

УДК 541.64:539.3:537.6

ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА¹

© 1998 г. Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов, С. Ю. Ликсутин

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина. Физико-математический факультет
392622 Тамбов, ул. Интернациональная, 33

Поступила в редакцию 07.08.97 г.
Принята в печать 03.09.97 г.

Обнаружено уменьшение микротвердости ПММА после воздействия короткого (10^{-4} с) импульса магнитного поля с индукцией до 30 Тл. Показано, что причина разупрочняющего действия поля не может быть связана с переориентацией звеньев макромолекул, обладающих анизотропией диамагнитной восприимчивости. Обсуждаются возможные причины влияния поля на пластические свойства полимеров.

В настоящее время известно о влиянии постоянного магнитного поля (МП) на различные свойства полимеров. В работах [1, 2] сообщали об изменении пластических свойств полимеров в МП, в работах [3, 4] было обнаружено влияние МП на диэлектрические потери. Исследование многих подобных эффектов показывает, что в МП может происходить переориентация звеньев полимерных макромолекул, обладающих анизотропией магнитной восприимчивости [5].

Помимо ориентационных эффектов имеются другие причины изменения макросвойств полимеров в МП. Так, в литературе сообщалось о влиянии МП на кинетику химических реакций [6] и фотопроводимость [7, 8]. Эта группа явлений имеет существенно иную природу. Исследования магнитопластических эффектов в широком спектре материалов (в диэлектриках [9, 10], полупроводниках [11] и металлах [12]) показывают, что влияние МП на спиновые реакции в твердых телах также способно приводить к изменению пластических свойств даже в энергетически слабых полях с индукцией B порядка 1 Тл. Такие причины, как магнитострикция, силовое воздействие МП на ферромагнитные примеси и т.д., также могут влиять на изменение макросвойства полимеров. Представляет интерес установить, могут ли эти дополнительные факторы действия МП давать вклад в изменение пластичности полимеров. Цель настоящей работы заключалась в создании таких условий эксперимента, которые бы, с од-

ной стороны, позволили исключить возможность переориентации в МП звеньев макромолекул, с другой – обнаружить и исследовать дополнительные остаточные изменения, вызванные МП. Это можно достичь, если производить экспозицию образцов в импульсном МП, длительность действия которого заранее недостаточна для того, чтобы успела произойти переориентации звеньев полимерных цепей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе использовали однократные импульсы МП, имеющие форму полупериода синусоиды длительностью $\tau = 10^{-4}$ с и индукцией B до 30 Тл, которые создавали при разряде батареи конденсаторов через маловитковый соленоид. Использовали образцы ПММА размером $3 \times 4 \times 20$ мм. Об их пластичности судили по величине диагонали отпечатка, созданного с помощью алмазной пирамиды Виккерса на приборе ПМТ-3 (нагрузка на индентор 0.2 Н, длительность 5 с). Каждую точку на графиках получали усреднением 30–60 отдельных измерений микротвердости. Все экспериментальные процедуры производили при $T = 293 \pm 0.5$ К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В первой серии опытов образцы подвергали действию одного импульса поля. Затем через фиксированное время (5 мин) после импульса МП производили индентирование. Через 10 мин после нагружения образца, когда восстановление размеров отпечатка практически прекращалось,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Госкомитета Российской Федерации по высшему образованию (код проекта 95-0-7.1-58) и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-02-16074).

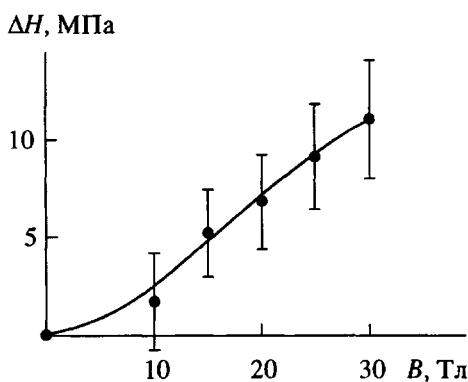


Рис. 1. Зависимость разности микротвердостей образцов ПММА $\Delta H = H_0 - H_B$, не подвергавшихся действию импульса МП H_0 и подвергнутых его действию H_B , от амплитуды импульса поля B .

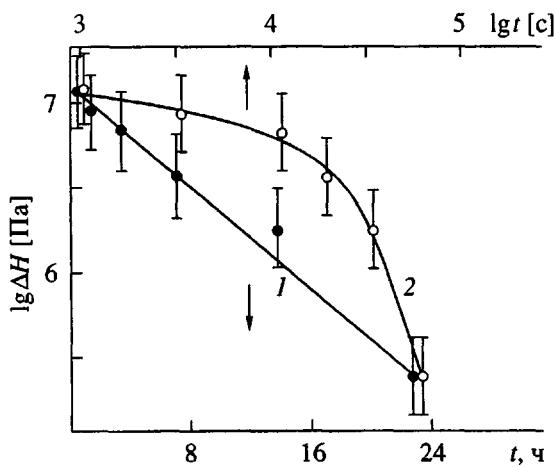


Рис. 2. Зависимость разности микротвердостей образцов ПММА $\Delta H = H_0 - H_B$, не подвергавшихся действию импульса МП H_0 и подвергнутых его действию H_B , от длительности паузы между импульсом МП и измерением микротвердости: 1 – в полулогарифмических координатах, 2 – в логарифмических координатах.

измеряли длину его диагонали, из которой вычисляли микротвердость H_B . Во второй (контрольной) серии опытов измеряли микротвердость образцов H_0 , не подвергавшихся действию МП. Мерой эффекта влияния МП на пластические свойства служила разность полученных в этих сериях опытов значений микротвердостей $\Delta H = H_0 - H_B$.

Установлено, что микротвердость образцов, предварительно подвергавшихся экспозиции в импульсном МП, меньше, чем контрольных, т.е.

$\Delta H > 0$ (рис. 1). Зависимость $\Delta H(B)$ аппроксимируется функцией вида $H \sim B^n$, где $n > 1$.

При увеличении паузы t между воздействием импульса МП и измерением H_B эффект разупрочнения образцов полем ослабляется, т.е. рост пластичности материала, индуцированный импульсом МП, релаксирует (рис. 2). Методом наименьших квадратов было установлено, что зависимость $\Delta H(t)$ лучше спрямляется в полулогарифмических, чем в логарифмических координатах (рис. 2). Это свидетельствует о том, что зависимость $\Delta H(t)$ близка к экспоненциальной

$$\Delta H(t) = H_0(1 - \Delta H(0)\exp(-t/\tau)),$$

где $\tau \approx 9 \times 10^4$ с.

В другой серии опытов образцы подвергали экспозиции не в импульсном, а в постоянном МП с $B_1 = 1.2$ Тл. Длительность экспозиции составляла $\tau_1 \approx 10^7$ с. Независимо от ориентации поля по отношению к образцу микротвердость в пределах погрешности экспериментов не менялась.

Переходя к обсуждению результатов, оценим характерное время, за которое звенья, обладающие анизотропией магнитной восприимчивости $\Delta\chi = \chi_{\perp} - \chi_{\parallel}$, могли бы переориентироваться в МП с B порядка 10 Тл. Полагаем, что переориентация является термоактивационным процессом, а две различные конформации макромолекулы, между которыми осуществляется переход в МП, разделены потенциальным барьером W . Тогда постоянную времени переходного процесса в МП можно найти, исходя из модели релаксатора Фрелиха [13]

$$\tau = \exp(W/kT)(2v\text{ch}\Delta\chi B^2/2\mu_0kT)^{-1}$$

Здесь v – частота термофлуктуационных попыток преодолевания барьера, μ_0 – магнитная постоянная. Правомерность использования этой модели в наших условиях обусловлена тем, что кинетика релаксации остаточных изменений микротвердости после импульса МП является экспоненциальной (рис. 2). Это позволяет предполагать, что элементарные акты релаксации являются мономолекулярными реакциями [14]. Поскольку в постоянном МП за время τ_1 экспозиции в поле с $B_1 = 1.2$ Тл, изменений микротвердости не наблюдалось, сравнивая τ с τ_1 , можно записать

$$\tau/\tau_1 > (\exp F_1 + \exp(-F_1)) / (\exp F + \exp(-F)),$$

где $F_1 = \Delta\chi B_1^2/2\mu_0kT$.

Подставляя значение анизотропии $\Delta\chi \sim 10^{-33} - 10^{-32}$ (Дж/Тл²)(В с/А м), типичное для большинства полимерных молекул, обладающих связями типа С–С и С–О [15], получим оценку снизу: $\tau > 10^{-3} \times \tau_1 = 10^3$ с. Таким образом, даже и в сильном поле с $B = 30$ Тл переориентация макромолекул за 10^{-4} с, по-видимому, не успевает произойти.

Этот вывод может быть подкреплен также и следующими соображениями. Если бы наблюдавший эффект разупрочнения объяснялся ориентационными процессами, постоянная времени установления ориентированного состояния в МП должна была бы быть равна постоянной времени релаксации, протекающей после отключения поля ($\tau = 10^4$ с). Однако в наших опытах для заметного изменения H достаточно было длительности импульса 10^{-4} с, что на 8 порядков величины меньше τ . Кроме того, как установлено [2], создание ориентированного состояния полимеров при их длительной выдержке в постоянном МП обычно приводит не к уменьшению, а к увеличению их микротвердости. Следовательно, изменение микротвердости ПММА в импульсном МП не связано с переориентацией звеньев полимерных цепей.

Все эти соображения позволяют предполагать, что импульсное МП инициирует в ПММА изменения другого типа. Вряд ли они могут иметь магнитострикционную природу, поскольку при типичных для ПММА значениях магнитной восприимчивости $\chi \sim 10^{-6}$, величина механической силы, гидростатического характера, действующей на образец объемом $V = 1$ см³, составляет $\sim V\mu_0\chi H^2/2 = 7.5 \times 10^{-5}$ Н. Этого явно недостаточно для создания в образце остаточных изменений, влияющих на его пластические свойства.

Обсудим возможность влияния МП на вероятность образования ковалентных связей между параметрическими фрагментами макромолекул. Очевидно, для реализации спин-зависимого механизма действия поля на этот процесс необходимо создание в образце исходного неравновесного заполнения радикалами синглетных и триплетных состояний [6]. Обычно неравновесность такого рода создается каким-либо внешним возбуждающим фактором, например рентгеновским облучением или оптическим возбуждением примесных центров [16]. Однако известно, что и в отсутствие специального возбуждения в твердых телах в течение длительного времени может сохраняться неравновесность, связанная с технологией приготовления образцов. Поэтому в принципе возможно, что роль МП в наших экспериментах за-

ключается в увеличении скорости релаксации возбужденного состояния полимера к равновесию путем влияния на спин-зависимые процессы между радикалами. Однако принятие такой точки зрения не позволяет понять, почему после отключения поля измеряемое значение микротвердости начинает приближаться со временем к своему исходному значению.

Таким образом, обнаружено влияние сильного импульсного магнитного поля на микротвердость ПММА. Показано, что причина уменьшения микротвердости после магнитной обработки образцов не связана с переориентацией звеньев макромолекул, обладающих анизотропией магнитной восприимчивости. Выделены дополнительные каналы влияния МП на пластичность полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Песчанская Н.Н., Суровова В.Ю., Якушев П.Н. // Физика твердого тела. 1992. Т. 34. № 7. С. 2111.
2. Гуль В.Е., Садых-заде С.М., Трифель Б.Ю., Абдулаев Н.А., Вечхайзер Г.В. // Механика полимеров. 1971. № 4. С. 611.
3. Гаранин Д.А., Лутовинов В.С., Лучников А.П., Сигов А.С., Шермухамедов А.Т. // Физика твердого тела. 1990. Т. 32. № 4. С. 1172.
4. Молчанов Ю.М., Кисис Э.Р., Родин Ю.П. // Механика полимеров. 1973. № 4. С. 737.
5. Deshpande G.K., Khare M.L. // Indian J. Pure Appl. Phys. 1979. V. 17. № 3. P. 143.
6. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.З. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978.
7. Okamoto K., Oda N., Itaya A., Kusabayashi Sh. // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 35. № 4. P. 483.
8. Соколик И.А., Франкевич Е.Л. // Успехи физ. наук. 1973. Т. 111. № 2. С. 261.
9. Головин Ю.И., Моргунов Р.Б. // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 61. № 7. С. 583.
10. Альшиц В.И., Даринская Е.В., Казакова О.Л. // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 62. № 4. С. 352.
11. Левин М.Н., Лигманов Ю.О., Масловский В.М. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. № 4. С. 27.
12. Альшиц В.И., Даринская Е.В., Петржик Е.А. // Физика твердого тела. 1992. Т. 34. С. 81.
13. Сканави Г.И. Физика диэлектриков (область слабых полей). М.: Главное изд-во физ.-мат. литературы, 1949.
14. Закис Ю.Р., Канторович Л.Н., Котомин Е.А. Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами. Рига, 1991.

15. Маре Г., Дрансфельд К. Сильные и сверхсильные магнитные поля и их применения. М.: Мир, 1988. С. 180.
16. Тютнев А.П., Ванников А.В., Мингалеев Г.С., Сеняко В.С. Электрические явления при облучении полимеров. М.: Энергоатомиздат, 1985.

Effect of Pulsed Magnetic field on the Mechanical Properties of Poly(methyl methacrylate)

Yu. I. Golovin, R. B. Morgunov, and S. Yu. Liksutin

*Physico-Mathematical Department, Tambov State University,
ul. Internatsional'naya 33, Tambov, 392622 Russia*

Abstract—A decrease in the microhardness of PMMA samples upon exposure to short (10^{-4} s) pulses of magnetic field with a strength of 30 T was observed. It was established that the field-induced loss of microhardness cannot be related to reorientation of the units of macromolecules possessing anisotropy of the diamagnetic susceptibility. Possible mechanisms explaining the effect of magnetic field on the plasticity of polymers are considered.