

05.2

Селективный эффект предкристаллизационной обработки гибкоцепных полимеров постоянным магнитным полем

© М.Н. Левин, В.В. Постников, Е.Д. Колесникова

Воронежский государственный университет
E-mail: levin@lev.vsu.ru

Поступило в Редакцию 29 июля 2003 г.

Обнаружен селективный характер воздействия слабого постоянного магнитного поля на кристаллизацию высокомолекулярного полиэтиленоксида, выбранного в качестве модели кристаллизующегося линейного гибкоцепного полимера с полярными звеньями.

Ранее был обнаружен эффект изменения кинетики кристаллизации высокомолекулярных органосилоксанов и полиэтиленоксидов [1–3] в результате предкристаллизационной обработки их расплавов импульсными магнитными полями (ИМП). Эффект объяснялся сшиванием полимерных цепей в результате спин-зависимых радикальных реакций концевых звеньев и (или) групп со слабыми двойными связями, а импульсный режим магнитного воздействия считался необходимым условием реализации указанных механизмов.

В данной работе представлены результаты исследования влияния на кристаллизацию гибкоцепных полимеров предварительного воздействия на их расплавы слабых постоянных магнитных полей (ПМП).

В качестве примера линейного гибкоцепного кристаллизующегося полимера с полярными звеньями был выбран высокомолекулярный полиэтиленоксид со средней молекулярной массой $M = 1 \cdot 10^5$ (ПЭО-100). Исследуемые образцы представляли собой слои ПЭО-100 внутри ограничительного кольца диаметром $D = 2$ см из полиимидной пленки толщиной $d = 100 \mu\text{m}$, зажатой между медными электродами. Температуры кристаллизации T_c и плавления T_m ПЭО-100 определялись косвенным образом, по положениям участков резких изменений (скачков) на

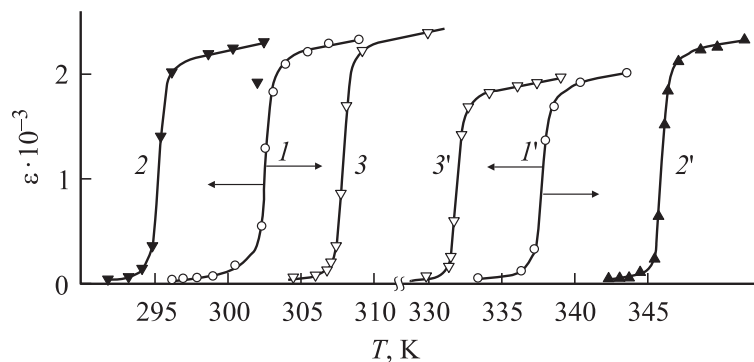


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε' ПЭО-100 после обработки образцов ПМП (2, 2') и ИМП (3, 3'). 1 и 1' соответствуют кристаллизации и плавлению исходных образцов.

температурных зависимостях активной составляющей диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(T)$, измерявшейся на частоте $\omega = 10^4$ Hz с помощью моста Tesla BM 484. Скорость изменения температуры при охлаждении и нагревании образцов до и после магнитной обработки поддерживалась постоянной $\beta = (5.00 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}$ K/s.

Предкристаллизационные обработки расплава ПЭО-100 ПМП проводились в течение 30 min при $T = 350$ K при различных значениях магнитной индукции в интервале $B = 0.02-0.32$ T. Для сравнения проводились обработки таких же образцов импульсным магнитным полем (ИМП) сериями $N = 1500$ треугольных импульсов с длительностью $\tau = 20 \mu\text{s}$, частотой следования $f = 50$ Hz, при той же температуре $T = 350$ K, в течение 30 s.

Обработки расплава ПЭО-100 ПМП и ИМП приводили к противоположным изменениям температур кристаллизации и плавления (рис. 1). В результате воздействия ПМП температура кристаллизации T_c повышалась, а температура плавления T_m понижалась, в отличие от понижения T_c и повышения T_m после воздействия ИМП.

Зависимости обнаруженных изменений температур кристаллизации и плавления ПЭО-100 от индукции магнитного поля также оказались качественно различными в случаях обработки образцов ПМП и ИМП.

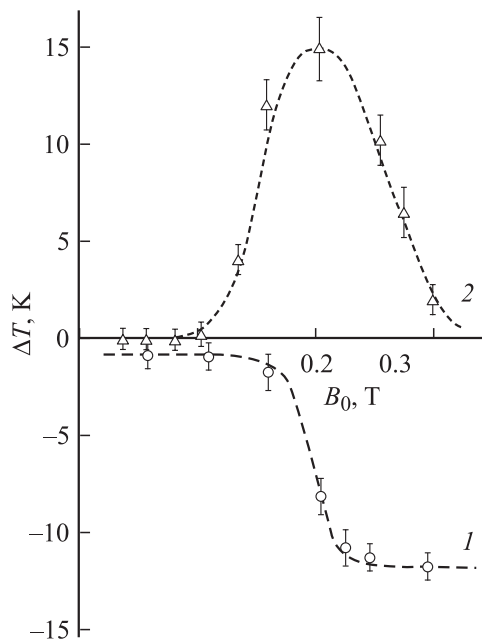


Рис. 2. Зависимости изменения интервала ΔT между температурами плавления и кристаллизации полимера ПЭО-100 от индукции магнитного поля при обработке его расплава ИМП (1) и ПМП (2).

На рис. 2 представлены зависимости изменения температурного интервала $\Delta T = (T_m - T_c) - (T_{m0} - T_{c0})$ от индукции магнитного поля B , где T_{c0} , T_{m0} и T_c , T_m — значения температур кристаллизации и плавления полимера до и после магнитной обработки его расплава. В случае ИМП B есть амплитудное значение магнитной индукции.

Отличительной особенностью изменения температурного интервала ΔT в случае ПМП является то, что этот эффект проявляется в ограниченном интервале индукции магнитного поля или, другими словами, характеризуется селективностью к индукции магнитного поля.

Поскольку, согласно [2], ИМП-индуцированные эффекты повышения T_c и понижения T_m ПЭО-100 обусловлены сшиванием полимерных цепей, можно предположить, что обратные эффекты, а именно

понижение T_c и повышение T_m после воздействия ПМП, обусловлены ослаблением взаимодействия между полимерными цепями. Сделанное предположение согласуется с представлениями о разрушении в ПМП так называемых „физических узлов“, под которыми понимают локальные участки сильных нехимических взаимодействий между группами атомов соседних молекул и наиболее плотноупакованные участки молекулярных цепей [4].

Механизм воздействия постоянного магнитного поля на межмолекулярные связи полимерных цепей неизвестен, однако селективный характер обнаруженного эффекта по отношению к индукции магнитного поля не позволяет свести этот механизм к обычной ориентации звеньев полимерных цепей, обладающих анизотропией диамагнитной восприимчивости.

Список литературы

- [1] Левин М.Н., Матвеев Н.Н. // ЖФХ. 2001. Т. 75. № 10. С. 1886–1890.
- [2] Левин М.Н., Постников В.В., Матвеев Н.Н. // ВМС (А). 2003. Т. 45. № 2. С. 217–223.
- [3] Левин М.Н., Постников В.В., Матвеев Н.Н. // ЖФХ. 2003. Т. 77. № 4. С. 758–761.
- [4] Песчанская Н.Н., Суровова В.Ю., Якушев П.Н. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 7. С. 2111–2117.