

Новый тип магнитоэластических эффектов в линейных аморфных полимерах

© Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина,
392622 Тамбов, Россия

E-mail: golovin@tsu.tmb.ru

(Поступила в Редакцию 4 октября 2000 г.)

Обнаружен новый тип магнитоэластического эффекта в полимерах, который не может быть объяснен переориентацией звеньев макромолекул, обладающих анизотропией магнитной восприимчивости. Показано, что существенное значение для изменения пластичности полимеров в импульсном магнитном поле имеет одновременное присутствие магнитного и электрического полей, а также вращательная подвижность боковых групп макромолекул.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-02-16094).

Обычно считается, что магнитоэластические и другие эффекты влияния магнитного поля (МП) на макросвойства полимеров сводятся к активации процессов переориентации сегментов макромолекул, обладающих анизотропией магнитной восприимчивости [1–5]. Однако ряд результатов исследования влияния МП на пластичность не удается объяснить с помощью одних только этих, хотя и надежно подтвержденных, но далеко не всеохватывающих представлений [6,7]. Имеются основания полагать, что в МП реализуются и другие, неизвестные, каналы изменения молекулярной или надмолекулярной структуры полимера. В пользу принципиальной возможности их существования свидетельствуют, например, недавно обнаруженные магнитоэластические эффекты в ионных и ионно-ковалентных кристаллах [8], где МП влияет на спин-зависимые химические реакции между структурными дефектами [9,10] и таким образом приводит к существенному изменению пластических свойств даже в слабых постоянных МП, передающих парамагнитной частице энергию $U_M \sim \mu_B B$, гораздо меньшую средней энергии термических флуктуаций $U_T \sim kT$ (μ_B — магнетон Бора, B — индукция МП, k — постоянная Больцмана, T — температура). Еще одним доводом в пользу существования различных типов магнитоэластических эффектов в полимерах является тот факт, что переменные МП влияют на их пластичность эффективнее, чем постоянное МП [11,12]. Эта же особенность проявляется и во многих других твердых телах с молекулярным [13], ковалентным [14] и металлическим [15] типами межатомной связи. Поэтому цель настоящей работы заключалась в экспериментальном исследовании закономерностей влияния импульсных магнитных и электрических полей на пластичность полимеров и выявлении объектов действия МП.

1. Методика

Для исследования были выбраны линейные аморфные полимеры, отличающиеся друг от друга полярностью, магнитной восприимчивостью, размерами и по-

движностью боковых групп [16]: промышленный полиметилметакрилат (ПММА) марки СО-95, пластифицированный дибутилфталатом, полистирол (ПС) марки Н1-475К-KG2-HYOSUNG-BASF, полученный путем вальцовки гранул и последующим прессованием, и листовый суспензионный поливинилхлорид (ПВХ) марки С7058М, который получали прессованием из порошка. Это позволило создать условия для исследования роли каждого из вышеперечисленных факторов в магнитоэластических эффектах.

Раздельное исследование различных каналов действия МП на пластичность затруднено одновременным возникновением упомянутых эффектов переориентации магнитно-анизотропных сегментов макромолекул. Учитывая, что переориентация макромолекул в МП ~ 0.4 Т при комнатной температуре в исследуемых полимерах происходит в течение довольно длительного промежутка времени ~ 30 дней [4,5], для отделения и изучения других чувствительных к действию МП процессов, способных повлиять на пластичность, использовали короткие импульсы МП с амплитудой 2–30 Т и длительностью 25–1300 μ s, которая по оценкам [6] недостаточна для возникновения переориентации макромолекул. Для создания импульсного МП использовалась батарея конденсаторов, которая при разряде на соленоид с малым числом витков позволяла генерировать импульсы МП, имеющие форму, близкую к половине периода синусоиды.

Различные макросвойства полимеров (в том числе и пластичность) во многом зависят от характерных частот межмолекулярных и внутримолекулярных колебаний [17]. Эти частоты лежат в широком диапазоне от $\sim 10^{15}$ до 10^5 Hz, в котором затруднительно исследовать роль термофлуктуационных движений макромолекул в магнитоэластическом эффекте с помощью одного какого-либо экспериментального метода. Поэтому для исследования влияния высокочастотных (10^{15} – 10^{13} Hz) колебаний макромолекул на магнитоэластический эффект наряду с тестированием пластичности кристаллов проводились измерения на спектрометре SPECORD,

позволяющем сравнивать спектры поглощения пленочных образцов до и после их экспозиции в МП. Для исследования роли внутримолекулярных крутильных и межмолекулярных движений с частотами $10^{13} - 10^5$ Hz сравнивали величину магнитоэластического эффекта в образцах, подвергнутых действию МП при разных температурах в интервале 77–490 К, перекрывающем критические температуры размораживания соответствующих степеней свободы [17].

О пластичности полимеров и ее изменении после импульса МП судили по изменению микротвердости H по Виккерсу, которую измеряли с помощью микротвердомера ПМТ-3 до и после экспозиции образца в МП при одинаковой нагрузке на индентор 0.2 N. Каждая точка на графиках получена путем усреднения 20–30 отдельных измерений. О величине эффекта влияния МП на пластические свойства полимеров можно было судить по величине $\Delta H = H_B - H_0$ — разности значений микротвердостей после экспозиции в магнитном поле H_B и до экспозиции H_0 . Поскольку экспозиция образцов в МП и индентирование были во всех опытах разделены во времени, МП не могло подействовать на подвижные части ПМТ и привести к артефактам. Индентирование производилось при одинаковой контролируемой во всех опытах температуре 295 ± 3 К, которая была ниже температур стеклования T_g для всех выбранных полимеров.

2. Результаты

Обнаружено, что действие одного импульса МП с индукцией $B = 30$ Т и длительностью $140 \mu s$ приводит к уменьшению микротвердости образцов ПММА и ПС на 5%. Уменьшение микротвердости монотонно зависит от амплитуды импульса МП при его постоянной длительности (рис. 1). Микротвердость образцов ПВХ после действия импульса МП практически не изменялась при тех же условиях.

С течением времени, прошедшего после экспозиции образцов ПММА и ПС в магнитном поле, их микротвердости восстанавливались к исходным значениям

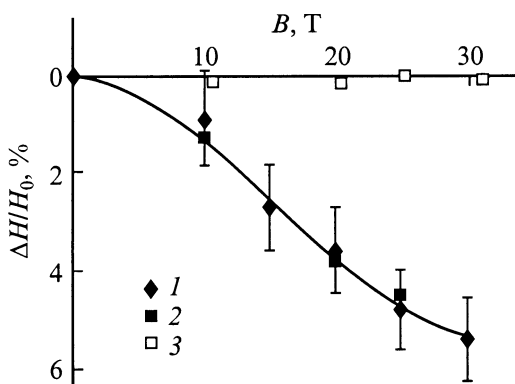


Рис. 1. Зависимость разности микротвердостей $\Delta H = H_B - H_0$ после экспозиции в МП H_B и до экспозиции H_0 , нормированная на исходную микротвердость H_0 , для образцов ПММА (1), ПС (2), ПВХ (3). Амплитуда импульса 24 Т, длительностью $80 \mu s$.

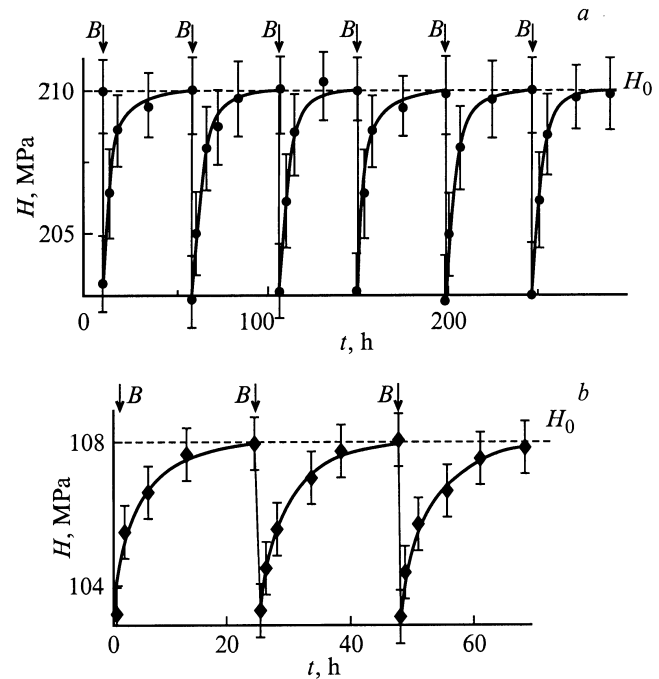


Рис. 2. Зависимость микротвердости ПММА (a) и ПС (b) от текущего времени t в условиях периодического действия на образец одиночных импульсов МП ($B = 24$ Т, $t_p = 80 \mu s$) при $T = 293$ К. Стрелками обозначены моменты включения импульса МП. Микротвердость образцов H_0 , которые не подвергались экспозиции в МП, показана штриховыми линиями.

(рис. 2). После восстановления микротвердости (как ПММА, так и ПС) повторными включениями импульсов МП можно было многократно понижать H практически до того же значения, что и при первой экспозиции образцов в МП (рис. 2). Это означает, что изменения, инициируемые импульсами МП в образцах, являются обратимыми, т.е. возникают путем передачи энергии от МП и возбуждения каких-то элементов структуры полимера из равновесного состояния.

Для исследования высоты потенциального барьера, сдерживающего релаксацию возбужденной в МП структуры полимера, использовался термоактивационный анализ, который показал, что постоянная времени восстановления микротвердости τ уменьшается с ростом температуры T , при которой образцы выдерживались после их экспозиции в МП. Экспоненциальная зависимость τ от температуры (см. вставку на рис. 3, b) позволила оценить энергии активации процесса восстановления микротвердости после МП для обоих типов полимеров, в которых наблюдался магнитоэластический эффект: $U_{\text{ПММА}} \sim 0.25 \pm 0.06$ eV, $U_{\text{ПС}} \sim 0.32 \pm 0.06$ eV.

Для выяснения механизмов передачи энергии структурным единицам полимера и установления роли фронтов импульсов МП проводилась серия опытов, в которой исследовалось влияние полного времени экспозиции образцов в МП на микротвердость в условиях, когда экспозиция набиралась повторением одинаковых импульсов. Установлено, что увеличением числа импульсов N

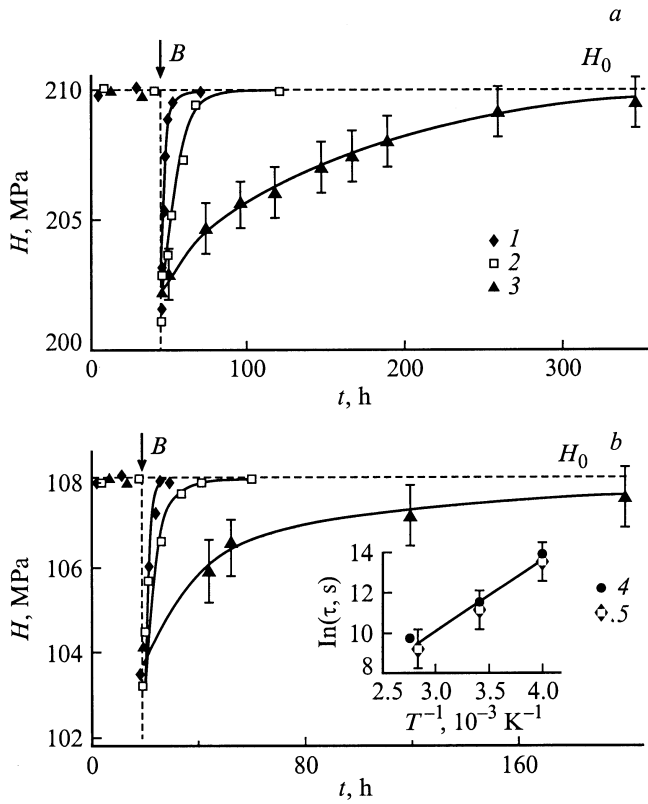


Рис. 3. Зависимость микротвердости H образцов ПММА (а) и ПС (b) от времени t , прошедшего после действия импульса МП ($B = 24$ Т, $t_p = 80 \mu s$, $T = 293$ К), показанного стрелкой. После импульса МП образцы выдерживались при температурах 363 (1), 293 (2) и 253 К (3). Микротвердость измерялась при $T = 293$ К. На вставке показана зависимость постоянной времени восстановления микротвердости τ после действия импульса МП от обратной температуры: 4 — ПММА, 5 — ПС.

с амплитудой $B = 2$ Т и длительностью $t_p = 80 \mu s$ до $N = 50$ (так что общая продолжительность действия МП $\Sigma t_p = 4$ ms) можно достигнуть разупрочнения ПММА, заметно большего погрешности измерений (рис. 4). Однако экспозиция образца в постоянном МП с $B = 2$ Т в течение времени $1 < t_p < 10^3$ s, гораздо большего, чем общая длительность действия импульсного МП, не приводит к изменению H . Следовательно, в отличие от результатов, полученных при исследовании ПММА в [1–5], в наших опытах одного только наличия МП было недостаточно для изменения H . Необходимым условием является изменение МП во времени, наиболее очевидным следствием чего является возникновение вихревого электрического поля. Оценки дают значение его максимальной напряженности $E \sim 10^3$ В/м в импульсе с $B \sim 10$ Т, длительностью $\sim 100 \mu s$ для образцов размером 10^{-2} м.

Для определения роли вихревого электрического поля в магнитопластическом эффекте сравнивались результаты двух серий экспериментов. В первой серии опытов, в которой экспозиция образцов ПММА производилась

в импульсном МП с различной частотой основной гармоники $\nu_B = 1/t_p$ и одинаковой амплитудой импульсов, было обнаружено пороговое значение $\nu_B^* \sim 3 \cdot 10^3$ Hz. При $\nu_B^* < \nu_B$ магнитопластический эффект не наблюдался (кривая 1 на рис. 5). Во второй серии опытов импульсное МП заменялось одновременным действием постоянного МП ($B \sim 2$ Т) и переменного электрического поля с частотой $\nu_E = 10^2 - 4 \cdot 10^4$ Hz и амплитудой $E = 2 \cdot 10^4$ В/м. Обнаружено, что такая обработка образцов в течение 30 min также приводит к их разупрочнению, причем при $\nu_E < 3 \cdot 10^3$ Hz разупрочнения ПММА не наблюдается (кривая 2 на рис. 5). Отметим, что само по себе переменное электрическое поле, приложенное в отсутствие постоянного МП в течение 30 min не вызывает изменений микротвердости ни при каком значении ν_E из исследованного диапазона (кривая 3 на рис. 5). Примечательно, что ν_E^* и ν_B^* практически

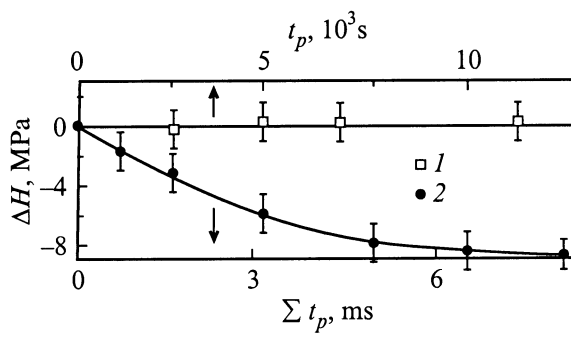


Рис. 4. Зависимость изменения микротвердости ПММА ΔH от длительности t_p экспозиции образца в постоянном МП с $B = 2$ Т (1) и от суммарной длительности Σt_p импульсов МП (2) (амплитуда импульса $B = 2$ Т, $t_p = 80 \mu s$, пауза между импульсами 15 с).

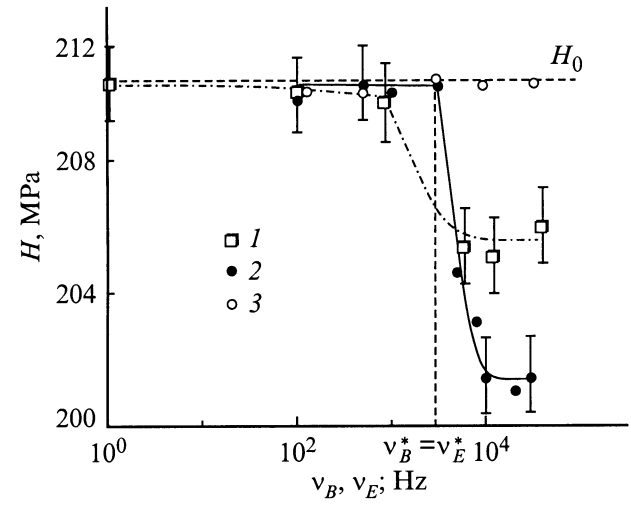


Рис. 5. Зависимости микротвердости образцов ПММА: 1 — от частоты основной гармоники ν_B в спектре Фурье импульса МП ($B = 20$ Т), 2 — от частоты ν_E переменного электрического поля ($E = 20$ кВ/м) при его совместном действии с постоянным МП ($B \sim 2$ Т), 3 — от частоты электрического поля, приложенного в отсутствие МП.

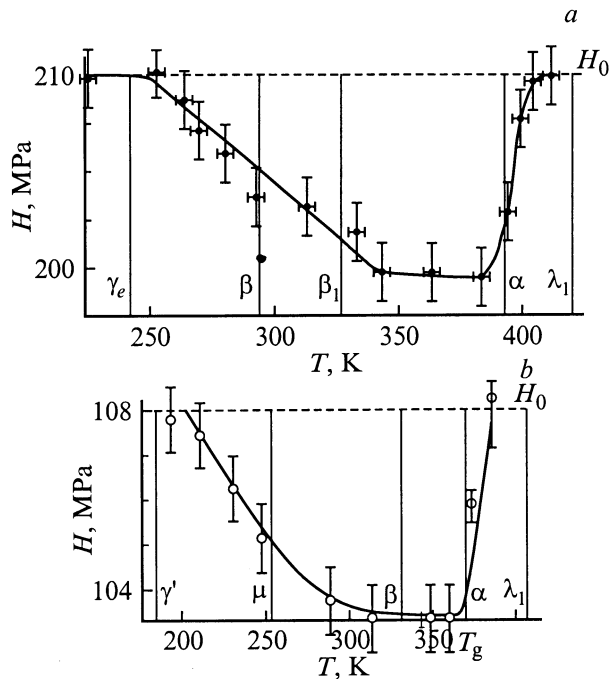


Рис. 6. Зависимость микротвердости ПММА (а) и ПС (b) от температуры T , при которой производилась экспозиция образцов в импульсном МП при количестве импульсов ($B = 20$ Т, $t_p = 80 \mu\text{s}$), достаточном для достижения насыщения магнитопластического эффекта. Микротвердость H_0 образцов, которые не подвергались экспозиции в МП, показана штриховой линией. Температуры релаксационных переходов в ПММА ($\alpha, \beta, \beta_1, \gamma_e, \lambda_1$) показаны вертикальными линиями [17]. Индентирование проводилось при $T = 293$ К.

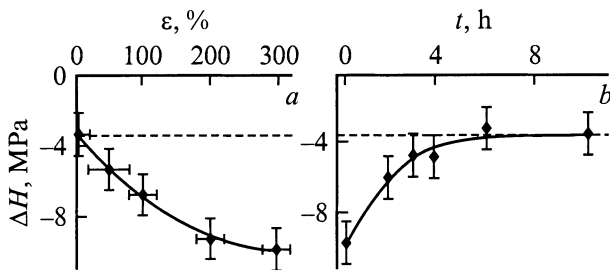


Рис. 7. Зависимость эффекта разупрочнения образцов ПММА ΔH после экспозиции в импульсном МП ($B = 24$ Т, $t_p = 80 \mu\text{s}$): а — от предварительной относительной деформации образца ε , б — от времени, прошедшего после растяжения образца на $\varepsilon = 300\%$ при $T = 413$ К. Выдержка образца после деформирования производилась при $T = 353$ К, а микротвердость измерялась при $T = 293$ К.

совпадают, а взаимная ориентация векторов \mathbf{B} и \mathbf{E} при совместном действии МП и электрического поля не влияет на величину эффекта разупрочнения полимеров.

При исследовании температурной зависимости магнитоластического эффекта обнаружено, что уменьшение твердости ΔH образцов после их экспозиции в импульсном МП проявляется только в определенном ин-

тервале температур, при которых образцы подвергались действию МП: для ПММА при $250 < T < 390$ К и для ПС при $230 < T < 370$ К (рис. 6). Вне этих интервалов импульс МП не влияет на микротвердость исследуемых полимеров. Изменений в инфракрасных спектрах поглощения полимеров в диапазоне частот колебаний $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ не было обнаружено ни при какой температуре экспозиции образцов в МП.

Изменение микротвердости ПММА после действия импульса МП зависит не только от температуры, при которой происходит экспозиция образцов в МП, но и от относительной деформации одноосного растяжения ε , произведенной перед экспозицией образца в МП (рис. 7, а). Чувствительность пластических свойств к импульсу поля (абсолютная величина ΔH) растет с увеличением ε . Поскольку деформирование производилось при повышенной температуре, близкой к температуре стеклования, в отдельной серии опытов было установлено, что сам по себе кратковременный нагрев образцов не влияет на чувствительность пластичности полимера к импульсу МП. Следовательно, именно пластическая деформация вызывает изменения чувствительности полимера к МП. При увеличении паузы между деформацией и импульсом МП наведенная деформацией чувствительность пластических свойств полимеров к МП постепенно уменьшается (рис. 7, б).

3. Обсуждение

Отсутствие изменений в ИК-спектре полимеров после действия импульсного МП указывает на непричастность к исследуемому магнитоластическому эффекту внутримолекулярных валентных и деформационных колебаний кинетических единиц макромолекул. В то же время полученные значения энергий активации процесса восстановления микротвердости после импульса МП U_{PMMA} и U_{PS} (рис. 3) согласуются с известными из литературы [17] значениями энергий активации релаксационных γ -переходов в ПММА и ПС (рис. 8, а). Энергии активации других переходов (рис. 8, б), найденные из независимых измерений [17], заметно отличаются от полученных в наших экспериментах. Кроме того, именно критические температуры "размораживания" γ -переходов ограничивают снизу температурный интервал, в котором существует магнитоластический эффект (рис. 6). Поэтому полученные результаты позволяют считать, что высокая подвижность боковых групп (метильных групп CH_3 в ПММА и фенильных групп C_6H_5 в ПС (рис. 8, б)) является необходимым условием чувствительности пластических свойств полимеров к МП. В пользу этой точки зрения свидетельствует также отсутствие магнитоластического эффекта в ПВХ (рис. 1), где боковые группы имеют значительно меньшую подвижность по сравнению с ПММА и ПС.

Пластическая деформация полимеров также значительно влияет на свободный объем и подвижность боковых групп макромолекул. Поэтому увеличением свободного объема при деформировании полимеров и его

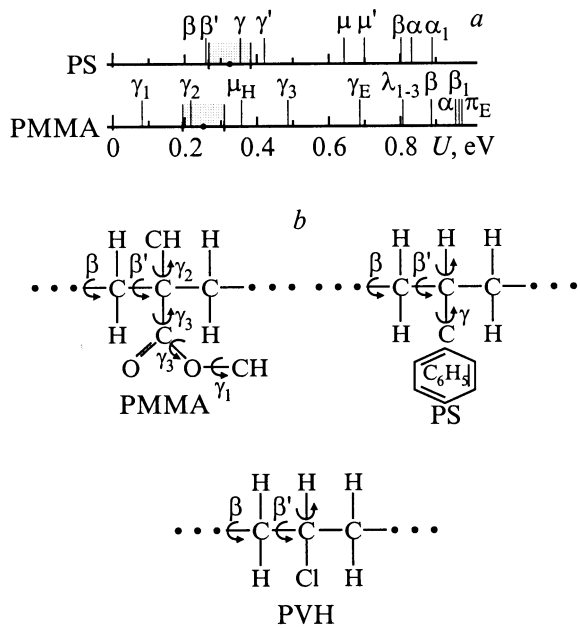


Рис. 8. а) Энергии активации восстановления микротвердости полимеров после действия МП (заштрихованные области) в шкале энергий активации известных релаксационных переходов [17]. Кинетические единицы, ответственные за переходы: α — сегменты макромолекул, β — звенья полимерной цепи, γ — боковые группы, μ_H — абсорбированная вода (водородные связи), μ и μ' — физический узел — $C_6H_5 \dots C_6H_5$ —, λ и π — физические узлы молекулярной сетки. б) Строение цепей макромолекул и внутримолекулярные движения в ПММА, ПС и ПВХ.

уменьшением при последующем отжиге можно объяснить чувствительность магнитоэластического эффекта к предварительному одноосному растяжению образцов (рис. 7).

Хорошее согласие между найденной в наших опытах критической частотой переменного электрического поля при его совместном действии с постоянным МП и частотой основной гармоники импульса МП (рис. 5) указывает на существенную роль вихревого электрического поля в магнитоэластическом эффекте. Учитывая, что боковые группы макромолекул в исследуемых полимерах обладают дипольным моментом, можно предполагать, что роль электрического поля заключается в инициировании их вращения. Поскольку одно только переменное электрическое поле в отсутствие постоянного МП не влияет на пластичность полимеров, исследуемый нами эффект может быть назван электромагнитоэластическим. Отметим, что пороговая длительность $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ s импульса МП, влияющего на чувствительность полимеров к МП, совпадает по порядку величины с временем ожидания попытки преодоления барьера τ_0 , полученным из уравнения Аррениуса

$$\tau = \tau_0 \exp(U_1/kT),$$

если в качестве U взята энергия активации, найденная нами для ПММА из термоактивационного анализа про-

цесса восстановления пластичности после экспозиции в МП (рис. 3), а в качестве τ выбрана длительность этого восстановления при $T = 293$ K, равная $\sim 10^5$ s для ПММА. Другими словами, если длительность воздействия МП и вихревого электрического поля оказывается меньше характерной длительности ожидания термоактивированных попыток релаксации, то импульсы МП эффективно влияют на пластичность полимеров. В противном случае, когда длительность воздействия велика по сравнению с τ_0 , магнитоэластический эффект отсутствует.

Отметим, что энергия, сообщаемая звеньям и боковым группам макромолекул магнитной компонентой импульсного МП ($B \approx 2-30$ T, $t_p \approx 10^{-4}$ s), составляет $U_M \cong \mu_B B \approx 10^{-4}-10^{-3}$ eV, а электрической компонентой (от вихревого электрического поля) — $U_E \cong r_E B \approx 10^{-7}$ eV. Это значительно меньше энергии активации вращения боковых групп $U \approx 0.3$ eV. Однако с учетом экспериментально найденного нами числа импульсов МП N , необходимых для насыщения магнитоэластического эффекта (при $B = 20$ T $N \approx 3$, при $B = 5$ T $N \approx 15$, при $B = 2$ T $N \approx 50$), суммарная сообщаемая энергия в расчете на одну боковую группу сопоставима с U . В случае замены импульсного МП статическим, а вихревого электрического поля внешним переменным электрическим полем равной напряженности насыщение наступает после $\sim 10^7$ импульсов электрического поля, что при наличии механизма накопления энергии сопоставимо или даже превышает U .

Нами была предпринята попытка детектирования электронного парамагнитного резонанса по изменению микротвердости ПММА. Подробно методика таких экспериментов описана в работах [9,10], где было обнаружено изменение пластичности ионных кристаллов при помещении их в скрещенные микроволновое и постоянное МП определенной индукции. Установлено, что совместное действие микроволнового (с частотой 9.5 GHz) и постоянного МП на пластичность полимеров практически не отличается от того, которое оказывает микроволновое поле в отсутствие постоянного, т.е. в отличие от результатов, полученных в [9,10], возбуждением электронного парамагнитного резонанса в парамагнитных частицах полимера не удается изменить его пластичность. Этот факт и описанные выше данные, указывающие на существенную роль боковых групп в магнитоэластическом эффекте, свидетельствуют о том, что его необходимо обсуждать скорее на атомарном, чем на электронно-спиновом уровне рассмотрения, а также о том, что он не сводится ни к одному из обнаруженных ранее магнитоэластических эффектов.

Список литературы

[1] Ю.П. Родин. Механика композит. материалов 3, 490 (1991).
 [2] В.Е. Гуль, С.М. Садых-заде, Б.Ю. Трифель, Н.А. Абдуллаев, Г.В. Вечайзер. Механика полимеров 4, 611 (1971).

- [3] В.А. Жорин, Л.Л. Мухина, И.В. Разумовская. Высокомолекуляр. соединения **Б40**, 7, 1213 (1998).
- [4] Н.Н. Песчанская, В.Ю. Суровова, П.Н. Якушев. ФТТ **34**, 7, 2111 (1992).
- [5] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев. ФТТ **39**, 9, 1690 (1997).
- [6] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, С.Ю. Ликсутин. Высокомолекуляр. соединения **Б40**, 2, 373 (1998).
- [7] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, С.Ю. Ликсутин. Высокомолекуляр. соединения **А42**, 2, 277 (2000).
- [8] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, Т.М. Перекалина, А.А. Урусовская. ФТТ **29**, 2, 467 (1987).
- [9] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, В.Е. Иванов, А.А. Дмитриевский. ЖЭТФ **116**, 6, 1080 (2000).
- [10] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов. ЖЭТФ **115**, 2, 605 (1999).
- [11] S.N. Lazarov, A.A. Nomic, T.V. Ljashko, V.V. Lapinsky. Болг. Физ. журн. **15**, 6, 600 (1988).
- [12] С.Н. Лазаров, В.Л. Велев, Н.П. Николов. Науч. тр. Пловдив. ун-та. Физ. **24**, 1, 75 (1986).
- [13] Ю.А. Осипьян, Ю.И. Головин, Д.В. Лопатин, Р.Б. Моргунов, С.З. Шмурак. Письма в ЖЭТФ **69**, 2, 110 (1999).
- [14] М.Н. Левиц, Б.А. Зон. ЖЭТФ **111**, 4, 1373 (1997).
- [15] О.И. Дацко, В.И. Алексеенко. ФТТ **39**, 7, 1234 (1997).
- [16] А.А. Тагер. Физико-химия полимеров. Химия, М. (1978). 544 с.
- [17] Г.М. Бартенов, А.Г. Бартенева. Релаксационные свойства полимеров. Химия, М. (1992). 356 с.