 109, 138, 144, 145  
 изменение при старении 160, 161
- Температура**  
 стеклования 145  
 хрупкости 71, 109  
 эксплуатации 145
- Температурный коэффициент остаточной магнитной индукции** 47
- Термопласты** 23, 24, 34—37
- Термостабильность** 170, 172, 173

Термоудар 170, 171, 173  
Термоэластопласты 23, 24, 33, 34  
Технологические свойства эластомеров  
на основе высокомолекулярных каучуков 93 сл.  
— — жидких каучуков 100 сл.  
— — термопластов 108 сл.  
— — термоэластопластов 108 сл.  
Тноколы 100, 101  
Триплетное состояние 8

Удельная активность наполнителя 39  
Удельная объемная проводимость 64  
Удельное электрическое сопротивление  
магнитномягких эластомеров 120—122  
объемное 56, 63, 64  
поверхностное 64

Упрочнение в магнитном поле 197  
Уретановые жидкие каучуки 100, 101  
Усилители 38  
Условная прочность при растяжении 56, 97, 98, 105—107, 109, 123, 124, 138

Фенолоформальдегидные смолы 23  
Ферримагнетизм 7, 10, 11, 14, 15  
Ферритовые порошки 37 сл., 41 сл.  
Ферриты 18  
магнитномягкие 18, 19, 41 сл., 48 сл.  
магнитнотвердые 18, 19, 48 сл.  
Ферромагнетизм 7, 10, 11, 13, 14  
Ферромагнитные сплавы аморфные 19, 20  
Ферромагнитный резонанс 45  
Физико-механические свойства эластомеров  
магнитнотвердых 138 сл.  
на основе высокомолекулярных каучуков 93 сл.  
— — жидких каучуков 103 сл.  
— — термопластов 108 сл.  
— — термоэластопластов 108 сл.  
Фторсодержащие каучуки 30

Хлоропреновые каучуки 23, 27, 28, 54, 55

Частота  
граничная 129  
резонансная 129 сл.

Эластичность 138  
по отскоку 56, 97, 107

Эластичные магниты  
для магнитножидкостных уплотнений 212—214  
на магнитной подушке 208, 209  
для медицины 219 сл.  
многополюсные 209—212  
для радиоэлектроники 215 сл.  
для систем связи 214, 215  
стабильность свойств 169—171  
для электрохимической обработки металлов 209—212

Электрические характеристики, методы измерения 63 сл.  
при постоянном токе 63, 64  
в переменных электромагнитных полях 64 сл.  
резонаторные 67  
при высоких и сверхвысоких частотах 67

Электромагнитные параметры, методы измерения  
на низких и высоких частотах 60  
мостовые 60  
на сверхвысоких частотах 60  
резонаторные 60, 61  
волноводные 60—63  
коаксиальные 60—63  
короткого замыкания 62  
холостого хода 62

Электронная полимеризация 46  
Электронный парамагнитный резонанс 195

Электропроводность 10, 63  
магнитномягких эластомеров при сверхвысоких частотах 133—136  
методы измерения при сверхвысоких частотах 69—71

Эталоны магнитной восприимчивости 112 сл.

Этилен-пропиленовые каучуки 23, 24, 28, 29

Эффективная константа магнитной анизотропии 200

Ядерный магнитный резонанс 159, 193—195

*Производственное издание*

**Александр Гааррилович Алексеев  
Анатолий Ефимович Корнев**

**МАГНИТНЫЕ  
ЭЛАСТОМЕРЫ**

Редактор *Г. М. Медникова*  
Художник *С. С. Вотчиц*  
Художественный редактор *К. К. Федоров*  
Технический редактор *О. В. Тюрина*  
Корректор *М. В. Черниховская*

ИБ № 2264

Сдано в наб. 13.02.87. Подп. в печ. 06.08.87. Т. 15400.  
Формат бумаги 60×90<sup>1/16</sup>. Бумага тип. № 2. Гарнитура литерат.  
Печать офсетная. Усл. печ. л. 15,0. Усл. кр.-отт. 15,0.  
Усл. изд. л. 17,41. Тираж 3000 экз. Заказ № 863.  
Цена 1 р. 20 к. Изд. № 3239

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия»,  
107076, Москва, Стромынка, 21.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома  
при Государственном комитете  
по делам издательств, полиграфии  
и книжной торговли.  
113105, Москва, Нагатинская ул., д. 1.