

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64:537.6

**ИНДУЦИРОВАННЫЙ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ СКАЧКООБРАЗНЫЙ
ПЕРЕХОД ОКИСЛЕННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА
В ФЕРРОМАГНИТНОЕ СОСТОЯНИЕ**

Смирнова С. Г., Григоров Л. Н., Демичева О. В.

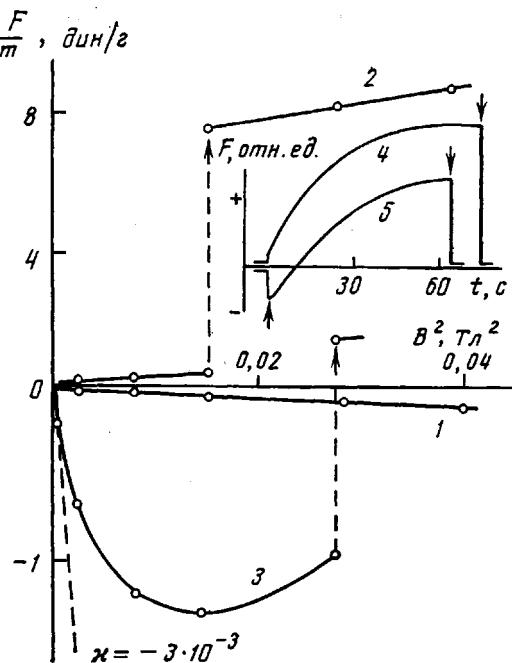
В последние годы нарастает интерес к полимерам с ферромагнитными свойствами, возникающими либо вследствие специфической молекулярной структуры [1], либо в результате обработки полимерных смесей высоким давлением со сдвигом [2, 3]. Однако пока не ясно, обладает ли полимерный ферромагнетизм какими-либо специфическими свойствами, заметно отличающимися от свойств неорганических ферромагнетиков.

На мысль о возможности ферромагнетизма ПП, как коллективного электронного явления нас натолкнула высокая локальная проводимость электронного типа, обнаруженная в тонких пленках ПП, частично окисленных в процессе приготовления [4–6]. Образцы для магнитных измерений, проводившихся по методу Фарадея при 293 К, представляли собой слой атактического ПП толщиной 20–200 мкм и массой 1–10 мг, нанесенные из раствора в гептане на немагнитную медную подложку.

В исходном состоянии (до окисления) магнитная восприимчивость образцов $\chi \sim -10^{-5}$ (СИ) соответствует нормальному атомно-молекулярному диамагнетизму диэлектриков (рисунок, прямая 1). Аномальные магнитные свойства появляются в результате частичного окисления, после прогрева на воздухе (2–3 ч при 373 К) и УФ-облучения лампой ДРК-120. В слабых магнитных полях большинство образцов проявляет парамагнитную восприимчивость $\chi \sim 10^{-5} - 10^{-6}$ с сохранением пропорциональности между намагниченностью и индукцией внешнего поля B . Но при достижении поля $B_{kp}=0,12-0,2$ Тл намагниченность скачком увеличивается, приводя к резкому возрастанию действующей на образец силы, как показано на рисунке (кривая 2). При этом пропорциональность между силой и квадратом индукции нарушается, что указывает на переход образцов в ферромагнитное состояние, для которого характерно насыщение намагниченности.

Следует отметить, что незначительная часть образцов (5–10%) после указанной выше обработки проявляет в слабом магнитном поле не парамагнетизм, а аномально сильный диамагнетизм с восприимчивостью χ вплоть до $-3 \cdot 10^{-3}$, к тому же зависящей от B (кривая 3). Но как и для большинства образцов, при $B > B_{kp}$ диамагнитные образцы тоже скачком переходят в ферромагнитное состояние, причем кинетика этого перехода практически идентична для всех образцов (кривые 4, 5).

Для объяснения поведения всех образцов наиболее естественно предположить, что окислительная обработка ПП приводит к суперпозиции (в слабом магнитном поле) ферромагнитного и аномально диамагнитного состояний, последнее из которых неустойчиво при $B > B_{kp}$. В этом случае



Зависимость силы взаимодействия образцов атактического ПП с неоднородным магнитным полем от B^2 (1-3) и от времени с момента включения поля с $B > B_{\text{кр}}$ (4, 5). 1 – неокисленный ПП; 2-5 – окисленный ПП парамагнитный (2, 4) и диамагнитный (3, 5) при $B < B_{\text{кр}}$. Стрелками у кривых 4 и 5 указаны моменты включения и выключения магнитного поля

знак χ при $B < B_{\text{кр}}$ зависит лишь от количественного соотношения между диамагнитной и ферромагнитной фазами, которое вполне может быть различным для разных образцов.

Обнаруженная нами специфика магнитного поведения окисленного ПП не имеет аналогов среди известных магнитных систем как полимерных, так и неорганических, что дает доказательство собственного магнетизма ПП, не связанного с посторонними примесями. В то же время эти данные в совокупности с результатами [6] об аномально высокой локальной проводимости окисленного ПП, позволяют предположить, что при окислении в ПП возникают многоэлектронные домены [5], находящиеся в сверхпроводящем состоянии при комнатной температуре. Это предположение основано на том, что разрушение диамагнетизма магнитным полем известно лишь для сверхпроводников.

Полученные данные можно рассматривать как экспериментальное подтверждение теоретических представлений [7, 8] о механизме возникновения электропроводных многоэлектронных структур в некоторых полимерах, поскольку и ферромагнетизм, и сверхпроводимость являются свойствами лишь многоэлектронных коллективов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак Ю. В., Овчинников А. А., Шапиро А. М., Медведева Т. В., Спектор В. Н. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 43. № 6. С. 309.
2. Жорин В. А., Махоткин В. Е., Ениколоян Н. С. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 3. С. 199.
3. Жорин В. А., Махоткин В. Е., Ениколоян Н. С. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 3. С. 202.

4. Ениколопян Н. С., Груздева С. Г., Галашина Н. М., Шклярова Е. И., Григоров Л. Н. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 6. С. 1404.
- 5 Смирнова С. Г., Григоров Л. Н., Галашина Н. М., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 1. С. 176.
6. Григоров Л. Н., Смирнова С. Г. М., 1988. 45 с.– Деп. в ВИНИТИ 1988. № 2384-В 88.
7. Григоров Л. Н., Андреев В. М. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 8. С. 589.
8. Андреев В. М., Григоров Л. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 12. С. 885.

Институт синтетических
полимерных материалов АН СССР

Поступило в редакцию
12.IX.1988

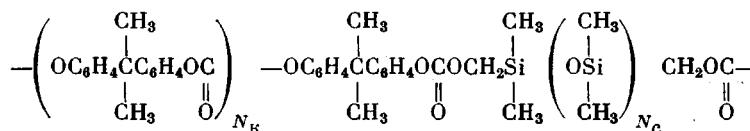
УДК 541.64:539.3

АНОМАЛИЯ СВОЙСТВ ПОЛИКАРБОНАТ-ПОЛИСИЛОКСАННЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Райгородский И. М., Листвойб Г. И., Киреев В. В.,
Копылов В. М., Гольдберг Э. Ш., Бронштейн Б. Ю.,
Бредина Е. В.

Принято считать [1, 2], что у полиоргано-полидиметилсилоксанных блок-сополимеров с полным межфазным разделением при большом числе силоксановых звеньев (более 40 ед.) прочностные свойства при обычной температуре монотонно уменьшаются с ростом содержания гибкого блока. Диффузионная проницаемость в основном определяется концентрацией ПДМС-блока и ее повышение с увеличением доли ПДМС-фазы описывается S-образной кривой.

При изучении прочностных свойств поликарбонат-полидиметилсилоксанных (ПК-ПДМС) блок-сополимеров строения



($N_K=4-98$, $N_c=10-30$) с более короткими ПДМС-звеньями (10, 20 и 30) на пленочных образцах, полученных из раствора в метиленхлориде, нами обнаружена не наблюдавшаяся ранее экстремальная зависимость модуля упругости (E_{25°) от состава блока-сополимеров с $N_c=20$ и 30 (рисунок). Интересно, что величина модуля упругости сополимера с $N_c=20$ при содержании гибкого блока 35–45 вес.% сравнима с E_{25° для гомополикарбоната.

Наблюдаемая аномалия, по-видимому, отражает различный характер микрофазного разделения в изучаемых системах. При $N_c=10$ микрофазного разделения не происходит и закономерности монотонного изменения модуля носят аддитивный характер (одна температура стеклования T_c). Для ПК-ПДМС с $N_c=20$ и 30 происходящее микрофазное разделение (две T_c) влияет на изменение модуля и определяется степенью взаимопроникновения фаз. На различную степень совмещения фаз при одинаковой длине ПК-блока указывает смещение T_c , в область более высоких температур при переходе от $N_c=30$ к $N_c=20$ (-110 и -73° соответственно). Высокое значение модуля E_{25° в максимуме для блок-сополимера с $N_c=20$ характеризует наиболее благоприятную с точки зрения механической жесткости структурную организацию поликарбонат-полисилоксанов.

Анализ проницаемости по N_2 и O_2 показывает монотонное повышение коэффициентов проницаемости с увеличением доли гибкого блока в со-