

*high-speed impulse modulation of radiation are represented, in which the offered expedient of excitation, permitting effectively is implemented to make regulation of power performances of doses of a laser radiation on anyone beforehand to given law to within one impulse.*

УДК 669.017

## **Влияние вращающегося электромагнитного поля на структуру углепластиков на основе фенилона**

*Г. В. Козлов*

Кабардино-Балкарский государственный университет, г. Нальчик, Россия

*А. И. Буря*

Государственный аграрный университет, г. Днепропетровск, Украина

*И. В. Долбин*

НИИ прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН, г. Нальчик, Россия

*Показано существенное влияние вращающегося электромагнитного поля на формирование структуры полимерной матрицы углепластиков. Усиление поглощения электромагнитной волны полимером приводит к увеличению размеров областей локального порядка (кластеров), снижению фрактальной размерности объемной полимерной матрицы и уменьшению относительной доли межфазных областей. По ряду признаков кластеры следует отнести к наночастицам.*

В настоящее время хорошо известно [1, 2], что магнитные взаимодействия, пренебрежимо малые по энергии, оказывают сильное влияние на высокоэнергетические процессы в конденсированных средах. Возникли магнитные принципы управления физическими и химическими процессами, имеющие не энергетическую, а спиновую природу [1]. В итоге появился новый раздел кинетики процессов различной природы — спиновая динамика, — рассматривающая влияние спиновой эволюции в электронной и ядерной подсистемах на макроскопические процессы в молекулярных системах и конденсированных средах. При изучении влияния слабых магнитных полей на полупроводники наблюдался ряд эффектов, таких как возникновение люминесценции, изменение механических свойств и т. п. [1]. Показано, что динамика индуцированных импульсным магнитным полем (ИМП) структурных изменений в кристаллах кремния отличается особенностями, характерными для поведения пространственно-временных диссипативных (синергетических) структур. В работах [1, 2] при изучении кинетики плавления—кристаллизации ионных кристаллов KCl, предварительно обработанных ИМП, обнаружены заметные изменения неравновесных термодинамических параметров переходных процессов и фундаментального — энтальпии плавления, свидетельствующие об индуцировании магнитным полем особого неравновесного фазового состояния в немагнитных кристаллах.

Аналогичные по своей физической сущности эффекты наблюдались для углепластиков на основе фенилона при использовании технологии предварительного смешения компонентов во вращающемся электромагнитном поле [3]. Поэтому целью настоящей работы

является описание взаимодействий полимер—электромагнитное поле для указанных углепластиков.

В качестве полимерного связующего использован ароматический полиамид — фенилон [4], а в качестве наполнителя — углеродное волокно (УВ) диаметром 7—9 мкм и длиной 3 мм. Массовое содержание УВ составляло 15 %, что соответствовало объемной степени наполнения

$\varphi_f \approx 0,115$ . Композит готовили "сухим" способом, включающим смешение компонентов во вращающемся электромагнитном поле. Для этого в реактор загружали порошкообразный полимер, УВ и неравноосные ферромагнитные частицы длиной 40 мкм. Далее реактор помещали в расточку генератора электромагнитного аппарата. Под воздействием вращающегося электромагнитного поля ферромагнитные частицы начинали вращаться, сталкиваясь между собой, в результате чего УВ равномерно (хаотически) распределялось в полимерной матрице. В результате соударений частицы истирались, и продукты износа попадали в композицию. Для удаления ферромагнитных частиц после смешения использовали два метода: магнитной и механической сепарации [5].

Образцы для исследования механических свойств готовили методом горячего прессования при температуре 603 К и давлении 55 МПа. Испытания на сжатие выполнены на машине FP-100 при температуре 293 К и скорости деформации  $10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

Термические свойства определены на дифференциальном сканирующем калориметре модели UT-C-400 при скорости нагрева 10 К/мин.

Рассмотрим возможную схему взаимодействия фрактальных кластеров (напомним, что структура

аморфного состояния полимеров моделируется набором большого числа кластеров Виттена-Сандера, имеющих среднюю фрактальную размерность  $\sim 2,50$  [6] с электромагнитным полем. Модель, приведенная в работе [6], предполагает, что все указанные кластеры расположены близко друг от друга (расстояние между ними  $\sim 10$  нм), и каждый из них способен чувствовать электромагнитное поле соседнего кластера [7]. Если вектор поля взаимодействия для этих кластеров направлен в противоположную сторону относительно вектора налагаемого электромагнитного поля, то это приводит к уменьшению резонансной частоты взаимодействия кластеров.

Таким образом, если  $\omega_0$  и  $\omega$  — первоначальная и полученная в результате взаимодействия частоты колебаний электронной плотности составляющих кластер частиц, то в рассматриваемом случае  $\omega > \omega_0$ .

Смещение резонансной частоты  $(\omega - \omega_0)$  пропорционально  $(1/r_{cl})^3$ , где  $r_{cl}$  — расстояние между кластерами.

Оценим расстояние  $r_{cl}$  в рамках кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров [8], согласно которой радиус кластера  $R_{cl}$  ( $r_{cl} = 2R_{cl}$ ) дается как

$$R_{cl} = 18 \left( \frac{2v_{cl}}{F} \right)^{1/3}, \text{ \AA},$$

где  $v_{cl}$  — плотность кластерной сетки физических зацеплений;

$F$  — функциональность кластера или число выходящих из него цепей.

Для определения параметров  $v_{cl}$  и  $F$  была рассчитана фрактальная размерность  $d_f$  структуры углепластиков из уравнения [9]

$$d_f = (d - 1)(1 + v),$$

где  $d$  — размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (в нашем случае  $d = 3$ );

$v$  — коэффициент Пуассона, величину которого можно рассчитать по результатам механических испытаний с помощью соотношения [10]

$$\frac{\sigma_Y}{E} = \frac{1 - 2v}{6(1 + v)},$$

где  $\sigma_Y$  — предел текучести;

$E$  — модуль упругости.

Величина характеристического отношения  $C_\infty$  определена следующим образом [11]:

$$C_\infty = \frac{2d_f}{d(d-1)(d-d_f)} + \frac{4}{3}.$$

Далее можно определить относительную долю кластеров  $\phi_{cl}$  с помощью уравнения [11]

$$d_f = 3 - 6 \left( \frac{\phi_{cl}}{SC_\infty} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $S$  — площадь поперечного сечения макромолекулы, равная для фенилона  $17,6 \text{ \AA}^2$  [12].

Величину молекулярной массы  $M_{cl}$  участка цепи между кластерами определяли по формуле [8]

$$M_{cl} = \frac{\rho N_A S l_0 C_\infty}{\phi_{cl}},$$

где  $\rho$  — плотность материала, равная  $\sim 1400 \text{ кг/м}^3$ ;

$N_A$  — число Авогадро;

$l_0$  — длина скелетной связи основной цепи, равная для фенилона  $1,25 \text{ \AA}$  [13].

Величина  $v_{cl}$  определяется следующим образом [8]:

$$v_{cl} = \frac{\rho N_A}{M_{cl}}.$$

Как известно [14], молекулярная масса  $M_e$  участка цепи между узлами традиционных зацеплений ("захлестов") масштабируется  $C_\infty$  как

$$\frac{M_e^1}{M_e^2} \propto \left( \frac{C_\infty^1}{C_\infty^2} \right)^2. \quad (2)$$

Принимая для исходного фенилона  $M_e^1 \approx 1750$  [14],  $C_\infty^1 = 3$ , из соотношения (2) оценим величину  $M_e^2$  для полимерной матрицы углепластиков. И наконец, величину  $F$  можно рассчитать из уравнения [8]

$$F = \frac{4M_e}{M_{cl}}.$$

На рис. 1 приведена зависимость  $(\omega - \omega_0)$  от управляющего параметра синергетической структуры углепластиков — фактора ориентации волокон  $\eta$  [15]. Видно, что наблюдается линейный рост  $(\omega - \omega_0)$  по мере увеличения  $\eta$  и при  $\eta = 0$  ( $\omega - \omega_0 = 0$ ), т. е. частота колебаний электронной плотности полимерных сегментов не изменяется:  $\omega = \omega_0$ . Иначе говоря, при отсутствии ориентации УВ взаимодействия полей собственно кластеров нет [7].

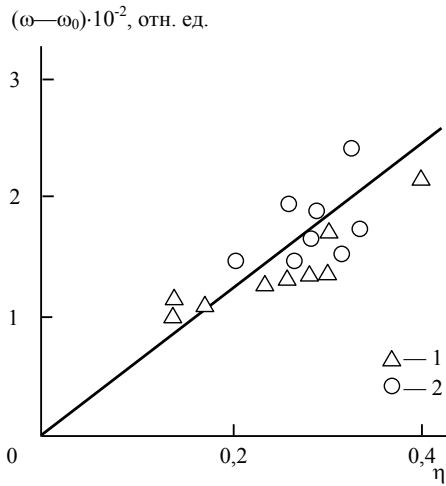


Рис. 1. Зависимость смещения резонансной частоты  $\eta$  от фактора ориентации волокон  $(\omega-\omega_0)$  для углепластиков на основе фенилона, полученных с применением магнитной  $\Delta$  (1) и механической  $\circ$  (2) сепарации

Как известно [7], коэффициент поглощения электромагнитной волны  $K$  для состоящего из фрактальных кластеров вещества дается следующим образом:

$$K = K_0 m^{(3/d_f)-1}, \quad (3)$$

где  $K_0$  — коэффициент поглощения для евклидова вещества при  $d_f = d$ ;  
 $m$  — масса кластера;  
 $d_f$  — его фрактальная размерность.

В качестве  $m$  следует принять число статистических сегментов  $n_{cl}$  в одном кластере. Поскольку кластер является аморфным аналогом кристаллита с вытянутыми цепями, то можно записать:  $n_{cl} = F / 2$  [8].

На рис. 2 приведена зависимость  $K$  от продолжительности смешения компонентов во вращающемся электромагнитном поле  $t$  для углепластиков, которая позволяет сделать два вывода.

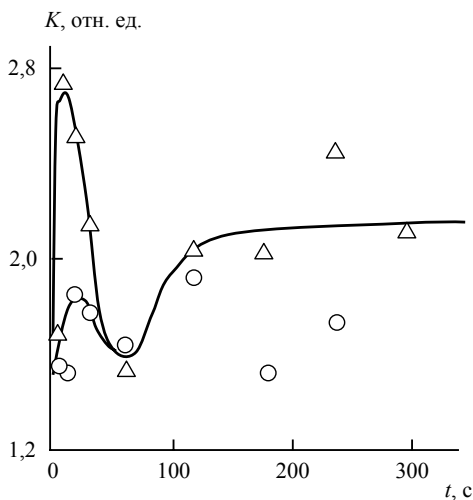


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения  $K$  от продолжительности смешения компонентов  $t$  во вращающемся электромагнитном поле для углепластиков на основе фенилона. (Обозначения те же, что и на рис. 1)

Во-первых, эта зависимость носит синергетический характер: в интервале  $t = 5-120$  с получена примерно синусоидальная зависимость  $K(t)$ , которая при  $t \geq 120$  с приближается к постоянной величине  $K$ . Как известно [16], такой тип зависимости характерен для периодических (квазипериодических) структур с последующим переходом системы к хаотическому поведению.

Во-вторых, величины  $K$  для углепластиков, полученных с применением механической сепарации, примерно на 20 % ниже соответствующих значений для образцов, полученных с применением магнитной сепарации. Этот результат предполагает, что оставшиеся в композиции продукты износа ферромагнитных частиц в случае использования механической сепарации экранируют или частично компенсируют действие вращающегося электромагнитного поля.

Как показано в работе [17], действие электромагнитного поля на макромолекулярный клубок можно описать уравнением

$$f = \frac{3\langle R_g \rangle}{l_{st} N}, \quad (4)$$

где  $f$  — действующая на клубок сила, обусловленная наличием электромагнитного поля;

$\langle R_g \rangle$  — среднеквадратичный радиус инерции макромолекулярного клубка;

$l_{st}$  — длина статистического сегмента;

$N$  — степень полимеризации.

Кроме того, для этих же параметров можно записать [14]

$$C_\infty = \frac{\langle R_g^2 \rangle}{nl_0}, \quad (5)$$

где  $n$  — число реальных или виртуальных связей основной цепи, и

$$l_{st} = l_0 C_\infty. \quad (6)$$

Полагая  $f \sim K$ , из сочетания уравнений (4)–(6) получим

$$C_\infty \propto K^{-2}. \quad (7)$$

Построение зависимости, соответствующей соотношению (7), подтверждает эту корреляцию. Характерно, что при  $K = 0$  величина  $C_\infty$  имеет минимальное значение 2,0, т. е. соответствует цепи с тетраэдрическими валентными углами [18]. Из этих данных следует, что увеличение коэффициента поглощения  $K$  приводит к снижению компактности макромолекулярного клубка, т. е. к росту  $R_g$  (см. (5)).

На рис. 3 показана зависимость  $n_{cl}(K)$ , из которой следует рост числа статистических сегментов в одном кластере по мере усиления поглощения полимером электромагнитной волны. Характерно, что при  $K \approx 0,8$  отн. ед. величина  $n_{cl} = 1,0$ , т. е. кластеры в полимерной матрице в этом случае не формируются.

Аналогичный вывод позволяет сделать приведенная на рис. 4 зависимость величины скачка теплоемкости

при постоянном давлении вблизи температуры стеклования  $\Delta C_p^c$  углепластиков от  $K$ . В этом случае рост  $K$  приводит к увеличению  $\Delta C_p^c$ . В свою очередь, относительную долю межфазных областей  $\phi_{if}$  можно рассчитать из уравнения [19]

$$\phi_{if} = 1 - \frac{\Delta C_p^c}{\Delta C_p^p}, \quad (8)$$

где  $\Delta C_p^p$  — величина аналогичного скачка теплоемкости для матричного полимера, равная 0,49 кДж/(кг·К).

Из уравнения (8) следует, что при  $K=0$   $\Delta C_p^c = 0$  и  $\phi_{if} = 1,0$ , т. е. структура полимерной матрицы будет идентична структуре межфазного слоя. При  $\Delta C_p^c = \Delta C_p^p = 0,49$  кДж/(кг·К) величина  $\phi_{if} = 0$ , что может быть реализовано при  $K \approx 2,8$  отн. ед.

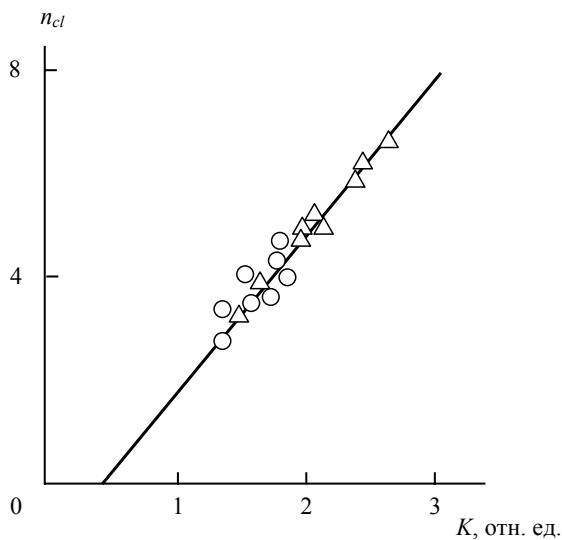


Рис. 3. Зависимость числа сегментов  $n_{cl}$  в кластере от коэффициента поглощения  $K$  для углепластиков на основе фенилона. (Обозначения те же, что и на рис. 1)

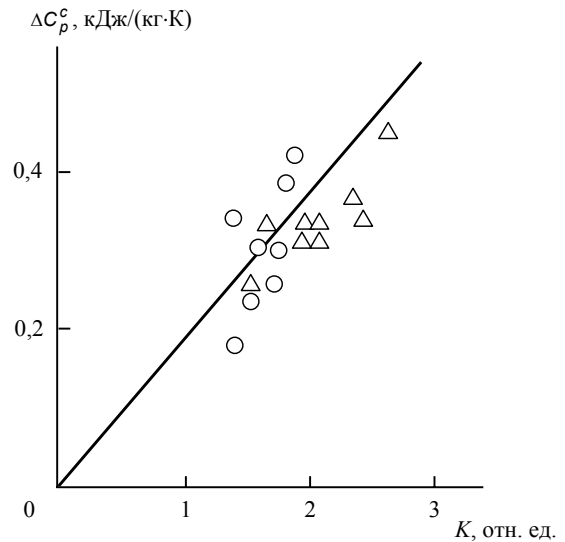


Рис. 4. Зависимость величины скачка теплоемкости  $\Delta C_p^c$  при постоянном давлении вблизи температуры стеклования от коэффициента поглощения  $K$  для углепластиков на основе фенилона. (Обозначения те же, что и на рис. 1)

Образование кластеров в полимерной матрице определяет ее фрактальную размерность  $d_f$  (1), и зависимость  $d_f(K)$ , приведенная на рис. 5, подтверждает это. Усиление поглощения электромагнитной волны кластерами приводит к увеличению  $n_{cl}$  (см. рис. 3) и  $\phi_{cl}$ , что снижает величину  $d_f$ . Упомянутые выше пределы  $K = 0,8—2,8$  дают интервал значений  $d_f = 2,28—2,73$ , что полностью подтверждается как теоретическими оценками [3], так и экспериментальными данными (см. рис. 5).

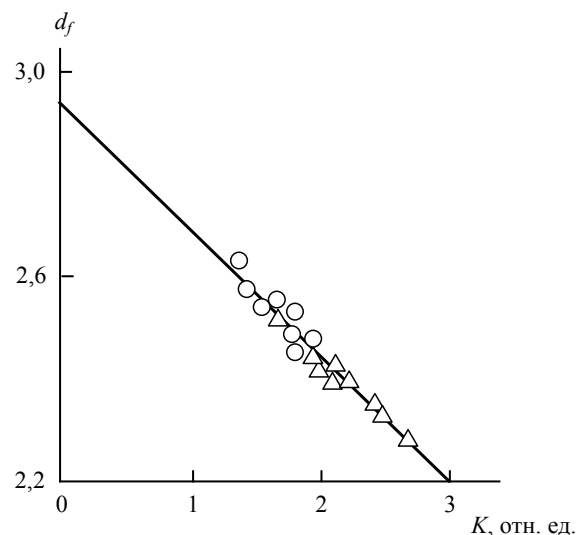


Рис. 5. Зависимость фрактальной размерности структуры полимерной матрицы  $d_f$  от коэффициента поглощения  $K$  для углепластиков на основе фенилона. (Обозначения те же, что и на рис. 1)

Отметим, что взаимодействие кластеров с электромагнитным полем указывает на наличие у них квантовых свойств и, следовательно, на их принадлежность к

нанобиру [20], что является принципиально важным фактором. Такой же вывод позволяют сделать механизм самосборки кластеров из статистических сегментов и размеры кластеров. Используя приведенные выше данные, сделаем следующие оценки. Из уравнения (3) при максимальной величине  $K = 2,8$  отн. ед. и минимальном значении  $d_f = 2,28$  получим максимальную величину  $n_{cl} = m = 28$ . Далее, рассчитав объем статистического сегмента как  $Sl_{st}$  и объем кластера  $V_{cl}$  как  $Sl_{st}n_{cl}$ , получим  $V_{cl} \approx 2,46 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3$ . Молекулярную массу кластера  $M$  можно рассчитать из уравнения  $M = v_{cl} \rho N_A$  [10], что дает  $M \approx 2100$ .

Полагая среднюю массу атома равной  $\sim 20$ , получим число атомов в кластере  $\sim 105$ . Эта величина ниже верхнего предела  $10^3$ — $10^4$  атомов для наночастиц, рассчитанного в работе [21]. Указанные наблюдения позволяют рассматривать кластеры как наночастицы.

В заключение отметим, что влияние электромагнитного поля на полимеры по ряду признаков (воздействие поля на немагнитные материалы, образование синергетических структур, последствие электромагнитного поля) полностью аналогично воздействию ИМП на кристаллические низкомолекулярные материалы [2].

Таким образом, результаты настоящей работы продемонстрировали существенное влияние вращающегося электромагнитного поля на формирование структуры полимерной матрицы углепластиков. Усиление поглощения электромагнитной волны полимером приводит к увеличению размеров областей локального порядка (кластеров), снижению фрактальной размерности объемной полимерной матрицы и уменьшению относительной доли межфазных областей. По ряду признаков кластеры следует отнести к наночастицам.

#### Л и т е р а т у р а

1. *Машкина Е. С.*: Матер. междунар. Междисциплинарного симпозиума "Фракталы и прикладная синергетика" ФиПС-03. — М.: Изд-во МГОУ, 2003. С. 297.

2. *Битюцкая Л. А., Машкина Е. С., Бутусов И. Ю.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. № 20. С. 14.

3. *Буря А. И., Козлов Г. В.* // Матер. научн.-практ. конф. "Наука, техника и высшее образование". — Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 2004. С. 56.

4. *Соколов Л. Б., Кузнецов Г. А., Герасимов В. Д.* // Пласт. массы. 1967. № 9. С. 21.

5. *Буря А. И., Козлов Г. В.* // Трение и износ. 2003. Т. 24. № 3. С. 279.

6. *Шогенов В. Н., Козлов Г. В.* Фрактальные кластеры в физико-химии полимеров. — Нальчик: Полиграфсервис и Т, 2002.

7. *Золотухин И. В., Калинин Ю. Е., Стогней О. В.* Новые направления физического материаловедения. — Воронеж: Изд-во ВГУ, 2000.

8. *Kozlov G. V., Zaikov G. E.* Structure of the Polymer Amorphous State. — Leiden: Brill Academic Publishers, 2004.

9. *Баланкин А. С.* Синергетика деформируемого тела. — М.: Изд-во Министерства обороны СССР, 1991.

10. *Козлов Г. В., Сандитов Д. С.* Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. — Новосибирск: Наука, 1994.

11. *Козлов Г. В., Новиков В. У.* Синергетика и фрактальный анализ сетчатых полимеров. — М.: Классика, 1998.

12. *Aharoni S. M.* // Macromolecules. 1985. V. 18. № 12. P. 2624.

13. *Aharoni S. M.* // Ibid. 1983. V. 16. № 9. P. 1722.

14. *Wu S.* // J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Phys. 1989. V. 27. № 4. P. 723.

15. *Буря А. И., Козлов Г. В., Казаков М. Е.* // Матер. 24-й Ежегодн. междунар. конф. "Композиционные материалы в промышленности" ("Славполиком"). — Ялта-Киев, 2004. С. 246.

16. *Иванова В. С., Кузеев И. Р., Закиричная М. М.* Синергетика и фракталы. Универсальность механического поведения материалов. — Уфа: Изд-во УГНТУ, 1998.

17. *Kholodenko A., Vilgis T.* // Phys. Rev. E. 1994. V. 50. № 2. P. 1257.

18. *Будтов В. П.* Физическая химия растворов полимеров. — СПб.: Химия, 1992.

19. *Лунатов Ю. С.* Физическая химия наполненных полимеров. — М.: Химия, 1977.

20. *Фолманис Г. Э.* // Тр. Междунар. междисциплинарного симпозиума "Фракталы и прикладная синергетика". ФиПС-03. — М.: Изд-во МГОУ, 2003. С. 303.

21. *Шевченко В. Я., Бальмаков М. Д.* // Физика и химия стекла. 2002. Т. 28. № 6. С. 631.

Статья поступила в редакцию 29 декабря 2004 г.

## An influence of rotating electromagnetic field on structure of carbon plastics on the basis of phenylone

*G. V. Kozlov*

Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russia

*A. I. Burya*

State Agrarian University, Dnepropetrovsk, Ukraine

*I. V. Dolbin*

Research Institute of Applied Mathematics and Automation, Nalchik, Russia

*A substantial influence of rotating electromagnetic field on formation of structure of carbon plastics polymeric matrix is shown. Absorption amplification of electromagnetic wave by polymer result to increase of size of local order regions (clusters), reduction of fractal dimension of bulk polymeric matrix and decrease of interfacial regions relative fraction. According to several features clusters follows to concern for nano-particles.*

