

На правах рукописи

Зайцева Наталья Леонидовна

**МОДИФИКАЦИЯ МАГНИТОПЛАСТОВ  
ДЛЯ ПРИДАНИЯ СПЕЦИФИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

Специальность 02.00.16 - Химия композиционных материалов

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Саратов 1998

Работа выполнена в Саратовском государственном техническом университете.

- Научный руководитель: доктор технических наук  
профессор, член-корр. МИА и РИА  
С.Е. Артеменко
- Научный консультант: кандидат технических наук доцент  
С.Г. Кононенко
- Официальные оппоненты: доктор технических наук профессор  
Ю.К. Сударушкин
- кандидат технических наук доцент  
Н.В. Дайниченко
- Ведущая организация: государственное научно-произ-  
водственное предприятие «Алмаз»  
(г. Саратов)

Защита состоится «11» декабря 1998 года в 13 часов в ауд. 433 на заседании диссертационного совета Д 063.58.07 Саратовского государственного технического университета по адресу: 413100, Саратовская обл., г.Энгельс, пл.Свободы,17.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета (410054, г. Саратов, ул.Политехническая,77).

Автореферат разослан «10» ноября 1998 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



А.В. Гороховский

## Общая характеристика работы

### Актуальность темы

К новому классу перспективных видов полимерных композиционных материалов (ПКМ) в техническом и экономическом планах относятся магнитопласты (МП), обладающие рядом преимуществ по сравнению с цельными литыми и спеченными магнитами:

- малостадийная технология с резким снижением трудо- и энергозатрат;
- высокий коэффициент использования исходных материалов, что соответствует классификации безотходных производств;
- возможность формования деталей сложной конфигурации без механической обработки, что сохраняет структуру и свойства изделия;
- повышенные магнитные характеристики на единицу объема;
- достаточная прочность, пластичность, значительно меньший вес;
- стабильность магнитных характеристик при длительном воздействии размагничивающих полей и эксплуатационных факторов (повышенных температур, химически активных сред и др.).

Магнитопласты служат важными элементами в целом ряде изделий: в электродвигателях, магнитных системах топливных фильтров, в качестве сепараторов, газовых и тепловых счетчиках, акустических системах, медицинских приборах и др. Однако в России практически отсутствует промышленное производство полимерных постоянных магнитов.

На кафедре химической технологии СГТУ разработаны и освоены в объеме мелкосерийного производства два способа получения магнитопластов: традиционный смесевой и метод поликонденсационного наполнения на основе промышленных оксидных ферритов, интерметаллического сплава Nd-Fe-B и термореактивного полимерного связующего (фенолоформальдегидного).

Установлено, что в результате направленного формирования структуры полимерного связующего, химической природы и строения дисперсного наполнителя, различных модифицирующих добавок, соотношения компонентов в композиции, а также способа совмещения полимера с наполнителем могут быть получены полимерные композиционные материалы, обладающие заданными свойствами в соответствии с их функциональным назначением.

Однако научные основы процессов модификации магнитопластов с целью решения технических и экономических задач не изучены, несмотря на важность и актуальность проблемы.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ научного совета РАН по адсорбции по теме: 2.15.1 «Исследование адсорбционных равновесий из многокомпонентных объемных фаз»; в рамках госбюджетных тем: «Исследование и разработка наукоемкой технологии высокоэффективных магнитопластов» СГТУ - 52 (№ гос. рег. 01970004058); «Исследование и разработка научных основ технологии высокоэффективных магнитопластов» СГТУ - 412 (№ гос. рег. 01960004006); «Исследование и разработка наукоемкой технологии высокоэффективных магнитопластов и переработки их в изделия» СГТУ -52 (№ гос. рег. 01970004058); СГТУ - 139 (№ гос. рег. 01980002957).

Научным консультантом третьей главы «Адсорбция фенолоформальдегидных олигомеров на поверхности ферромагнитных наполнителей» являлась кандидат химических наук, доцент, член Нью-Йоркской академии наук, Соросовский доцент И.С. Родзиллова.

**Целью настоящей работы** являлись исследование и разработка физико-химических основ процессов модификации магнитопластов для повышения магнитных, прочностных и других характеристик.

Для достижения поставленной цели в задачу исследований входило:

- изучение особенностей адсорбции анилинофенолоформальдегидного олигомера на поверхности различных дисперсных ферромагнитных наполнителей;

- выбор эффективных модифицирующих добавок, вводимых на стадии синтеза фенолоформальдегидного олигомера и изучение их влияния на адсорбционные, магнитные и механические характеристики магнитопластов;

- исследование взаимосвязи модификации поверхности магнитного наполнителя, его гибридизации, магнитного текстурирования и способа формирования со свойствами магнитопластов;

- изучение эффективности использования местных промышленных технологических отходов термопластов в качестве связующего при создании магнитопластов;

- апробация разработанных материалов в производстве различных изделий и определение их технико-экономической эффективности.

**Научная новизна работы** заключается в том, что впервые:

- установлены закономерности адсорбции анилинофенолоформальдегидного олигомера при формировании гетерогенной системы магнитопласта. Определено влияние на характер адсорбции дисперсности, химической природы поверхности и дисперсности ферромагнитных наполнителей и модифицирующих добавок полимерного связующего;

- рассчитаны основные термодинамические функции бинарных растворов с использованием методов избыточных величин Гиббса и полного содержания;

- установлена взаимосвязь предельной величины адсорбции, толщины адсорбционного слоя и адгезионной прочности в системе магнитный порошок - полимерное связующее;

- изучено влияние модифицирующих добавок, вводимых в мономеры на стадии синтеза фенолоформальдегидного олигомера на кинетические, магнитные и физико-механические свойства магнитопластов;

- разработаны эффективные способы модификации промышленного сплава Nd-Fe-B путем термической обработки, магнитного текстурирования и гибридизации его с ферритом бария.

**Практическая значимость работы:**

- показана возможность использования закономерностей адсорбции анилинофенолоформальдегидного олигомера поверхностью дисперсных ферромагнитных наполнителей для выбора модифицирующих добавок и прогнозирования физико-механических и эксплуатационных характеристик магнитопластов;

- доказана эффективность использования промышленных технологических отходов термопластов (кубового остатка производства поликапроамида и

отходов АБС-пластика) в качестве альтернативной полимерной основы для магнитопластов, что решает ряд экологических и экономических задач;

- выданы практические рекомендации по рецептуре модифицированных составов для магнитопластов поликонденсационного способа наполнения с целью улучшения их магнитных и механических характеристик.

#### **Апробация результатов работы:**

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международных и Всероссийских научно-технических конференциях, в том числе на: IX Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ- 95» (Москва, 1995); VIII Международной конференции «Теория и практика адсорбционных процессов» (Москва, 1996); Международном симпозиуме «Chisa - 96» (Прага, 1996); областной конференции «Проблемы новаторской деятельности ученых, изобретателей и других творческих работников в условиях реформирования экономики» (Саратов, 1996); VIII Международной конференции молодых ученых «Синтез, исследование свойств, модификация переработка высокомолекулярных соединений» (Казань, 1996); VIII Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 1997); I Международном симпозиуме «Будущее за композитами» (Набережные Челны, 1997); II Международной конференции «БМР - 97» «Благородные и редкие металлы» (Донецк, 1997); IV Всероссийском симпозиуме «Актуальные проблемы адсорбционных процессов» (Москва, 1998); V Международной конференции «Научные технологии» (Ярославль, 1998); Международной конференции «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология» (Саратов, 1998); Международной конференции «Слоистые композиционные материалы» (Волгоград, 1998); научных конференциях профессорско-преподавательского состава СГТУ в период 1996 - 1998 гг.

Образцы разработанных магнитопластов демонстрировались на 5 Российских выставках: «Технопарки. Инновация. Конверсия» (Уфа, 1996 г.); «Высшая школа России: конверсия и приоритетные технологии» (Москва, 1996); «На пути к рынку» (Энгельс, 1996); «Наука и техника - городу» (Москва, 1997); «Нижегородская ярмарка» (Нижний Новгород, 1997) и 5 Международных выставках: «Достижения Вузов России» (Аргентина, 1997); «Инновация - 97» (Лейпциг, 1997); «Ярмарка» (Ганновер, 1997); «Вузы России» (Бразилия, 1997); «Вузы России» (Испания, 1997).

#### **Публикации:**

По теме диссертации опубликовано 3 статьи в центральных журналах, 13 тезисов докладов.

#### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, 6 разделов, выводов, библиографии (174 наименования) и 4 приложения о технико-экономической эффективности разработанных полимерных композиционных материалов.

Работа изложена на 151 стр., включает 23 таблицы и 26 рисунков.

### Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы, значимость проблемы модификации магнитопластов, сформулированы цели и задачи исследования, отражена научная и практическая ценность выполненной работы.

В литературном обзоре проведен анализ литературы по современному состоянию магнитопластов для придания им специфических свойств, модификации связующего на стадии его синтеза и переработки пресс-материала, роли адсорбционных процессов при формировании полимерных композиционных материалов и обобщены разработки по рециклипу полимерных промышленных отходов.

В разделе «Объекты, методы и методики исследования» научно обоснован выбор связующих: анилинофенолоформальдегидного олигомера марки СФ 342А (АФФО) - (ГОСТ 18694 - 80); фенолоформальдегидного олигомера (ФФО), синтезируемого из фенола и формальдегида с добавкой катализатора - NaOH; альтернативных связующих: кубового остатка и отходов АБС-пластика (марки АБС-2802 - ТУ 6-05-1587-84).

В качестве магнитных наполнителей выбраны магнитотвердые доступные промышленные порошки различной химической природы и структуры: быстро-закалываемый легированный интерметаллический сплав системы неодим-железобор (Nd-Fe-B) марки НМ-20Р (ТУ 14-123-97-92), феррит бария  $BaO \cdot 6Fe_2O_3$  (ТУ 6-09-4788-79), феррит стронция  $SrO \cdot 6Fe_2O_3$  (ТУ 6-09-462-79);

В качестве модифицирующих добавок полимерной основы служили реакционноспособные многофункциональные соединения: олигооксипропиленгликоль марки 1002 (ООПГ) - (ТУ 6-05-20-35-87); эпоксидная диановая смола (ЭД-20) - (ГОСТ 10587 - 93); капролактам (ГОСТ 7850-86); хлорид никеля ( $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ) - (ГОСТ 4038 - 78); сланцевые пластификатор и мягчитель (ТУ 3810915 - 77); стеарат кальция (ТУ 6-09-41-04-87); полиэтилсилоксановая жидкость (ПЭС-5) - (ГОСТ 13004 - 77).

Исследования проводились с применением комплекса современных независимых и взаимодополняющих методов: ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, рефрактометрического и порометрического методов, стандартных методов испытания магнитных, прочностных и технологических характеристик.

### Основное содержание экспериментальной части работы.

#### Глава 3. Адсорбция фенолоформальдегидных на поверхности ферромагнитных наполнителей.

Приводятся экспериментальные данные по адсорбции анилинофенолоформальдегидного олигомера (АФФО) из разбавленных растворов в спирто-ацетоновой смеси (1:1) на различных по химической природе ферромагнитных дисперсных наполнителях: интерметаллическом сплаве Nd-Fe-B, оксидных ферритах бария и стронция основного характера.

Установлено влияние химической природы поверхности адсорбентов, их дисперсности, состава и реакционноспособности модифицирующих добавок на величину адсорбции АФФО.

Экспериментальные данные свидетельствуют, что исследуемые ферромагнитные наполнители с учетом их формы, размера частиц, удельной поверхности, структуры поверхности, пористости, химического состава по величине адсорбции можно расположить в ряд  $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Nd-Fe-B}$  (рис.1). Различная сорбционная активность исследуемых наполнителей определяется, главным образом, их дисперсностью, пористостью и в меньшей степени химическим составом.

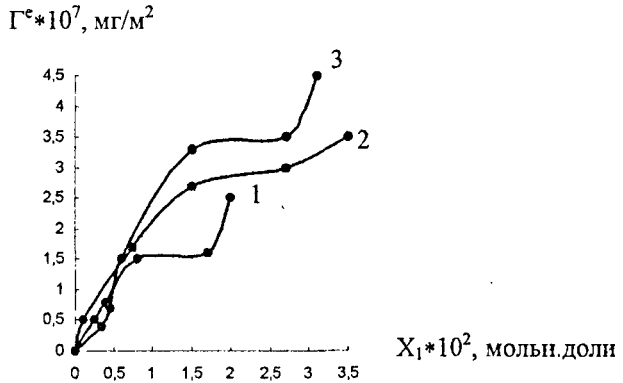


Рис.1. Изотермы адсорбции АФФО из разбавленных растворов на:  
1 - сплаве Nd-Fe-B; 2 - феррите бария; 3 - феррите стронция.

Результаты исследований структурных особенностей наполнителей показали, что наибольшей удельной поверхностью ( $0,36 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и пористостью (поры размером  $0,1 \div 1 \text{ мкм}$  занимают 60% объема) отличается феррит стронция по сравнению с порошком сплава Nd-Fe-B (удельная поверхность  $0,15 \text{ м}^2/\text{г}$  при преобладающем радиусе пор  $< 0,01 \text{ мкм}$  в количестве 88,5%), что приводит к большей величине адсорбции АФФО на поверхности феррита стронция (рис.1).

В качестве модифицирующих технологических добавок АФФО при изучении адсорбции использовали легирующую полярную добавку олигооксипропиленгликоль (ООПГ) и эпоксидный олигомер (ЭД-20) (содержание гидроксильных групп 0,8%).

Полученные данные свидетельствуют о лучшей адсорбции АФФО, модифицированного ООПГ в количестве 2% от массы полимера (рис.2), что обусловлено увеличением подвижности и гибкости цепей олигомера, позволяющим регулировать свойства адсорбционных систем. При этом предельная величина адсорбции возрастает ~ на 60%. Модификация АФФО эпоксидным олигомером менее эффективна (предельная величина адсорбции увеличивается всего на 45%).

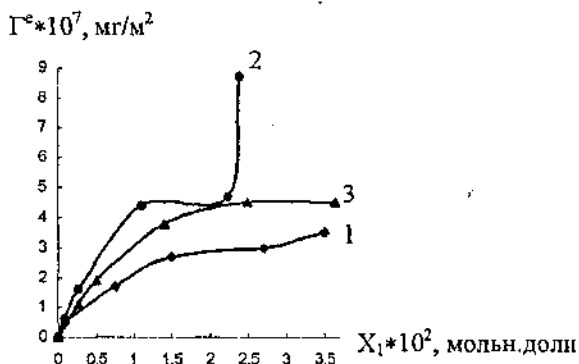


Рис.2. Изотермы адсорбции модифицированного АФФО из разбавленных растворов на сплаве Nd-Fe-B:  
1 - без модификатора; 2 - ООПГ; 3 - ЭД-20.

Имея экспериментально полученную зависимость величин избыточной адсорбции от состава, по методу избыточных величин Гиббса можно рассчитать изменение функции свободного потенциала сорбента  $\Delta\Phi$  по выражению:

$$\Delta\Phi = \Phi_{x_1} - \Phi_2 = RT \int_0^{x_1, \gamma_1} \frac{n_1^e}{X_1 * (1 - X_1)} d(\ln \gamma_1 * X_1), \quad (1)$$

где  $\gamma_1$ ,  $X_1$  - соответственно коэффициент активности и мольная доля первого компонента;  $n_1^e$  - избыточная адсорбция;  $R$  - газовая постоянная;  $T$  - температура, °С.

Изменение свободной энергии Гиббса  $\Delta G$  при смачивании сорбента равновесным раствором определяется следующим образом:

$$\Delta G = -(\Phi_{X_1} - \Phi_2) + n_0 RT * \sum_{i=1} X_{i0} * \ln \left( \frac{X_i * \gamma_i}{X_{i0} * \gamma_{i0}} \right) \quad (2)$$

Расчет термодинамических характеристик исследуемых адсорбционных систем по методу избыточных величин Гиббса показал, что изменения химического потенциала  $\Delta\Phi$  и свободной энергии  $\Delta G$  Гиббса происходит во всей области изменения концентраций (рис.3). Наиболее значительные изменения  $\Delta\Phi$  и  $\Delta G$  наблюдаются в системе АФФО - ООПГ - растворитель - феррит стронция, что согласуется с величиной адсорбции.

Для всех изученных систем рассчитаны изменения свободной энергии  $\Delta G_{\text{мод}}$  по методу полного содержания:

$$\Delta G_{\text{мод}} = -\Delta\Phi + n_0 RT * \sum X_{i0} * \ln \left( \frac{X_i}{X_{i0}} \right) + n_0 [g^B(X) - g^B(X_0)] + n^s * [g^{ES}(X^s) - g^E(X)], \quad (3)$$

где  $g^E$ ,  $g^{ES}$  - избыточная свободная энергия смешения объемных и адсорбционных растворов;  $n^s$  - число молей в адсорбционной системе;



$X_i, X_{i0}$  - начальная и равновесная концентрации, мольн. доли;  
 $n_0$  - число молей в системе.

Проверку достоверности выбранных параметров (предельных величин адсорбции) осуществляли сравнением величин изменения свободной энергии Гиббса, рассчитанной по методу полного содержания  $\Delta G_{\text{мол}}$  (3) и методу избыточных величин Гиббса (2). Совпадение этих величин служит одним из критериев правильности выбора модели адсорбционного раствора и достоверности предполагаемых параметров адсорбционной фазы.

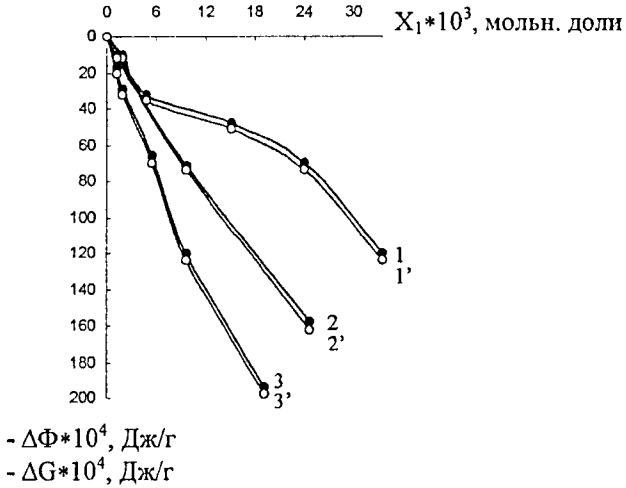


Рис.3. Концентрационные зависимости изменения химического потенциала  $\Delta\Phi$  сорбента (1 - 3) и свободной энергии Гиббса  $\Delta G$  (1'-3') адсорбции модифицированного АФФО, модифицированного ООПГ на: 1 - сплаве Nd-Fe-B; 2 - феррите бария; 3 - феррите стронция.

Параметры адсорбционной фазы использовали для расчета константы равновесия и толщины адсорбционного слоя, определяющего в значительной мере формирование структуры и свойств магнитопластов.

Так, в системе магнитопласта на основе феррита стронция предельная величина адсорбции в 2 раза выше, чем на сплаве Nd-Fe-B, что приводит к формированию более прочного адгезионного контакта, о чем свидетельствуют данные прочности при межслоевом сдвиге образцов (табл.1). Введение модифицирующих добавок (ООПГ и ЭД-20) приводит к увеличению ~ на 50 + 60% предельной величины адсорбции и на 15 + 50% прочности при межслоевом сдвиге. Малые значения константы равновесия (табл.1) указывают на сравнительно слабое взаимодействие молекул олигомера с поверхностью наполнителя, что согласуется с литературными данными. Значения толщины адсорбционного слоя из-

меняются в пределах  $1 + 4 \text{ \AA}$ , что свидетельствует об ориентации молекул олигомера на поверхности адсорбента.

Таблица 1  
Взаимосвязь адсорбционных и прочностных характеристик разработанных магнитопластов

| № п/п | Система   | Предельная величина адсорбции, $\Gamma_{\text{max}}^c \cdot 10^7$ мг/м <sup>2</sup> | Толщина адсорбционного слоя, $\text{ \AA}$ | Константа равновесия | Прочность при межслоевом сдвиге, МПа |
|-------|---|---|--|----------------------|--------------------------------------|
| 1     | АФФО - растворитель - Nd-Fe-B                                     | 1,5   | 1,1  | 2,2                  | 3,3                                  |
| 2     | АФФО растворитель - BaO*6Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>           | 2,5   | 1,9  | 2,0                  | 16,9                                 |
| 3     | АФФО - растворитель - SrO*6Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>         | 3,1   | 2,3  | 2,1                  | 18,6                                 |
| 4     | АФФО - ООПГ - растворитель - Nd-Fe-B                              | 2,5   | 1,9  | 2,3                  | 5,5                                  |
| 5     | АФФО - ООПГ - растворитель - BaO*6Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 4,1   | 3,1  | 1,6                  | 19,3                                 |
| 6     | АФФО - ООПГ - растворитель - SrO*6Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 4,7   | 3,8  | 2,5                  | 21,4                                 |
| 7     | АФФО - ЭД-20 - растворитель - Nd-Fe-B                             | 2,3   | 1,7  | 2,9                  | -                                    |
| 8     | АФФО - ЭД-20 - растворитель - BaO*6Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,9   | 2,9  | 2,1                  | -                                    |
| 9     | АФФО - ЭД-20 - растворитель - SrO*6Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4,2   | 3,2  | 3,6                  | -                                    |

Установлена корреляция рассчитанных величин (предельной величины адсорбции, толщины адсорбционного слоя и константы равновесия) с адгезионной прочностью разработанных магнитопластов.

Полученные закономерности адсорбции АФФО в зависимости от химической природы ферромагнитных наполнителей и вида модифицирующих добавок в составе полимерной основы были использованы для разработки наукоемкой технологии получения магнитопластов.

#### Глава 4. Разработка альтернативной технологии модифицированных магнитопластов

Научно обоснована техническая целесообразность нового поликонденсационного способа наполнения магнитопластов, базирующегося на совмещении операций процесса пропитки и синтеза фенолоформальдегидного олигомера из смеси мономеров на поверхности и в объеме низкопористого сплава Nd-Fe-B.

Методом ИК-спектроскопии установлена большая реакционная способность синтезированного ФФО по сравнению со стандартным АФФО, о чем свидетельствует большая интенсивность полосы поглощения, соответствующая валентным колебаниям гидроксильных групп ( $3600 \pm 300 \text{ см}^{-1}$ ) (рис.4).

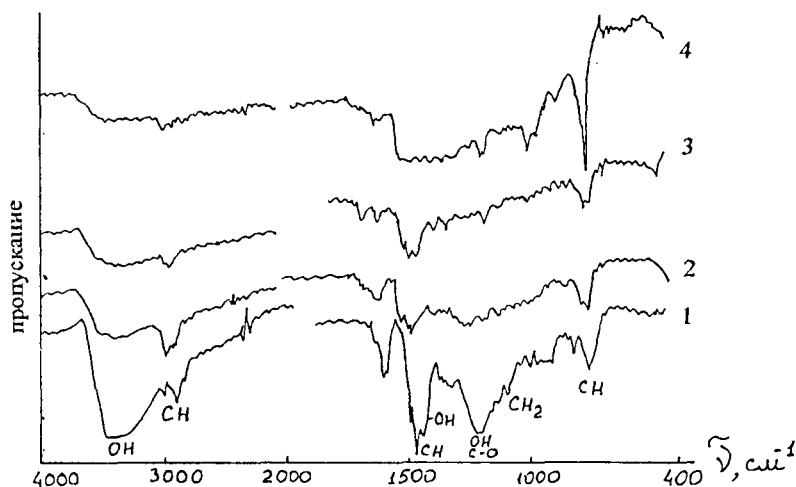


Рис.4. ИК-спектры фенолоформальдегидных композиций:  
1 - ФФО; 2 - АФФО; 3 - ФФО + Nd-Fe-B (1:1);  
4 - АФФО + Nd-Fe-B (1:1).

Резкое уменьшение интенсивности этой полосы поглощения в модельной системе магнитошпалта позволяет предположить, что на границе раздела фаз синтезированного фенолоформальдегидного олигомера и сплава Nd-Fe-B наряду с адсорбционным взаимодействием наблюдается возникновение химических связей, обеспечивающих лучшее сцепление матрицы и наполнителя с образованием прочного адгезионного контакта. Дополнительным подтверждением этого служит преобладание в структурной сетке простых метиленовых связей (полоса  $1490 \div 1460 \text{ см}^{-1}$ ).

Специфика строения пространственной полимерной сетки ФФО в отвержденном состоянии обуславливает хрупкость высоконаполненных композитов. Для устранения этого недостатка предлагается модификация ФФО на стадии его синтеза в присутствии сплава Nd-Fe-B и феррита бария с использованием доступных малых добавок другой химической природы (ООПГ, капролактама, кубового остатка, хлористого никеля).

По данным ДСК (табл.2) видно, что величина теплового эффекта реакции поликонденсации при отверждении фенолоформальдегидных композиций, различна и зависит от состава синтезируемого связующего, т.к. при модификации уменьшаются диффузионные препятствия, устраняются дефекты формирующейся решетки резита и достигается более полное отверждение.

Таблица 2

Кинетические параметры отверждения фенолоформальдегидных композиций

| Композиция                                    | Температура, °С    |                                   |                       | Теплота реакции, Дж/г | Степень отверждения при температуре максимальной скорости отверждения, % |
|---|--------------------|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------|--|
|   | начала отверждения | максимальной скорости отверждения | окончания отверждения |                       |  |
| АФФО (стандартный)                            | 59                 | 75                                | 100                   | 17,3                  | 44   |
| ФФО   | 120                | 130                               | 136                   | 7,8                   | 63   |
| ФФО+ООПГ                                      | 118                | 137                               | 146                   | 28,6                  | 65   |
| ФФО+<br>+капролактам                          | 125                | 138                               | 144                   | 7,9                   | 59   |
| ФФО+куб-<br>овый остаток                      | 120                | 133                               | 139                   | 7,6                   | 65   |
| ФФО+<br>+NiCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O | 110                | 116                               | 122                   | 6,5                   | 46   |
| ФФО+<br>+Nd-Fe-B (1:1)                        | 120                | 129                               | 134                   | 3,6                   | 59   |

Установлено, что модификация ФФО на стадии его синтеза малыми добавками исследуемых веществ приводит к некоторому изменению температурного интервала процесса отверждения синтезированного олигомера (табл.2) без значительного изменения степени отверждения. Тепловой эффект процесса поликонденсации возрастает ~ в 3,5 раза только в присутствии легирующей реакционноспособной добавки ООПГ. Приведенные расчетные данные по ДСК служат дополнительным подтверждением большей реакционной способности синтезированного связующего (степень отверждения на 30% выше) по сравнению со стандартным АФФО.

При поликонденсационном наполнении ФФО сплавом Nd-Fe-B в количестве 50% (масс.) температурный интервал отверждения композиции совпадает с ненаполненным, с уменьшением ~ в 2 раза тепловыделения системы, практически без изменения степени отверждения пространственной полимерной сетки. Добавка хлорида никеля, вводимая для повышения магнитной восприимчивости полимерной основы, сдвигает начало процесса отверждения ~ на 10 °С в сторону меньших температур практически без изменения теплового эффекта (табл.2).

Установлено, что модификация полимерной матрицы на стадии синтеза улучшает магнитные и прочностные характеристики магнитоластов в результате изменения прочности адгезионной связи частиц наполнителя между собой и полимерной матрицей (табл.3).

Влияние модифицирующих добавок на свойства МП, наполненных интерметаллическим сплавом Nd-Fe-B

| Вид модификатора                     | Содержание, % (масс.) | $\rho$ , кг/м <sup>3</sup> | $\tau_{сдв}$ , МПа | Вг, Тл | $(BH)_{max}$ , МГс*Э |
|--------------------------------------|-----------------------|----------------------------|--------------------|--------|----------------------|
| -                                    | -                     | 5440                       | 3,7                | 0,40   | 4,0                  |
|                                      |                       | 5100                       | 3,0                | 0,35   | 3,1                  |
| ООПГ                                 | 2                     | 5420                       | 4,5                | 0,46   | 4,6                  |
|                                      |                       | 5200                       | 5,0                | 0,37   | 3,6                  |
| Капролактан                          | 5                     | 5495                       | 6,2                | 0,47   | 5,5                  |
| Кубовый остаток                      | 5                     | 5480                       | 6,2                | 0,48   | 5,7                  |
|                                      |                       | 4820                       | 5,5                | 0,40   | 4,0                  |
| NiCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O | 1                     | 5610                       | 4,3                | 0,43   | 4,6                  |

Примечание: содержание фенолоформальдегидного олигомера - 10% (масс.); знаменатель - МП, полученные смешевым способом.

Наиболее эффективным является введение низкомолекулярной мономерной добавки - капролактама и мономерно-олигомерной добавки - кубового остатка: более чем в 1,5 и раза увеличивается прочность при межслоевом сдвиге и ~ на 20% остаточная магнитная индукция, что обусловлено снижением вязкости синтезированного связующего и улучшением пропитки в объеме низкопористого ферромагнитного наполнителя Nd-Fe-B (табл.3). Эти соединения уменьшают дефектность в структуре отвержденного связующего, что положительно сказывается на прочности магнитопластов.

Введение малых добавок хлорида никеля позволяет ~ на 10% увеличить остаточную магнитную индукцию магнитопласта при незначительном увеличении прочности при межслоевом сдвиге.

Модификация ФФО хлоридом никеля весьма перспективна и для МП на основе феррита бария: Вг увеличивается ~ на 10%,  $(BH)_{max}$  ~ на 20%, теплопроводность ~ на 25%, а удельное объемное электрическое сопротивление снижается на 60%.

Одним из недостатков сплава Nd-Fe-B является быстрое окисление обогащенной неодимом фазы, которая является составляющей литого сплава. Показано, что магнитные свойства, изменяющиеся в результате структурной нестабильности (структурное старение) могут быть восстановлены только регенерацией структуры, например, путем химической активации поверхности и повторной термической обработки промышленного быстрозакаленного сплава Nd-Fe-B перед смешением с полимерной основой при температуре 720°C в течение 1 часа в среде воздуха (табл.4). В результате прочность при межслоевом сдвиге увеличивается на 30%, а остаточная магнитная индукция на 25%, что связано с увеличением магнитоактивных поверхностей раздела за счет удаления окисной пленки с поверхности частиц сплава.

Таблица 4  
Влияние температуры отжига сплава Nd-Fe-B на свойства МП

| Температура отжига, °С | $\rho$ , кг/м <sup>3</sup> | Вг, Тл | $(BH)_{max}$ , МГс*Э | $\tau_{сдв}$ , МПа |
|------------------------|----------------------------|--------|----------------------|--------------------|
| —                      | 5420                       | 0,40   | 4,0                  | 4,5                |
| 620                    | 5580                       | 0,44   | 4,8                  | 5,0                |
| 720                    | 5450                       | 0,46   | 5,3                  | 5,8                |

Для повышения механической прочности магнитопластов, расширения ассортимента и удешевления изделий применялся принцип полиармирования (гибридизация магнитных порошков). Установлено, что с увеличением количества феррита бария отмечается устойчивая тенденция возрастания прочностных характеристик ~ на 25 ÷ 45% и снижение остаточной магнитной индукции ~ на 5 ÷ 25%, стоимости 1 кг МП ~ на 35 руб. (табл.5). Экспериментально определено, что содержание в смесях феррита бария целесообразно выше 20% (масс.).

Таблица 5  
Влияние гибридного наполнителя на свойства МП на основе АФФО

| Наполнитель                                       | Количество, % (масс.) | $\rho$ , кг/м <sup>3</sup> | Вг, Тл              | $(BH)_{max}$ , МГс*Э | $\tau_{сдв}$ , МПа |
|---|-----------------------|----------------------------|---------------------|----------------------|--------------------|
| Сплав Nd-Fe-B                                     | 100                   | 5000                       | 0,30                | 2,3                  | 5,0                |
| BaO*6Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>               | 100                   | 3900                       | 0,11                | 0,3                  | 16,9               |
| Nd-Fe-B +<br>+BaO*6Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 95<br>5               | <u>4580</u><br>4945        | <u>0,29</u><br>0,29 | <u>2,1</u><br>2,1    | <u>5,3</u><br>5,6  |
| Nd-Fe-B +<br>+BaO*6Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 90<br>10              | <u>4460</u><br>4890        | <u>0,27</u><br>0,28 | <u>1,8</u><br>2,0    | <u>6,3</u><br>6,2  |
| Nd-Fe-B +<br>+BaO*6Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 85<br>15              | <u>4300</u><br>4835        | <u>0,25</u><br>0,27 | <u>1,6</u><br>1,8    | <u>6,7</u><br>6,8  |
| Nd-Fe-B +<br>+BaO*6Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 80<br>20              | <u>4050</u><br>4780        | <u>0,24</u><br>0,26 | <u>1,4</u><br>1,7    | <u>7,3</u><br>7,4  |

Примечание: содержание полимерной связки - 13 % (масс.);  
числитель - экспериментальные значения;  
знаменатель - расчетные (аддитивные) значения.

#### Глава 5. Эффективность использования промышленных отходов термопластов для создания магнитопластов.

Для удешевления изделий из магнитопластов, расширения сырьевой базы и защиты окружающей среды в качестве альтернативных полимерных связующих использовались местные многотоннажные промышленные технологические отходы термопластов - кубовый остаток и отходы АБС-пластика. На основании данных ПТР и ТГА выбрана температура переработки кубового остатка (130°С) и отходов АБС-пластика (220°С) и модифицирующие добавки для улучшения

перерабатываемости высоконаполненных магнитопластов (стеарат кальция и полиэтиленсилоксановая жидкость в количестве 2% от массы полимера).

Анализ ИК-спектров магнитной композиции сравнения интенсивностей полос поглощения функциональных групп кубового остатка свидетельствуют о значительном уменьшении интенсивности полосы для NH-групп в области  $3300 - 2800 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на взаимодействие компонентов в системе МП (рис.5). Подтверждением служат данные ТГА и ДСК.

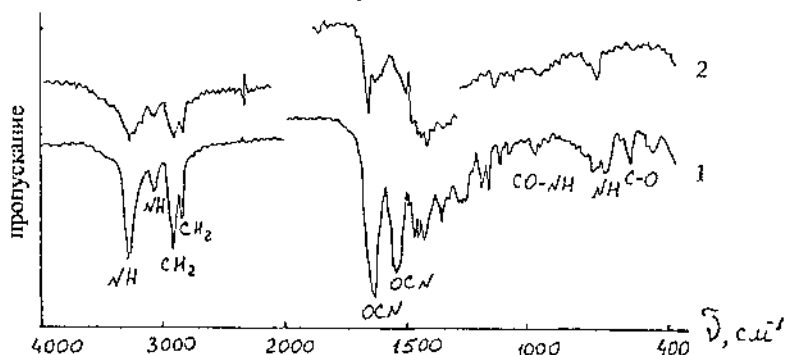


Рис. 5. ИК-спектры кубового остатка (1); МП на основе сплава Nd-Fe-B и кубового остатка (2).

Показано, что свойства магнитопластов на основе промышленных отходов зависят не только от вида, но и количества связующего (табл.6).

При содержании 10% (масс.) кубового остатка разработанные магнитопласты на основе сплава Nd-Fe-B не уступают зарубежному аналогу - материалу «Neofen», выпускаемому с использованием полиамидной связки заводом магнитов в Бонне (Германия). Увеличение кубового остатка с 10 до 20% (масс.) приводит к резкому снижению магнитных характеристик магнитопластов (~ на 40%) при увеличении прочности при межслоевом сдвиге в 1,5 раза (табл.6).

Магнитопласты на основе отходов АБС-пластика имеют более низкие магнитные свойства, однако они не уступают смесевым магнитопластам на основе стандартного АФФО.

Изучена устойчивость разработанных магнитопластов на основе отходов к действию технологических сред, рабочих ( $80^\circ\text{C}$ ) и критических повышенных температур ( $120^\circ\text{C}$ ). Установлено, что магнитопласты на основе отходов АБС-пластика более устойчивы к длительному действию повышенных температур (потери остаточной магнитной индукции не превышают 10%).

Таблица 6

Сравнительные свойства разработанных МП на основе сплава Nd-Fe-B с лучшими отечественными и зарубежными аналогами

| Вид связующего                          | Количество, % (масс.) | Свойства                   |                      |                             |                    |
|---|-----------------------|----------------------------|----------------------|-----------------------------|--------------------|
|   |                       | $\rho$ , кг/м <sup>3</sup> | Вг, Тл               | (BH) <sub>max</sub> , МГс*Э | $\tau_{сдв}$ , МПа |
| ФФО, модифицированный на стадии синтеза | 10                    | 5480                       | 0,48                 | 5,4                         | 6,2                |
| АФФО стандартный                        | 13                    | 5000                       | 0,30                 | 2,3                         | 5,0                |
| Кубовый остаток                         | 10                    | 5090                       | 0,48<br>0,48*-0,48** | 5,4<br>4,6*-4,7**           | 0,47               |
|   | 15                    | 5047                       | 0,32                 | 2,6                         | 0,52               |
|   | 20                    | 4450                       | 0,29                 | 2,3                         | 0,73               |
| Отходы АБС-пластика                     | 10                    | 5766                       | 0,37                 | 3,4                         | 3,2                |
|   | 13                    | 5710                       | 0,36                 | 3,2                         | 3,6                |
|   | 15                    | 5132                       | 0,32                 | 2,6                         | 4,5                |

Примечание: \* - материал "Neofer" марки 37/60P (Германия);

\*\* - материал «Нетмаг» (Россия).

#### Глава 6. Сравнительная характеристика разработанных магнитопластов и их апробация в производстве различных изделий.

Проведена сравнительная характеристика разработанных магнитопластов с лучшими отечественными и зарубежными аналогами.

Промышленная апробация полимерных постоянных магнитов на основе сплава Nd-Fe-B показала, что изделия из магнитопластов работоспособны в условиях эксплуатации и удовлетворяют требованиям, предъявляемым к постоянным магнитам.

#### Выводы

##### 1. Впервые:

- различными взаимодополняющими методами (адсорбцией, ИКС, ДСК, ТГА) установлен характер взаимодействия компонентов в магнитопластах, сформированных методом поликонденсационного наполнения;

- рассчитаны толщина адсорбционного слоя и константы равновесия адсорбции полимерного связующего. Установлена взаимосвязь предельной величины адсорбции, толщины адсорбционного слоя и адгезионной прочности разработанных магнитопластов, доказана необходимость модификации полимерной основы для улучшения адсорбционного взаимодействия в системе магнитопласта;

- показано, что лучшей адсорбционной способностью обладает феррит стронция, а наименьшей - сплав Nd-Fe-B. При модификации АФФО предельная величина адсорбции возрастает ~ на 50%;

- проведена термодинамическая интерпретация экспериментальных данных по методам избыточных величин Гиббса и полного содержания. Установле-



ны наибольшие значения термодинамических функций адсорбции как немодифицированного, так и модифицированного АФФО на феррите стронция, обусловленные спецификой взаимодействия его с поверхностью.

2. Научно и технологически обоснована эффективность модификации магнитопластов органическими и неорганическими добавками, вводимыми в состав мономеров при синтезе фенолоформальдегидного олигомера, а также гибридизация магнитного наполнителя. Показано, что наиболее высокие характеристики магнитопластов достигаются при введении мономерных добавок: капролактама и кубового остатка. При этом остаточная магнитная индукция возрастает ~ на 20% (с 0,40 до 0,47 Тл), максимальное энергетическое произведение ~ на 30% (с 4,0 до 5,5 МГс\*Э), прочность при межслоевом сдвиге более чем в 1,5 раза (с 3,7 до 6,2 МПа).

Введение хлористого никеля в полимерное связующее улучшает магнитные характеристики магнитопластов. При этом для магнитопластов на основе сплава Nd-Fe-B характерно возрастание остаточной магнитной индукции ~ на 10% (с 0,40 до 0,43 Тл), максимального энергетического произведения ~ на 20% (с 4,0 до 4,6 МГс\*Э).

3. Доказана эффективность модификации не только полимерного связующего, но и магнитного порошка методами термической и химической обработки, а также магнитным текстурированием.

4. Изучено влияние гибридизации магнитных порошков на свойства магнитопластов. Показано, что при содержании феррита бария в смеси со сплавом Nd-Fe-B более 20% (масс.) прочность при межслоевом сдвиге увеличивается на 25 - 45%, при снижении стоимость 1 кг магнитопласта на 35 руб.

5. Изучена возможность и эффективность использования промышленных отходов термопластов (кубового остатка и отходов АБС-пластика) для создания магнитопластов с повышенными характеристиками ( $B_r = 0,48$  Тл,  $(BH)_{max} = 5,4$  МГс\*Э), обеспечивающих высокий уровень эксплуатационных свойств.

6. Проведено сравнение разработанных магнитопластов с отечественными и зарубежными аналогами («Neoferr», «Нетмаг» и др.). Показано, что они по основным магнитным характеристикам не уступают магнитопластам зарубежных фирм.

7. Проведена апробация разработанных магнитопластов в форме кольцевых магнитов, сегментов и магнитных вставок и использование их в серийном аппарате магнитолазерного воздействия «Изель - 2», бензонасосах и бензофильтрах.

Основные положения и результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Разработка научных основ технологии магнитопластов на основе интерметаллического сплава неодим-железо-бор/ Т.Ю. Колейкина, С.Е. Артеменко, С.Г. Кононенко, Н.Л. Зайцева//Конференция молодых ученых по химии и химической технологии: Тез. докл. IX Международной конференции, Москва, 1995.- М., 1995.- С.130.

2. Адсорбция полимеров из разбавленных растворов неэлектролитов на твердой поверхности/ И.С. Родзивилова, М.Н. Рахлевская, Г.П. Овчинникова, С.Г. Кононенко, Н.Н. Бух, Н.Л. Зайцева// Теория и практика адсорбционных процессов: Тез. докл. VIII Международной конференции, Москва, 1996.- М., 1996. - С.95.

3. Adsorption of polymers from different solvents and solid surface/ J.S.Rodzivilova, G.P. Ovchinnikova, S.G. Kononenko, M.N. Rachlevskaya, N.N. Buch, N.L. Zatseva //12<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering/ CHISA<sup>96</sup>: Summaries topics,7, Praha, 1996.- PRAHA,1996, p.134.

4. Новый способ получения магнитопластов/ С.Е. Артеменко, М.М. Кардаш, С.Г. Кононенко, О.М. Сладков, А.А. Артеменко, Т.Ю. Копейкина, Н.Л. Зайцева// Проблемы новаторской деятельности ученых, изобретателей и других творческих работников в условиях реформации экономики: Тез. докл. Областной конференции, Саратов, 1996.- Саратов,1996. - С.76 - 77.

5. Исследование особенностей адсорбционных процессов в магнитопластах/ Н.Л. Зайцева, С.Е. Артеменко, С.Г. Кононенко, И.С. Родзивилова// Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений: Тез. докл. VIII Международной конференции молодых ученых, Казань, 1996. - Казань, 1996. - С.52.

6. Изучение особенностей адсорбционных процессов в магнитопластах на основе оксидных ферритов/Н.Л. Зайцева, С.Е. Артеменко, И.С. Родзивилова, С.Г. Кононенко: Сарат. гос. техн. ун-т. - Энгельс, 1997. - 9с., ил. - Библиогр.: 6 назв. - Деп. в ВИНТИ 26.03.97, № 963 - В97.

7. Бух. Н.Н., Зайцева Н.Л., Пискунов В.А. Адсорбция полимеров и олигомеров из разбавленных растворов на твердой поверхности//Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тез. докл. Всероссийской конференции молодых ученых, Саратов, 1997. - Саратов, 1997. - С.329 - 330.

8. Полимерные композиционные материалы с магнитными свойствами/ С.Е. Артеменко, Л.Л. Семенов, С.Г. Кононенко, А.А. Артеменко, О.М. Сладков, Н.Л. Зайцева// Будущее за композитами: Тез. докл. I Международного симпозиума, Набережные Челны, 1997. - Набережные Челны, 1997. - С. 131 - 132.

9. Новая технология магнитопластов на основе интерметаллического сплава неодим-железо-бор/ С.Е. Артеменко, Л.Л. Семенов, С.Г. Кононенко, А.А. Артеменко, Н.Л. Зайцева//Благородные и редкие металлы БРМ-97: Мат-лы 2-й Международной конференции, Донецк, 1997. - Донецк, 1997. - С.61 - 62.

10. Эффективность использования кубового остатка регенерации лактамных вод для производства магнитопластов/Н.Л. Зайцева, С.Е. Артеменко, С.Г. Кононенко и др.//Хим. волокна. - 1998. - №1. - С.53 - 55.

11. Родзивилова И.С., Кононенко С.Г., Зайцева Н.Л. Адсорбция олигомеров из разбавленных растворов на оксидных ферритах//Актуальные проблемы адсорбционных процессов: Мат-лы IV Всероссийского симпозиума, Москва, 1998. - М., 1998. - С.136.

12. Синтез, модификация и переработка магнитопластов/ С.Е. Артеменко, С.Г. Кононенко, Н.Л. Зайцева и др.//Наукоёмкие химические технологии: Тез. докл. V Международной конференции, Ярославль, 1998.-Ярославль,1998. -С. 328.

13. Особенности адсорбционных процессов в технологии полимерных композиционных материалов с магнитными свойствами/ Н.Л. Зайцева, И.С. Родзивилова, С.Е. Артеменко, С.Г. Кононенко//Хим. волокна.- 1998.- №3.- С.50 - 52.

14. Модификация магнитопластов для направленного регулирования свойств/ Н.Л. Зайцева, С.Е. Артеменко, И.С. Родзивилова, С.Г. Кононенко//Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: Тез. докл. Международной конференции «Композит - 98», Саратов, 1998. - Саратов, 1998. - С. 6 - 8.

15. Зайцева Н.Л., Родзивилова И.С., Кононенко С.Г. Роль адсорбционных процессов в формировании структуры и свойств магнитопластов// Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: Тез. докл. Международной конференции «Композит - 98», Саратов, 1998. - Саратов, 1998. - С. 41 - 42.

16. Альтернативная технология высокоэффективных магнитопластов/ Л.Л. Семенов, С.Е. Артеменко, С.Г. Кононенко, А.А. Артеменко, О.М. Сладков, Н.Л. Зайцева//Слоистые композиционные материалы - 98: Сборник трудов Международной конференции, Волгоград, 1998. - Волгоград, 1998. - С.283 - 284.