

УДК 678.747.2

*Е.В. Николаев¹, С.Л. Барботько¹, Н.П. Андреева¹, М.Р. Павлов¹***КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ КЛИМАТИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ФАКТОРОВ НА НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО И ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ****Часть 1. Исследование влияния сорбированной влаги на эпоксидную матрицу и углепластик на ее основе**

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-12-11-11

Рассмотрены процессы сорбции и десорбции влаги эпоксидной полимерной матрицей и углепластиком на ее основе. Рассчитаны коэффициенты диффузии влаги на стадиях сорбции и десорбции. Сделан вывод о характере диффузии в эпоксидной матрице и в полимерном композиционном материале на основе этой матрицы. Проведен качественный анализ эпоксидной матрицы в процессе сорбции влаги методом ИК Фурье спектроскопии. Рассчитана структура и энергия молекулы эпоксидной матрицы при отсутствии и в присутствии в ее составе связанной влаги. Проведены исследования механических свойств полимерных композиционных материалов при различных значениях влагосодержания. Исследованы изменения теплофизических свойств углепластиков в процессе сорбции и десорбции влаги.

Ключевые слова: эпоксидное связующее, эпоксидная матрица, углепластик, влагопоглощение, связанная влага.

Processes of sorption and desorption of moisture by epoxy polymeric matrix and layered carbon fiber on its basis are considered. Moisture diffusion factors are estimated on stages of sorption and desorption. The conclusion is drawn on nature of diffusion in epoxy matrix and in polymeric composite material, on the basis of this matrix. The qualitative analysis of epoxy matrix, in the course of moisture sorption, is carried out by FTIR Spectroscopy. The structure and energy of molecule of epoxy matrix is calculated, at absence and presence of the bonded moisture in its composition. Researches of mechanical properties of polymeric composite materials are conducted at different values of moisture content. Changes of thermophysical properties of layered carbon fiber in the course of moisture sorption and desorption are investigated.

Keywords: epoxy binding, epoxy matrix, layered carbon fiber, moisture absorption, bonded moisture.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

С совершенствованием технологий создания полимерных композиционных материалов (ПКМ) и увеличением значений их рабочих характеристик [1–5] применение ПКМ в конструкциях авиационной техники увеличилось с 2 (истребитель F-15 армии США фирмы «Макдоннел–Дуглас» – 1972 г.) до >50% (пассажирский лайнер Boeing-787 – 2009 г.), а в некоторых случаях достигает 70% (транспортный конвертоплан Bell V-22 Osprey – 1989 г.).

Основным требованием к конструкционным материалам является сохранение прочностных характеристик. Для авиационной техники нормативно-технической доку-

ментацией, регламентирующей данные требования, являются «Авиационные правила» и «Квалификационные требования». В этих документах к обеспечению безопасной эксплуатации авиационной техники предъявляются достаточно жесткие требования по надежности материалов, используемых в конструкциях изделий.

С целью удовлетворения современных требований повышения энерговооруженности, снижения массы, в изделиях авиационной техники все шире применяются современные ПКМ. Основой любого ПКМ служит полимерная матрица, которая обеспечивает стойкость к воздействию климатических и эксплуатационных факторов, передает нагрузку разрушения на армирующий наполнитель и т. д. Главным воздействующим фактором на полимерную матрицу в процессе эксплуатации и хранения ПКМ является сорбированная влага [6–15]. Ее воздействие на полимерную матрицу может приводить к значительному снижению рабочих характеристик, при этом может носить как обратимый, так и необратимый характер.

В растворах типа «полимер–сорбированная вода» (бинарный раствор) неравномерное смешение рассматривается как процесс кластерообразования [16]. Для понимания процесса взаимодействия «полимер–вода» необходимо знать, в каком именно состоянии находится сорбированная влага в полимере, ее упорядоченность в местах скопления воды (так называемые «кластеры» воды) и места их расположения.

Значение водородной связи между молекулами воды значительно ниже, чем при взаимосвязи с другими группами, но разница значений энергии между водородными связями в парах «вода–вода», «вода–амидная группа» и «вода–гидроксильная группа» может быть и не велика. При взаимодействии воды и неполярных молекул обнаруживают отрицательные значения изменения энтальпии, что является противоположностью ожидаемому эффекту [16]. Данный эффект объясняется тем, что молекулы воды образуют «кластеры», которые взаимно связаны водородными связями в большей степени, чем в объеме. В работе [17] показано, что молекулы воды прочно связываются с полярными группами полиамида, при этом каждая молекула воды образует водородные связи с атомами кислорода двух амидных групп.

Процесс кластерообразования молекул воды в полимере описывается изотермой первого вида. Согласно уравнению, полученному Зиммом [17], число «молекул воды» вблизи данной «молекулы воды», превышающее среднюю концентрацию влаги в полимере, определяется следующим соотношением:

$$C_1 \cdot G_{11} = (1 - \phi_1) \cdot \left(\frac{\partial \ln \phi_1}{\partial \ln a_1} \right)_{P, T} - 1,$$

где C_1 , ϕ_1 и a_1 – соответственно молярная концентрация, объемная доля и активность воды; G_{11} – интеграл кластерообразования при условии постоянных температуры (T) и давления (P).

Разработанная Зиммом и Ландбергом теория статистической термодинамики бинарных растворов позволяет рассчитать интеграл кластерообразования, а также размеры кластеров каждого компонента. На основе данной теории в работе представлен расчет параметров сорбции и установлено, что при переходе от полиэтилметакрилата к полиметилакрилату возрастает роль эфирных и карбоксильных групп [18]. Представленные параметры кластерообразования не имели различий, данный эффект связан с природой сорбированной влаги и способностью полярных групп образовывать водородные связи с молекулами воды и меньше зависит от концентрации этих групп в полимере. Таким образом, число и размер кластеров зависит от структуры и полярности полимера, вследствие чего различают несколько типов воды в полимере. Основные из них: «связанная» вода – термин, описывающий ассоциированную воду; «объемная» или «несвязанная» вода – представляет ту часть воды, которая не ассоциирована [16].

Отсутствие химического взаимодействия полимера (полимерная матрица) и пластификатора (влаги) является основным критерием оценки пригодности полимерных материалов и композитов на их основе при проведении лабораторных климатических испытаний, так как материалы, в которых протекают процессы химического взаимодействия под влиянием влаги или другого эксплуатационного фактора, не могут применяться в изделии.

Так, к обратимому воздействию сорбированной влаги на ПКМ относится эффект пластификации полимерной матрицы. Основным условием пластификации является термодинамическая совместимость полимера (полимерной матрицы) с тем веществом, которое служит пластификатором, в результате чего должен образовываться истинный раствор пластификатора в полимере. Пластификация полимеров влагой носит наиболее распространенный характер и напрямую зависит от химической природы и морфологии полимерного материала.

Эффект пластификации существенно влияет на прочностные и структурные характеристики полимеров. Для конструкционных материалов, таких как ПКМ, эффект пластификации оказывает негативное влияние, так как в процессе эксплуатации при условиях повышенной влажности может наблюдаться снижение рабочих характеристик. Снижение температуры стеклования пропорционально числу молекул пластификатора, сорбированных полярными центрами, и эффект пластификации сводится к экранированию полярных центров макромолекул, чье взаимодействие друг с другом определяет температуру стеклования полимера и, соответственно, предельный температурный интервал эксплуатации.

К необратимому воздействию сорбированной влаги на полимерную матрицу относится процесс релаксации структурных напряжений и образование новых связей. Релаксационные процессы возникают при нарушении статического равновесия, при воздействии каких-либо внешних факторов. Процессы релаксации вследствие влияния сорбированной влаги могут протекать при более низких температурах, данный эффект объясняется тем, что молекулы воды, проникая внутрь полимерной матрицы, обеспечивают возможность макромолекулам обмениваться связанными водородными связями, степень обмена водородными связями зависит от активности воды.

Вследствие воздействия влаги на ПКМ в материале протекают процессы релаксации напряжений, возникших при формовании изделий. Протекание процессов релаксации может привести как к улучшению, так и к снижению свойств ПКМ.

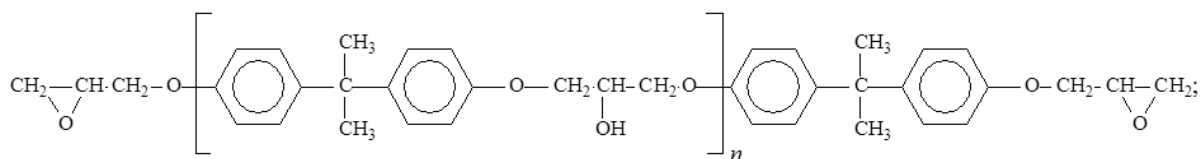
Кинетика сорбции влаги в ПКМ отличается от кинетики сорбции ненаполненной полимерной матрицы. Полимерный композиционный материал характеризуется наличием ярко выраженной границы раздела фаз – межфазным слоем, чьи свойства зависят от сочетания свойств компонентов, на основе которых они получены. Межфазный слой образуется в месте контакта полимерной матрицы и наполнителя и в основном зависит от смачивающей способности связующего применительно к данному наполнителю.

Материалы и методы Объекты исследования

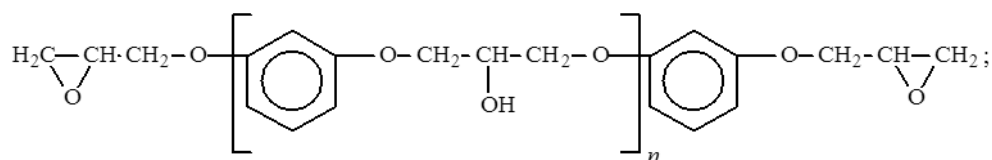
Связующее ВСЭ-1212 – расплавное эпоксидное связующее, состоящее из модифицированной дифункциональной эпоксидной смолы, полифункциональной смолы, аминного ароматического отвердителя и термопласта.

Эпоксидные олигомеры представляют собой продукты конденсации эпихлоргидрина с фенолами различного строения:

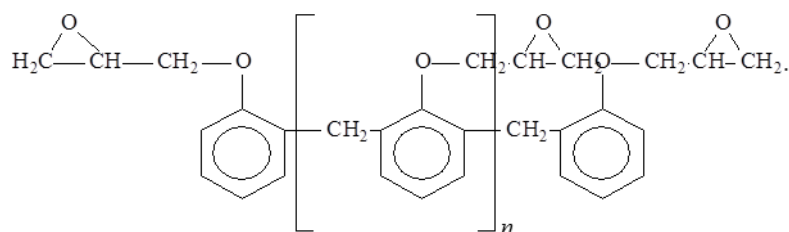
– эпоксидный диановый олигомер на основе 2,2-бис-(*n*-оксифенил)пропана ЭД-20



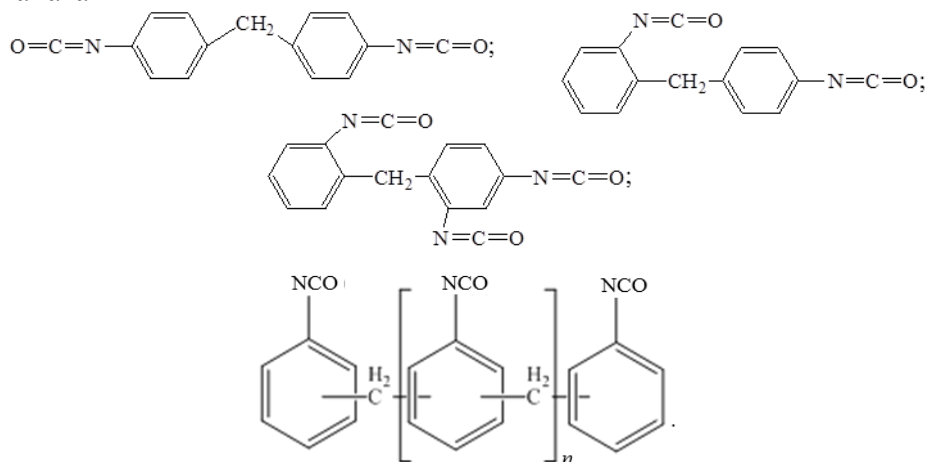
– эпоксидный олигомер на основе резорцина УП-637



– эпоксидный олигомер на основе новолачной смолы ЭН-6

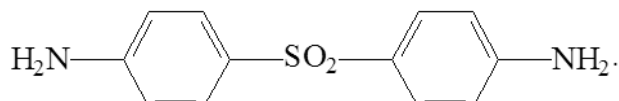


Модификацию эпоксидных олигомеров проводили полиизоцианатом, представляющим собой олигомеризованный метилендифенилдиизоцианат. Полиизоцианат состоит из смеси изомеров 2,4'- и 4,4'-метилендифенилдиизоцианата, триизоцианата и полиизоцианата



В качестве термопластичного модификатора использовали порошкообразный клеевой полиарилсульфон марки ПСФФ-30.

Для получения полимерных матриц на основе модифицированных эпоксидных олигомеров использовали отвердитель 4,4'-диаминодифенилсульфон марки Aradur, который позволяет реализовать высокую теплостойкость и прочность отвержденных матриц:



Для исследования изготовили образцы отвержденного связующего размером 50×50 мм и толщиной 4 мм.

Углепластик ВКУ-25 на основе эпоксидного связующего ВСЭ-1212 и углеродного жгута HTS 40-12K рекомендуется для изготовления высоконагруженных конструкций планера авиационной техники – деталей фюзеляжа, крыла и хвостового опе-

рения. Материал в составе конструкций может эксплуатироваться в диапазоне температур от -60 до $+120^{\circ}\text{C}$. Отверждение углепластика ВКУ-25 на основе эпоксидного связующего ВСЭ-1212 осуществляют в вакууме при температуре 180°C в течение 4 ч.

Методы исследования

Исследование влагопереноса на стадии сорбции влаги проводили в термовлажной климатической камере, позволяющей в автоматическом режиме непрерывно поддерживать заданную влажность и температуру. При выполнении данных исследований на стадии сорбции влаги экспозицию образцов проводили при влажности 85% и температуре 60°C . На стадии десорбции сушку образцов осуществляли в сушильных шкафах (термостатах) при температуре 60°C . В процессе исследований определяли изменение массы образцов с помощью аналитических весов с точностью до четвертого десятичного знака, диапазон измерения – от 0,01 до 210 г, с ценой деления 0,0001 г, класс точности I по ГОСТ 9.707–81.

Определение величины коэффициента диффузии проводили в соответствии с ASTM 5229-92.

Расчет теоретических величин влагонасыщения (при полном соответствии диффузии воды второму закону Фика) проводили согласно ГОСТ 4650–2014, приложение А.

Исследование взаимодействия сорбированной влаги и полимерной матрицы проводили методом ИК Фурье спектроскопии.

Определение интервала и температуры стеклования по изменению температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) проводили в соответствии с ASTM E 228-85.

Исследование изменения прочности при межслойном сдвиге в зависимости от влагосодержания для углепластика ВКУ-25 проводили по ОСТ1 90199–75.

Исследование изменения прочности при сжатии в зависимости от влагосодержания для углепластика ВКУ-25 проводили по ГОСТ 25.602–80.

Исследование изменения прочности при изгибе в зависимости от влагосодержания для углепластика ВКУ-25 проводили по ГОСТ 25.604–82.

Результаты

Исследование взаимодействия сорбированной влаги и полимерных матриц методом ИК спектроскопии

Сорбцию влаги проводили до достижения равновесного (максимального) влагосодержания с промежуточными периодическими съемами. Продолжительность процесса влагонасыщения составляла 180 сут.

Максимальное равновесное влагосодержание было достигнуто на 140 сут и не менялось на протяжении еще 48 сут. Предельное изменение массы составило 3,2% от исходного значения. Стадия сорбции влаги продолжалась 188 сут. После достижения величины предельного влагосодержания образцы перенесены в сушильный шкаф, где выдерживались при температуре 60°C , без поддержания влажности воздуха. Стадия десорбции продолжалась 112 сут. На рис. 1 представлена кинетика процесса «сорбции–десорбции» влаги для полимерной матрицы на основе связующего ВСЭ-1212. Видно, что после завершения процесса десорбции влаги масса полимерной матрицы не вернулась к исходному значению. Выдвинуто предположение о наличии связанной влаги в полимерной матрице, которое нашло свое подтверждение при исследовании структуры в процессе испытаний с помощью метода ИК спектроскопии.

Кинетические кривые процесса влагопоглощения, полученные в результате эксперимента и рассчитанные по ГОСТ 4650–2014 и ASTM D5229/D5229M-92, представлены на рис. 2.

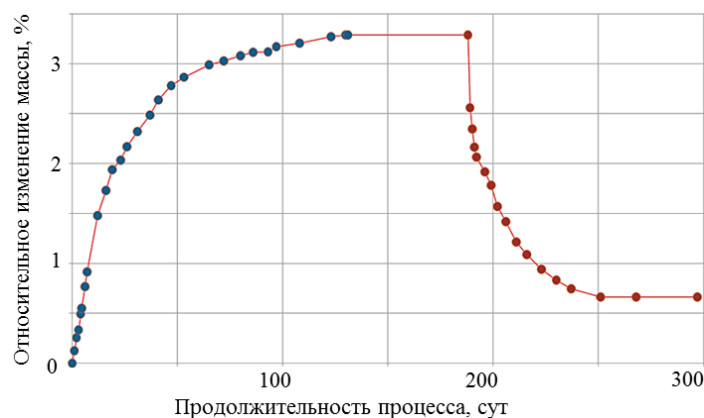


Рис. 1. Кинетика процесса «сорбции–десорбции» влаги полимерной матрицы на основе связующего ВСЭ-1212

На начальном участке экспериментально полученная кривая сорбции (рис. 2, кривая 1) коррелирует со вторым законом Фика. На этом участке рассчитали коэффициент диффузии воды в полимерной матрице на основе связующего ВСЭ-1212. Основываясь на экспериментально определенной предельной величине влагосодержания и рассчитанном коэффициенте диффузии, построены расчетные кинетические кривые, подчиняющиеся второму закону Фика.

Кинетическая кривая 2 (рис. 2) получена на основе результатов экспериментальных данных на стадии сорбции влаги в полимерную матрицу: предельное равновесное влагосодержание составило 3,2% от исходного значения при коэффициенте диффузии $3,32 \cdot 10^{-7}$ мм²/с. Сравнивая ход экспериментальной и расчетной кривых на стадии сорбции можно сделать вывод о том, что в данном случае процесс продвижения воды вглубь полимера не в полной мере подчиняется второму закону Фика и носит псевдонормальный характер.

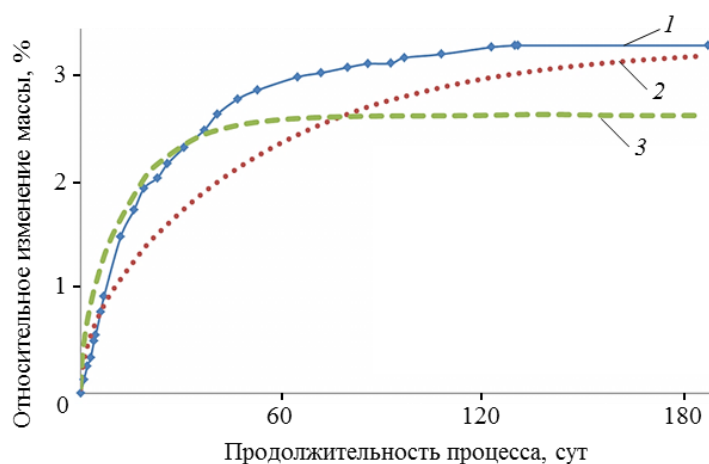


Рис. 2. Сравнение кинетических кривых влагопоглощения полимерной матрицы на основе связующего ВСЭ-1212:

1 – экспериментальная кинетическая кривая; 2, 3 – расчетные кинетические кривые на стадиях сорбции и десорбции соответственно

На начальном этапе расчетные величины влагосодержания превышают экспериментальные, затем после 10 сут выдержки во влажной среде реальные значения влагосодержания начинают значительно превышать расчетные на кинетической кривой (рис. 2, кривая 2). Поскольку основным условием корреляции процесса влагопереноса со вторым законом Фика является полное отсутствие взаимодействия диффундирую-

шего вещества с матрицей [19], можно предположить, что в исследуемой системе молекулы воды взаимодействуют с полимерным материалом.

Кинетическая кривая 3 (рис. 2) получена на основе результатов экспериментальных данных на стадии десорбции влаги из полимерной матрицы. За начальную точку процесса десорбции влаги взято значение предельного равновесного влагосодержания: 3,2% от исходного значения. Окончанием процесса десорбции является выход на минимальное равновесное влагосодержание, равное разнице между предельным равновесным максимальным влагосодержанием на стадии сорбции и остаточным влагосодержанием (0,66% от исходного значения). Предельное минимальное равновесное влагосодержание составило 2,62%, и коэффициент диффузии на стадии десорбции равен $1,24 \cdot 10^{-6}$ мм²/с. Коэффициент диффузии на стадии десорбции выше, чем на стадии сорбции влаги, выход влаги из полимерной матрицы не сопровождается процессами структурирования полимерной матрицы [20, 21].

В течение 30 сут процесса сорбции влаги кинетические кривые 1 и 3 (рис. 2) близки друг к другу с небольшим превышением расчетных значений над экспериментальными. Поскольку полученный на стадии десорбции коэффициент диффузии рассчитан после протекания процессов структурирования, то перемещение молекул воды в данных условиях остается постоянным по всему сечению образца. После 30 сут у кинетических кривых 1 и 3 наблюдается значительное отклонение. Расчетная кинетическая кривая 3 выходит на предельную величину, а экспериментальная кривая 1 продолжает расти.

Разница в величинах предельных значений на расчетной кинетической кривой 3 и экспериментальной кривой 1 обусловлена наличием связанной влаги в первом гидратном слое на полярных центрах макромолекулы полимерной матрицы.

На рис. 3 представлены спектры, полученные в процессе сорбции влаги полимерной матрицы на основе связующего ВСЭ-1212 в исходном состоянии, с периодическими съемами после 10, 20, 30 сут и при предельном влагосодержании.

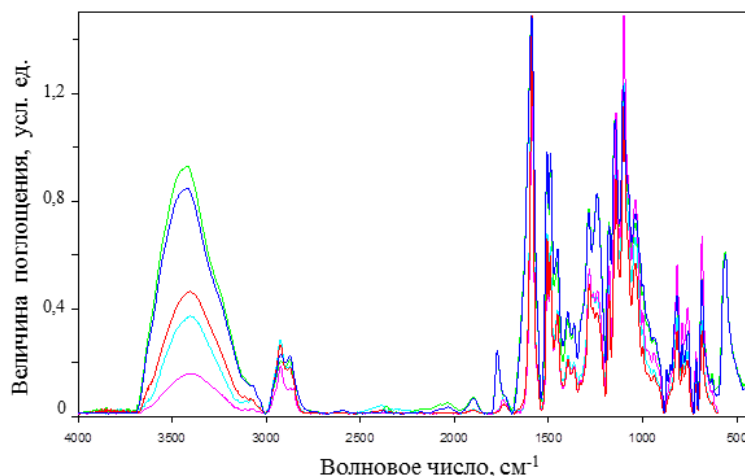
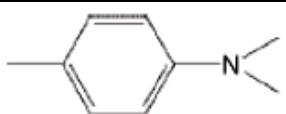
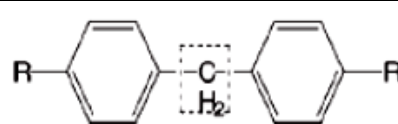
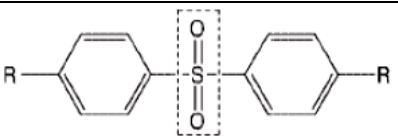
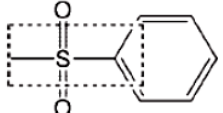

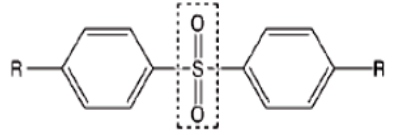


Рис. 3. ИК спектры для полимерной матрицы на основе связующего ВСЭ-1212 на различных этапах сорбции влаги

Для идентификации спектральных значений, полученных в работе ИК спектров, использовали данные работ [22, 23], где проведены исследования эпоксидной матрицы авиационного назначения на основе связующего ВМС-8-212 (см. таблицу), а также данные по инфракрасной спектроскопии воды [24, 25].

Спектр поглощения воды в ИК области представлен основными полосами валентных колебаний ($\sim 3000\text{--}3600$ см⁻¹), обусловленных изменением длины связей в молекуле воды [26].

Характеристические полосы поглощения в ИК спектре эпоксидной матрицы

Волновое число, см^{-1} (положение пика)	Тип связи	Функциональная группа
3610	O—H (для OH-групп, не связанных водородными связями)	R—O—H
3460–3300	O—H (для OH-групп, связанных водородными связями)	R—O—H
3300–3200	N—H (амид, амин)	RNHC=O
2980–2800	C—H и CH_2	$-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$
1740–1730	C=O (альдегид)	$-\text{CH}=\text{O}$
1665–1650	C=O (амид)	NHC=O
1593 1513	Вибрация ароматического кольца То же	
1231	Ароматическое кольцо	
1220–1120	$-\text{C}-\text{O}-$	Много различных типов группы — COR
1142	SO_2	
1104	Ar—S	
860–800	Ароматическое кольцо с заместителями в пара-положении	
600–545	SO_2	

После 10 сут (рис. 3) процесса сорбции воды наблюдается рост пиков, характерных для валентных колебаний OH-групп, участвующих в водородных связях, в области волнового числа 3400 см^{-1} . В данном случае это молекулы воды, связанные с полярными группами полимера (R—O—H) и входящие в первый (внутренний) гидратный слой. Они наиболее прочно связаны с полярными центрами макромолекул и могут приводить к пластификации и структурированию полимерной матрицы. Этим, по-видимому, объясняется отклонение кинетики сорбции от второго закона Фика. Наблюдается также уменьшение пика в области волнового числа 3600 см^{-1} — пик характеризуют свободные гидроксильные группы полимерной матрицы (R—O—H).

С увеличением продолжительности процесса сорбции влаги в полимерную матрицу, пик в области волнового числа 3400 см^{-1} значительно увеличивается и раскладывается на две составляющие (3450 и 3250 см^{-1}), что характерно для жидкой воды [27,

28]. В данном случае это вода, входящая во второй (внешний) гидратный слой, непосредственно не связанная с полярными центрами макромолекул полимерной матрицы.

Значительных изменений спектральных пиков, соответствующих другим функциональным группам полимерной матрицы, не наблюдается. Процесс гидролиза под действием повышенной температуры и влажности не обнаружен.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что исследованная полимерная матрица является относительно инертной, не вступает в химические реакции или скорость их очень мала.

С помощью программы HyperChem смоделирована молекула эпоксидной матрицы и рассчитана общая энергия (полярность) в исходном состоянии и при наличии молекул воды – в объеме матрицы и связанных с полярными группами. Такие данные носят качественный характер, так как предполагаемую структуру и общую энергию полимерной матрицы данного типа можно провести лишь по исходным компонентам, и не всегда осуществляется совпадение теоретических и экспериментальных результатов. По научным литературным данным [16] к макромолекуле с одним полярным центром может с помощью водородных связей присоединиться одна молекула воды для гидроксильной группы и две – для амидной группы. На рис. 4 представлена структура молекулы эпоксидной матрицы с наличием связанной влаги.

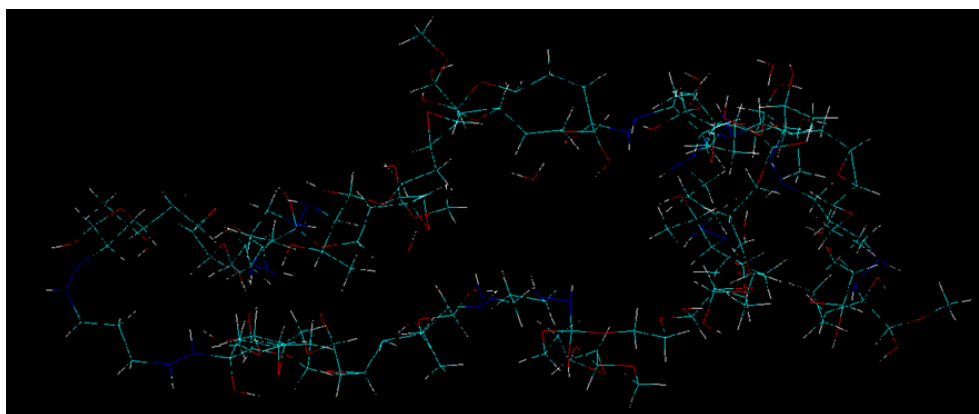


Рис. 4. Структура молекулы эпоксидной матрицы с наличием связанной влаги

Расчет с помощью программы HyperChem показал, что общая энергия молекулы без наличия связанной влаги составляет 3500 ккал/моль, а в присутствии влаги 2500 ккал/моль. Таким образом, расчет моделирования молекулы эпоксидной матрицы показал, что при наличии связанной влаги общая энергия (полярность) снижается вследствие экранирования полярных центров макромолекул, т. е. подтверждается наличие пластификации. При пластификации полимерной матрицы могут протекать процессы релаксации внутренних напряжений, вследствие чего кривая кинетики сорбции может иметь псевдонормальный вид.

Исследование изменения прочностных характеристик углепластика ВКУ-25 в процессе сорбции влаги

Кинетические кривые (экспериментальная и расчетная) сорбции влаги углепластика ВКУ-25 (рис. 5) практически совпадают на всем промежутке времени, что свидетельствует о фишковском характере диффузии влаги в образцы углепластика. Установлено, что максимальное равновесное влагосодержание составляет 0,97% от исходной массы образцов и достигнуто в течение 50 сут. Основное изменение массы образцов наблюдается в первые 10 сут процесса сорбции и составляет 71% от предельного максимального равновесного влагосодержания. Это проявляется в изменении прочностных характеристик и влияет на изменение интервала и температуры стеклования углепластика.

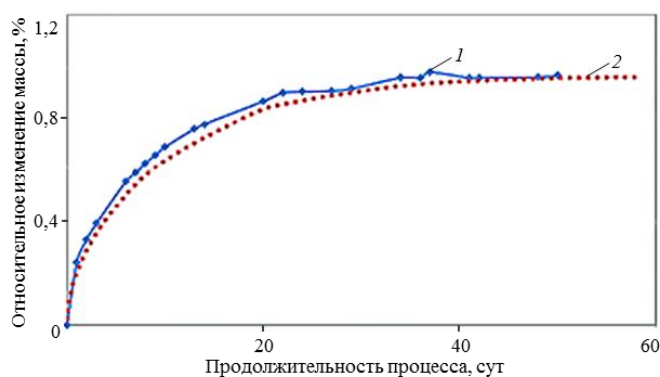


Рис. 5. Кинетика процесса сорбции влаги образцов углепластика ВКУ-25:
 1 – экспериментальная кинетическая кривая сорбции; 2 – расчетная кинетическая кривая сорбции по второму закону Фика

Зависимости изменения прочности при трехточечном изгибе в процессе сорбции влаги при температуре испытания 20 и 80°C (рабочая температура) приведены на рис. 6, а. Определено, что при температуре испытания 20 и 80°C после 10 сут экспозиции прочность при трехточечном изгибе возросла на 10%. При дальнейшем увеличении количества сорбированной влаги прочность при трехточечном изгибе снижается и при максимальном равновесном влагосодержании после 50 сут экспозиции возвращается к исходному значению.

Прочность при сдвиге образцов углепластика в процессе сорбции влаги возрастает на ~10% после 10 сут экспозиции при температуре испытания 20 и 80°C (рис. 6, б). В дальнейшем наблюдается снижение прочности при межслойном сдвиге до уровня исходных значений при максимальном равновесном влагосодержании после 50 сут экспозиции.

Прочность при сжатии при температуре испытания 20 и 80°C в процессе сорбции влаги снижается в течение первых 10 сут экспозиции на 10–12% и на 2–6% от исходных значений соответственно (рис. 6, в). После проведения процесса десорбции влаги прочность при сжатии возвращается к исходным значениям.

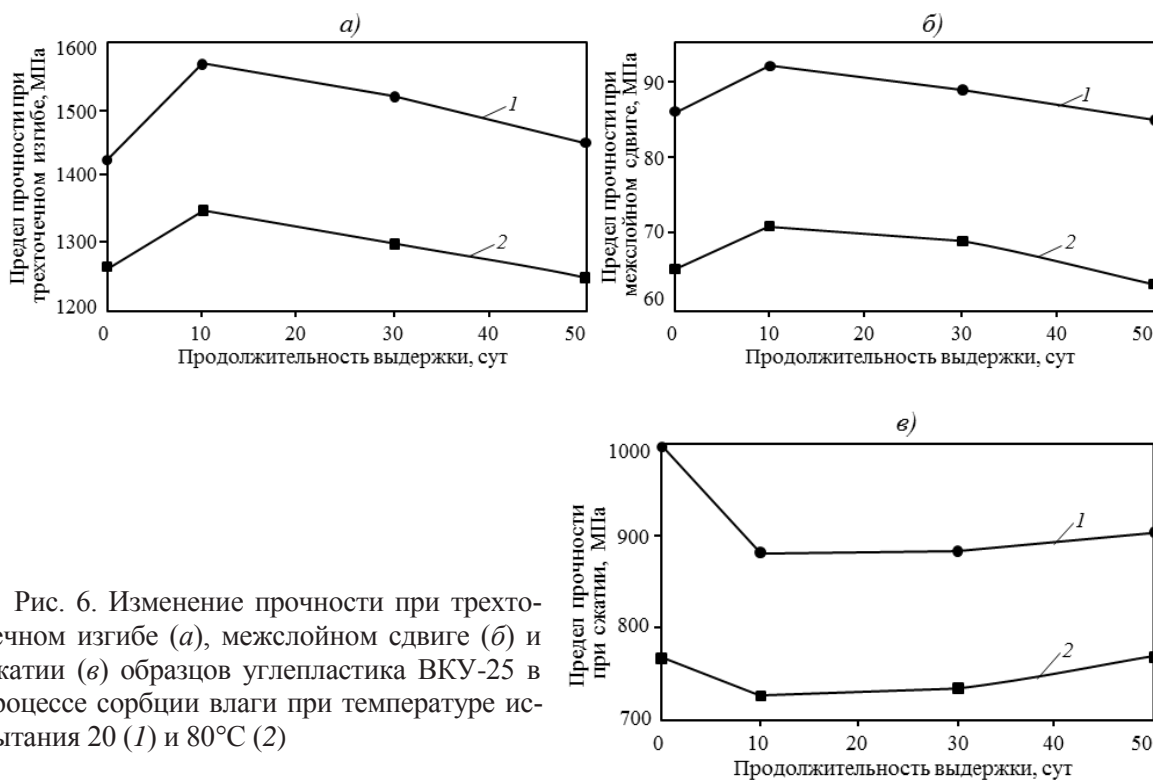


Рис. 6. Изменение прочности при трехточечном изгибе (а), межслойном сдвиге (б) и сжатии (в) образцов углепластика ВКУ-25 в процессе сорбции влаги при температуре испытания 20 (1) и 80°C (2)

Изменение прочности при сжатии, межслойном сдвиге и изгибе объясняется протеканием процесса структурирования в полимерной матрице за счет пластифицирующего действия сорбированной влаги и стабилизацией ее (матрицы) структуры.

**Исследование изменения структуры углепластика ВКУ-25
в процессе сорбции влаги методом ТМА**

На рис. 7, а представлено изменение ТКЛР для углепластика ВКУ-25 в исходном состоянии. Температурный коэффициент линейного расширения в исходном состоянии в зоне рабочих температур не меняет своего значения и составляет $50 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Изменение ТКЛР в интервале температур 130–162°C свидетельствует об расстекловывании материала (интервал температуры стеклования). С помощью программного обеспечения Proteus рассчитали температуру стеклования, значение которой составило $\sim 157^\circ\text{C}$. При температурах $>162^\circ\text{C}$ значение ТКЛР резко увеличивается, начинают протекать процессы перемещения сегментов макромолекул полимерной матрицы.

На рис. 7, б представлено изменение ТКЛР для углепластика ВКУ-25 после 10 сут сорбции влаги, за это время изменение массы образцов составило 0,69%, температура стеклования уменьшилась до 142°C, интервал температуры стеклования расширился до 110–164°C, ТКЛР в зоне рабочих температур не меняет своего значения и составляет $50 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Кривые относительного удлинения и ТКЛР после 10 сут процесса сорбции влаги меняют свой характер. Значение относительного удлинения в исходном состоянии $4,5\text{dL}/L_0 \cdot 10^{-3}$ (начало интервала стеклования и изменения ТКЛР) и $12\text{dL}/L_0 \cdot 10^{-3}$ (при температуре 200°C), после 10 сут сорбции влаги: $2,5\text{dL}/L_0 \cdot 10^{-3}$ (начало интервала стеклования и изменения ТКЛР) и $5\text{dL}/L_0 \cdot 10^{-3}$ (при температуре 200°C).

После достижения температуры $>160^\circ\text{C}$ в исходном состоянии наблюдается рост значения ТКЛР (максимальное значение составляет $\sim 200 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), а после 10 сут сорбции влаги наблюдается снижение до $-150 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Это объясняется тем, что вследствие пластифицирующего действия влаги для перемещения сегмента макромолекул полимерной матрицы требуется более низкая температура, происходит экранирование полярных центров макромолекулы, чье взаимодействие друг с другом определяет температуру стеклования. Уменьшение значения ТКЛР с $50 \cdot 10^{-6}$ до $-150 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур 160–190°C также может объясняться выходом сорбированной влаги из материала.

На рис. 7, в представлено изменение ТКЛР для углепластика ВКУ-25 при максимальном равновесном влагосодержании 0,97% от исходного значения массы образцов, при этом температура стеклования уменьшилась до 138°C, интервал температуры стеклования расширился и сместился в зону более низких температур 100–166°C. Кривые относительного удлинения и ТКЛР при максимальном равновесном влагосодержании имеют аналогичный характер и такие же значения, как после 10 сут сорбции влаги.

Для определения обратимости воздействия сорбированной влаги на температуру и интервал стеклования проведена десорбция влаги при температуре 60°C. На рис. 7, г представлено изменение относительного удлинения и ТКЛР образцов углепластика после десорбции влаги.

После проведения десорбции влаги характер кривых и значения (в области рабочих температур) относительного удлинения и ТКЛР вернулись в исходное состояние. Однако величина пиков на кривой ТКЛР при температурах $>170^\circ\text{C}$ снизилась: пик при температуре 186,8°C (в исходном состоянии) сместился в область более низких температур до значения 177,1°C, а значение ТКЛР уменьшилось со $145 \cdot 10^{-6}$ до $120 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Значение пика при температуре 194,4 (исходное состояние) и 193,5°C (после сорбции и десорбции) уменьшилось со $140 \cdot 10^{-6}$ до $75 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, значение пика при температуре 204,6°C уменьшилось со $170 \cdot 10^{-6}$ до $125 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

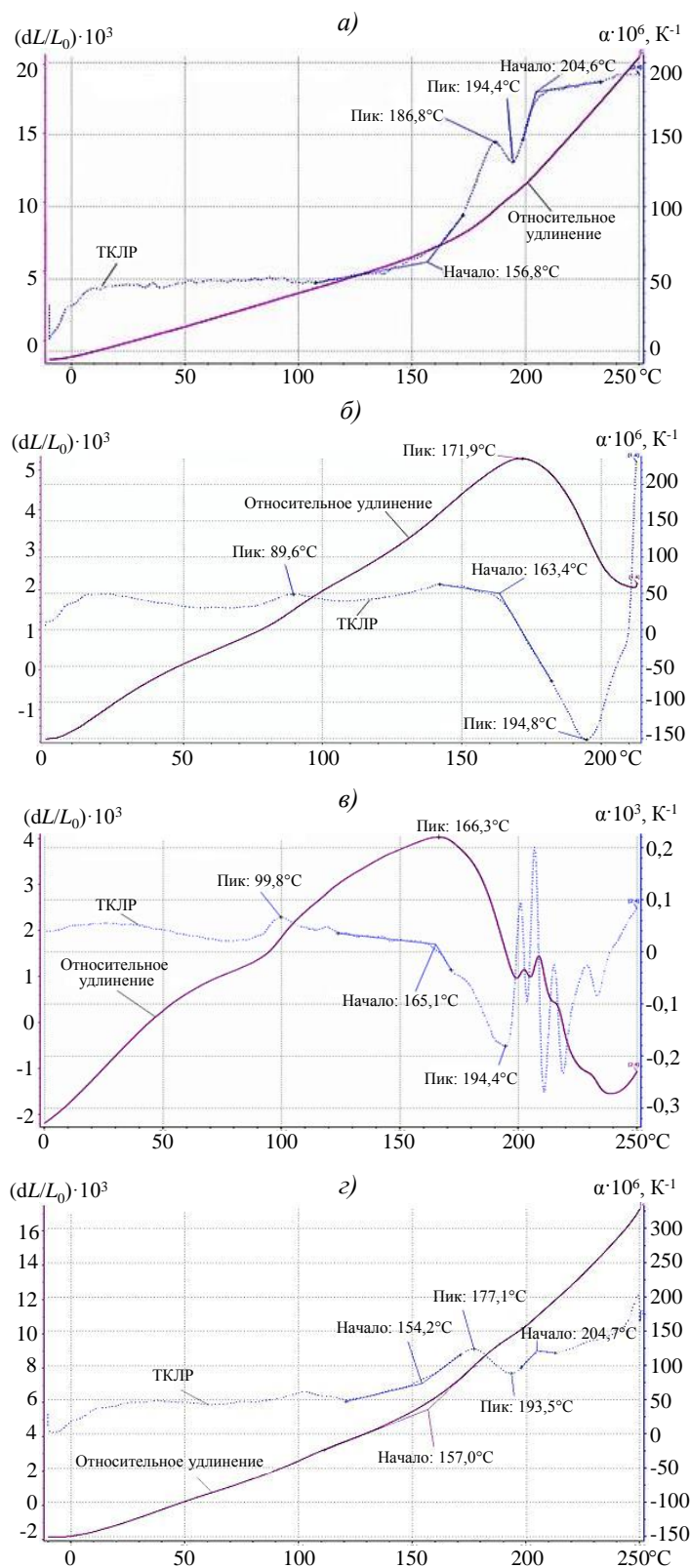


Рис. 7. Изменение температурного коэффициента линейного расширения α (ТКЛР) и относительного удлинения для углепластика ВКУ-25 на основе связующего ВСЭ-1212 и углеродного жгута марки НТС 40F 11312 в исходном состоянии (а), после 10 сут сорбции влаги (б), при предельном максимальном влагосодержании (в) и после процесса десорбции влаги (з)

Смещение пика при 186,8°C (в исходном состоянии) в область более низких температур до значения 177,1°C объясняется как протеканием процесса структурирования, так и наличием связанной влаги, так как разрушение водородных связей между полярными центрами макромолекул и молекулами связанной воды происходит при температуре >100°C.

Снижение значений пиков на кривой ТКЛР обуславливается протеканием процессов структурирования полимерной матрицы под пластифицирующим действием влаги.

Однако после проведения процесса десорбции температура стеклования вернулась к исходному значению и составила 154°C, интервал температуры стеклования сузился и сместился в зону более высоких температур (136–170°C), что также подтверждает протекание процесса структурирования полимерной матрицы.

Обсуждение и заключения

1. Сорбированная влага и полимерная матрица на основе связующего ВСЭ-1212 химически не взаимодействуют. В процессе сорбции за счет водородных связей образуется связанная влага с полярными центрами макромолекул.

2. Кинетика сорбции влаги образцов полимерной матрицы на основе связующего ВСЭ-1212 не подчиняется второму закону Фика и имеет псевдонормальный вид.

3. Перенос влаги в полимерной матрице осуществляется перемещением молекул воды от одного полярного центра макромолекул к другому с образованием водородных связей.

4. Наибольшие изменения прочностных характеристик, интервала и температуры стеклования протекают в первые 10 сут сорбции влаги, что подтверждается изменением относительного удлинения, ТКЛР и основным количеством поглощенной влаги.

5. В процессе сорбции в полимерной матрице протекают процессы структурирования за счет пластифицирующего действия влаги, которые носят необратимый характер.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.
2. Каблов Е.Н., Гуняев Г.М. Туманов А.Т. – инициатор создания композитов /В сб. тез. докл. межотрасл. науч.-технич. конф. «Композиционные материалы в авиакосмическом материаловедении». М.: ВИАМ. 2009. С. 6–9.
3. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. III. Значимые факторы старения //Деформация и разрушение материалов. 2011. №1. С. 34–40.
4. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В., Коган Д.И. Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструкционных волокнистых ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 38–42.
5. Кириллов В.Н., Вапиров Ю.М., Дрозд Е.А. Исследование атмосферной стойкости полимерных композиционных материалов в условиях атмосферы теплого влажного и умеренно теплого климата //Авиационные материалы и технологии. 2012. №4. С. 31–38.
6. Mishra G., Mohapatra S.R., Behera P.R., Dash B., Mohanty U.K., Ray B.C. Environmental stability of GFRP laminated composites: an emphasis on mechanical behaviour //Aircraft Eng. and Aerosp. technol. 2010. V. 82. №4. P. 258–266.
7. Firefighting and emergency response study of advanced composites aircraft. Objective 2: Firefighting Effectiveness of Technologies and Agents on Composite Aircraft Fires. Distribution A: Approved for public release; distribution unlimited. 88ABW-2012-0190. 2012.
8. Sugita Yoshino, Winkelmann Charles, La Saponara Valeria. Environmental and chemical degradation of carbon/epoxy lap joints for aerospace applications, and effects on their mechanical performance //Compos. Sci. and Technol. 2010. V. 70. №5. P. 829–839.

9. Кириллов В.Н., Ефимов В.А. Проблемы исследования климатической стойкости авиационных неметаллических материалов /В сб.: 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007: Юбилейный науч.-технич. сборник. М.: ВИАМ. 2007. С. 379–388.
10. Mikols W.J., Seferis J.C., Apicella A., Nicolais L. Evaluation of structural changes in epoxy systems by moisture sorption-desorption and dynamic mechanical studies //Polym. Compos. 1982. V. 3 № 3. P. 118–124.
11. Николаев Е.В., Кириллов В.Н., Скирта А.А., Гращенков Д.В. Исследование закономерностей влагопереноса и разработка стандарта по определению коэффициента диффузии и предельного влагосодержания для оценки механических свойств углепластиков //Авиационные материалы и технологии. 2013. №3. С. 44–48.
12. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. I. Механизмы старения //Деформация и разрушение материалов. 2010. №11. С. 19–27.
13. Кириллов В.Н., Старцев О.В., Ефимов В.А. Климатическая стойкость и повреждаемость полимерных композиционных материалов, проблемы и пути решения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 412–423.
14. Ефимов В.А., Шведкова А.К., Коренькова Т.Г., Кириллов В.Н. Исследование полимерных конструкционных материалов при воздействии климатических факторов и нагрузок в лабораторных и натуральных условиях //Труды ВИАМ. 2013. №1. Ст. 05 (viam-works.ru).
15. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. II. Релаксация исходной структурной неравновесности и градиент свойств по толщине //Деформация и разрушение материалов. 2012. №6. С. 17–19.
16. Роуленд С. Вода в полимерах. М.: Мир. 1984. 555 с.
17. Zimm В.Н. Simplified Relation Between Thermodynamics and Molecular Distribution Functions for a Mixture //J. Chem. Phys. 1953. V. 21 P. 934–935.
18. Zimm В.Н., Lundberg J.L. Sorption of Vapors by High Polymers //J. Phys. Chem. 1956. V. 60. P. 425–428.
19. Игонин Н.Г. Исследование особенностей (нефииковских аномалий) диффузии воды в полимерных композиционных материалах. М.: Компания Спутник. 2008. 182 с.
20. Панин С.В., Старцев О.В., Кротов А.С. Диагностика начальной стадии климатического старения ПКМ по изменению коэффициента диффузии влаги //Труды ВИАМ. 2014. №7. Ст. 09 (viam-works.ru).
21. Антипов В.В., Старцев О.В., Сенаторова О.Г. Закономерности влагопереноса в СИАЛах //Коррозия: материалы, защита. 2012. №3. С. 13–18.
22. Dao В., Hodgkin J., Krstina J., Mardel J., Tian W. Accelerated aging versus realistic aging in aerospace composite materials. I. The chemistry of thermal aging in a low-temperature-cure epoxy composite //Journal of Applied Polymer Science. 2006. V. 102. № 5. P. 4291–4303.
23. Tian W., Hodgkin J. Long-Term Aging in a Commercial Aerospace Composite Sample: Chemical and Physical Changes //Journal of Applied Polymer Science. 2010. V. 115. P. 2981–2985.
24. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат. 1975. 230 с.
25. Буриков С.А., Доленко Т.А., Карпов Д.М. Вклад резонанса Ферми в формирование валентной полосы спектра комбинационного рассеяния воды //Оптика и спектроскопия. 2010. Т. 109. №2. С. 306–312.
26. Бессонова А.П., Стась И.Е. Влияние высокочастотного электромагнитного поля на физико-механические свойства воды и ее спектральные характеристики //Ползуновский вестник. 2008. №3. С. 305–309.
27. Пацаева С.В. Обратные задачи спектроскопии комбинационного рассеяния света в жидкой воде: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. МГУ. 1989. 18 с.
28. Использование инфракрасного анализатора ИКАР в медицине, экологии и фармации /Под ред. А.В. Каргаполова. Тверь: ООО «Издательство «Триада». 2003. 216 с.