

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 678.019.391

О РОЛИ МЕЖФАЗНЫХ ЭФФЕКТОВ В ТЕПЛОВЛАЖНОСТНОМ
СТАРЕНИИ АРАМИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

© 2021 г. А. А. Далинкевич¹, *, Т. А. Ненашева², И. Г. Калинина³

¹АО ЦНИИСМ, Хотьково Московской обл., 141350 Россия

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН),
Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

³Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
(ФИЦ ХФ РАН), ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

*e-mail: dalinkevich@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.05.2020 г.

После доработки 19.05.2020 г.

Принята к публикации 26.05.2020 г.

Представлены результаты сравнительного изучения тепловлажностного старения эпоксидных органо-пластиков на основе высокопрочных и высокомодульных арамидных волокон Русар и Армос. Установлены кинетические закономерности влагопереноса в композитах, определены входящие в них параметры и изучена кинетика изменения сдвиговой прочности органо-пластиков при форсированном тепловлажностном воздействии. Показано, что диффузия паров воды в композитные материалы может быть с удовлетворительным приближением описана закономерностями Фика. При этом в случае Русар-органо-пластика приближение к закону Фика лучше (отклонения меньше), чем в случае Армос-органо-пластика. Предложена кинетическая модель снижения межслоевой прочности при сдвиге изученных композитов при температурно-влажностном воздействии на них. Различия в параметрах кинетики сорбции влаги и изменения сдвиговой межслоевой прочности изученных органо-пластиков связываются с различной полярностью и морфологией поверхности исходных волокон и соответственно с различиями в организации межфазных слоев в композитах.

Ключевые слова: органо-пластики арамидные, волокна Русар и Армос, тепловлажностное старение композитов, кинетика влагопереноса в композитах, прочность композитов при сдвиге

DOI: 10.31857/S0044185621020042

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные композиты на основе высокопрочных и высокомодульных арамидных волокон типа Русар и Армос в настоящее время привлекают внимание исследователей как перспективные материалы для использования в различных отраслях промышленности, транспорта и строительства. Получение этих материалов, их механические и физико-химические свойства и прежде всего стойкость к воздействию различных сред являются предметом интенсивного изучения [1–4].

Цель настоящей работы состояла в установлении и сравнении кинетических закономерностей и параметров тепловлажностного старения, т.е. влагопереноса и снижения сдвиговой прочности намотанных эпоксидных органо-пластиков на основе арамидных волокон (ровингов) Русар С 600 и Армос 600 АНК.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы эпоксидных Русар- и Армос-органо-пластиков получали методом мокрой кольцевой намотки ровингов на цилиндрическую оправку [5]. Эпоксидное связующее ЭДТ-10 представляло собой композицию на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, алифатической смолы ДЭГ-1 (диглицидиловый эфир диэтиленгликоля) и отвердителя каталитического действия триэтаноламинотитаната (ТЭАТ).

Образцы изученных полимерных композитных материалов (ПКМ) для определения сдвиговой прочности также, как и ранее в работе [5] были нарезаны из колец, которые, в свою очередь были вырезаны из трубы–заготовки с внутренним диаметром 146 мм и толщиной стенки ≈ 7.5 мм. Размеры поперечного сечения испытуемых образцов составили 7.5×10 мм, длина основания (базы) образца (т.е. длина хорды) составляла 50 мм. Для

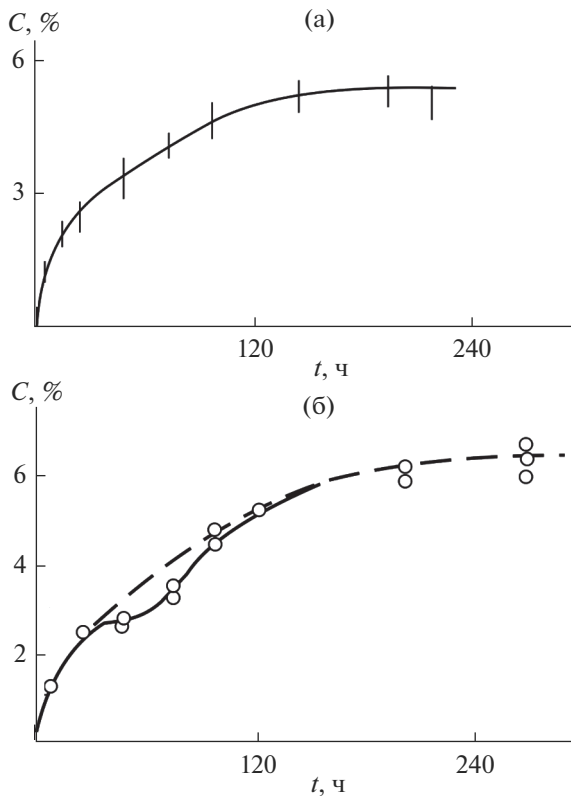


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции паров воды при тепловлажностном старении Русар (а) и Армос – органоупластика (б). $T = 95^\circ\text{C}$, насыщенный пар.

намотки трубы-заготовки были использованы арамидные ровинги Русар-С 600 (далее просто Русар) и Армос-600 АНК (далее просто Армос). Диаметр элементарного волокна составлял 15–18 мкм для обоих ровингов.

Так же, как и ранее в работе [5], намотку труб-заготовок обоих ПКМ видов и разрезку их на сегменты проводили на одном и том же оборудовании, отверждение композитов проводили по одному и тому же температурно-временному режиму, который ранее был определен как оптимальный. Плотность полученных образцов ПКМ, определенная методом гидростатического взвешивания составила 1.300 ± 0.009 г/см³ как для органоупластика на основе Русара, так и Армоса.

Для сравнения и экспресс-оценки стойкости эпоксидорганопластиков к тепловлажностному старению в данной работе был использован метод форсированных тепловлажностных испытаний [5–7], заключающийся в воздействии на образцы изучаемых материалов “горячего” ($T \leq 100^\circ\text{C}$) или перегретого ($T > 100^\circ\text{C}$) насыщенного водяного пара [5–7]. Этот метод позволяет довольно быстро достигать высоких и равновесных в этих условиях значений влагосодержания в “толстых” образцах материала, и тем самым замет-

ных изменений прочностных характеристик композитов [5–7]. Для проведения этих испытаний образцы выдерживали в герметичных автоклавах из нержавеющей стали, оборудованных системой термостатирования, в которых поддерживали постоянную заданную температуру ($T = 95 \pm 1.5^\circ\text{C}$) и соответственно давление насыщенного водяного пара $P \approx 634$ мм рт. ст. После различных экспозиций-образцы извлекали из автоклава, охлаждали до комнатной температуры и взвешивали с точностью до 10^{-4} г для определения количества сорбированной воды. Затем образцы кондиционировали при комнатной температуре в течение ≈ 2 ч и проводили стандартные (ОСТ 92-1472-78 ДМ 3159-77) механические испытания по определению межслоевой прочности при сдвиге методом короткой балки. Механические испытания проводили на испытательной машине Instron 1122. Прочность при сдвиге τ рассчитывали по формуле:

$$\tau = \frac{0.75P}{a \times b}, \quad (1)$$

где P – разрушающая нагрузка, $a = 7.5$ мм, толщина образца и $b = 10$ мм, ширина образца.

Точки на кривых старения получены как среднее из результатов испытаний не менее 8 образцов. Прочность при сдвиге исходных образцов составила 40.7 ± 1 и 43.0 ± 0.4 МПа для Армос- и Русар-органопластика соответственно. С целью более быстрого протекания диффузии агрессивной среды (водяного пара) в объем композита и тем самым ускорения испытаний, поверхности образцов, образующиеся после разрезки трубы-заготовки на кольца (т.е. боковые грани) и колец на сегменты (т.е. торцевые поверхности) дополнительно не защищали. С целью минимизации влияния небольшого начального влагосодержания, имеющегося в исходных образцах ПКМ, на кинетику влагопереноса их перед испытаниями на тепловлажностное старение предварительно сушили в термошкафу. Сушку проводили над прокаленным силикагелем при температуре испытаний ($95 \pm 1.5^\circ\text{C}$) в течение суток.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из сравнения рис. 1а и 1б, кинетические кривые сорбции влаги при тепловлажностном старении изученных органоупластиков различаются.

Для композита Русар + ЭДТ-10 сорбционная кривая (рис. 1а) имеет вид типичный для нормального (т.е. фиковского) диффузионного процесса и представляет монотонную кривую с быстрым начальным участком, замедлением и последующим насыщением. Ступенчатый изгиб на кривой выражен очень слабо, т.е. в данном случае

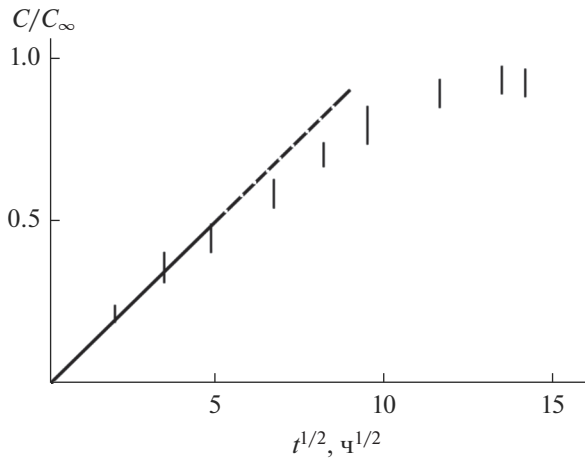


Рис. 2. Зависимость относительного влагосодержания в Русар—органопластике от корня квадратного из времени тепловлажностного старения.

нормальная компонента диффузии явно преобладала, а вклад аномальной диффузии (незначительный изгиб) был выражен незначительно.

В случае Армос—органопластика кинетическая кривая сорбции влаги при тепловлажностном старении (рис. 1б) имеет выраженный ступенчатый характер. Это указывает на аномальный (релаксационный) характер диффузии или, по крайней мере, на суперпозицию аномальной и нормальной компонент диффузионного влагопереноса в этом материале. Из таблицы видно, что предельное (равновесное) влагосодержание c_∞ в случае органопластика Русар + ЭДТ-10 несколько ниже, чем у органопластика Армос + ЭДТ-10.

Для упрощения решаемой задачи о влагопереносе, гетерогенный и анизотропный ПКМ обычно рассматривают как квазиизотропный и квазигомогенный материал [5, 8–11]. В случаях, подобных нашему, когда влагоперенос в образцах ПКМ происходит одновременно через незащищенные и защищенные (т.е. покрытые слоем эпоксидного связующего) поверхности, вкладом от защищенных можно пренебречь (по крайней мере на начальном этапе сорбции), как значительно меньшим по сравнению с вкладом от незащищенных [5].

Из законов диффузии Фика известно следующее выражения для количественной оценки среднего по объему образца влагосодержания [10] на начальном этапе сорбции, когда параметр Фурье составляет $F_0 = \frac{Dt}{L^2} < 0.1$ или $c/c_\infty < 0.4$:

$$\frac{c(t)}{c_\infty} = 2\sqrt{\frac{F_0}{\pi}} = \frac{2}{L}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} = A_1\sqrt{t}, \quad (2)$$

где коэффициент $A_1 = 2L^{-1}\pi^{-0.5}D^{0.5}$, соответственно c и c_∞ — текущая и равновесная концентрации

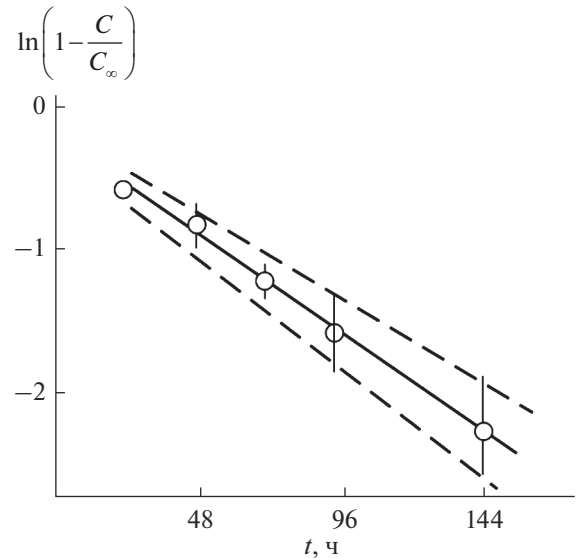


Рис. 3. Полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой сорбции (при $c/c_\infty \geq 0.4$) водяного пара в Русар—органопластике. Пунктиром показана аппроксимация по верхней и нижней границе разброса экспериментальных данных.

сорбированной воды в композите, D — коэффициент диффузии водяного пара в композит в условиях эксперимента, L — полутолщина образца ($L = 0.5$ см), t — время.

На более позднем этапе сорбции влаги, когда $c/c_\infty > 0.4$ ($F_0 > 0.1$), выражение для среднего по объему образца влагосодержания имеет вид [10]:

$$\frac{c}{c_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{4L^2}\right). \quad (3)$$

Уравнение (3) можно линеаризовать относительно времени старения (теповлажностной обработки):

$$\ln\left(1 - \frac{c(t)}{c_\infty}\right) = \ln\left(\frac{8}{\pi^2}\right) - \frac{\pi^2 D}{4L^2}t = \text{const} - A_2 t, \quad (4)$$

где коэффициент $A_2 = \pi^2 D(2L)^{-2}$.

Действительно, как видно из рис. 2 и 3, экспериментальные данные для Русар—органопластика с удовлетворительной точностью описываются прямыми линиями в координатах уравнений (2) и (4). Из тангенсов углов наклона A_1 и A_2 этих прямых можно определить значения коэффициента диффузии соответственно на начальном и позднем этапах влагопоглощения.

При этом, в уравнениях (2)–(4) изначально предполагалось (в строгом соответствии с законом Фика), что значение D постоянно в течение всего времени эксперимента.

Однако, как видно табл. 1, для Русар—органопластика значения коэффициента диффузии па-

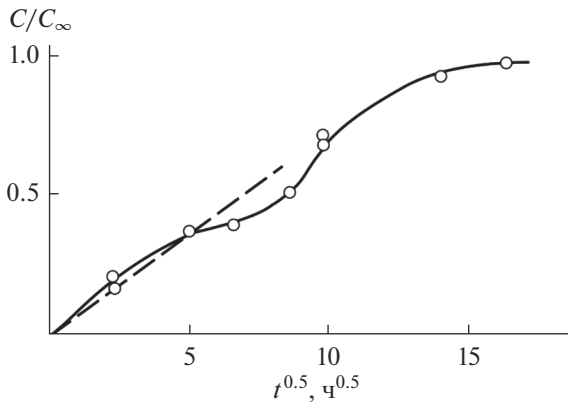


Рис. 4. Зависимость относительного влагосодержания в Армос-органопластике от корня квадратного из времени тепловлажностного старения.

ров воды на начальном этапе сорбции (D_1), когда процесс описывается выражением 2, и на более позднем (D_2), когда он описывается выражениями 3 и 4, несколько различаются. Эти различия невелики ($\approx 26\%$, $D_1 > D_2$), т.е. это означает, что за все время эксперимента закон Фика выполняется не вполне строго, но с удовлетворительным приближением. При этом каждый из этапов сорбции H_2O — паров в композит может быть с удовлетворительной точностью описан закономерностями диффузии по Фику (уравнения (2)–(4)) при соответствующем (D_1 или D_2) значении коэффициента диффузии (табл. 1, рис. 2 и 3).

В отличие от Русар-органопластика, кривая сорбции влаги Армос-органопластиком в координатах $c/c_\infty - t^{0.5}$ (рис. 4) заметно нелинейна и имеет ступенчатую форму.

Это указывает на наличие аномального, т.н. релаксационного механизма сорбции [12–14], вследствие чего и наблюдаются (рис. 1б и 4) отклонения от закона Фика. Но, тем не менее, как показано пунктирной линией на рис. 4, экспериментальные данные по влагопоглощению на начальном этапе ($c(t)/c_\infty \leq 0.4$) можно с некоторым достаточным приближением аппроксимировать в координатах $c(t)/c_\infty - t^{0.5}$ отрезком прямой, из наклона которого и было определено условное значение D_1 , приведенное в таблице. На более позднем этапе кинетика сорбции влаги Армос-органопластиком так же, как и в случае Русар-органопластика может быть удовлетворительно описана в координатах уравнения (4), как это показано на рис. 5.

Следует отметить, что применение уравнений, вытекающих из закона Фика к сорбционной кривой Армос-органопластика фактически означает, что ступенчатую (аномальную) кривую сорбции приближенно заменяют на некоторую нормаль-

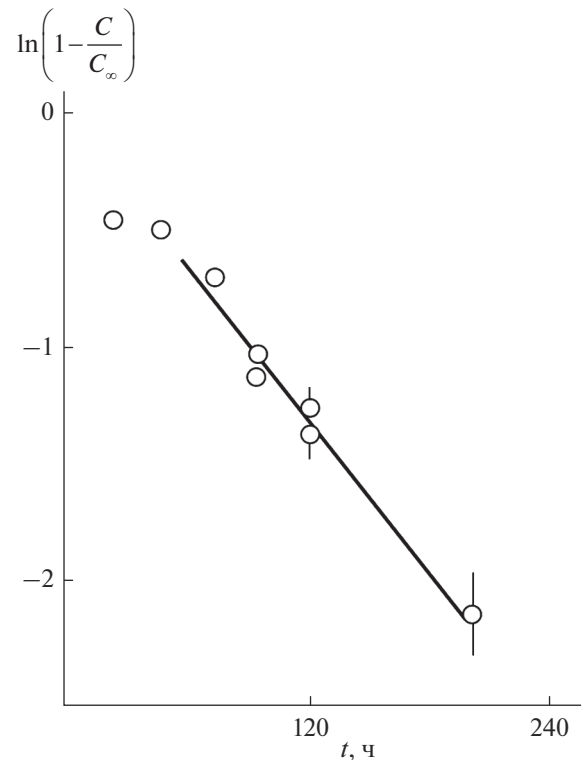


Рис. 5. Полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой сорбции (при $c/c_\infty \geq 0.4$) водяных паров в Армос-органопластике.

ную (фиковскую) кривую, как это показано пунктиром на рис. 1б. Эта нормальная аппроксимирующая кривая хорошо совпадает с реальной аномальной на начальном и позднем этапах сорбции и отклоняется от эксперимента в узкой средней области (ступень на кривой рис. 1б). Такое приближение с физико-химической точки зрения является не вполне корректным, но для решения многих инженерных задач, где требуется оценка кинетических параметров влагопереноса такой подход и достигаемая при этом точность вполне допустимы.

Таким образом, представленный анализ экспериментальных результатов показал, что диффузия водяного пара в условиях эксперимента (форсированные испытания) в оба изученных композита может быть приближенно описана на основе закономерностей Фика, причем в случае Русар-органопластика это приближение лучше, чем в случае Армос-органопластика.

Кинетическая модель тепловлажностного старения органопластиков (снижения межслоевой прочности при сдвиге)

Известно, что проникновение воды в композитные материалы приводит к ухудшению их ме-

ханических свойств [5–7, 9–12]. Наиболее чувствительной к диффузии влаги является адгезионная прочность, уровень которой зависит от состояния границы раздела волокно-матрица в ПКМ. Обычно уровень адгезионной прочности в ПКМ косвенно характеризуют значением межслоевой прочности при сдвиге [5–7].

В работах [5–7, 12] было показано, что в некоторых случаях закономерности диффузии воды в ПКМ могут “управлять” изменением его механических свойств. Как было показано выше, основное количество воды переносится в изученные ПКМ по закономерностям, близким к закону Фика. Поэтому, представлялось целесообразным рассмотренные выше кинетические закономерности влагопереноса попытаться применить для анализа кинетики изменения прочности при сдвиге изученных органопластиков.

Снижение межслоевой прочности при сдвиге (соответственно и разрушающей нагрузки) в результате тепловлажностного старения изученных композитов, как видно из данных, приведенных на рис. 6а и 6б происходит монотонно от начального (при $t = 0$) значения τ_0 (соответственно разрушающей нагрузки P_0) до некоторого предельного значения τ_∞ (соответственно P_∞), которое соответствует полностью влагонасыщенному образцу, содержание воды в котором по его сечению одинаково и можно считать $c \approx c_\infty$ [5, 7].

Следовательно, за все время эксперимента, когда изменение содержания влаги происходит от начального $c(0) = 0$ до конечного $c(t) = c_\infty$, изменение прочности образца при сдвиге $\Delta\tau_0$ при этом составляет:

$$\Delta\tau_0 = \tau_0 - \tau_\infty \quad \text{при} \quad c(t) = c_\infty. \quad (5)$$

Текущее значение снижения прочности при сдвиге при тепловлажностном старении композитов составит:

$$\Delta\tau(t) = \tau - \tau_\infty \quad \text{при} \quad 0 < c < c_\infty, \quad (6)$$

где τ – текущее значение прочности при сдвиге.

В общем случае при тепловлажностном старении ПКМ, возникающий в нем диффузионный профиль поглощенной влаги формирует некоторый профиль механических свойств (в данном случае – сдвиговой прочности). Вид этого профиля, в свою очередь определяет среднее значение механической характеристики, определяемой из испытаний состаренных образцов.

Как было отмечено выше, тепловлажностному старению подвергали образцы ПКМ с двумя поверхностями защищенными слоем связующего (верхней и нижней), с двумя незащищенными боковыми и с двумя незащищенными торцевыми, образовавшимися при нарезке образцов из трубы-заготовки. Вклад диффузии паров воды че-

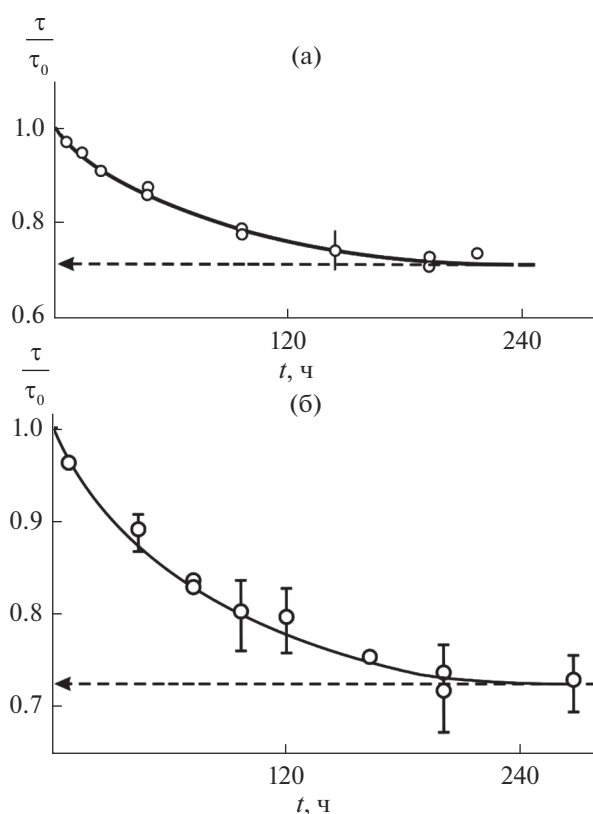


Рис. 6. Зависимость относительной прочности при сдвиге от времени тепловлажностной обработки образцов Русар-органоластика (а) Армос-органоластика (б). Насыщенный H_2O -пар, $95^\circ C$. Стрелкой показан уровень предельной величины τ_∞/τ_0 .

рез торцевые поверхности (т.е. в направлении длины образца), в суммарный влагоперенос и в возможное изменение сдвиговой прочности не рассматривали, вследствие значительного превышения длины образца (50 мм), и соответственно диффузионного пути по сравнению с его другими размерами (7.5 и 10 мм соответственно), а также и относительно небольшой площади поверхности торцов по сравнению с боковыми поверхностями. Следует также отметить, что в формулу (1) для определения сдвиговой прочности длина образца не входит.

В соответствии с [5, 7] было принято, что скорость диффузии через незащищенные грани (т.е. в направлении ширины образца) намного превосходит скорость диффузии через защищенные (т.е. в направлении толщины) и поэтому вкладом этой последней можно пренебречь, по крайней мере на начальном этапе влагопереноса. Соответственно, можно пренебречь и ее влиянием на величину разрушающей нагрузки. Это предположение, как оказалось, хорошо согласуется с экспериментом. Если бы диффузия влаги через защищенные грани, т.е. в направлении перпен-

дикулярном рассматриваемому (в направлении ширины) приводила бы за время эксперимента к заметным повреждениям ПКМ, то зона (плоскость) разрушения перемещалась бы заметно выше или ниже среднего по толщине образца положения. Также мог бы измениться и характер разрушения. Но этого не происходило и практически все состаренные образцы ПКМ также, как и исходные разрушались в близкой окрестности срединной плоскости, т.е. преимущественно от сдвиговых напряжений.

Поэтому для простоты будем рассматривать одномерную двухстороннюю диффузию вдоль оси X через незащищенные боковые грани, приводящую к уменьшению размера несостаренной части в направлении ширины образца. Размер несостаренной части составляет $2(L - l(t))$, где $l(t)$ – зависящий от времени текущий размер состаренной, ближайшей к поверхности влагонасыщенной части образца, $L = 0.5$ см – полуширина образца.

В настоящей работе также, как и ранее в [5, 7] при изучении форсированного тепловлажностного старения базальтопластиков и стеклопластиков было принято, что частично влагосостаренный образец можно приближенно представить как состоящий из двух областей: полностью состаренной, расположенной вблизи поверхности т.е. влагонасыщенной, в пределах которой $c \approx c_\infty$ и соответственно, прочность при сдвиге $\tau \approx \tau_\infty$ и несостаренной внутренней области, в которой $c \approx 0$ и соответственно $\tau \approx \tau_0$. Это означает, что для удобства кинетического анализа реальный диффузионный профиль $c(x, t)$, предположительно в той или иной мере приближающийся к фиксовскому, мы аппроксимировали некоторым равновеликим ему прямоугольным распределением концентрации влаги в образце ПКМ. При таком подходе влияние диффузии H_2O на механические характеристики ПКМ со временем старения t рассматривается как результат перемещения фронта некоторой заданной постоянной концентрации, близкой к насыщенной. Это перемещение приводит к увеличению размера $l(t)$ влагонасыщенной приповерхностной области, в которой $c \approx c_\infty$, и $\tau \approx \tau_\infty$ и к соответствующему уменьшению размера $2(L - l(t))$ внутренней, несостаренной области, в которой $c \approx 0$ и $\tau \approx \tau_0$.

Поэтому для простоты будем рассматривать одномерную двухстороннюю диффузию вдоль оси X через незащищенные боковые грани, приводящую к уменьшению размера несостаренной части образца, равной $2(L - l(t))$, где $l(t)$ – зависящий от времени текущий размер состаренной, ближайшей к поверхности влагонасыщенной части образца.

С учетом выражений (5)–(6), изменение межслоевой прочности при сдвиге как функции вре-

мени старения $\Delta\tau(t) = \tau - \tau_\infty$ будет пропорционально уменьшению размера несостаренной (внутренней) части образца, равной $2(L - l(t))$:

$$\Delta\tau(t) = \tau - \tau_\infty = 2\alpha(L - l(t)), \quad (7)$$

где α – коэффициент пропорциональности.

Из выражения (7) следует выполнение следующих простых соотношений:

при $t = 0$, $l(t) = 0$,

$$\Delta\tau(0) = \tau_0 - \tau_\infty = 2\alpha L \quad (8)$$

и при больших t , когда $l(t) \rightarrow L$, $\tau \rightarrow \tau_\infty$

$$\Delta\tau(t) = \tau - \tau_\infty \approx 0. \quad (9)$$

В рамках модели было принято, что все количество воды, поглощенной к моменту времени t , сосредоточено в предельно состаренной приповерхностной области образца, имеющий размер $l(t)$ и в которой принимается $\tau \approx \tau_\infty$ и $c \approx c_\infty$.

Отсюда, для начального этапа сорбции с учетом выражения (2), (7) и (8) получим:

$$\frac{c(t)}{c_\infty} = \frac{l(t)}{L} = \frac{2}{\pi^{0.5} L} (Dt)^{0.5}, \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \frac{\tau - \tau_\infty}{\tau_0 - \tau_\infty} &= \frac{2\alpha(L - l(t))}{2\alpha L} = \\ &= 1 - \frac{2}{L} \left(\frac{D}{\pi} \right)^{0.5} t^{0.5} = 1 - A_1 t^{0.5}, \end{aligned} \quad (11)$$

где $A_1 = 2L^{-1}(D/\pi)^{0.5}$.

Действительно, как можно видеть из рис. 7а и 7б для обоих изученных органопластиков на начальном этапе тепловлажностного старения экспериментальные данные с удовлетворительной точностью могут быть представлены в виде линейной зависимости в координатах уравнения (11). Из тангенса угла наклона прямых A_1 на рис. 7а и 7б были рассчитаны значения коэффициента диффузии D_1 изученных композитов, представленные в табл. 1.

Далее, для более позднего этапа форсированного тепловлажностного старения ПКМ (сорбции влаги при $c(t)/c_\infty > 0.4$) исходя из формулы (3), соотношений (7), (8) и по аналогии с (10) и (11) были получены следующие выражения для снижения прочности при сдвиге:

$$\frac{\tau - \tau_0}{\tau_0 - \tau_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{4L^2}\right). \quad (12)$$

После логарифмирования выражения (12) получаем:

$$\ln \frac{\tau - \tau_\infty}{\tau_0 - \tau_\infty} = \ln\left(\frac{8}{\pi^2}\right) - \frac{\pi^2 D}{4L^2} t = \text{const} - A_2 t, \quad (13)$$

где $\text{const} = \ln(8/\pi^2)$, $A_2 = (\pi/2L)^2 D$.

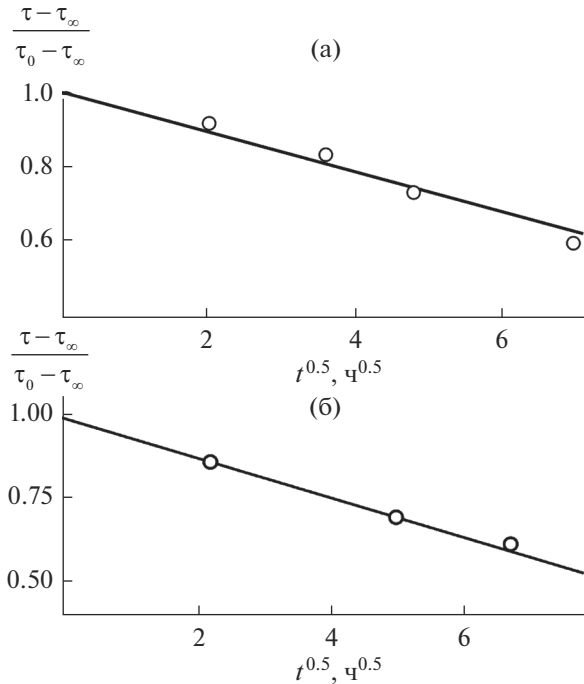


Рис. 7. Зависимость относительной прочности при сдвиге от корня квадратного из времени тепловлажностной обработки образцов Русар- (а) и Армос-органо-пластика (б).

Из рис. 8 и 9 видно, что экспериментальные данные по снижению относительной прочности при сдвиге для обоих изученных ПКМ с хорошей точностью могут быть описаны прямыми линиями в координатах уравнения (13). Из тангенса угла наклона A_2 прямых на рис. 8 и 9 были рассчитаны значения коэффициента диффузии D_2 , представленные в табл. 1.

Таким образом, разработанная кинетическая модель находится в хорошем согласии с экспериментом и позволяет описать изменение сдвиговой прочности ПКМ как на ранних, так и на поздних этапах форсированного тепловлажностного старения.

Как видно из табл. 1, в случае в Русар-органо-пластика значения параметров D_1 и D_2 , полученные из механических испытаний различаются между собой в ≈ 1.82 раза, причем $D_1 < D_2$. Причины этого не вполне ясны и отмеченный эффект требует дальнейшего изучения. Здесь же следует отметить два момента. Во-первых, это противоположный характер соотношений между D_1 и D_2 , найденных из влагопоглощения ($D_2 < D_1$) и из данных механических испытаний ($D_2 > D_1$). И во-вторых, главным образом то, что параметры D_1 и D_2 , найденные из влагопоглощения (гравиметрия) превышают значения параметров D_1 и D_2 найденных из механических испытаний (табл. 1)

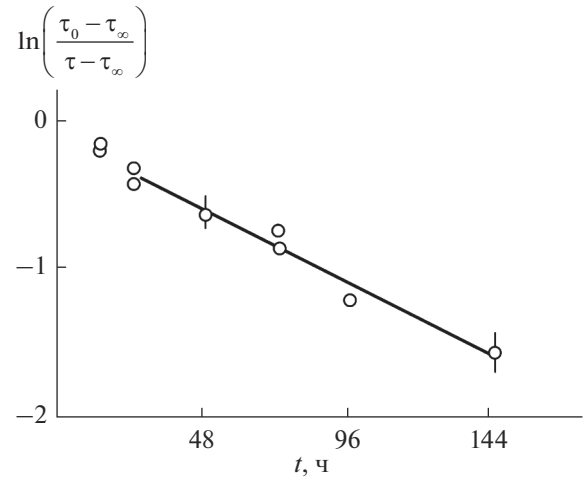


Рис. 8. Зависимость логарифма относительной прочности при межслоевом сдвиге от времени тепловлажностной обработки образцов Русар-органо-пластика.

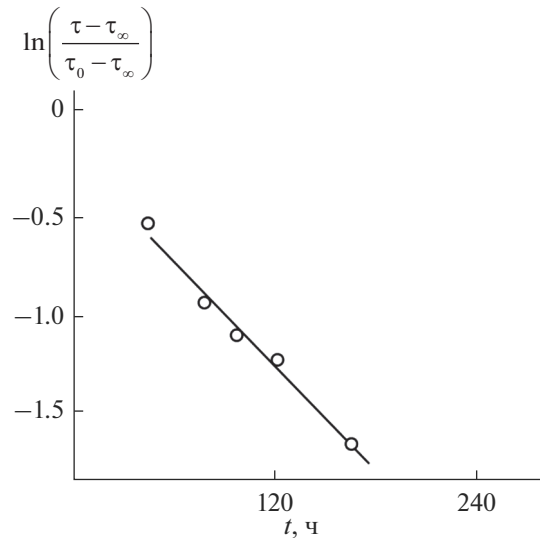


Рис. 9. Зависимость логарифма относительной прочности при межслоевом сдвиге от времени тепловлажностной обработки образцов Армос-органо-пластика.

соответственно, в ≈ 3.3 и 1.35 раза. Поскольку взаимосвязь кинетики физико-химических процессов и кинетики изменения механических свойств при старении материалов является одним из основополагающих моментов современного прогнозирования эксплуатационной стойкости материалов, то представлялось целесообразным хотя бы вкратце проанализировать возможные причины отмеченных выше различий в значениях параметров D_1 и D_2 , найденных из влагопоглощения и из данных механических испытаний для Русар-органо-пластика (табл. 1).

Таблица 1. Диффузионно-кинетические параметры сорбции паров воды и снижения межслоевой прочности при сдвиге при тепловлажностной обработке органопластиков (насыщенный пар, 95°C)

Композит	$c_{\infty}, \%$	$D_1 \times 10^7,$ см ² /с	$D_2 \times 10^7,$ см ² /с	$\frac{P_{\infty}}{P_0}$	$D_1 \times 10^7,$ см ² /с	$D_2 \times 10^7,$ см ² /с
	из гравиметрических данных по влагопоглощению			из данных механических испытаний		
Органопластик Русар-С 600 + ЭДТ-10	5.86	5.67	4.2	0.72	1.7	3.10
Органопластик Армос-600 АНК+ ЭДТ-10	6.80	3.10	2.78	0.75	2.50	2.55

Примечание. D_1 – определен по уравнениям (2) и (11) соответственно; D_2 – определен по уравнениям (4) и (13) соответственно.

По-видимому, наблюдаемые различия связаны как минимум с двумя причинами.

Во-первых, с наличием в ПКМ различных по своим транспортным свойствам фаз (пространственных областей). Параметры D_1 и D_2 , определенные из кинетики сорбции являются усредненными и отражают в среднем суммарную сорбцию в ПКМ, т.е. сорбцию влаги по всем его компонентам (фазам): волокно, связующее и межфазные переходные зоны. В тоже время очевидно, что в реализации каких-либо конкретных механических свойств основную роль могут играть не все, а только некоторые структурные компоненты (или фазы) ПКМ. Соответственно, и в кинетике изменения уровня этих свойств результате старения основную роль будут играть структурные превращения и вода, сорбированная именно в этих компонентах ПКМ. За величину межслоевой сдвиговой прочности отвечают прослойка связующего и в основном межфазный адгезионный слой, т.е. слой, состоящий из приповерхностных слоев волокна и связующего, в котором свойства этих компонентов ПКМ изменены по сравнению со свойствами их объемных фаз вследствие диффузионных и адсорбционных (т.е. адгезионных) взаимодействий. Отсюда следует, что значения параметров (D_1 и D_2), полученные из механических испытаний на сдвиг в большей мере отражают специфику сорбции влаги и соответственно разрушения адгезионных связей именно в этих переходных адгезионных слоях, имеющих градиентное строение (межфазных переходных зонах). Значения параметров D_1 и D_2 , определенные из данных по сорбции H_2O -пара усреднено характеризуют диффузию H_2O -пара во все компоненты композита. То есть в изменении сдвиговой прочности композита активно участвует только та часть от общего диффузионного потока воды, которая локализуется в граничных слоях. С этим, по-видимому, можно связать отмеченное для Русар-органопластика превышение значений параметров D_1 и D_2 , найденных гравиметрически, над значениями этих параметров, полученных из механических испытаний (табл. 1). Отмеченные

различия могут быть также связаны и с тем обстоятельством, что образование устойчивого повреждения гидратной природы в граничном слое ПКМ, приводящего к соответствующему снижению сдвиговой прочности происходит в результате диффузии и сорбционного взаимодействия (гидратации) с полимером не одной, а большего числа молекул с образованием кластера.

Во-вторых, превышение параметров D_1 и D_2 полученных из гравиметрических данных по влагопереносу над значениями, полученными из данных механических испытаний могло бы быть отчасти связано с ограничениями, присущими самой рассмотренной модели. Основные из этих ограничений состоят, во-первых, в упрощении вида концентрационного профиля влаги в образце материала, и во-вторых, в не учете других возможных процессов, протекающих при тепловлажностном воздействии на композит, и следовательно, способных в той или иной мере влиять на изменение его сдвиговой прочности. В рамках модели рассматривается только влияние диффузии водяного пара на снижение сдвиговой прочности композита. Возможное влияние других процессов (тепловое старение, релаксация структурных напряжений), способных параллельно протекать в этих же условиях и приводить к некоторому дополнительному изменению (снижению или увеличению) прочности не учитывается. Протекание в ПКМ процессов упрочнения будет приводить к частичной компенсации отрицательного влияния влагопоглощения на сдвиговую прочность, что формально-кинетически эквивалентно замедлению старения, т.е. снижению скорости повреждающего воздействия влагопереноса и соответственно, уменьшению эффективных кинетических коэффициентов D_1 и D_2 , определяемых из данных механических (но не гравиметрических!) испытаний.

В противоположном случае, т.е. при параллельном протекании разупрочняющих процессов, их вклад будет внешне проявляться как ускорение повреждающего воздействия от диффузии воды и, соответственно, как формальное увеличение эф-

фективных коэффициентов D_1 и D_2 , определяемых из данных механических испытаний.

Поскольку увеличения сдвиговой прочности при тепловом старении Русар-органоластика в условиях эксперимента не было зафиксировано, то наблюдаемые различия параметров D_1 и D_2 определенных различными способами (табл. 1) с большей вероятностью следует связать с первой из рассмотренных причин, т.е. с сорбцией воды и соответственно разрушением адгезионных связей в переходных адгезионных слоях, имеющих градиентное строение – межфазных переходных зонах.

Соотношение $D_2 > D_1$, полученное из данных механических испытаний (табл. 1), может указывать на наличие зависимости $D(c)$, т.е. положительного концентрационного эффекта при диффузии воды в межфазном слое органоластика на основе волокон Русар (но не в композите в целом!).

В случае органоластика на основе волокон Армос значения параметров D_1 и D_2 , найденные из влагопоглощения и из механических испытаний, различаются незначительно (табл. 1). Эти различия не превышают 25%, что указывает на два следующих момента. Во-первых, на отсутствие концентрационного эффекта для интегральной сорбции паров H_2O композитом в целом и, во-вторых, на отсутствие этого эффекта и для межфазного слоя. Довольно близкие значения параметров D_1 и D_2 , найденных из интегральной сорбции влаги ПКМ и из механических испытаний по изменению межслоевой сдвиговой прочности указывают, по крайней мере на то, что в случае Армос-органоластика различия в структурной организации и диффузионных свойствах межфазного слоя и объемных свойств композита невелики и меньше, чем соответствующие различия в случае органоластика на основе волокон Русар.

Отмеченные различия между Русар- и Армос-органоластиками в закономерностях и параметрах влагопереноса и снижения межслоевой сдвиговой прочности с определенностью указывают на различия в состоянии (организации) межфазных слоев в этих ПКМ. Известно, что волокна Русар и Армос являются практически химическими аналогами и существенно различаются только условиями формования. Поэтому, вполне вероятно предположить, что отмеченные различия обусловлены различным состоянием поверхности волокон, сформованных по различной технологии. Различия в состоянии поверхности волокон будут приводить, в свою очередь, к различиям в адгезионном взаимодействии этих волокон с эпоксидным связующим и, как следствие, к различной организации межфазных слоев в этих ПКМ.

Это предположение прямо подтверждается данными работ [15, 16]. В работе [15] показано, что

полярная составляющая поверхностной энергии для волокон Русар составляет 3.8 мДж/м^2 , что почти на порядок выше, чем для волокон Армос (0.4 мДж/м^2), а в [16] методом растровой электронной микроскопии были показаны существенные различия в морфологии поверхностного слоя волокон Русар и Армос.

Различная полярность и морфология поверхностного слоя волокон Русар и Армос приводит при получении органоластика к различиям в организации межфазных слоев композитов и, соответственно, к наблюдаемым различиям в их диффузионно-сорбционных свойствах и параметрах тепловлажностного старения (табл. 1).

ВЫВОДЫ

1. Установлены кинетические закономерности влагопереноса в эпоксидных органоластиках на основе арамидных волокон Русар и Армос и определены входящие в них параметры при форсированном (перегретый пар) тепловлажностном воздействии.

2. Показано, что диффузия паров воды в изученные композиты может быть с удовлетворительным приближением описана закономерностями Фика. При этом, в случае Русар-органоластика приближение к закону Фика лучше (отклонения меньше), чем в случае Армос-органоластика. В случае Армос-органоластика, наблюдаемые на начальном коротком этапе отклонения связываются с протеканием сорбции по релаксационному механизму. На последующих этапах влагоперенос в Армос-органоластике, может быть с удовлетворительной точностью описан в соответствии с законом Фика.

3. Показано, что кинетические закономерности физико-химического процесса – влагопереноса в значительной мере управляют кинетикой изменения макроскопической механической характеристики материалов – межслоевой сдвиговой прочности. Предложена кинетическая диффузионная модель тепловлажностного старения (снижения прочности при сдвиге) изученных материалов. Модель согласуется с экспериментом и позволяет с удовлетворительной точностью описать изменение сдвиговой прочности ПКМ как на ранних, так и на поздних этапах форсированного тепловлажностного старения.

4. Выявлены ограничения, присущие созданной модели. Основным ограничением являются неучет в явном виде гетерогенности ПКМ и связанных с ней спецификой влияния диффузии воды на сдвиговую прочность ПКМ при тепловлажностном воздействии и с этим связывается расхождение значений кинетических параметров, найденных из данных по влагопереносу и из данных по снижению прочности при сдвиге.

5. Результаты сравнительного анализа кинетики сорбции влаги и изменения сдвиговой межфазной прочности указывают на различную организацию межфазных переходных (адгезионных) слоев в изученных композитах.

6. Различная полярность и морфология поверхностного слоя волокон Русар и Армос приводит к различиям в организации межфазных слоев в композитах и, соответственно, к наблюдаемым различиям в их диффузионно-сорбционных свойствах и параметрах тепловлажностного старения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Машиностроение. Энциклопедия, Т. II-4. Неметаллические конструкционные материалы. М.: "Машиностроение", 2005. С. 189.
2. Каблов Е.Н. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2007. № 1. С. 2.
3. Железина Г.Ф., Матвеева Н.Н. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2007. № 1. С. 11.
4. Dalinkevich A.A., Mikheev P.V., Gusev S.A. et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. V. 54. № 7. P. 1326.
5. Dalinkevich A.A., Gumargalieva K.Z., Marakhovskii S.S. et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2015. V. 51. № 7. P. 1176.
6. Далинкевич А.А., Гумаргалиева К.З., Суханов А.В. и др. / Труды 4-ой Московской Международной конференции "Теория и практика технологии производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов" (ТПКММ), Москва, 26–29 апреля 2005. С. 111.
7. Далинкевич А.А., Гумаргалиева К.З., Суханов А.В. и др. / Труды 5-ой Московской Международной конференции "Теория и практика технологии производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов" (ТПКММ), Москва, 24–27 апреля 2007. С. 111.
8. Пойманов А.М., Бельник А.Р., Носов Е.Ф. Диффузия воды в эпоксидных пластиках // В Сб.: Диффузионные явления в полимерах. М.: Изд-во: ВХО им. Д.И. Менделеева, 1974. С. 37.
9. Перлин С.М., Макаров В.Г. Химическое сопротивление стеклопластиков. М.: Химия, 1983. С. 184.
10. Гуртовник И.Г., Соколов В.И., Трофимов Н.Н. и др. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков. М.: Мир, 2003. С. 168.
11. Трофимов Н.Н., Канович М.З., Карташов Э.М. и др. Физика композиционных материалов. М.: Мир, 2005. Т. 2. С. 315.
12. Моисеев Ю.В., Заиков Г.Е. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. М.: Химия, 1979. С. 108.
13. Заиков Г.Е., Иорданский А.Л., Маркин В.С. Диффузия электролитов в полимерах. М.: Химия, 1984. С. 43–82.
14. Цилипоткина М.В. Изучение структуры полимера сорбционным методом. В кн.: Современные физические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1982. С. 198.
15. Пахомов К.С., Антипов Ю.В., Чалых А.Е. и др. // Вестник казанского технологического университета. 2016. Т. 19. № 1. С. 5.
16. Куперман А.М., Горенберг А.Я., Иванова-Мумжиева В.Г. и др. // Вопросы оборонной техники, сер. 15. 2012. Вып. 4 (167). С. 24.