

Деформация твердых полимеров в постоянном магнитном поле

© Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: yak@pav.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 8 июля 2002 г.
В окончательной редакции 7 октября 2002 г.)

Исследовалось действие постоянного магнитного поля (ПМП) на скорость ползучести поливинилбутираля, сополимера стирола с метакриловой кислотой (ПС + 16 wt.% МАК), полиоксиметилена и других полимеров. Показано, что ПМП в разной степени действует на разные полимеры и что в некотором интервале скоростей деформации влияние магнитного поля увеличивается.

Жидкие кристаллы и расплавы являются основными объектами при исследовании влияния постоянного магнитного поля (ПМП) на структуру и свойства полимеров [1–8]. Механизм взаимодействия ПМП с диамагнетиками, в том числе с полимерами, на разных уровнях структуры изучается и теоретически, и экспериментально с помощью ИК спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии, двулучепреломления [5,9–11]. Установлено, что действие ПМП на молекулы сводится к их ориентации, обусловленной высокими значениями анизотропии диамагнитной восприимчивости длинных полимерных цепей [9,11].

Магнитная обработка материалов во многих случаях позволяет упорядочить структуру и значительно повысить прочность полимеров [4,5]. Из литературных данных следует также, что магнитные эффекты зависят от многих факторов (например, от напряженности ПМП, времени его действия, химического строения молекул). В последние годы доказано влияние постоянных и импульсных магнитных полей на механические свойства твердых полимеров [16] и других диамагнетиков [15,17]. Механизм действия ПМП на твердые полимеры предполагается таким же, как и в случае жидких полимеров, но время ориентации фрагментов цепи, способных повлиять на механические свойства, например, на скорость деформации, должно быть большим ($10\text{--}10^5$ s). Ориентация молекул при длительном действии ПМП показана, например, в [13] для полиметилметакрилата (ПММА) при 290 К по изменению двулучепреломления. Однако эффекты проявляются не всегда, а в определенных диапазонах условий, поэтому действие ПМП на диамагнетики часто вызывало сомнение. Так, из [12] следует, что скорость деформации ПММА увеличивается значительно лишь после действия ПМП (индукция $B = 0.2$ Т) примерно в течение пяти суток, а в [18] на примере диамагнитных кристаллов LiF и NaNO показано, что реакция ползучести на ПМП наблюдается в определенном интервале скоростей деформации. Из опыта [12–19] и теории [5,9,10] следует, что изменение различных свойств в ПМП можно ожидать в определенных условиях для любого диамагнетика, но

число исследованных материалов, особенно полимеров, невелико, а выводы неоднозначны.

В данной работе изучалось как предварительное действие ПМП на ползучесть, так и действие в процессе деформации для аморфных и аморфно-кристаллических полимеров. Определены некоторые условия наибольшего и наименьшего влияния ПМП на характеристики ползучести.

1. Образцы и методика

В режиме одноосного сжатия под действием постоянного напряжения при 200 К исследовалась скорость ползучести твердых полимеров: поливинилбутираля (ПВБ), ПММА, сополимера стирола с метакриловой кислотой (ПС + 16 wt.% МАК), полиоксиметилена (ПОМ), поликарбоната (ПК), поливинилхлорида (ПВХ) и полиэтилена высокого давления (ПЭ) (см. таблицу). Сравнивались кривые ползучести (деформация ε –время t) исходных образцов и образцов, подвергнутых воздействию ПМП ($B = 0.2$ Т). Образец находился в установке между полюсами магнита в ненагруженном состоянии. Ось образца была перпендикулярна вектору напряженности магнитного поля, а в структуре полимеров не было макроскопически выделенных направлений. После экспозиции в магните образец нагружался, и процесс деформации регистрировался в течение нескольких минут. В случае значительных магнитных эффектов деформация во времени измерялась стрелочным прибором с погрешностью 0.1%. При кратковременном введении магнита во время ползучести процесс регистрировался с помощью лазерного интерферометра [12,13]. Скорость деформации до и после введения магнита вычислялась из интерферограммы по формуле $\dot{\varepsilon} = \lambda\nu/2l_0$, где $\lambda = 0.63 \mu\text{m}$, ν — частота биения на интерферограмме, l_0 — высота образца. Скорость ползучести измерялась на малых приращениях деформации ($0.3 \mu\text{m}$) с погрешностью 1%.

Прецизионные измерения скорости позволяют заметить слабые изменения в процессе ползучести, которые не разрешаются на традиционной кривой ε – t . При крат-

Корреляция между диамагнитной восприимчивостью и характеристиками ползучести

Полимер	$\chi_3, \chi'_3, 10^{-6} \text{ mg}^3/\text{mol}$		$h^* = h_0/h_H$	$k = \dot{\epsilon}_H/\dot{\epsilon}_0$
	x_3	x'_3		
	мономерное звено	основная цепь		
ПЭ —CH ₂ —CH ₂ —	—11.5	—11.5	~1.07	~1.05
ПОМ —O—CH ₂ —	—16	—16	~1.08	~1.22
ПВХ —CH ₂ —CH— Cl	—22	—20	—	~1.4–1.15
ПММА —CH ₂ —C— CH ₃ COOCH ₃	—56.6	—22	~1.1	~1.35–1.17
ПВБ —CH ₂ —CH—CH ₂ —CH— O O CH CH ₂ CH ₂ CH ₃	—120	—52	~2.3	~1.6
ПС —CH ₂ —CH— C CH=CH CH=CH	—130	—33	~1–0.7	~1.4–1.25
ПК —O—C ₆ H ₄ —C(CH ₃) ₂ —C ₆ H ₄ —O—C(=O)—	—164	—135	~3	~2–1.65

ковременном действии ПМП вычислялось отношение скорости в магните к скорости вне магнита: $k = \dot{\epsilon}_H/\dot{\epsilon}_0$.

В настоящей работе использовалось также влияние ПМП на скачкообразную ползучесть микронного уровня [12,20–22]. В этом случае сравнивались степени разброса скоростей $h = \dot{\epsilon}_{max}/\dot{\epsilon}_{min}$, полученные вне поля (h_0) и в ПМП (h_H).

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны кривые ползучести для двух образцов. В данном случае магнитное поле значительно увеличивает деформацию полимера за одно и то же время по сравнению с таким же опытом вне ПМП. Известно, что в начале механической ориентации полимерных цепей происходит разупорядочение в структуре [23]; то же самое можно ожидать и в случае магнитного воздействия. Предполагаем, что уменьшение

при слабой ориентации межмолекулярных нехимических взаимодействий, преодолеваемых в процессе деформации, приводит к ускорению ползучести (рис. 1, 2). Кинетический подход также подтверждает возможность ускорения ползучести под действием магнитного поля. Так, скорость процесса обычно описывают формулами, содержащими экспоненту,

$$\dot{\epsilon} = A \exp\{-(Q_0 - \alpha\sigma)/kT\},$$

где Q_0 — активационный барьер, определяющийся межмолекулярным взаимодействием, а величина $\alpha\sigma$ учитывает действие механического напряжения, снижающего потенциальный барьер. Ориентационное действие магнитного поля H предлагается описывать бoльцмановским фактором $\exp(-\beta)$, где $\beta = \Delta\chi H^2/2kT$ ($\Delta\chi$ — анизотропия диамагнитной восприимчивости, H — напряженность магнитного поля, T — температура) [5]. Фактор, определяющий магнитную энергию ($\Delta\chi H^2$), может

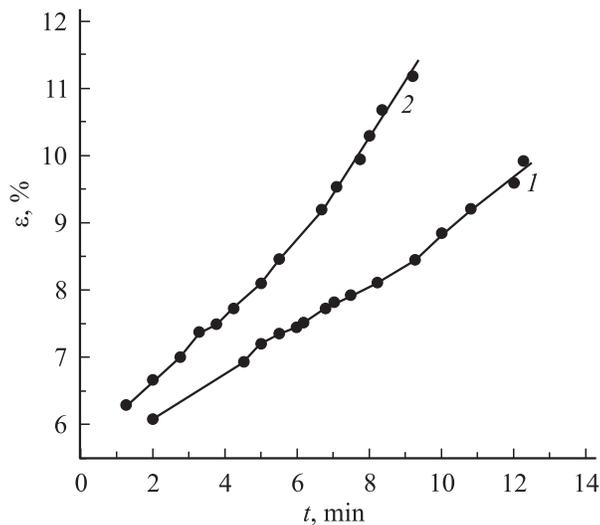


Рис. 1. Зависимость деформации от времени для ПС + 16 wt.% МАК, 290 К, $\sigma = 84$ МПа. 1 — $B = 0$, 2 — 0.2 Т.

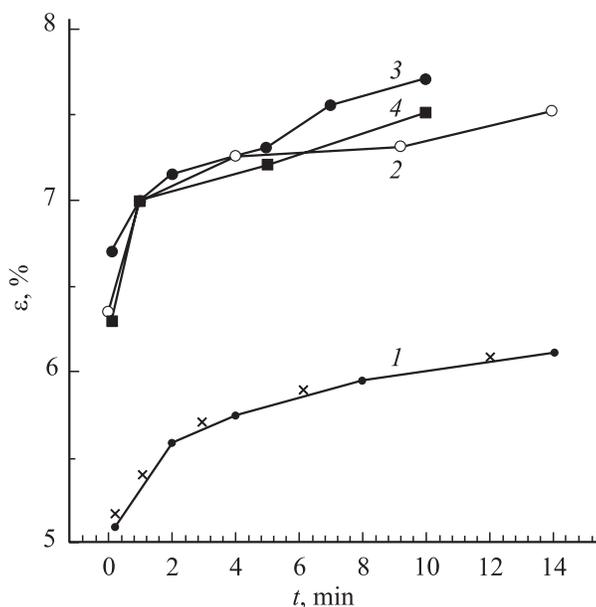


Рис. 2. То же, что на рис. 1, для ПОМ. $\sigma = 70$ МПа. Опыты на одном образце. 1 — $B = 0$. Кривая 1 совпадает для двух нагружений. 2 — после 15 суток в магнитном поле, $B = 0.2$ Т; 3 — после опыта 2 + 15 суток, $B = 0.2$ Т + 1 сутки вне поля; 4 — после опыта 3 + 40 суток, $B = 0.2$ Т.

быть внесен в показатель экспоненты как снижающий барьер Q_0 и увеличивающий $\dot{\epsilon}$.

Рассмотрим более сложные варианты действия ПМП на характеристики деформации.

На рис. 2 приведены кривые ползучести ПОМ, полученные на одном и том же образце при одинаковых напряжениях. Двойное нагружение исходного образца не изменило скорость деформации (кривая 1), но после воздействия магнитного поля скорость ползучести (деформация за одинаковое время) возросла. Из рис. 2

следует, что выдержка образца в магнитном поле приводит к росту скорости деформации, но постепенно эффект уменьшается (кривые 3, 4). Насыщение может быть вызвано истощением числа активационных барьеров, которые преодолеваются при деформации в данных силовом и магнитном полях. Кривая 3 соответствует длительной экспозиции в ПМП и „отдыху“ в течение суток. Известно, что в ненагруженном состоянии при снятии ПМП в полимерах наблюдается уменьшение двойного лучепреломления, т. е. ориентация в структуре исчезает. В данном случае (кривая 3 на рис. 2) выдержка деформированного образца вне поля не привела к исходной позиции, из чего следует, что деформация либо закрепляет эффект ПМП, либо релаксация магнитной ориентации происходит в локальных объемах, но деформационные сдвиги крупномасштабных частей молекул сохраняются. Отметим, что наиболее значительная реакция на ПМП наблюдалась для полимеров с большой диамагнитной восприимчивостью χ . Влияние ПМП на ползучесть полиэтилена, для которого значение χ мало, было незначительным.

Рассмотрим еще некоторые эффекты, которые наблюдаются при действии ПМП на полимеры в процессе ползучести. На рис. 3 показано изменение скорости деформации при действии ПМП (H) и его удалении (O) во время ползучести образца из ПС + 16 wt.% МАК. Каждая точка относится к приращению деформации на $0.3 \mu\text{m}$. Из рис. 3 видно, что в период действия ПМП скорость повышается, а при удалении магнитного поля — снижается. Изменение скорости при кратковременном действии ПМП указывает на существование деформационных и магнитных актов с малыми временами релаксации (секунды, минуты). В качестве характеристики влияния ПМП примем величину $k = \dot{\epsilon}_H / \dot{\epsilon}_O$, полученную из зависимостей, подобных приведенной на

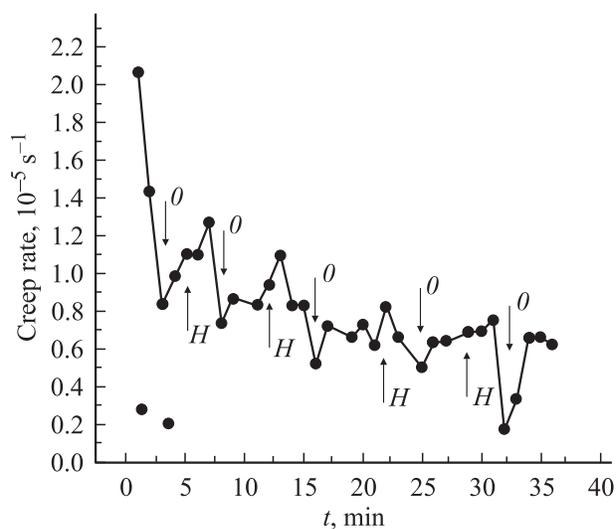


Рис. 3. Зависимость скорости ползучести от времени для ПС + 16 wt.% МАК, $\sigma = 60$ МПа. O — удаление ПМП, H — приложение ПМП, $B = 0.2$ Т.

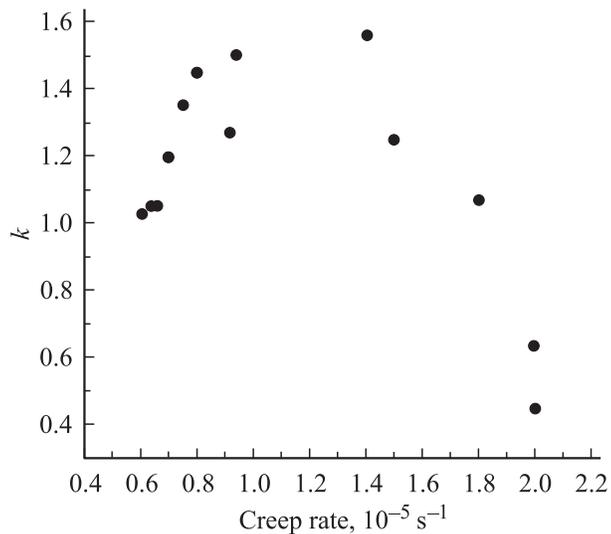


Рис. 4. Отношение скоростей ползучести $k = \dot{\varepsilon}_H / \dot{\varepsilon}_0$ до ($\dot{\varepsilon}_0$) и после введения ($\dot{\varepsilon}_H$) образца в ПМП при разных скоростях $\dot{\varepsilon}_0$. ПВБ, $\sigma = 27$ МПа, $\varepsilon = 12\%$.

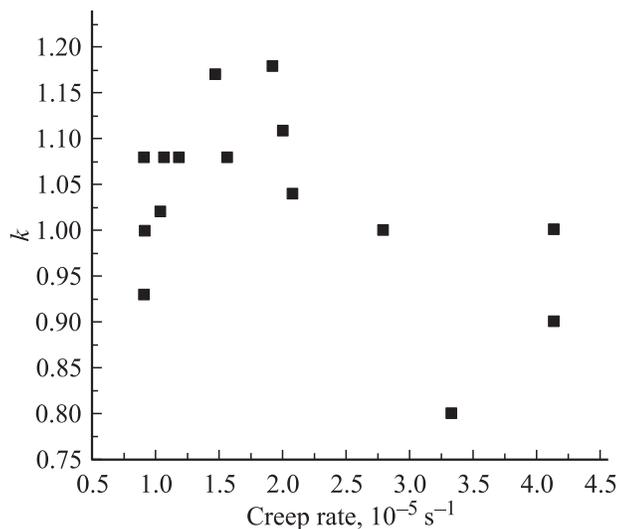


Рис. 5. То же, что на рис. 4, для ПС + 16 wt.% МАК. $\sigma = 80$ МПа, $\varepsilon = 10\%$.

рис. 3. Из рис. 4 и 5 следует, что увеличение скорости в магнитном поле ($k > 1$) характерно для некоторого диапазона скоростей, выше и ниже которого ПМП не изменяет и даже замедляет ползучесть ($k < 1$). Для разных полимеров интервалы скоростей, при которых влияние ПМП на скорость возрастает, могут значительно отличаться.

В [20–22] рассматривается скачкообразная ползучесть полимеров на микронном уровне. Причиной скачкообразной деформации (скорости) считается неоднородность в укладке и во взаимодействии частей полимерных молекул. Наиболее сильные локальные связи играют роль стопоров (узлов) в элементарных сдвиговых актах и соответствуют меньшей скорости в скачке. Разрыв

сильной связи вызывает резкий скачок скорости. Немонотонность скорости в скачке $h = \dot{\varepsilon}_{\max} / \dot{\varepsilon}_{\min}$ в разной степени изменяется в одном и том же ПМП у разных полимеров [12,13]. Чаще всего ПМП снижает значение h (рис. 6). Предполагалось, что уменьшение h в ПМП связано с понижением силы связи именно в узлах и с выравниванием потенциала вдоль плоскости сдвига. В таблице приведены отношения (h^*) неоднородности скорости вне магнита h_0 к ее неоднородности в магните h_H . В ряду исследованных полимеров наибольший эффект наблюдался для ПВБ и ПК, у которых возможно образование сильных связей между группами соседних молекул. Поскольку реакция на ПМП может зависеть не только от химического строения, но и от молекулярной подвижности, влияние ПМП на ползучесть должно быть разным в разных температурных релаксационных областях.

Из серии опытов на разных полимерах были получены данные о наибольших значениях величины $k = \dot{\varepsilon}_H / \dot{\varepsilon}_0$ (рис. 4, 5) при введении магнита в установку в процессе ползучести.

Проведем сравнение между реакцией скорости на ПМП и литературными данными о магнитной восприимчивости для мономерных звеньев полимеров (см. таблицу).

В литературе приводятся значения диамагнитной восприимчивости для отдельных молекул и связей [5,9–11]. В неароматических молекулах восприимчивость вдоль оси молекулы определяется аддитивной системой Паскаля: $\chi_3 = \sum \chi_i + \lambda$, где χ_3 — тензор магнитной восприимчивости вдоль оси, χ_i — магнитная восприимчивость отдельной химической связи, λ — член, обусловленный структурным фактором (в приближенных расчетах λ принимается равным нулю). В таблице приведены

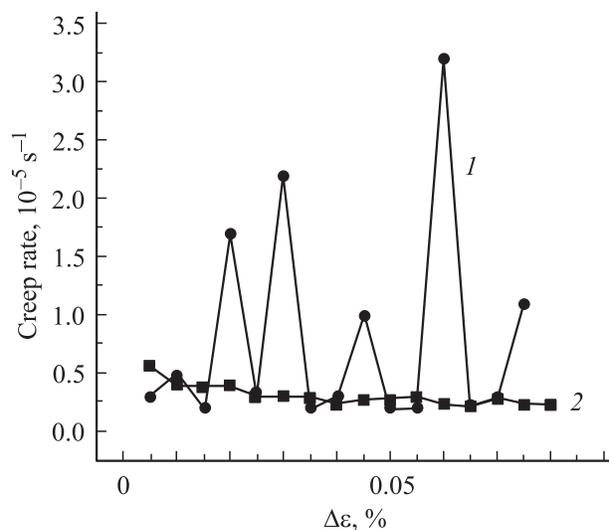


Рис. 6. Пример зависимости скорости скачкообразной ползучести от приращения деформации ПВБ, $\sigma = 45$ МПа, $\varepsilon = 2.5\%$. Верхние точки на кривых — $\dot{\varepsilon}_{\max}$, нижние — $\dot{\varepsilon}_{\min}$. 1 — $B = 0$, 2 — 0.2 Т.

данные χ_3 для мономерных звеньев, взятые из [5,9]. Причиной аномально большого диамагнетизма в ПС является бензольное кольцо боковой группы. Возможно, ПС выпадает из корреляционного ряда χ_3-h, k из-за того, что χ_3 определяется в большей степени магнитной восприимчивостью боковой группы, а в деформации принимают участие перемещения основной цепи. В данной работе по формуле (1) рассчитаны примерные значения диамагнитной восприимчивости χ'_3 только для связей основной цепи, причем присутствие молекул МАК в ПС+МАК не учитывалось. Как видно из таблицы, для данного ряда полимеров наблюдается удовлетворительное соответствие между величинами χ'_3 и k , χ'_3 и h . Заметим, что небольшие изменения в скорости ($k = 1, 1$) уверенно определяются благодаря чувствительному методу ее измерения. Параметр k зависит от скорости деформации и здесь приведены наибольшие значения, которые выбраны из опытов в разных точках кривой ползучести.

Избирательный характер влияния ПМП на скорость деформации можно объяснить различием во временах магнитной и механической релаксации на разных этапах ползучести. Необходимо учитывать также, что не только внешнее магнитное поле может изменять подвижность молекул (скорость ползучести), но и увеличение подвижности и ориентации молекул под действием механических сил может влиять на направление дипольных магнитных моментов и анизотропию магнитной поляризуемости, определяющих магнитную анизотропию [5,10].

Наибольшее влияние ПМП на ползучесть может быть при совпадении времен релаксации и направленности деформационных и магнитных ориентационных актов.

Несмотря на неоднозначность полученные результаты позволяют сделать некоторые выводы:

- 1) в твердых полимерах под действием ПМП происходят как кратковременные, так и длительные процессы, влияющие на скорость деформации;
- 2) влияние магнитного поля ($B = 0.2$ Т) наблюдается в определенном интервале условий, в данном случае в узком интервале скоростей ползучести;
- 3) влияние ПМП на резкость скачков скорости ползучести означает, что внутренние магнитные поля локализованы в местах сильных нехимических взаимодействий между молекулярными группами соседних полимерных цепей.

Список литературы

- [1] Ю.М. Молчанов, Е.Р. Кисис, Ю.П. Родин. Механика полимеров **4**, 737 (1973).
- [2] Sridhar C. Guha, W.A. Hines, E.T. Samulski. J. Chem. Phys. **61**, 947 (1974).
- [3] C. Noel, L. Monnerie, M.F. Achard, F. Hardouin, G. Sigaud, H. Gasparonx. Polymer **22**, 578 (1981).
- [4] Ю.П. Родин, Ю.М. Молчанов. Механика композитных материалов **6**, 1056 (1982).
- [5] Ю.П. Родин. Механика композитных материалов **3**, 490 (1991).
- [6] A. Answer, A.H. Windle. Polymer **32**, 103 (1991).
- [7] A. Answer, A.H. Windle. Polymer **34**, 3347 (1993).
- [8] H.E. Assender, A.H. Windle. Polymer **37**, 371 (1996).
- [9] Ya.G. Dorfman. Diamagnetism and Chemical Bond. American Elsevier, N.Y. (1965). 231 p.
- [10] С.В. Вонсовский. Магнетизм. М. (1971). 1032 с.
- [11] В.С. Запасский. Физическая энциклопедия. (1990). Т. 2. С. 482.
- [12] Н.Н. Песчанская, В.Ю. Суровова, П.Н. Якушев. ФТТ **34**, 7, 2111 (1992).
- [13] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев. ФТТ **39**, 9, 1690 (1997).
- [14] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, С.Ю. Ликсутин. Высокомолекуляр. соединения **42А**, 2, 1 (2000).
- [15] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов. Материаловедение **3-6**, 2 (1997).
- [16] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, С.Ю. Ликсутин. Высокомолекуляр. соединения **40Б**, 2, 373 (1998).
- [17] Ю.А. Осипьян, Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, Р.К. Николаев, И.А. Пушкин, С.З. Шмурак. ФТТ **43**, 7, 1333 (2002).
- [18] Б.И. Смирнов, Н.Н. Песчанская, В.И. Николаев. ФТТ **43**, 12, 2154 (2001).
- [19] В.И. Борисенко, Г.С. Жданов. Химия высоких энергий **27**, 5, 69 (1993).
- [20] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев. ФТТ **30**, 7, 1299 (1988).
- [21] N.N. Peschanskaya, Ju. Hristova, P.N. Yakushev. Polymer **42**, 7101 (2001).
- [22] Н.Н. Песчанская. ФТТ **43**, 8, 1418 (2001).
- [23] В.В. Кочервинский. Высокомолекуляр. соединения **33А**, 10, 2106 (1991).