

УДК 678.02:538.6

© 1992

О ВЛИЯНИИ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА КИНЕТИКУ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Н. Н. Песчанская, В. Ю. Суrowова, П. Н. Якушев

Интерферометрическим методом исследованы изменения в скорости ползучести стеклообразных полимеров (ПММА, ПС, ПВХ) под действием постоянного магнитного поля. Проведена аналогия и обсуждены различия между влиянием магнитного поля и механической ориентации на характеристики деформации полимеров. Данные подтверждают представление о роли «физических узлов» в формировании скачкообразного характера сдвиговых деформаций.

Воздействию постоянных магнитных полей (ПМП) на различные свойства полимеров посвящено немало работ. В настоящее время влияние поля можно считать доказанным, хотя результаты неоднозначны, так как эффекты проявляются при определенных условиях намагничивания и в полимерах разного химического строения в разной степени. Почти во всех известных работах полимер помещали в магнитное поле во время полимеризации, отверждения или в высокоэластическом состоянии, т. е. когда молекулы его обладают большой подвижностью. После технологической обработки полимера в магнитном поле изучали изменение его диэлектрических потерь [^{1, 2}], структуры [³], прочностных свойств [⁴] при более низких температурах. Эффекты объясняются ориентационными процессами в структуре полимеров под действием ПМП благодаря высокой анизотропии диамагнитной восприимчивости цепи. Наиболее полный обзор работ по данной теме приведен в [⁵]. Из литературных данных следует, что результат воздействия ПМП определяется не только химическим строением, но и подвижностью цепей, т. е. релаксационным спектром полимера. Следовательно, важны такие факторы, как температура и время действия как ПМП, так и механических, электрических и других полей.

В данной работе предполагали, что, применяя чувствительную методику, можно обнаружить изменение в механических свойствах после воздействия ПМП на полимер в стеклообразном состоянии (при +20 °С).

1. Методика

Исследовали некоторые линейные полимеры, более подробно — полиметилметакрилат, в условиях ползучести (деформация под действием постоянного напряжения) при одноосном сжатии. Образцы имели форму цилиндра высотой 6, диаметром 3 мм. Применение в установке магнитных полей выше 2000 Э приводит к методическим неточностям, поэтому образцы предварительно выдерживали в поле постоянного магнита ($H = 4000$ Э) в течение разного времени, а затем помещали в установку и нагружали без поля или в поле слабого магнита (2000 Э). Часть измерений проводили непосредственно в слабом магнитном поле. Стеклообразное состояние заведомо предопределяет большие времена релаксации, медленную и слабую реакцию на относительно малое магнитное поле. С другой стороны, можно рассчитывать и на медленную релаксацию после снятия поля,

т. е. на значительные остаточные явления. Предполагая слабые реакции материала на воздействие магнитных полей, мы применяли прецизионную методику измерения скорости деформации с помощью лазерного интерферометра [6], а образцы выдерживали предварительно в поле магнита достаточно долго — от нескольких часов до 30 суток. Влияние магнитного поля на упорядоченность молекул стеклообразного полиметилметакрилата убедительно подтверждается изменением двулучепреломления, наблюдаемого в поляризационный микроскоп.

Изучали изменение деформации во времени и ее скорости по мере развития деформации. При необходимости измерение скорости по интерферограмме можно делать последовательно на приращениях $3 \cdot 10^{-4}$ мм (0.005%) с погрешностью ~1%, что позволяет с большей точностью определять значения скорости в разные моменты времени и закономерности в ее изменении на малых базах деформации, на разных стадиях ползучести, при небольших вариациях внешних условий. Общую деформацию измеряли с погрешностью $\pm 0.1\%$.

2. Результаты и обсуждение

1. Цель первой части работы состояла в сравнении характеристик разных стадий ползучести исходных образцов и испытывавших предварительное воздействие магнитного поля.

Поскольку магнитное поле вызывает ориентацию молекул [5], то от действия поля и его направления (Н) логично ожидать тех же результатов, что и от механической ориентации структуры в процессе вытягивания. Образцы выдерживали в магните вдоль вектора Н и под углом 45° к Н. В последнем случае поле действует в направлении плоскостей сдвига, которые возникают при деформировании под действием силы, направленной вдоль оси образца. Здесь рассматривали деформационные характеристики, так как макроскопические признаки разрушения при сжатии ПММА при 20° отсутствуют.

Исследования механической ориентации ПММА показывают следующее [7]: предварительная вытяжка при $T > T_c$ увеличивает деформацию предела вынужденной эластичности на кривой растяжения $\sigma - \epsilon$ при $T < T_c$ и снижает предел вынужденной эластичности σ_b , что равносильно [8] увеличению скорости ползучести вблизи точки перегиба ϵ_p на кривой $\epsilon - t$.

Сравнительные опыты в режиме ползучести при сжатии ориентированных и неориентированных материалов (ПММА, ПС, ПВХ) показали, что вытяжка в 2—3 раза при температуре размягчения приводит к изменениям в трех позициях: 1) увеличивается деформация ϵ_p точки перегиба кривой ползучести (минимум на кривых $\dot{\epsilon} - \epsilon$; рис. 1), но величина эффекта разная для разных полимеров:

ПС ~2%, ПММА ~1%; 2) наблюдается тенденция к увеличению скорости ползучести на всех или некоторых стадиях: например, у полиметилметакрилата скорость заметно возрастает лишь в начальной стадии ползучести, т. е. кривые $\dot{\epsilon} - \epsilon$ для ориентированного материала смещаются вправо (рис. 1); 3) характерно для ориентированного

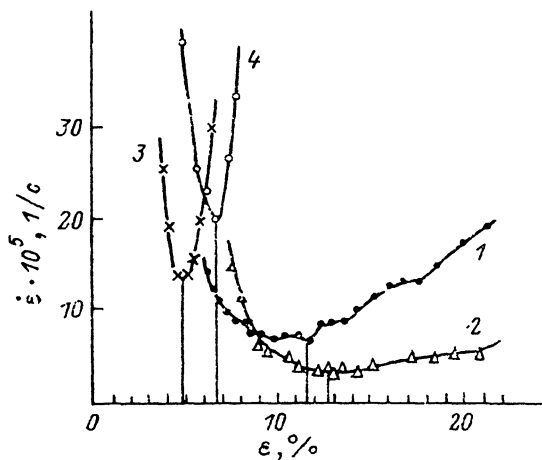
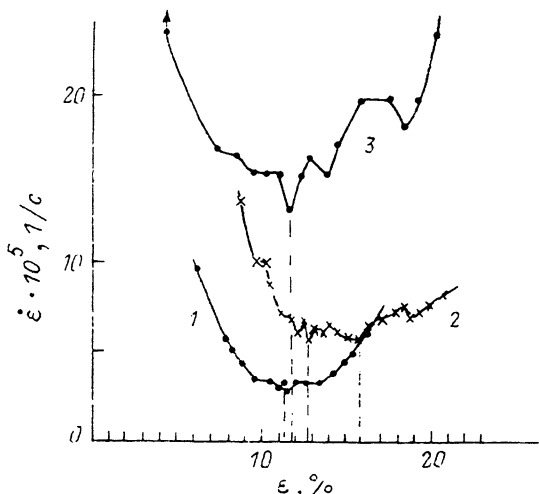


Рис. 1. Зависимость скорости ползучести от деформации в режиме сжатия при $+20^\circ\text{C}$. ПММА: 1 — отожженный при 120°C , 2 — вытяжки в 2 раза при 120°C , $\sigma = 90$ МПа; ПС: 3 — отожженный при 100°C , 4 — вытяжка при 100°C в 2 раза, $\sigma = 75$ МПа. Вертикальные линии соответствуют ϵ_p .

Рис. 2. Зависимость скорости ползучести от деформации в режиме сжатия ПММА при $+20^\circ\text{C}$. $\sigma = 90$ МПа.

1 — исходный неотожженный образец; 2 — после выдержки в магнитном поле ($H = 4000$ Э) под углом 45° к H в течение 14 суток; 3 — после выдержки в магнитном поле ($H = 4000$ Э) параллельно H в течение 30 суток, испытание в поле $H = 2000$ Э. Вертикальные отрезки соответствуют ϵ_b .



ПММА и расширение области минимума скорости (рис. 1), т. е. затруднение вынужденно-эластической деформации. Все сказанное для ПММА наблюдается при небольших степенях вытяжки, которые уже значительно влияют на прочность и предельную деформацию, но слабо влияют на среднюю скорость деформации при равных напряжениях [8]. В записи

кривых ползучести обычными методами разница в точках перегиба кривых $\epsilon-t$, а также в скоростях ползучести исходного и вытянутого полимера была малозаметна. Координаты $\dot{\epsilon}-\epsilon$ и уточнение минимума скорости дают возможность выявлять смещение кривой, хотя величина смещения зависит от многих факторов.

По аналогии с механической ориентацией рассмотрим влияние возможного упорядочения в структуре под действием ПМП на ползучесть стеклообразного ПММА. На рис. 2 приведена кривая исходного неотожженного полиметилметакрилата с минимумом скорости при деформации $\epsilon_b = 11,3\%$ (кривая 1). В партии из 10 образцов значение ϵ_b повторяется с погрешностью $\pm 0,1\%$, а скорости могут отличаться в $\sim 1,3$ раза. В качестве примера на рис. 2 показаны зависимости 2, 3, которые относятся к образцам, испытывавшим действие магнитного поля в разных вариантах. Из ряда подобных опытов следует, что стабильными являются следующие результаты: 1) есть тенденция к смещению точки ϵ_b вправо; 2) наблюдается ускорение ползучести, наибольшее — в начальной стадии, до деформации ϵ_b ; 3) в ряде случаев наблюдается более широкая область деформации с примерно постоянной скоростью, чем в исходном образце; 4) не всегда чувствуется влияние ПМП на скорость в области точки ϵ_b .

На рис. 3 результаты измерений показаны в привычных координатах $\epsilon-t$ для исходного ПММА и выдержанного в ПМП. Практически все кривые, соответствующие образцам после действия ПМП, располагаются выше, чем кривые для исходных образцов, причем есть зависимость от времени выдержки и значения напряженности поля: влияние слабого ПМП (2000 Э) за время ~ 1 ч не сказывается на положении кривой, а наибольший эффект соответствует выдержке в поле 4000 Э в течение 30 суток. Еще более сильное ускорение наблюдается для ПММА, образцы которого находились в магните, а затем подвергались циклическому деформированию малыми напряжениями ($\sigma = 15$ МПа), после чего образец нагружали тем же напряжением, что и другие образцы ($\sigma = 90$ МПа). Показано, что, несмотря на обратимость деформации ($\sim 1,5\%$) в циклических операциях, материал после предварительных нагружений деформируется ускоренно и без магнита (кривая 9), а в ПМП эффект усиливается (кривая 8). Вероятно, при циклических деформациях идет разрушение слабых межмолекулярных связей, что и сказывается на скорости деформации при больших напряжениях.

Влияние направления поля не выяснено полностью, так как различия часто находятся в пределах естественного разброса скоростей. Можно лишь отметить наиболее повторяющийся результат: поле H под углом 45° к оси образца заметно

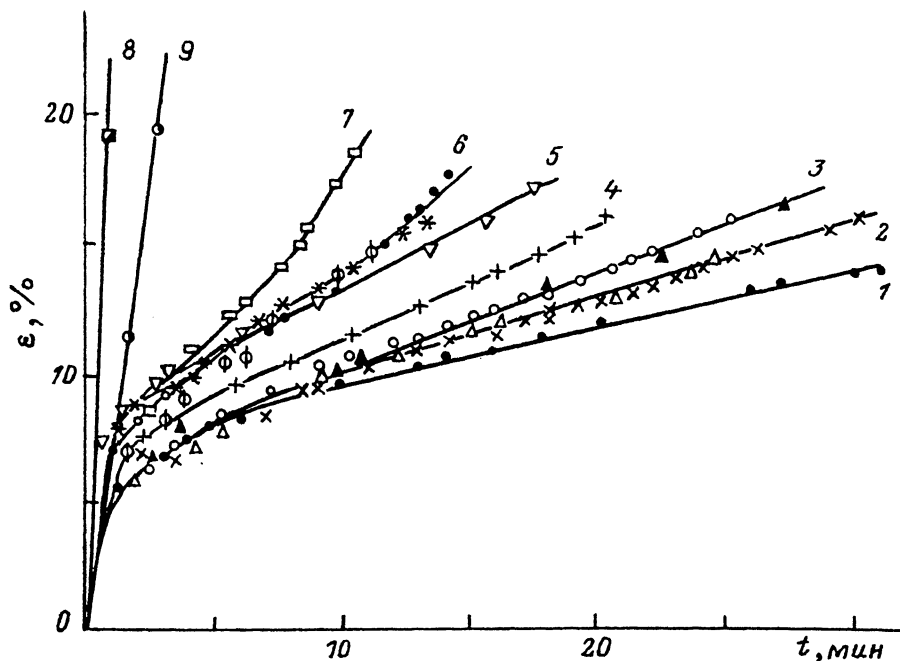


Рис. 3. Кривые ползучести ПММА при +20 °С, сжатие, $\sigma = 90$ МПа.

1—3 — исходные неотожженные образцы и после выдержки в магнитном поле ($H = 2000$ Э) в течение ~1 ч; 4 — после магнита (2000 Э) в течение 4 суток, испытание в том же магните; 5, 6 — после магнита ($H = 4000$ Э) от 6 до 14 суток; 7 — после магнита ($H = 4000$ Э) в течение 30 суток, испытание в магните ($H = 2000$ Э); 8 — после выдержки в магните ($H = 4000$ Э) в течение 8 суток и циклической ползучести в режиме $+\sigma = 15$ МПа, $\sigma = 0$; 9 — после циклической ползучести в режиме $+\sigma = 15$ МПа, $\sigma = 0$.

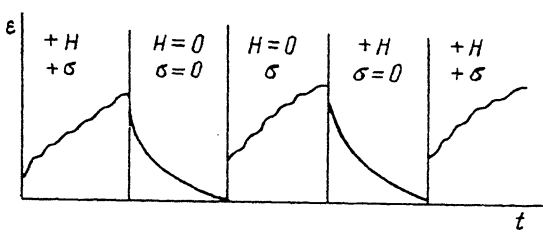
смещает ϵ_b вправо, а H , параллельная оси образца, больше влияет на скорость ползучести, тогда как ϵ_b изменяется незначительно (рис. 2).

Сравнивая результаты влияния механической ориентации и магнитного воздействия на характеристики ползучести ПММА, можно сделать вывод об их несомненном сходстве, что подтверждает ориентационное воздействие ПМП на полимер даже в стеклообразном состоянии. Таким образом, достаточно длительное воздействие ПМП оказывает заметное влияние на скорость ползучести полимера в стеклообразном состоянии, что может быть использовано при необходимости небольшого ускорения деформации. Возможно, что реакция на одно и то же воздействие поля будет разной в разных релаксационных температурных областях.

Приведенные выше данные убеждают также и в том, что полной аналогии с механической ориентацией провести нельзя. Действительно, для ПММА постоянное магнитное поле вызывает значительно большую реакцию скорости ползучести при +20°, чем ориентация при 120° (рис. 1, 2), и даже обратную в области $\epsilon > \epsilon_b$. Вопрос о влиянии ориентации на деформационные характеристики требует пояснений, поскольку возникает вопрос, почему предварительная ориентация — уменьшение конформационного набора в направлении действия силы (растяжение) или в обратном направлении (сжатие) — должна увеличивать скорость деформации с одновременным повышением прочности или долговечности [7, 8]. Не противореча общепринятым моделям и фактам, можно, например, представить, что, поскольку сдвиговые плоскости направлены под углом 45° к направлению ориентации, а степень ориентации далека от предельной, сдвиги происходят в наиболее «слабых» локальных объемах, где ориентация не сказывается или даже имеет место некоторое «разрыхление» структуры из-за упорядоченности в других точках среды. Недавние исследования структуры

Рис. 4. Схема опыта при исследовании влияния магнитного поля на характеристики скачков деформации (неоднородность скорости ползучести).

$H=0$, ^+H — образец вне ПМП и в ПМП; $+\sigma$, $\sigma=0$ — ползучесть под напряжением и релаксация после снятия напряжения.



ориентированных полимеров [9, 10] подтверждают сложность и неоднозначность процесса упорядочения молекул: образование двухфазных систем, аномальное снижение ориентации в аморфной фазе при малых степенях вытяжки и др. В таком случае различия (рис. 1, 2) могут быть вызваны тем, что ПМП при 20°C вызывает изменения по механизму, отличающемуся от ориентации при $T > T_c$ и обусловленному, например, упорядочением боковых групп и малых участков цепи; либо ПМП оказывает слабое воздействие на молекулы полимера и вызывает конформационные искажения, лишь уменьшающие межмолекулярные взаимодействия, но недостаточные для крупномасштабной ориентации и упорядочения (т. е. предполагается разрыхление структуры как начальная стадия ориентации). Действительно, реакция молекул на ПМП при 20°C носит релаксационный характер и связана, вероятно, с движением малых участков цепей, сравнимых с размером статистического сегмента, поскольку $T = +20^\circ\text{C}$ находится вблизи β -перехода [11], тогда как высокая подвижность молекул при $T > T_c$ обусловлена малыми временами релаксации более крупных кинетических единиц [11]. Следовательно, упорядочение структуры при технологических процессах в ПМП [5] или при вытяжке должно осуществляться преимущественно более крупномасштабными единицами, чем при воздействии ПМП в области β -перехода. Известно также, что на скорость ползучести и другие параметры кинетики деформации ориентация оказывает тем большее влияние, чем ближе температура вытяжки к температуре опыта [8, 12], т. е. когда масштабы локальных процессов ориентации и деформации сближаются. В наших опытах действие ПМП (ориентация) и ползучесть изучаются при одной температуре. Указанные предположения позволяют объяснить количественные различия в ползучести после механической вытяжки и магнитного поля.

2. Во второй части работы приводим данные о влиянии непосредственного действия слабого ПМП (~ 2000 Э) на ползучесть полимеров. Нагрузку и разгрузку материала совмещали с введением и удалением магнитного поля (схема опыта на рис. 4). Напряжения, а также времена деформирования и релаксации в каждом цикле повторялись. Условия опыта не приводили к заметному изменению средней скорости ползучести за малые времена (1–5 мин), но в отклонениях скорости от среднего уровня, т. е. в резкости ступенек деформации (рис. 4), были выявлены изменения. В качестве измеряемой характеристики выбрана средняя неоднородность скорости

$$\bar{h} = \sum_n (\dot{\epsilon}_{\max} / \dot{\epsilon}_{\min}) / n,$$

где $\dot{\epsilon}_{\max}$ и $\dot{\epsilon}_{\min}$ — отклонения скорости ползучести от среднего значения, которые всегда присутствуют и отражают скачкообразное развитие деформации [13, 14]; n — число последовательных периодов изменения скорости в цикле деформации. Подробное описание методики наблюдения неоднородности скорости, а также представления о физической природе скачкообразной ползучести содержатся в [14].

На рис. 5, 6 демонстрируется характер явления: размах отклонений скорости, выраженный отношением $\dot{\epsilon}_{\max}$ и $\dot{\epsilon}_{\min}$ в периоде, уменьшается, когда ползучесть

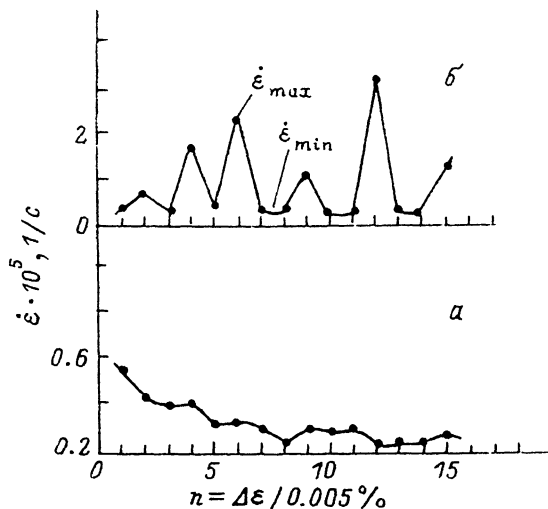


Рис. 5. Случайная выборка изменений скорости ползучести поливинилбутирала на базе приращений деформации на 0.005% в двух последовательных нагружениях: в магните ($H = 2000$ Э) (а), вне ПМП (б), вблизи деформации 2.5%, $\sigma = 45$ МПа, $+20$ °С.

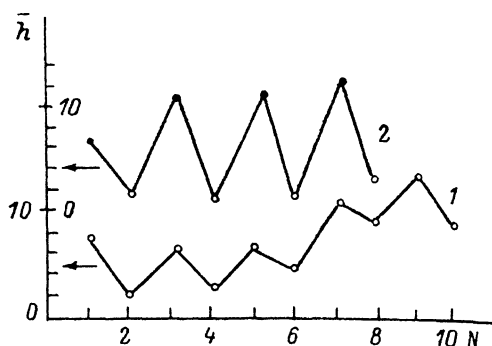


Рис. 6. Изменение показателя неоднородности скорости при чередовании ползучести в магните (четные N) и вне магнита (нечетные N).

1 — ПММА, $\sigma = 90$ МПа, $\epsilon \approx 16\%$, $\dot{\epsilon} \approx 0.3 \cdot 10^{-5}$ 1/с; 2 — ПВБ, $\sigma = 45$ МПа, $\epsilon = 3.5\%$, $\dot{\epsilon} = 0.5 \cdot 10^{-5}$ 1/с.

происходит в магнитном поле. Надо заметить, что для ПММА эффект влияния поля в области ϵ_v слабый и проявляется лишь в случае явной периодичности скорости, обычно при $\epsilon > \epsilon_v$ (рис. 6). Более стабильное и сильное воздействие ПМП на неоднородность скорости обнаружено на поливинилбутирале (рис. 5). Небольшое снижение \bar{h} в ПМП наблюдали на поликарбонате и эпоксидной смоле. При понижении неоднородности среднее значение скорости может и не изменяться.

Изменение размаха последовательных отклонений скорости от среднего, т. е. уменьшение резкости ступенек деформации в ПМП, является величиной второго порядка малости по сравнению со средней скоростью ползучести. Приведенные примеры (рис. 5, б) демонстрируют возможности прецизионных измерений скорости деформации для выявления слабых влияний внешних полей. Придерживаясь модели, изложенной в [13, 14], уменьшение значения \bar{h} под действием ПМП можно рассматривать как следствие искажения сильных нехимических взаимодействий между группами соседних молекул (физических узлов), что приводит к выравниванию и снижению неоднородности потенциальных полей между молекулами, которую мы считаем изначальной причиной скачкообразного характера деформации на разных морфологических уровнях. Выравнивание потенциальных полей можно рассматривать как механизм «разрыхления» структуры, приводящей к заметному росту скорости ползучести при длительном действии ПМП (рис. 1—3).

Примерные расчеты магнитной восприимчивости χ для мономерных звеньев полиметилметакрилата, полистирола, поливинилбутирала, сделанные по данным [15] о восприимчивости отдельных связей, показали возрастание χ в данном ряду, что соответствует сравнительной реакции неоднородности скорости ползучести названных полимеров на ПМП.

Таким образом, при действии ПМП и деформировании полимеров в области температур ниже T_c обнаружены изменения в подвижности структуры, аналогичные изменениям при небольших степенях механической ориентации. Ре-

акция материала на слабое магнитное поле, действующее на полимер в процессе ползучести, подтверждает представление о существовании физических узлов и об их роли в формировании скачкообразного характера деформации.

Список литературы

- [1] Гуль В. Е., Садых-заде С. М., Трифель Б. Ю., Абдуллаев Н. А., Вечхайзер Г. В. // Механика полимеров. 1971. № 4. С. 611—614.
- [2] Гаранин Д. А., Лутовинов В. С., Лучников А. П., Сигов А. С., Шермухамедов А. Т. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 4. С. 1172—1176.
- [3] Молчанов Ю. М., Кисис Э. Р., Родин Ю. П. // Механика полимеров. 1973. № 4. С. 737—761.
- [4] Акутин М. С., Егорова Л. Н., Андрианов Б. В., Рекус Г. Г., Говор А. И. // Пласт. массы. 1974. № 12. С. 49.
- [5] Родин Ю. П. // Механика композитных материалов. 1991. № 3. С. 490—503.
- [6] Песчанская Н. Н., Пугачев Г. С., Якушев П. Н. // Механика полимеров. 1977. № 2. С. 357—360.
- [7] Перов Б. В., Гудимов М. М. Ориентированное органическое стекло. М., 1961. 49 с.
- [8] Степанов В. А., Песчанская Н. Н., Шпейзман В. В. Прочность и релаксационные явления в твердых телах. Л., 1984. 245 с.
- [9] Антипов Е. М., Поликарпов В. М., Волков В. В., Френкин Э. И. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2135—2144.
- [10] Кочервинский В. В. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2106—2115.
- [11] Берштейн В. А., Егоров В. М. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 7. С. 1987—1993.
- [12] Песчанская Н. Н., Прилукова Т. И. // II Всесоюз. симпозиум по реологии. Суздаль, 1980. С. 46—49.
- [13] Песчанская Н. Н., Якушев П. Н. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 7. С. 2196—2198.
- [14] Песчанская Н. Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1181—1187.
- [15] Дорфман Я. Г. Диамагнетизм и химическая связь. М., 1961. 231 с.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
29 января 1992 г.