

## АНОМАЛЬНЫЙ ФЕРРОМАГНЕТИЗМ ОКСИЛЕННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

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

Сообщается о получении органического полимерного ферромагнетика на основе окисленного атактического полипропилена. Обнаружено принципиально новое явление индуцированного магнитным полем скачкообразного перехода вещества из парамагнитного состояния в ферромагнитное.

В теоретической работе <sup>1</sup>, посвященной анализу возможности существования чисто органического ферромагнетика, был предложен принцип построения полимерных полирадикалов, спин которых пропорционален числу звеньев в полимере. Этот принцип был подтвержден в результате синтеза полимерного ферромагнетика с электропроводной полидиацетиленовой цепью и стабильными нитроксильными радикалами в качестве боковых заместителей <sup>2</sup>. Считается, что в такой структуре ферромагнетизм связан с упорядочиванием спиновых магнитных моментов боковых групп.

Однако остается не ясным, в какой степени этот принцип является единственным для органических ферромагнетиков. Поскольку очевидно, что ферромагнетизм невозможен без коллективного взаимодействия электронов, то потенциальными объектами для поиска ферромагнетиков принципиально иного строения являются такие полимеры, которые проявляют какие-либо признаки делокализации хотя бы части электронов. В этом отношении представляет интерес полипропилен (ПП), в тонких слоях которого была обнаружена аномально высокая локальная проводимость электронного типа <sup>3, 4</sup>, указывающая на образование в полимере доменов с высокой концентрацией свободных электронов. В работе <sup>5</sup> было теоретически показано, что образование таких доменов должно быть термодинамически выгодно для слабополярных полимеров в высокоэластическом состоянии, в котором ПП находится при комнатной температуре. Так как после синтеза исходной ПП является неполярным насыщенным углеводородом (т. е. должен быть диэлектриком и слабым диамагнетиком), то для формирования электропроводных (и потенциально магнитоактивных) доменов его необходимо сделать полярным, чего можно добиться при помощи окисления

Поэтому в настоящей работе мы проследили, как изменяются магнитные свойства ПП в результате его окисления при прогреве и УФ облучении на воздухе.

Магнитную восприимчивость  $\kappa$  измеряли при комнатной температуре по методу Фарадея, регистрируя действующую на образец силу при включении и выключении неоднородного магнитного поля  $B$  высокочувствительными весами, в которых  $\text{grad} B \sim B$  <sup>6</sup>. Диапазон индукции  $B$  составляет от 0,01 до 0,2 Т, а постоянная времени весов  $\approx 3$  с. Образцы представляли собой пленки легко окисляющегося атактического ПП толщиной 20 – 200 мкм и весом 1 – 10 мг, нанесенные из раствора в гептане на немагнитную подложку из медной фольги.

В исходном, неокисленном состоянии образцы обладают слабым диамагнетизмом с  $\kappa \approx -10^{-6}$  (СГС) во всем диапазоне  $B$ . После первичного окисления в результате прогрева на воздухе (2 – 3 ч при 370 К) ПП становится слабым парамагнетиком с  $\kappa \approx 10^{-6}$ , намагнитченность которого  $J \sim B$  во всем диапазоне  $B$ . При дальнейшем окислении на воздухе в течение 1 – 2 ч под действием нефльтрованного УФ облучения лампой ДРК-120  $\kappa$  возрастает до  $10^{-5}$ , а в зависимости  $J(B)$  появляется характерное для ферромагнетиков насыщение в области  $B_0 \approx 0,16$  Т (рис. 1). Дополнительное УФ облучение на воздухе в течение 4 – 6 ч приводит к снижению  $\kappa$  в полях  $B < 0,01 - 0,1$  Т до величины  $10^{-6} - 10^{-7}$ , указывающей на парамагнитное состояние ПП. Однако при достижении критического поля  $B_{\text{кр}}$

$= 0,12 - 0,2$  Т скачком возрастает  $J$ , что регистрируется весами как скачкообразное увеличение силы, действующей на образец. Этот скачок, происходящий в постоянном поле, соответствует увеличению  $\kappa$  на 2 – 3 порядка, вплоть до  $\kappa \sim 10^{-4}$ . При дальнейшем увеличении поля  $J$  практически не возрастает, что в совокупности с высоким значением  $\kappa$  является признаком перехода ПП в ферромагнитное состояние.

При многократных измерениях зависимости  $J(B)$  на одном и том же образце величина  $B_{кр}$  флуктуационно изменяется от измерения к измерению, оставаясь в интервале  $0,12 - 0,2$  Т. В этом же интервале лежат и значения  $B_{кр}$  полученные для различных образцов. Кинетика скачка  $J(t)$  в постоянном поле  $B$  (рис.2) может несколько различаться как для разных образцов, так и при повторных измерениях на одном и том же образце, хотя общие качественные закономерности во всех случаях сохраняются. Обращает на себя внимание при- мер двухступенчатой кинетики, доказывающий истинную скачкообразность изменения  $J$ .

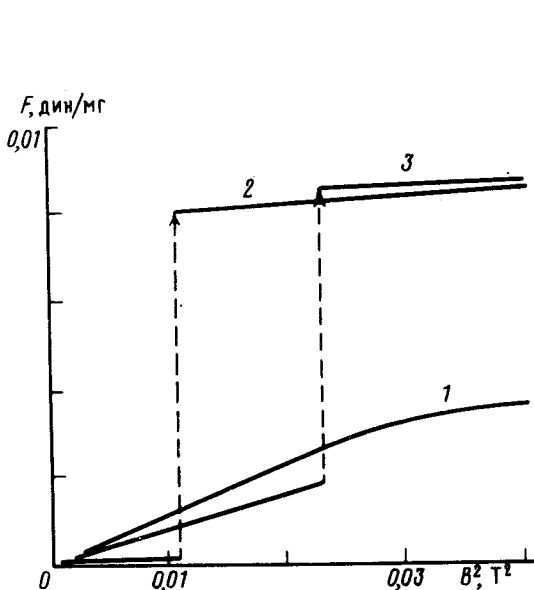


Рис.1

Рис. 1. Зависимость силы взаимодействия образца (в расчете на единицу массы) с неоднородным магнитным полем от квадрата его индукции. 1 – после прогрева и УФ облучения в течение 1 – 2 ч; 2, 3 – после дополнительного УФ облучения в течение 4 – 6 ч (для различных образцов)

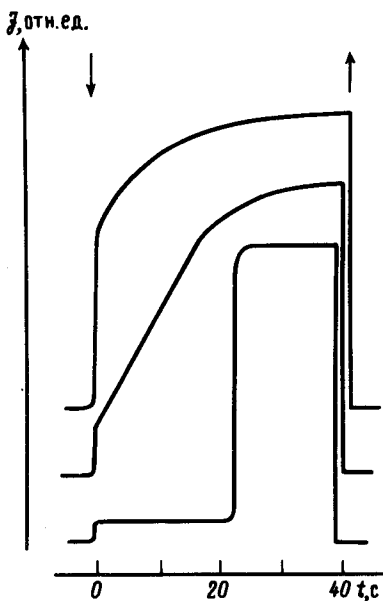


Рис.2

Рис. 2. Различные варианты кинетики скачка намагниченности в постоянном поле  $B > B_{кр} = 0,12 - 0,2$  Т. Стрелками указаны моменты включения и выключения магнитного поля.

Природа обнаруженного аномального ферромагнетизма пока не ясна. Однако, если предположить, что ферромагнитные домены в ПП не взаимодействуют друг с другом, то среднее количество магнитоупорядоченных электронов  $n$  в одном домене можно оценить из величины поля  $B_0$ , при котором начинается насыщение  $J$ :

$$n \approx kT / \mu_B B_0,$$

где  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $kT = 4 \cdot 10^{-14}$  эрг. Для начальной стадии появления ферромагнетизма (кривая 1 на рис. 1) оценка приводит к  $n = 3 \cdot 10^3$ , что в совокупности с  $\kappa = 10^{-5}$  дает среднюю концентрацию доменов  $\sim 3 \cdot 10^{14}$  см $^{-3}$ . Как видно из кривых 2, 3 на рис. 1, на стадии, соответствующей скачкообразному переходу в ферромагнитное состояние, величина  $B_0 \ll B_{кр}$ , т. е.  $n \gg 5 \cdot 10^3$ , а концентрация доменов  $\sim 2 \cdot 10^{15}$  см $^{-3}$ . Это показывает, что в процессе окисления ПП происходит как укрупнение отдельных доменов, так и рост их концентрации.

В заключение следует отметить, что индуцированный магнитным полем скачкообразный переход окисленного атактического ПП из парамагнитного в ферромагнитное состояние не имеет аналогов у известных ферромагнетиков. Такое принципиально новое поведение, появляющееся только в результате модификации структуры полимера кислородом, дает убедительное доказательство того, что ферромагнетизм окисленного ПП не связан с какими-либо посторонними примесями, а является свойством собственно полимера.

#### Литература

1. Овчинников А.А. Докл. АН СССР, 1977, 236, 928.
2. Коршак Ю.В., Овчинников А.А., Шапиро А.М. и др. Письма в ЖЭТФ, 1986, 43, 309.
3. Ениколопян Н.С., Груздева С.Г., Галашина Н.М. и др. Докл. АН СССР, 1985, 283, 1404.
4. Смирнова С.Г., Григоров Л.Н., Галашина Н.М., Ениколопян Н.С. Докл. АН СССР, 1986, 288, 176.
5. Григоров Л.Н., Андреев В.М. Высокомолекулярные соединения, В, 1988, 30, 589.
6. Григоров Л.Н., Смирнова С.Г. Деп. в ВИНТИ 28.03.88, № 2381-В88

Институт синтетических полимерных материалов  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
12 июля 1988 г.