

Влияние магнитного поля на скачки деформации наноразмера в полимерах

© Н.Н. Песчанская, А.Б. Синани

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

E-mail: ninapes@mail.ru

(Поступила в Редакцию 23 апреля 2007 г.)

Исследовалось влияние постоянного магнитного поля (ПМП) на скорость скачкообразной ползучести при сжатии стеклообразных полимеров с глобулярной структурой. Интерферометрический метод записи ползучести позволяет измерять скачки деформации от 300 нм и выше. Показано, что в магнитном поле ($B = 0.2 \text{ Т}$) размер скачков у полиэфирной и эпоксидной смол уменьшается. С учетом соответствия скачков деформации размерам структурных неоднородностей предполагается, что под действием ПМП макроглобулы разделяются на более мелкие структурные составляющие наноразмера.

PACS: 62.20.-x, 75.80.+q

Влияние внешнего постоянного магнитного поля (ПМП) на свойства диамагнитных материалов объясняется ориентацией молекул, обусловленной анизотропией диамагнитной восприимчивости (χ) [1–4]. В обзоре [4] приведены многочисленные данные об изменении релаксационных, механических и других свойств полимеров после магнитной обработки в вязкотекучем состоянии. Исследование структуры полимеров показало, что ПМП повышает степень упорядоченности молекул, уменьшает размеры кристаллитов и вызывает анизотропию надмолекулярных образований [4]. В диамагнетиках внутренние магнитные поля имеют атомную и молекулярную локализацию, время их релаксации мало, и поэтому реакция ряда диамагнетиков на внешнее магнитное поле может быть незначительной. Реакция на ПМП зависит также от строения молекул, от типа процесса или свойства, которые изучаются, от напряженности ПМП и от других факторов. Полимерам свойственна высокая степень анизотропии диамагнитной восприимчивости из-за большой длины молекул с ковалентными связями [4]. Стеклообразное состояние полимеров отличается от вязкотекучего большими временами релаксации макромолекул, но и в твердых полимерах под действием ПМП изменяются механические характеристики и наблюдаются ориентационные явления в среде полимера [5–7]. Вероятно, реакция на ПМП связана с малыми фрагментами молекулярной цепи, сохраняющими большую подвижность, а также с уменьшением времени релаксации молекул под действием механических сил.

В [5–7] изучалось влияние ПМП на скорость ползучести макро- и микроуровней твердых полимеров. Действие ПМП на полимер сводится к ориентационным эффектам, поэтому влияние магнитного поля можно наблюдать в процессе направленного движения полимерных цепей, изменяемого вектором напряженности. Таким процессом является деформация под действием внешней силы. В [7] на примере аморфных неориентированных полимеров показан избирательный характер влияния магнитного поля на скорость ползучести. Уско-

рение деформации наблюдалось в определенном диапазоне скоростей, а при более низких и высоких скоростях деформации магнитное поле замедляло процесс ползучести. Для разных полимеров диапазоны скоростей и степень влияния ПМП различаются. Неоднозначное влияние магнитной напряженности на скорость деформации, как предполагалось, связано с разным соотношением времени релаксации и направленности деформационных и магнитных ориентационных актов.

В деформационных сдвиговых актах, характерных для неориентированных полимеров, преодолеваются нехимические слабые взаимодействия, т.е. истинная деформация не требует разрыва ковалентных связей. При изучении разрушения ковалентных связей методом ЭПР влияние магнитного поля в работе [8] не обнаружено. Вероятно, ориентация магнитного момента молекулярных групп под действием магнитного поля оказывает незначительное действие на предварительно ориентированные сильные ковалентные связи, когда подвижность молекул подавлена предельной механической ориентацией.

При изучении деформации было обнаружено влияние ПМП не только на среднюю скорость, но и на скачкообразную деформацию наноразмера. В [5,7] приводились данные об уменьшении амплитуды колебаний скорости деформации под действием ПМП у ряда полимеров, что объяснялось изменением межмолекулярных связей. Позднее на модельных полимерах было показано соответствие периодов колебаний скорости (скачков деформации) размерам структурных неоднородностей [9], но влияние ПМП на величину скачков деформации не изучалось. Для трактовки структурных эффектов необходимы полимеры с неоднородностями известных размеров. Многим аморфным полимерам свойственна глобулярная структура, а размеры глобул и макроглобул колеблются от 10 нм до 1 микрона [10,11].

В данной работе исследовалось влияние ПМП на величину скачков деформации в процессе ползучести полиэфирной и эпоксидной смол, для которых типична

Параметры скачков деформации ползучести полимеров в ПМП ($B = 0.2\text{ Т}$) и вне ПМП ($B = 0$)

Режим	$L, \mu\text{м}$	h	$\alpha, \text{Å}^3$	$Q, \text{kJ/mol}$	$q, \text{kJ/mol}$
Полиэфирная смола, напряжение 40 МПа, общая деформация $\sim 2\%$					
$B = 0$	0.6–0.9–1.05	~ 1.7			
$B = 0.2\text{ Т}$, 3 min	0.3–0.45	~ 1.45			
$B = 0.2\text{ Т}$, 4 дня	0.3	~ 1.4			
$B = 0$, 10 min	1.05–1.2–1.35	1.5–2.0			
$B = 0.2\text{ Т}$, 2 h	0.3–0.45	~ 1.45			
$B = 0$			1300	117	7.7
			1550	120	6.4
$B = 0.2\text{ Т}$			1060	114	8.8
			1200	116	7.8
Эпоксидная смола, 47 МПа, $\sim 2\%$					
$B = 0$	0.45–1.35	~ 1.7			
$B = 0.2\text{ Т}$	0.3–0.45	~ 1.25			
Поливинилбутираль, 40 МПа, $\sim 4\%$					
$B = 0$	0.45–1.05	~ 1.6			
$B = 0.2\text{ Т}$	0.45–0.6	~ 1.5			

глобулярная структура. Изменения масштаба скачков рассматривали как показатель состояния структуры наноуровня.

1. Методика и материалы

Полиэфирная смола (ПЭФ), эпоксидная смола (ЭД) и поливинилбутираль (ПВБ) деформировались в режиме ползучести при одноосном сжатии. Высота образцов составляла 6 мм, диаметр — 3 мм. Сила сжатия была направлена вдоль оси образца, а вектор напряженности магнитного поля (индукция $B = 0.2\text{ Т}$) — перпендикулярно оси, т.е. примерно под углом 45° к линиям сдвига. Магнит перемещался так, что образец в процессе ползучести мог находиться в ПМП или вне поля. Перед изменением положения магнита образец разгружался, выдерживался разное время при $B = 0.2\text{ Т}$ или при $B = 0$ и снова нагружался. Для объективности результата сравнивали скачкообразную ползучесть в поле и вне ПМП на одном и том же образце в течение нескольких минут в начальной стадии ползучести, где при разгрузке деформация обратима, а структура наименее искажена.

Интерферометрическим методом деформация во времени записывается в виде последовательности биений с переменной частотой ν [5–7,9,12]. Относительная скорость ползучести $\dot{\epsilon}$ определяется по формуле $\dot{\epsilon} = \lambda\nu/2l_0$, где $\lambda = 0.63\mu\text{м}$ — длина волны лазера, l_0 — длина образца. Методика позволяет измерять скорость на приращении деформации 150 нм и дает возможность анализировать наноуровень и микроуровень деформа-

ции и структуры. По зависимости скорости ползучести от числа последовательных приращений деформации на 150 нм определяли периоды L колебаний скорости, т.е. скачки деформации. В таблице приводятся средние значения L или набор значений в случае большого разброса L . Величина h равна отношению максимальной скорости деформации к минимальной в периоде L и характеризует резкость скачка деформации [5–7]. В таблице приведены средние значения h из 7–10 колебаний скорости ползучести.

В магнитном поле и вне поля для ПЭФ измерены активационные объемы процесса деформации (α). Метод измерения активационных параметров на малых приращениях деформации изложен в [12]. Для определения α использовали формулу

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}^* \exp\{-(Q - \alpha\tau/RT_0)\}, \quad (1)$$

где $\dot{\epsilon}$ — скорость процесса, $\dot{\epsilon}^*$ — частотный фактор, τ — механическое напряжение, R — газовая постоянная, T_0 — температура. На небольших участках деформации (сотые доли %), на которых измерялся активационный объем, структуру полимера и кинетические коэффициенты в формуле (1) считали постоянными. Определив α , вычисляли Q , а также удельную энергию активации $q = Q/m$ (m — число мономерных звеньев в активационном объеме) для характеристики межмолекулярного взаимодействия [12]. Все измерения и вычисления сделаны с некоторыми допущениями, но одинаково для $B = 0$ и 0.2 Т , поэтому кинетические коэффициенты рассматриваются здесь как сравнительные величины.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1–3 показано, как изменяется скорость ползучести в зависимости от числа N одинаковых приращений деформации (150 nm). Из [9] следует, что скачкообразная ползучесть соответствует неоднородности структуры полимеров, в данном случае на субмикронном уровне, а периоды колебаний скорости L соизмеримы с размером типичных упорядоченных образований данного уровня.

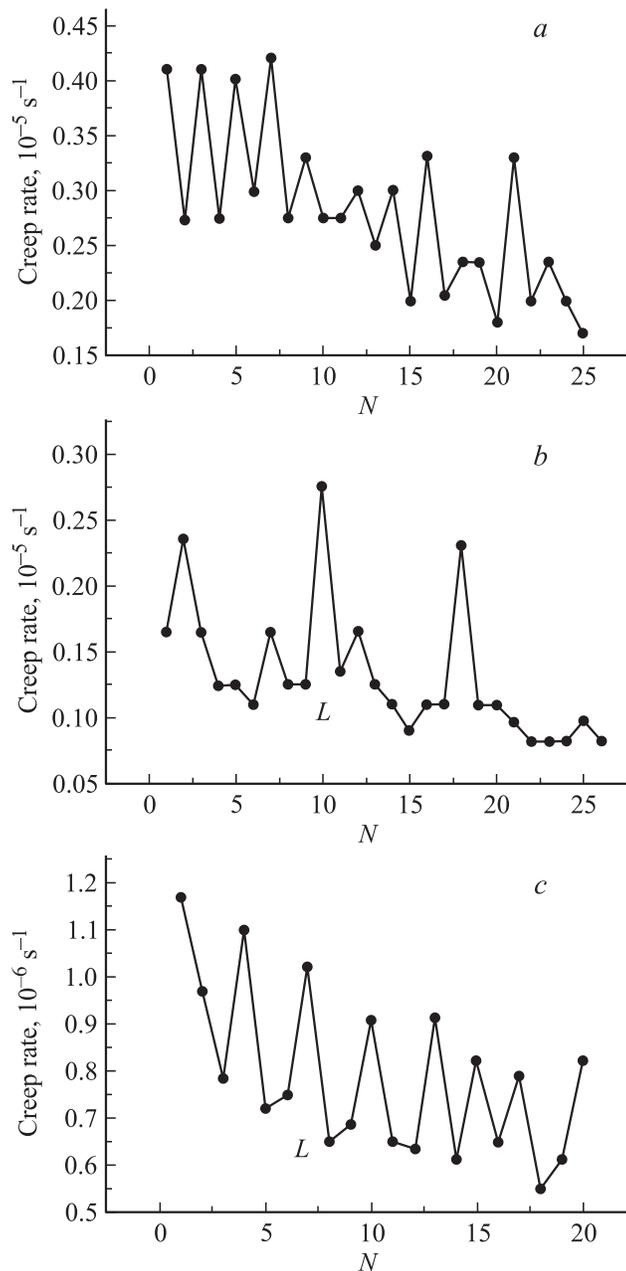


Рис. 1. Изменение скорости ползучести, измеренной на приращениях деформации 150 nm, в зависимости от числа приращений N . Полиэфирная смола, начальная стадия деформации $\sim 2\%$. Опыт на одном образце. *a* — $B = 0.2$ Т, 4 дня, $L = 300$ nm, *b* — $B = 0$, 10 min, $L = 1000$ nm, *c* — $B = 0.2$ Т, 2 h, $L = 370$ nm.

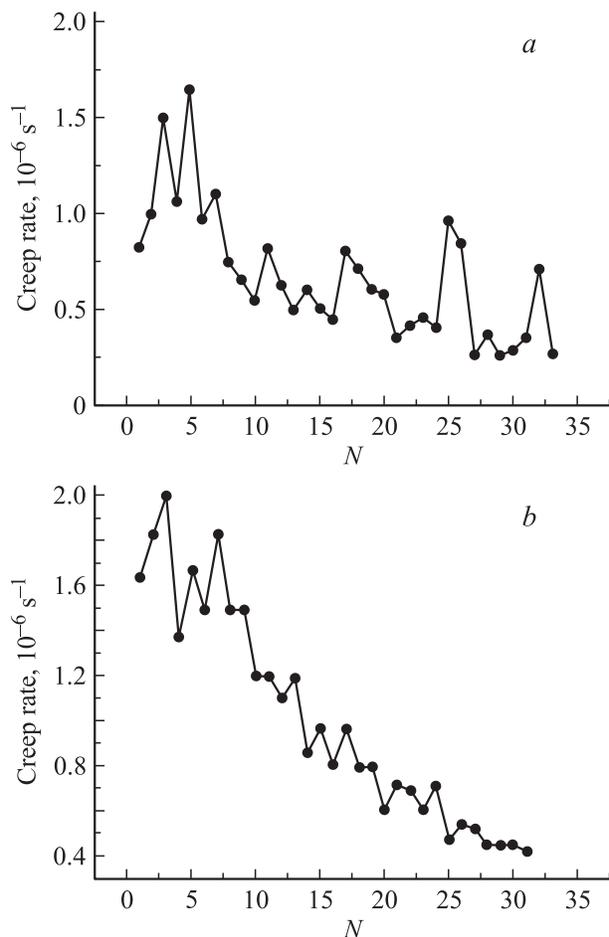


Рис. 2. То же, что на рис. 1, для эпоксидной смолы. Деформация $\sim 2\%$. *a* — $B = 0$, $L = 450$ –1350 nm, *b* — $B = 0.2$ Т, 2 min, $L = 300$ –450 nm.

Предполагается, что по величине скачков деформации можно проследить за изменением размеров структурных единиц под воздействием внешних полей. Так, в [13] наблюдалось увеличение параметра L после появления больших макроглобул в структуре полиэфирной смолы, находившейся в воде. Большие пластические деформации также формируют новую структуру, и значения L изменяются.

Опыты показали, что даже слабые магнитные поля могут изменить скорость деформации диамагнетиков [5–7], т.е. изменить подвижность структурных единиц разных уровней, влияя на потенциалы взаимодействия между молекулами. На рис. 1, 2 и в таблице показано, что ПМП уменьшает скачки деформации в полиэфире и ЭД, имеющих глобулярную структуру. Периоды колебаний скорости (L) уменьшаются до 300 nm, что является методическим пределом для определения L . Возможно, что колебания скорости (рис. 1–3) содержат более мелкие составляющие, но для цели данной работы важен факт уменьшения периодов L при деформации твердых полимеров в магнитном поле. Наиболее явные изменения среднего значения L происходят у ПЭФ. Из

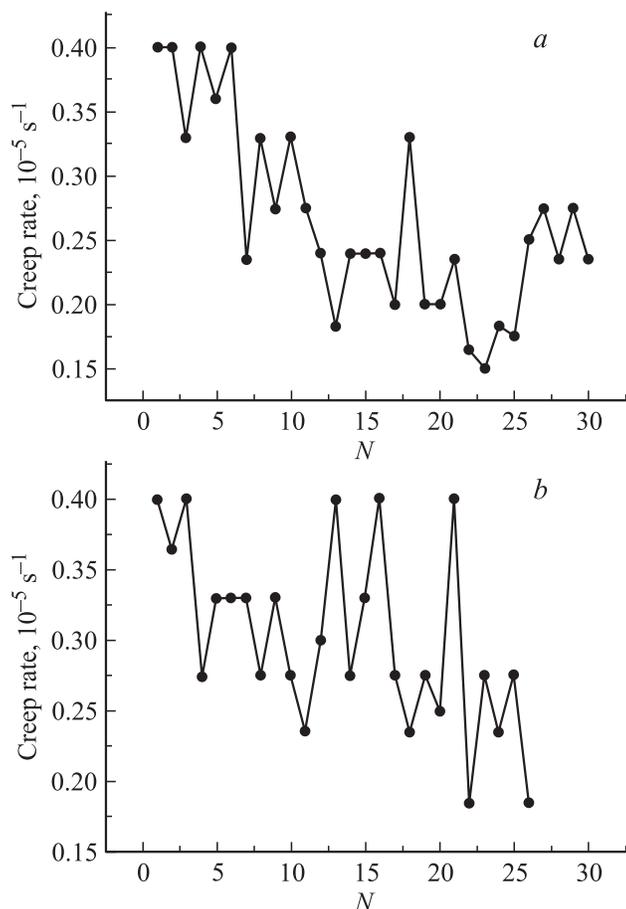


Рис. 3. То же, что на рис. 1, для поливинилбутирила. Деформация $\sim 4\%$. *a* — $B = 0$, $L = 450\text{--}1000$ nm, *b* — $B = 0.2$ T, 1 min, $L = 450$ nm.

рис. 1 и таблицы следует, что переменное изменение напряженности ПМП приводит к одному результату: среднее значение L уменьшается при разных временах экспозиции в ПМП, а при удалении ПМП периоды L колебаний скорости увеличиваются через короткое время. Наименьшее время в условиях ползучести, необходимое для проявления эффекта ПМП, составляет для ПЭФ не более 1–5 min. Увеличение L при $B = 0$ происходит за то же время.

Более ранние работы [5–7] показали, что влияние ПМП на процесс деформации неоднозначно. Степень влияния ПМП на скорость ползучести зависит от химического строения молекул полимера, времени действия и напряженности ПМП, диапазона скоростей деформации. Для разных полимеров время проявления магнитного эффекта разное (секунды, минуты, часы). Например, из графика, приведенного в [7], видно, что средняя скорость деформации полиоксиметилена резко увеличивается под влиянием ПМП только в течение первой минуты, а затем рост деформации идет примерно с той же скоростью, что и вне ПМП; влияние ПМП на ползучесть полиметилметакрилата заметно через несколько суток [5]. Если наблюдать, например, за колебаниями

скорости ползучести полимеров на микроуровне, то влияние ПМП на размах колебаний заметно сразу после наложения магнитного поля, в том числе и у полиметилметакрилата [5]. Вероятно, степень влияния ПМП зависит от релаксационных свойств среды и от масштабного уровня, на котором производится опыт. Приводимые здесь результаты отражают влияние ПМП на кооперативные образования наноуровня, поскольку значение L связано с размером структурных неоднородностей.

Рассмотрим соотношение между параметрами кинетики (α , Q , q), структурной характеристикой L для ПЭФ и данными о глобулярной структуре. Из таблицы следует, что уменьшению величины L в случае действия ПМП на ПЭФ соответствует уменьшение значения активационного объема α . Подобный результат был получен ранее для разных полимеров при измерении L и α в сходных особых точках процесса ползучести [14]. Из расчета по формуле (1) следует, что значение Q при одинаковой скорости ползучести уменьшилось при $B = 0.2$ T, а значение q , имеющее смысл межмолекулярного взаимодействия между мономерными звеньями, увеличилось.

Многочисленные модели структурных неоднородностей в аморфных полимерах [4,10,11] имеют общие положения: в аморфных полимерах существуют микрообласти с повышенным локальным порядком, с более высокой плотностью или с более высокими межмолекулярными связями по сравнению с матрицей; синергетический подход предполагает флуктуационную природу неоднородностей с разными временами жизни; элементарные образования (микродомены, микроглобулы) объединяются в более крупные структурные единицы, и в разных работах приводятся размеры глобул от 10 nm до сотен нанометров. Из рис. 4 видно, что размеры глобулярных частиц в ЭД различны и равны сотням nm. Те же значения имеет параметр L для ЭД и ПЭФ в отсутствие ПМП (см. таблицу). В ПМП значение L становится более однородным и уменьшается до предельного для методики значения — 300 nm. При гло-

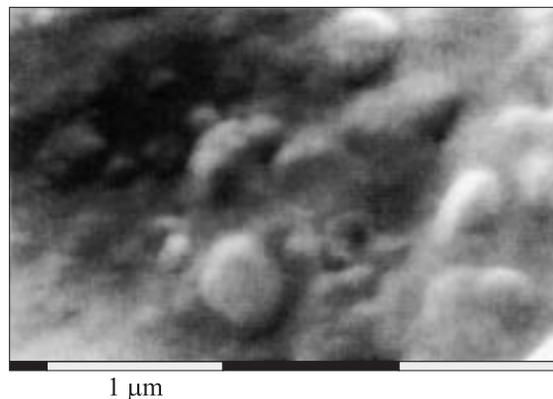


Рис. 4. Электронно-микроскопическая картина образца эпоксидной смолы (данные [15]).

булярном строении межмолекулярное взаимодействие внутри скрученных макромолекул чаще всего значительно больше, чем между отдельными глобулами, и под действием сил разрушение идет по границам образований, входящих в макроглобулу [4]. Можно предполагать, что ПМП разрушает макрообразования (600–900 nm), разделяя их на более мелкие глобулы, с чем и связано уменьшение величины L . Если большие глобулы распадаются на более мелкие, то средние размеры частиц должны уменьшиться, а число кинетических единиц — увеличиться. Повышение числа глобул создает более частый контакт частиц и более плотную среду, что и приводит к увеличению среднего значения удельной энергии q .

Возможно и другое объяснение результатов. Увеличение порядка в укладке молекул и образование более мелких структурных единиц в ПМП наблюдались в ряде работ на разных полимерах. Например, в ЭД, отвержденной в ПМП, появляются кристаллические рефлексы на рентгенодифрактограмме как следствие ориентации бензолных колец и всей молекулы, а также образуются сильные водородные связи внутри глобул [4]. Уплотнение клубков молекул может сопровождаться разделением больших макроглобул на более мелкие, что и отражается в изменении скачков (рис. 1–3, таблица). Под действием механической силы уплотненные и ориентированные в ПМП глобулы деформируются, и при этом потенциальные барьеры должны увеличиться. Повышение значений удельной энергии активации ползучести (q) в ПМП, связанной с энергией межмолекулярного взаимодействия, аналогично упорядочению структуры и увеличению когезионных связей при отверждении полимеров в ПМП. Таким образом, изменение в ПМП кинетических характеристик ползучести наноровня для твердых полимеров соответствует структурным изменениям в полимерах, отвержденных в ПМП.

Соответственно из анализа кинетики деформации следует, что принципиального различия в действии ПМП на структуру полимеров в расплаве и в твердом состоянии не наблюдается. Основным результатом является экспериментальный факт: магнитное поле изменяет величину скачков в глобулярных структурах и, следовательно, размеры структурных единиц в плоскостях сдвигов. Интересно, что для ПВБ, у которого возможны разные типы укладки молекул [10], есть лишь тенденция к появлению более мелких периодов колебаний скорости, а колебания имеют сложную форму (рис. 3).

Уменьшение значений h в ПМП (см. таблицу) можно трактовать как появление более однородных межмолекулярных связей [5,14] в упорядоченной ориентированной структуре.

Таким образом, в настоящей работе обнаружено влияние магнитного поля на размеры скачков деформации наноровня в твердых полимерах. Сделан вывод о распаде структурных образований на более мелкие под влиянием ПМП в процессе деформации твердых полимеров с глобулярной структурой.

Список литературы

- [1] Я.Г. Дорфман. Диамагнетизм и химическая связь. М. (1961). 231 с.
- [2] С.В. Вонсовский. Магнетизм. М. (1971). 1032 с.
- [3] В.С. Запасский. Физическая энциклопедия. М. (1990). М. 2. С. 482.
- [4] Ю.П. Родин. Механика композит. материалов **3**, 490 (1991).
- [5] Н.Н. Песчанская, В.Ю. Суровова, П.Н. Якушев. ФТТ **34**, 2111 (1992).
- [6] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев, А.Б. Синани. ФТТ **40**, 681 (1998).
- [7] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев. ФТТ **45**, 1130 (2003).
- [8] В.А. Закревский, В.А. Пахотин, А.В. Шульдинер. ФТТ **44**, 1990 (2002).
- [9] Н.Н. Песчанская, J. Hristova. ФТТ **48**, 1786 (2006).
- [10] А.А. Аскадский. Деформация полимеров. Химия, М. (1973). 445 с.
- [11] Г.М. Бартнев, А.Г. Бартенева. Релаксационные свойства полимеров. Химия, М. (1992). 383 с.
- [12] В.А. Степанов, Н.Н. Песчанская, В.В. Шпейзман. Прочность и релаксационные явления в твердых телах. Наука, Л. (1984). 246 с.
- [13] N.N. Peschanskaya, J. Hristova. In: Proc. 11th Int. Conf. „Mech. and Technol. of Composit. Materials“. Sofia (2006). P. 285.
- [14] Н.Н. Песчанская. Высокомолекуляр. соединения А **31**, 1182 (1989).
- [15] N.N. Peschanskaya, J. Hristova. In: Proc. 10th Jubilee National Congress on Theoretical and Applied Mechanics. Varna (2005). P. 325.