

УДК 541.64.537.6

ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНОЙ МАГНИТНОЙ ОБРАБОТКИ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2003 г. М. Н. Левин*, В. В. Постников**, Н. Н. Матвеев**

*Воронежский государственный университет
394693 Воронеж, Университетская пл., 1

**Воронежская государственная лесотехническая академия
394613 Воронеж, ул. Тимирязева, 8

Поступила в редакцию 11.04.2002 г.
Принята в печать 05.08.2002 г.

Обнаружен эффект изменения кинетики кристаллизации высокомолекулярных органосилоксанов и полиэтиленоксидов в результате воздействия слабого (≤ 0.2 Тл) импульсного магнитного поля на расплавы этих полимеров. Эффект объясняется сшиванием полимерных цепей вследствие спин-зависимых радикальных реакций концевых звеньев и(или) групп со слабыми двойными связями.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее сообщалось о влиянии постоянных магнитных полей на характеристики различных полимеров, в частности, на диэлектрические свойства ПММА [1], надмолекулярную структуру ПС [2], пластические свойства ПММА [3, 4], микротвердость ПЭ и ПП [5], электрические свойства ПЭВД [6]. Влияние постоянных магнитных полей на свойства полимеров объяснялось ориентацией фрагментов макромолекул, обладающих анизотропией магнитной восприимчивости [3, 4].

Недавно были проведены исследования воздействия импульсных магнитных полей на пластические свойства ПММА [7–10], выявившие новый тип магнитного воздействия на полимеры, не сводящийся к ориентационному эффекту в постоянных магнитных полях. В этих работах воздействие осуществлялось магнитными импульсами с амплитудой $2 < B \leq 30$ Тл, а возникающие изменения в ПММА носили обратимый характер.

Наконец, в работе [11] был обнаружен эффект изменения температур кристаллизации и плавления высокомолекулярного кремнийорганического полимера СКТВ-1 (ПДМС с 0.5 мол. % виниловых групп) после воздействия импульсного магнитного поля. Этот эффект не проявлялся после воздействия постоянного магнитного поля, но, в

отличие от описанного в работах [7–10], имел необратимый характер и наблюдался при более слабых импульсных магнитных полях с индукцией $B \leq 0.2$ Тл.

Эти результаты явились новой демонстрацией уникальной способности слабых импульсных магнитных полей существенным образом воздействовать на реальную структуру и свойства твердых тел, ранее обнаруженной на ионных [12] и ковалентных кристаллах [13].

Влияние импульсных магнитных полей на структурные фазовые переходы в СКТВ-1 исследовали в работе [11] косвенным способом – по сопровождающим эти процессы поляризационным токам, а предложенная модель, связывавшая изменение характера кристаллизации полимера с повышением плотности центров нуклеации и уменьшением размеров кристаллитов в результате сшивания радикальных звеньев, имела предположительный характер и требовала прямой экспериментальной проверки. Открытым оставался вопрос о проявлении обнаруженного эффекта на других кристаллизующихся полимерах.

Цель настоящей работы – выяснение механизмов влияния импульсных магнитных полей на структурные фазовые переходы в кристаллизующихся гибкоцепных полимерах на основе комплексного исследования эффекта электрическими, тепловыми и оптическими методами.

E-mail: levin@lev.vsu.ru (Левин Марк Николаевич).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования, наряду со СКТВ-1, для которого влияние импульсных магнитных полей на структурные фазовые переходы уже наблюдалось [11], служили другие кристаллизующиеся полимеры – полиэтиленоксиды со средними $M = 1 \times 10^5$ (ПЭО-100) и 4×10^4 (ПЭО-40), а также полиметилсилоксан (ПМС) с $M = 8 \times 10^5$.

Выбор ПЭО обусловлен тем, что их полимерные цепи обладают высокой конформационной гибкостью и подвижностью в расплаве, имеют радикальные концевые группы, но, в отличие от СКТВ-1, эти полимеры характеризуются более удобной для экспериментального исследования температурной областью кристаллизации и плавления.

ПМС был выбран для исследований с целью проверки ранее предложенной качественной модели, согласно которой изменение температур фазовых превращений полимеров, обработанных импульсными магнитными полями, связано с возникновением сшивок концевых групп полимерных цепей. Поскольку триметильные концевые группы ПМС радикалами не являются, такой полимер, согласно модели, не должен откликаться на воздействие импульсного магнитного поля.

Исследования влияния импульсных магнитных полей на фазовые превращения в СКТВ-1 проводили методом измерения поляризационных токов в неоднородном температурном поле [14, 15], ранее использовавшийся, например, в работах [16, 17]. Температуру кристаллизации $T_{\text{кр}}$ и плавления $T_{\text{пл}}$ полимеров в соответствии с указанным методом определяли по положению пиков поляризационных токов, сопровождающих эти фазовые переходы. Отметим условность такой идентификации $T_{\text{кр}}$ и $T_{\text{пл}}$ – правильнее говорить о температурных интервалах процессов кристаллизации и плавления.

Поскольку метод является косвенным, для дополнительной проверки его применимости при анализе эффектов, индуцированных импульсными магнитными полями, проводили сопоставительные исследования температурных зависимостей поляризационных токов с термограммами, полученными по методу ДСК. Калориметрические измерения выполняли с использованием калориметра "DuPont 1090 912 DSC".

Каждый образец для исследования поляризационных токов представлял собой слой диаметром 2 см, помещенный внутрь ограничительного кольца из полиимидной пленки толщиной 100 мкм, зажатой между медными электродами разной массы (что и создавало необходимый температурный градиент по толщине образца).

Образцы ПЭО-100 и ПЭО-40 обнаружили довольно высокие значения сквозной проводимости, поэтому метод поляризационных токов для них оказался малоэффективным. Положения $T_{\text{кр}}$ и $T_{\text{пл}}$ для этих полимеров определяли из измерений температурных зависимостей электрического сопротивления, которое скачкообразно менялось в узком интервале температур переходов.

Для образцов ПЭО-100 до и после обработки импульсными магнитными полями находили значения $T_{\text{пл}}$ методом ДТА. Кроме того, кинетику кристаллизации контролировали визуально в оптическом микроскопе МБС-2, а основные стадии кристаллизации фиксировали фотографически.

Обработку образцов импульсным магнитным полем проводили в соленоиде с малой индуктивностью, через который периодически осуществлялся разряд батареи конденсаторов сериями $N = 1500$ импульсов с амплитудным значением индукции $B_0 \sim 0.2$ Тл, одинаковой длительностью переднего и заднего фронтов $\tau = 20$ мкс, и частотой следования 20 мс.

Образцы СКТВ-1 и ПМС обрабатывали при комнатной температуре, а расплавы ПЭО-100 и ПЭО-40 – при 350 К. После воздействия импульсного магнитного поля каждый образец ПЭО-100 или ПЭО-40 вместе с измерительными электродами охлаждали до комнатной температуры, после чего помещали в измерительную ячейку, которую вакуумировали, а затем заполняли аргоном. Скорость изменения температуры в режимах нагревания и охлаждения для исходных и обработанных образцов всегда поддерживали постоянной $(5.00 \pm 0.02) \times 10^{-2}$ град/с. Перед электрическими измерениями образцы ПЭО-100 и ПЭО-40 подвергали электроочистке в течение 40 мин в постоянном электрическом поле напряженностью 150 кВ/м. За это время устанавливалось постоянное значение сквозного тока и, следовательно, устранилась причина погрешности, связанная с контактными явлениями на границе образец–электрод.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

На рис. 1 представлены термограммы ДСК для СКТВ-1, обработанного импульсными магнитными полями. Максимумы тепловых потоков, соответствующие прямым и обратным переходам типа кристалл–расплав, смещаются после воздействия полей навстречу друг другу по температурной шкале.

На рис. 2 приведены типичные термограммы токов поляризации и деполяризации для таких же образцов, обработанных импульсными магнитными полями в тех же режимах. Прежде всего следует отметить, что положение максимумов на термограммах ДСК и температурных зависимостях поляризационных токов $j(T)$ практически совпадают, что свидетельствует о правомерности представлений о корреляции температур фазовых превращений полимера с положениями пиков $j(T)$.

Раздвоение максимумов поляризационных токов может быть обусловлено двустадийностью процессов плавления и кристаллизации. Такое же поведение поляризационных токов наблюдали ранее, например, для ПДМС, содержащего некоторое количество диэлектрического углерода [17]. Отметим, что такого раздвоения на термограммах ДСК нет; это может быть связано с различными скоростями изменения температуры в экспериментах по ДСК (~0.12 град/с) и измерению поляризационных токов (0.05 град/с).

Как и на термограммах ДСК, максимумы $j(T)$ а, следовательно, температуры кристаллизации и плавления СКТВ-1, смещаются в течение некоторого времени навстречу друг другу после обработки образца импульсным магнитным полем. Динамика сближения температур T_{kp} и T_{pl} показана на вставке рис. 2. В течение суток изменение $\Delta T = T_{pl} - T_{kp}$ достигает ~30 К. Дальнейшая выдержка образцов не меняет этой величины, несмотря на многочисленные повторные опыты по кристаллизации и плавлению.

Термограммы токов поляризации и деполяризации образцов ПМС, подвергнутых воздействию импульсных магнитных полей, представлены на рис. 3. Раздвоение пиков $j(T)$ такого же характера, как и у СКТВ-1, может быть обусловлено наличием у этого полимера двух типов кристаллической решетки. Положения основного и побоч-

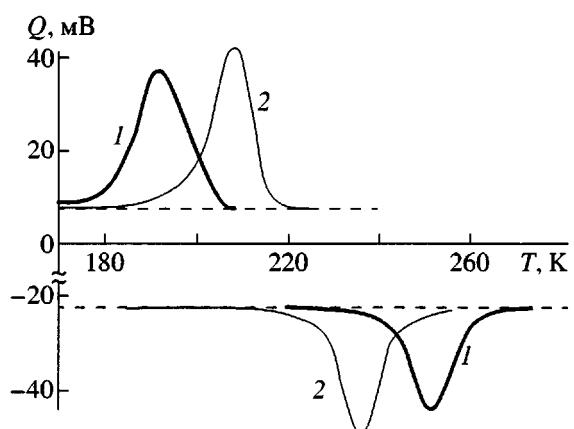


Рис. 1. Термограммы ДСК при охлаждении и нагревании СКТВ-1 для исходного образца (1) и спустя 72 ч после воздействия импульсного магнитного поля (2). $N = 1500$, $B_0 = 0.2$ Тл.

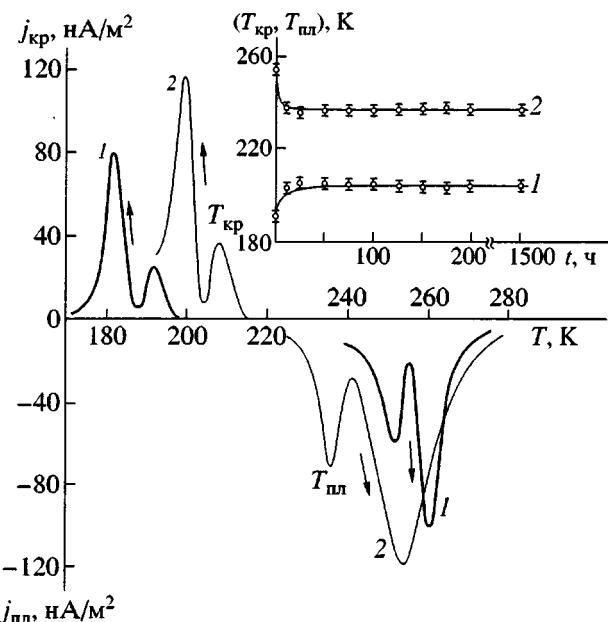


Рис. 2. Термограммы плотности токов поляризации j_{kp} и деполяризации j_{pl} при кристаллизации и плавлении СКТВ-1 для исходного образца (1) и спустя 48 ч после воздействия импульсного магнитного поля (2). $N = 1500$, $B_0 = 0.2$ Тл. На вставке показана зависимость температур кристаллизации и плавления СКТВ-1 от времени после воздействия импульсного магнитного поля.

ного максимумов $j(T)$ после обработки полем практически не меняются, т. е. значения T_{kp} и T_{pl} остаются постоянными (вставка на рис. 3).

На рис. 4 показаны типичные температурные зависимости электрического сопротивления образцов ПЭО-100 до и после воздействия импульс-

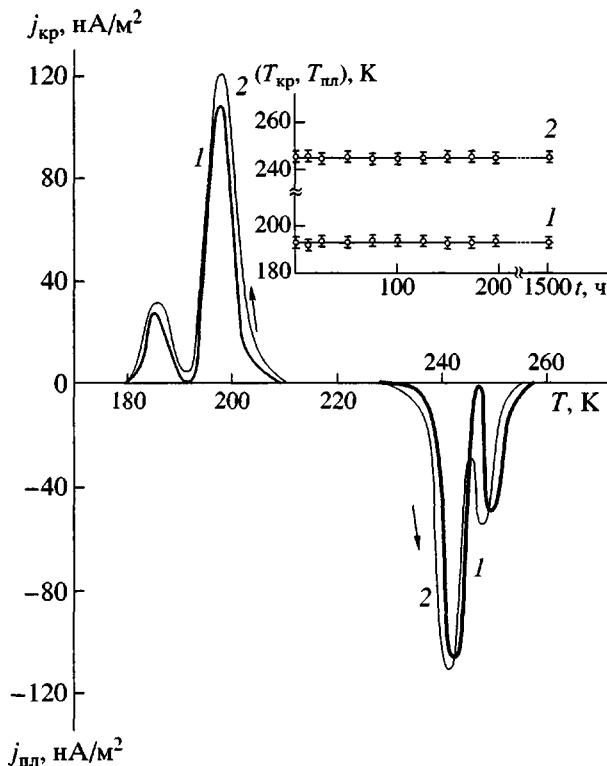


Рис. 3. Термограммы плотности токов поляризации и деполяризации при кристаллизации и плавлении ПМС для исходного образца (1) и через 48 ч после воздействия импульсного магнитного поля (2). $N = 1500$, $B_0 = 0.2$ Тл. На вставке показаны временные зависимости температур кристаллизации $T_{\text{кр}}$ (1) и плавления $T_{\text{пл}}$ (2) для этого же образца.

ными магнитными полями. Аналогичного вида зависимости получены и для ПЭО-40. Оба полимера обнаружили тенденцию к сближению температур кристаллизации и плавления после обработки полем точно так же, как это наблюдалось у СКТВ-1.

Как уже указывалось, положения $T_{\text{кр}}$ и $T_{\text{пл}}$ для образцов ПЭО идентифицировали по резким скачкам их электросопротивления. Данные ДТА, приведенные на рис. 5 для контрольного образца ПЭО-100, показывают изменение температуры плавления обработанного полимера, полностью совпадающее со смещениями $T_{\text{пл}}$, определенными из электрических измерений.

Изменение величины $\Delta T = T_{\text{пл}} - T_{\text{кр}}$ для обработанных импульсными магнитными полями образцов ПЭО-100 и ПЭО-40, как это следует из рис. 6, оказывается намного слабее, чем у СКТВ-1, составляя максимально 10 и 5 К соответственно.

На рис. 7 приведены фотографии, характеризующие основные этапы кристаллизации образцов ПЭО-40 – исходного и обработанного импульсным магнитным полем. В результате воздействия поля у полимера существенно меняется характер нуклеации и дальнейшего роста кристаллитов, что сопровождается изменением температуры кристаллизации (на рисунке указаны температуры, при которых экспонировался тот или иной фрагмент). Такое поведение проявили все исследованные образцы ПЭО-40 и ПЭО-100. Подобное изменение размеров кристаллитов визуально наблюдалось и у СКТВ-1, но технические трудности не позволили получить качественных фотографий при низкой температуре.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные исследования показали, что высокомолекулярные соединения СКТВ-1 и ПЭО проявили одинаковые изменения характера кристаллизации после обработки их расплавов слабым импульсным магнитным полем. Полученные результаты с большой долей вероятности позволяют предполагать проявление подобных эффектов в других высокомолекулярных полимерах с линейными цепями, обладающими высокой подвижностью и конформационной гибкостью в расплаве и имеющими радикальные концевые группы и(или) слабые двойные связи.

Считается, что влияние слабых магнитных полей на конденсированные среды связано со снятием спиновых запретов на электронные переходы между состояниями различной мультиплетности. Эти представления, первоначально развитые для радикальных химических реакций [18–20], позднее были успешно использованы для объяснения эффектов магнитопластиности в твердых телах [21].

В работе [11] эффект изменения $T_{\text{кр}}$ и $T_{\text{пл}}$ у обработанных слабыми импульсными магнитными полями образцов СКТВ-1 связывался с увеличением ММ полимера в результате воздействия таких полей на радикальные химические реакции концевых групп. Сделанные в работе [11] оценки свидетельствуют о возможности адиабатических синглет-триплетных переходов для радикальных

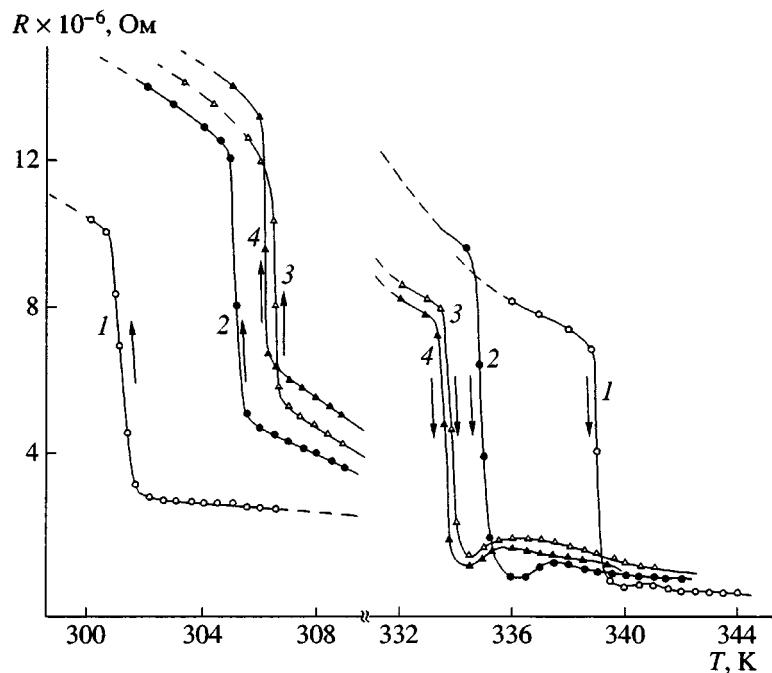


Рис. 4. Температурные зависимости электрического сопротивления от температуры для образца ПЭО-100 вблизи температур кристаллизации и плавления: 1 – исходный образец, образец через 23 (2), 72 (3) и 120 ч (4) после обработки импульсным магнитным полем. $N = 1500$, $B_0 = 0.2$ Тл.

пар, образованных концевыми звеньями полимерных цепей в расплаве СКТВ-1.

Значительно больший эффект сближения температур $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кр}}$ для СКТВ-1 по сравнению с ПЭО, указывает на то, что радикальные реакции концевых групп являются не единственной причиной изменения кинетики фазовых переходов у кремнийорганического полимера. Еще одним ме-

ханизмом, ответственным за изменение температур фазовых превращений СКТВ-1, может быть инициирование импульсными магнитными полями сшивания полимерных цепей через группы с двойными связями.

Возможно, индуцированное импульсным магнитным полем электрическое поле способствует

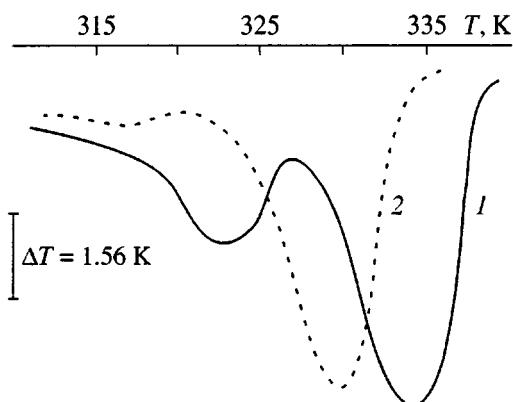


Рис. 5. Результаты ДТА процесса плавления образцов ПЭО-100, исходного (1), через 48 ч после воздействия импульсного магнитного поля (2). $N = 1500$, $B_0 = 0.2$ Тл, $T = 350$ К.

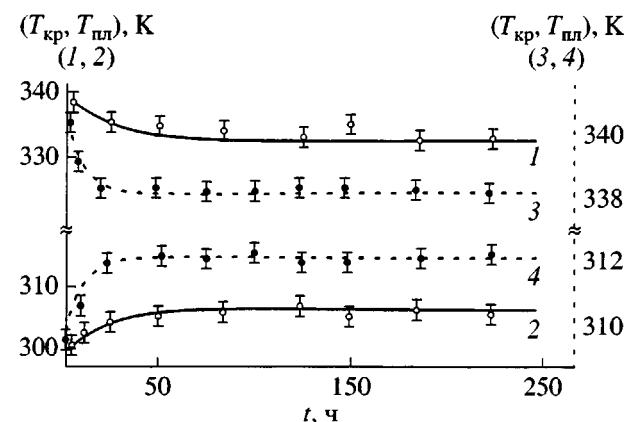


Рис. 6. Зависимости температур кристаллизации и плавления для образцов ПЭО-100 (1, 2) и ПЭО-40 (3, 4) от времени выдержки после воздействия импульсного магнитного поля. $N = 1500$, $B_0 = 0.2$ Тл, $T = 350$ К.

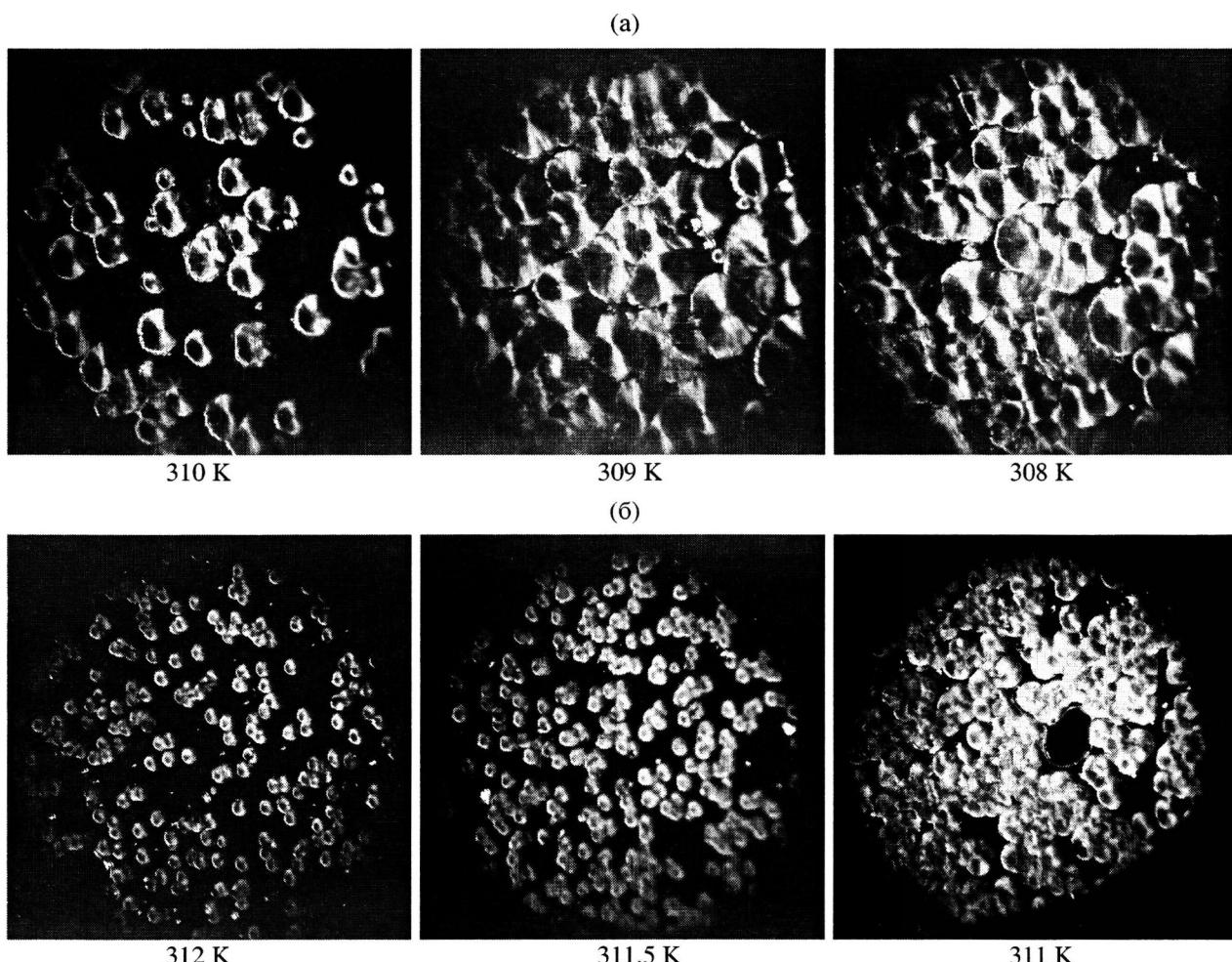


Рис. 7. Кристаллизация исходного образца ПЭО-40 ($T_{\text{пл}} = 340$ К) (а) и образца через 48 ч после воздействия импульсного магнитного поля ($T_{\text{пл}} = 338$ К) (б). $N = 1500$, $B_0 = 0.2$ Тл, $T = 350$ К. $\times 7.5$.

разрыву слабой π -связи в двойной связи $\text{HC}=\text{CH}_2$ виниловой группы СКТВ-1, обладающей отличным от нуля дипольным моментом. В результате образуется группа с двумя неспаренными электронами $\text{H}\dot{\text{C}}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$, исходное состояние которой является синглетным. В отсутствие внешнего магнитного поля спиновое состояние группы измениться не может, поэтому даже случайно разорванная π -связь быстро восстановится. Импульсное магнитное поле, однако, может индуцировать синглет-триплетные переходы из-за разности гирофакторов электронов углеродных атомов групп CH и CH_2 . В результате таких переходов вероятность восстановления двойной связи уменьшается и возрастает вероятность других спин-зависимых реакций. Например, импульсное магнитное поле может стимулировать взаимодействие

триплетной виниловой группы с триплетной же молекулой кислорода с образованием перекисного



мостика $\text{H}\dot{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2$. Затем под действием электрической составляющей импульсного магнитного поля разрывается слабая π -связь в перекисном



мостике, образуя активный радикал $\text{H}\dot{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2$, способный к дальнейшим химическим взаимодействиям по радикальному механизму, чувствительному к внешним магнитным полям. Это может быть, например, реакция активированного перекисного мостика с триплетной виниловой группой другой полимерной цепи. Подобное индуцированное импульсным магнитным полем сшивание полимерных цепей через виниловые группы

может происходить и непосредственно, без промежуточных стадий с участием молекулярного кислорода.

Подтверждением предложенного механизма могло бы быть обнаружение подобного магнито-кристаллизационного эффекта в полимерах, имеющих слабые двойные связи, но концевые группы которых не являются радикалами.

Меньший масштаб обнаруженного эффекта в ПЭО по сравнению с СКТВ-1, вероятно, обусловлен тем, что индуцированное импульсными магнитными полями сшивание полимерных цепей в ПЭО может происходить только через реакции радикальных концевых групп.

Отсутствие эффекта воздействия поля на образцы ПМС, у которых нет двойных связей и радикальных концевых групп, согласуется с предположением о сшивании полимерных цепей в СКТВ-1 по рассмотренным выше механизмам магниточувствительных спин-зависимых реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гуль В.Е., Садых-заде С.М., Трифель Б.Ю., Абдулаев Н.А., Вечхайзер Г.В. // Механика полимеров. 1971. № 4. С. 611.
- Молчанов Ю.М., Кисис Э.Р., Родин Ю.П. // Механика полимеров. 1973. № 4. С. 737.
- Песчанская Н.Н., Суворова В.Ю., Якушев П.Н. // Физика твердого тела. 1992. Т. 34. № 7. С. 2111.
- Песчанская Н.Н., Якушев П.Н. // Физика твердого тела. 1997. Т. 34. № 7. С. 2111.
- Жорин А.В., Мухина Л.Л., Разумовская И.В. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 7. С. 1213.
- Аббасов Т.Ф., Оруджев А.О., Халафов Ф.Р., Кулиев М.М., Рашидов С.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 6. С. 1060.
- Головин Ю.И., Моргунов Р.Б., Ликсутин С.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 2. С. 373.
- Головин Ю.И., Моргунов Р.Б., Ликсутин С.Ю. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 2. С. 277.
- Головин Ю.И., Моргунов Р.Б. // Физика твердого тела. 2001. Т. 43. № 5. С. 827.
- Моргунов Р.Б., Головин Ю.И., Якунин Д.В., Трофимова И.Н. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 1. С. 129.
- Левин М.Н., Матвеев Н.Н. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 10. С. 1886.
- Дистлер Г.И., Каневский В.М., Москвин В.В., Постников С.Н., Рябинин Л.А., Сидоров В.П., Шнырев Г.Д. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. № 3. С. 591.
- Левин М.Н., Зон Б.А. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1997. Т. 111. № 4. С. 1373.
- Воищев В.С., Матвеев Н.Н., Валецкий П.М., Коршиак В.В. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 281. № 6. С. 1390.
- Клинских А.Ф., Матвеев Н.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 2. С. 320.
- Матвеев Н.Н., Сидоркин А.С., Клинских А.Ф. // Физика твердого тела. 1997. Т. 39. № 2. С. 377.
- Матвеев Н.Н., Сидоркин А.С. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 2. С. 371.
- Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.З. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978.
- Зельдович Я.Б., Бучаченко А.Л., Франкевич Б.Л. // Успехи физ. наук. 1988. Т. 155. № 1. С. 3.
- Steiner U.E., Ulrich T. // Chem. News. 1989. V. 89. P. 51.
- Molotskii M.I. // Mater. Sci. Eng. A. 2000. V. 287. P. 248.

The Effect of Pulsed Magnetic Treatment on the Crystallization of Flexible-Chain Polymers

M. N. Levin*, V. V. Postnikov**, and N. N. Matveev**

*Voronezh State University,
Universitetskaya pl. 1, Voronezh, 394693 Russia

**Voronezh State Academy of Forest Engineering,
ul. Timiryazeva 8, Voronezh, 394613 Russia

Abstract—The effect of change in the crystallization kinetics of high-molecular-mass organosiloxanes and poly(ethylene oxides) as a result of the exposure of melts of these polymers to a weak (≤ 0.2 T) pulsed magnetic field was revealed. The effect is explained by the crosslinking of polymer chains via spin-responsive radical reactions of terminal units and/or groups with weak double bonds.