

Воздействие слабого магнитного поля на фазовые переходы типа расплав – кристалл в кремнийорганическом полимере СКТВ-1 в неоднородном температурном поле

The effect of a weak magnetic field on melt-crystal phase transitions in the organosilicon polymer SKTV-1 in a non-uniform temperature field

Н.Н. МАТВЕЕВ, К.В. ЖУЖУКИН, В.И. ЛИСИЦЫН, Н.Ю. ЕВСИКОВА, Н.С. КАМАЛОВА

N.N. MATVEEV, K.V. ZHUZHUKIN, V.I. LISITSYN, N.YU. EVSIKOVA, N.S. KAMALOVA

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», Воронеж, Россия

Voronezh State Forestry Engineering University named after G.F. Morozov, Voronezh, Russia

viktor-lisicyn@yandex.ru

Как известно, действие слабых магнитных полей (менее 0,5 Тл) на диэлектрик приводит к изменению спинового состояния радикальных пар (переходы типа триплет – синглет), что, в свою очередь, интенсифицирует протекание реакций, запрещённых по спину в исходном состоянии. Это приводит к тому, что меняется надмолекулярная структура полимеров и, как следствие, изменяются температуры их кристаллизации и плавления. Целью данной работы является экспериментальная проверка изменения температур фазового перехода типа «расплав – кристалл» после воздействия импульсного магнитного поля (ИМП). Используя метод регистрации поляризационных явлений в неоднородном температурном поле, было установлено на примере кристаллизующегося линейного кремнийорганического полимера СКТВ-1 изменение положения температур, характеризующих процессы кристаллизации и плавления.

Ключевые слова: диэлектрик, слабые магнитные поля, спиновое состояние, радикальные пары, триплет – синглет, реакции, запрещенные по спину, надмолекулярная структура полимеров, температуры кристаллизации, температуры плавления, импульсное магнитное поле, температурный поляризационный метод, кристаллизация, кремнийорганический полимер

The effect of weak magnetic fields (less than 0.5 T) on a dielectric is known to lead to a change in the spin state of radical pairs (triplet–singlet transitions), which, in turn, intensifies the occurrence of reactions that are spin-forbidden in the initial state. This leads to a change in the supramolecular structure of polymers, resulting in changes in their crystallization and melting temperatures. The aim of this work is to experimentally verify the change in the temperature of the melt-to-crystal phase transition after exposure to a pulsed magnetic field (PMF). Using the method of recording polarization phenomena in a non-uniform temperature field, a change in the position of temperatures characterizing the crystallization and melting processes was established using the example of the crystallizing linear organosilicon polymer SKTV-1.

Keywords: dielectric, weak magnetic fields, spin state, radical pairs, triplet-singlet, spin-forbidden reactions, supramolecular structure of polymers, crystallization temperatures, melting temperatures, pulsed magnetic field, temperature polarization method, crystallization, organosilicon polymer

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-02-27-29

В данной работе исследуется влияние импульсных магнитных полей (ИМП) на поляризационные процессы в кремнийорганическом полимере СКТВ-1. Воздействие ИМП вызывает структурные перестройки в полимерной матрице, что, в свою очередь, приводит к изменению температур кристаллизации и плавления [1–3]. Методика регистрации поляризационных эффектов в условиях неоднородного температурного поля изложена в работах [4, 5]. Следует отметить, что полимер СКТВ-1 находит широкое применение в качестве компонента клеев [6], защитных покрытий для поверхностей, эксплуатируемых в условиях повышенной влажности, а также для пропитки древесины с целью повышения её огнестойкости [7].

Объектом исследования в работе является полимер СКТВ-1, представляющий собой модификацию полидиметилсилоксана (ПДМС) с содержанием 0,5% метилвиниловых групп. Структурная формула и свойства ПДМС представлены в работах [8, 9].

Известно [6, 7], что органосилоксаны обладают как высокой морозостойкостью (до 143 К), так и высокой теплостойкостью (до 573 К). Эти температурные свойства объясняются большой прочностью связей Si–O и Si–C (термостойкость) и высокой гибкостью цепи при вращении вокруг валентного угла O–Si–O. Наличие органического радикала R в боковой цепи, в основном, определяет реологию, термодинамику, акустику и другие свойства [7]. При комнатных температурах СКТВ-1 находится в высокоэластичном аморфном (каучукоподобном) состоянии.

Эксперимент был построен на изучении термодинамических характеристик исследуемых образцов СКТВ-1 после воздействия ИМП. Применяемый метод исследования связан с регистрацией токов поляризации и деполяризации в неоднородных температурных полях, теория метода описана в работах [4, 5]. Измерения температурных зависимостей плотности токов поляризации и деполяризации $j(T)$ проводили в ячейке, устройство которой описано в работах [5, 8]. В начале эксперимента для получения кристаллической фазы в СКТВ-1 образец помещали в неоднородное температурное поле с градиентом $(\partial T/\partial Z = 1,2 \cdot 10^4 \text{ К} \cdot \text{м}^{-1})$, в результате действия которого возникало электрическое поле термического происхождения [5, 10, 11]. Естественно предположить, что в этом случае скорость кристаллизации является функцией градиента температуры, и здесь уместно говорить о процессе направленной кристаллизации, скорость которого определяется выражением:

$$\alpha = \frac{\partial T}{\partial Z} \frac{h}{T_k^2}, \quad (1)$$

где h – эффективная толщина полимерной пленки, T_k – температура, соответствующая максимальной скорости кристаллизации.

В эксперименте образец охлаждали до 140 К, т.к. при этой температуре процесс кристаллизации считается полностью завершённым, таким образом, степень кристалличности была максимальной. Скорость изменения температуры при этом составила $\beta = 4 \pm 1 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Значение скорости изменения температуры выбрано экспериментально [9] так, чтобы максимальное количество кинетических полярных фрагментов макромолекул полимера было ориентировано по градиенту температуры. Выполнение этих условий определяет максимальное значение поляризации. В этом случае поверхностная плотность гетерозарядов тоже становится максимальной. При этих условиях записывали токи поляризации и деполяризации, представленные на рис. 1. На зависимостях $J=f(T)$ появляются экстремумы, которые соответствуют температурам кристаллизации и плавления. Это подтверждается результатами дифференциальной сканирующей калориметрии [8].

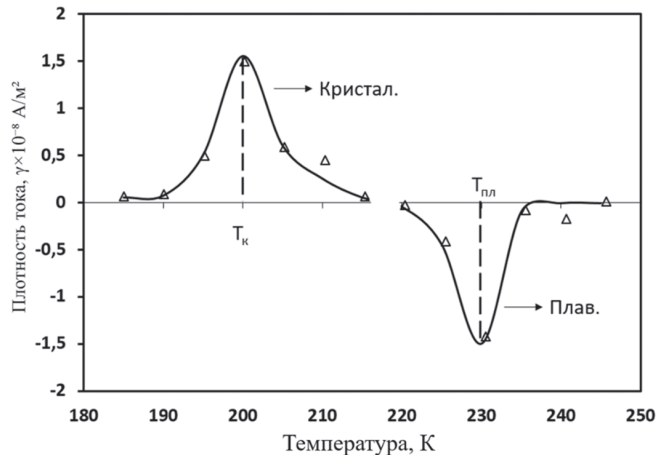


Рис. 1. Термограммы плотностей токов поляризации и деполяризации при кристаллизации и плавлении СКТВ-1.

В экспериментальных исследованиях обнаружено, что после воздействия ИМП изменяются температурные положения экстремумов на зависимостях $J=f(T)$. ИМП имело следующие параметры: индукция $B = 0,015$ Тл, частота $f = 50$ Гц, длительность импульса $t_0 = 500$ мкс, а время облучения $t = 60$ с. Изменения кинетики положения температурных максимумов при плавлении и кристаллизации СКТВ-1 в зависимости от времени после воздействия ИМП показаны на рис. 2.

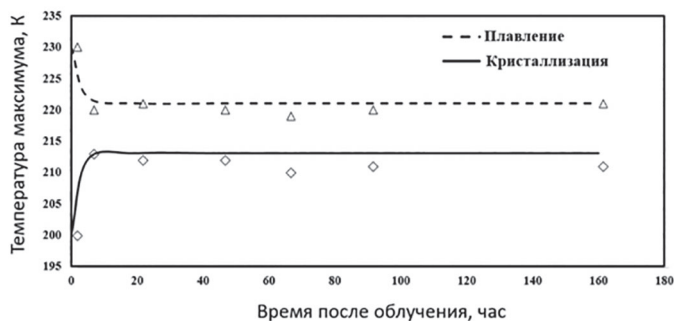


Рис. 2. Положение температурных максимумов от времени после облучения ИМП.

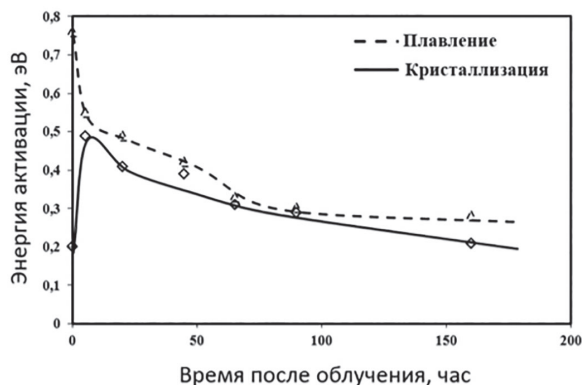


Рис. 3. Энергия активации процессов кристаллизации и плавления после облучения ИМП.

На рис. 3 приведена временная зависимость энергии активации рассматриваемых процессов кристаллизации и плавления, которую рассчитывали методом Гарлика-Гибсона [4]. Через 1640 часов после обработки образца СКТВ-1 ИМП проведены повторные

измерения токов поляризации и деполяризации. Эксперимент показал, что положение температурных экстремумов (температуры кристаллизации $T_{кр}$ и температуры плавления $T_{пл}$) и численные значения энергий активации этих процессов существенно не изменились. Это позволило авторам данной статьи утверждать, что процесс носит необратимый характер.

На рис. 4 представлены результаты исследований влияния ИМП в зависимости от длительности обработки, т.е. числа импульсов, на характеристики фазовых переходов в СКТВ-1.

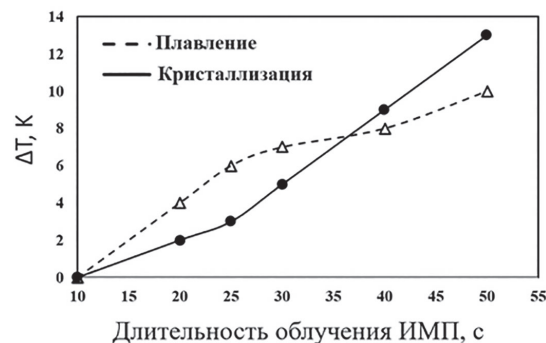


Рис. 4. Изменение положения температурных максимумов от длительности облучения ИМП.

Наши предположения об изменении положения температур $T_{кр}$ и $T_{пл}$ при фазовых переходах типа «расплав – кристалл» базируются на воздействии постоянной составляющей переменного магнитного поля. Чтобы исключить влияние постоянного магнитного поля на СКТВ-1, исследуемый образец был помещён между полюсами постоянного магнита с индукцией $B = 0,3$ Тл. После 24 часов выдержки в постоянном магнитном поле смещения температурных экстремумов на зависимости $J=f(T)$ и изменения энергии активации процессов кристаллизации и плавления не обнаружено.

Эффект изменения температур кристаллизации и плавления теоретически может быть обусловлен и переменной электрической составляющей электромагнитного поля [12]. Для подтверждения или опровержения этого предположения СКТВ-1 был подвержен воздействию импульсного электрического поля с напряженностью $E = 25$ кВ/см и частотой $f = 100$ Гц. Длительность обработки составила $t = 35$ с. В этом эксперименте было обнаружено, что изменение положения температуры кристаллизации ($T_{кр}$) и температуры плавления ($T_{пл}$) изучаемого образца под влиянием импульсного электрического поля не превышает погрешность эксперимента.

В данной работе также было исследовано влияние ИМП на образцы в закристаллизованном состоянии. Эксперимент показал, что ИМП – индуцированный эффект изменения положения $T_{кр}$ и $T_{пл}$ существенно подавляется, если температура обработки полем $T < T_{кр}$, и изменение времени обработки не влияет на результат.

Таким образом, воздействие ИМП приводит к уменьшению гистерезиса, характеризующего температурную разницу между экстремумами поляризационных и деполяризационных токов, что соответствует процессам кристаллизации и плавления [1], т.е. температуры кристаллизации ($T_{кр}$) и плавления ($T_{пл}$) сближаются, что может быть признаком изменения структуры СКТВ-1, которая становится более совершенной.

Обнаруженный эффект может свидетельствовать об изменении характера межмолекулярного взаимодействия боковых групп полимера, который изменяется под воздействием ИМП.

Финансирование

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 25-26-00470, <https://rscf.ru/project/25-25-00470>.

Литература

1. Франкевич Е.Л. О возможном механизме влияния магнитного поля на свойства диамагнитных твердых тел, кристаллизующихся из расплава // Теоретическая и экспериментальная химия. 1977. Т. 13, №5. С. 690–693.
2. Мирошниченко В.Ф., Семенов Н.И. Термодинамические основы влияния электромагнитных полей на расплав полимеров // Пластические массы. 1970. №10. С. 35–36.

3. Levin M.N., Postnikov V.V., Matveev N.N. The effects of pulsed magnetic treatment on the crystallization of flexible-chain polymers // *Polymer Science Series A*. 2003. Т. 45, N2. P. 110–115. EDN: ONPUJD.
4. Гороховатский Ю.А. Термоактивационная спектроскопия (физическая теория, экспериментальная методика, примеры применения). СПб.: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена. 2023. 158 с. ISBN 978-5-8064-3344-3.
5. Korotkikh N.I., Matveev N.N., Kamalova N.S. Electric fields of thermal origin in crystallizing polymers // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics*. 2010. Т. 74, N9. С. 1317–1318. <https://doi.org/10.3103/S1062873810090376>.
6. Кацнельсон М.Ю., Балаев Г.А. Полимерные материалы. Справочник. Л.: Химия. 1982. 317 с.
7. Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелева Г.С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М: Химия. 1975. 296 с.
8. Матвеев Н.Н., Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю. Поляризационные явления в кристаллизующихся полимерах и биокomпозитных материалах в неоднородном температурном поле. ФГБОУВО ВГЛТУ. Воронеж: Изд-во ВГЛТУ имени Г. Ф. Морозова. 2022. 310 с. ISBN: 978-5-7994-0970-8.
9. Воищев В.С., Матвеев Н.Н., Валецкий П.М., Коршак В.В. Пироэлектрические свойства и фазовые переходы в полидиметилсилоксане // *Доклады Академии наук СССР*, 1983. Т. 273, №3. С. 647–649. EDN: RUUJRL.
10. Матвеев Н.Н., Сидоркин А.С. Термополяризация кремнийорганических полимеров при переходах кристаллизация – плавление // *Физика твердого тела*. 1994. Т. 36, №9. С. 2791–2794. EDN: RUUIWR.
11. Воищев В.С., Матвеев Н.Н., Валецкий П.М., Коршак В.В. Исследование зависимости спонтанной поляризации от градиента температуры в полидиметилсилоксане // *Доклады Академии наук СССР*. 1985. Т. 281. №6. С. 1390–1392. EDN: RTRLPP.