

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОПОГЛОЩЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОДВЕРЖЕННЫХ МЕХАНИЧЕСКОМУ И ТЕМПЕРАТУРНОМУ ВОЗДЕЙСТВИЯМ, МЕТОДОМ МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНОЙ ТОМОГРАФИИ

© 2023 г. Е. В. Морозов^{1, 2, *}, А. В. Ильичев¹, В. М. Бузник¹

¹Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук
Федерального исследовательского центра “Красноярский научный центр СО РАН”, Красноярск, Россия

²Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук,
Федерального исследовательского центра “Красноярский научный центр СО РАН”, Красноярск, Россия

*E-mail: morozov@iph.krasn.ru

Поступила в редакцию 05.02.2023;

после доработки 11.04.2023;

принята в печать 20.04.2023

В работе представлены результаты исследования процессов водопоглощения образцами полимерных композиционных материалов на основе стеклопластика, подвергнутых низкоскоростному ударному воздействию с регулируемой энергией удара и знакопеременному температурному циклированию. С помощью метода магнитно-резонансной томографии (МРТ) визуализировано распределение поглощенной воды в структуре стеклопластика и изучена динамика ее накопления в различных областях образца. Обнаружено, что ударное механическое воздействие приводит к неоднородному распределению абсорбированной воды в образцах, а также к существенному аккумулярованию свободной воды в областях разрушений и прилегающих к ним слоях в случае нарушения целостности внешнего слоя материала. Показано, что циклическое знакопеременное температурное воздействие не приводит к заметному изменению процессов водопоглощения и сопоставимо по своему эффекту с механическим неразрушающим воздействием. Полученные с помощью МРТ результаты хорошо согласуются с данными традиционных весовых измерений, что показывает эффективность метода в диагностике дефектов и механических повреждений полимерных композиционных материалов, подверженных воздействию водной среды.

Ключевые слова: композиционный материал, стеклопластик, ядерный магнитный резонанс, магнитно-резонансная томография, водопоглощение.

DOI: 10.31857/S0207401X23110067, **EDN:** PXWKHF

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к композиционным материалам в мире неуклонно растет, поскольку все больше конструкций и изделий, изготавливавшихся ранее из металла, начинают производить из полимерных композиционных материалов (ПКМ), обладающих широким набором полезных свойств, которые легко варьируются под эксплуатационные требования [1]. Применение ПКМ позволяет сконструировать изделия с более высокими технологическими и эксплуатационными возможностями, что важно в автомобильной, ракетно-космической и авиационной отраслях, где, безусловно, важнейшую роль играют такие показатели, как вес материала, хорошие физико-механические характеристики, радиопрозрачность, коррозионная стойкость и др.

При всех достоинствах полимерные КМ имеют и ограничения. В частности, их нельзя отнести к гидрофобным материалам, а присутствие воды в них не только изменяет их свойства, включая эксплуатационные, но может способствовать и преждевременному разрушению ПКМ. По способности поглощать воду ПКМ различаются в зависимости от природы армирующего наполнителя (углеродный, стеклянный, арамидный, базальтовый, целлюлозный и др. [2, 3]) и химического состава полимерной матрицы (кремнийорганические, эпоксидные, фенолформальдегидные и др. [4]). Кроме того, для матриц следует учитывать влияние модифицирующих компонентов на диффузию воды и дополнительные факторы: введение пластификаторов, колеровочных составов, армирующих наполнителей и др. Средний уровень влагопоглощения при выходе на плато равновесного состояния для ПКМ таков: углепла-

стик — 0.5–1%, стеклопластик — 1–2%; органо-пластик — 1.5–5%. Но даже, казалось бы, невысокие показатели абсорбции воды сильно сказываются на физико-механических характеристиках ПКМ, снижая их в среднем на 15–25% (в зависимости от состава композита). В связи с этим определение способности ПКМ поглощать воду является важным этапом в разработке и внедрении их в производственную практику.

Наиболее применяемыми методами определения влагосодержания в ПКМ являются: 1) измерение массы образцов в процессе сорбции и десорбции воды; 2) натурная экспозиция материалов с предварительной и последующей сушкой образцов до стабилизации массы; 3) аналитический метод титрования по Фишеру с помощью газовой хроматографии и ИК-фурье-спектроскопии [5]. Первые два способа просты в техническом плане и дают информацию о массе абсорбированной и десорбированной в образце воды; третий способ позволяет определить и тип воды (связанная, свободная). Наиболее доступные весовые методы являются интегральными — они характеризуют образец в целом и не дают представлений о характере распределения воды в объеме образца, что чрезвычайно важно, особенно при наличии в образце ПКМ дефектов, появляющихся при нарушении технологических режимов изготовления образца или внешнего механического воздействия. Таким образом, актуальной задачей является применение новых методов, способных давать информацию о состоянии и локализации воды внутри испытуемого образца. Эффективным методом, способным обеспечить получение такой информации, является магнитно-резонансная томография (МРТ). Данный метод получил широчайшее признание в области медицинской диагностики и исследований биологических систем [6], однако его применение в области наук о материалах достаточно ограничено [7, 8]. Несмотря на это, в ряде работ продемонстрирована эффективность МРТ в исследовании процессов водопоглощения и набухания в полимерных и композиционных материалах [9–11].

В данной работе метод МРТ был применен к исследованию процессов водопоглощения полимерным композиционным материалом на основе эпоксидного связующего и тканого стекленного наполнителя. Анализ водопоглощения стеклопластиком проводился после двух предварительных воздействий, имитирующих эксплуатационные факторы. Первый фактор — механическое повреждение, которое для реальной конструкции может быть вызвано сложнапряженным состоянием или внешним воздействием (например, ударом). Второй фактор — климатическое воздействие: эксплуатация при циклическом воздействии знакопеременной температуры, воздействие тепловлажной среды, термоциклирование и др. Данные факторы могут проявляться отдельно и совместно, способствуя накаплива-

нию микро- и макроструктурных повреждений в материале, заметно увеличивая абсорбцию воды, вследствие чего снижаются упруго-прочностные характеристики, вплоть до преждевременного разрушения материала в процессе эксплуатации.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследования была изготовлена плита стеклопластика марки ВПС-48 (НИЦ “Курчатовский институт” (ВИАМ), Россия) на основе эпоксидного связующего марки ВСЭ-1212 (НИЦ “Курчатовский институт” (ВИАМ), Россия) и стеклоткани фирмы “Porcher” с квазиизотропной симметричной схемой армирования $[+45; 0; 90; -45]_{24}$ по стандартному режиму [12, 13]. Затем из плиты толщиной 4 мм были изготовлены образцы длиной 80 мм и шириной 10 мм, которые подвергались низкоскоростному удару. Также были изготовлены образцы длиной 30 мм и шириной 10 мм, которые в последующем подвергались знакопеременному температурному воздействию.

Создание контролируемых дефектов (трещин, расслоений и пр.) в образцах, вызванных низкоскоростным ударным воздействием, осуществлялось с использованием маятникового копра модели PSd 50/15 (Германия) со шкалой запасенной энергии маятника до 15 Дж. Механические испытания проводились по методу Шарпи (ГОСТ 4647-2015) на определение ударной вязкости образцов без надреза. Значения параметров механического воздействия маятника на исследуемые образцы приведены в табл. 1, а фотографии соответствующих образцов представлены на рис. 1. В зависимости от энергии ударного воздействия на образцы изменяется характер локальной области разрушения. Вследствие этого в процессе сорбции области распространения воды в структуре ПКМ будут иметь различный характер [14–16].

Были подобраны (табл. 1) оптимальные энергии удара для четырех групп образцов: группа I — 0.5 Дж/мм, группа II — 0.7 Дж/мм, группа III — 1.0 Дж/мм, группа IV — 1.3 Дж/мм). Группы образцов I и II после удара не получили видимых повреждений. В группе III наблюдаются дефекты в виде внутренних межслойных расслоений (светлые пятна), а при осмотре на микроскопе Olympus модели BX51 (Japan) с увеличением $\times 50$ на поверхностной зоне образца обнаружены дефекты (трещины). У группы образцов IV при визуальном осмотре наблюдаются разрушения — дефекты в зоне контакта бойка с образцом (нарушение сплошности, а на обратной стороне разрушение армирующего наполнителя и матрицы в форме трещины).

Вторая серия образцов подвергалась циклическому воздействию знакопеременной температуры. Для этого образец, находящийся при комнатной температуре, помещался в резервуар с жид-

Таблица 1. Результаты низкоскоростного ударного воздействия

Группа	№ образца	Энергия, запасенная маятником в расчете на 1 мм образца, Дж	Энергия, запасенная маятником в расчете на общую толщину образца, Дж	Визуальный характер разрушения	Анализ характера разрушения под микроскопом
I	2-1	0.5	2.94	без видимых повреждений	—
	2-2	0.5	2.83		—
	2-3	0.5	2.95		—
II	2-4	0.7	4.10	без видимых повреждений	—
	2-5	0.7	4.12		—
	2-6	0.7	3.89		—
III	2-7	1	5.56	без видимых повреждений	—
	2-8	1	5.88		Лицевая сторона: дефекты в виде трещин на поверхностном слое
	2-9	1	5.91		
IV	2-10	1.3	7.54	дефекты в зоне контакта бойка (нарушение сплошности); оборотная сторона: разрушение армированного наполнителя либо матрицы (расслоения)	Разрушение поверхностного слоя, дефекты матрицы, расслоения по сечению
	2-11	1.3	7.70		
	2-12	1.3	7.62		

ким азотом (-196°C) и выдерживался 7–12 мин, затем возвращался в исходные условия, где отогревался в течение 10–15 мин. После этого образец тщательно протирался для устранения конденсата атмосферной влаги. Водонасыщение проводилось уже после окончания запланированного циклического знакопеременного воздействия температуры. Использовались следующие образцы: “0” — исходный образец, “100”, “350” и “1400” — количество температурных циклов “комнатная температура—жидкий азот”.

После проведения заданного воздействия образцы помещались в дистиллированную воду при комнатной температуре ($+23^{\circ}\text{C}$), где выдерживались в течение 365 дней. Через определенные интервалы времени проводились фиксация изменения массы образцов и регистрация томографических изображений. Измерение массы проводилось с помощью аналитических весов GH 252 производства компании AND (Japan).

Регистрация томографических изображений осуществлялась с использованием ЯМР-спектрометра AVANCE DPX 200 производства компании Bruker (Germany) с томографической приставкой в следующей комплектации: сверхпроводящий криосоленоид с теплым отверстием диаметром 89 мм и величиной постоянного магнитного поля 4.7 Тл; градиентная система GREAT 3/60; датчик

MICRO 2.5 с максимальной амплитудой градиента магнитного поля в 1 Тл/м; радиочастотная катушка 1H по типу “птичья клетка” диаметром 25 мм. Получение изображений и обработка данных проводились с помощью программного обеспечения спектрометра ParaVision 4.0.

Вследствие коротких значений времен ядерной магнитной релаксации воды в твердых материалах томографические изображения были получены с помощью методики поточечного построения изображений, дающей интегральное распределение интенсивности сигнала ЯМР по всей толщине выбранного направления визуализации (рис. 2). Параметры изображений: TR (время повторения импульсной последовательности) — 4 мс, FOV (поле обзора) — 20 мм, матрица 32×32 пикселей, NEX (число накоплений) — 40, TA (время регистрации) — 3 мин. Для корректной нормировки сигнала на изображения использовался реперный сигнал от воды в запаянном капилляре, находившемся в поле обзора томографического изображения.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование водопоглощения ПКМ, подвергнутых ударному воздействию

На рис. 3 представлены графики изменения массы образцов в зависимости от времени водо-

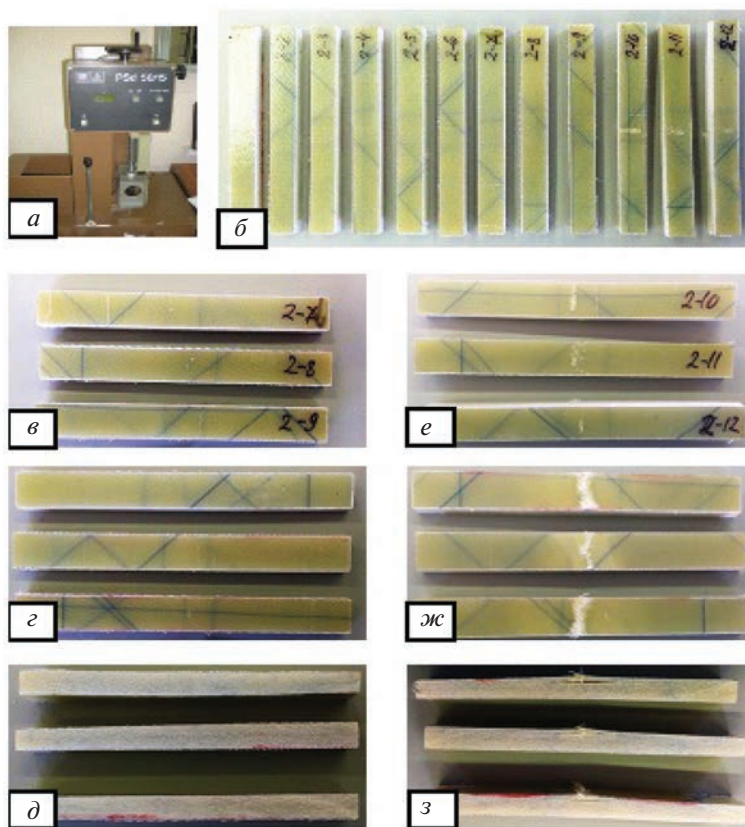


Рис. 1. Образцы ПКМ после ударного воздействия. *а* – маятниковый копер; *б* – общий вид образцов после ударного воздействия (лицевая сторона); *в–д* – образцы группы III в трех изометрических плоскостях; *е–з* – образцы группы IV в трех изометрических плоскостях.

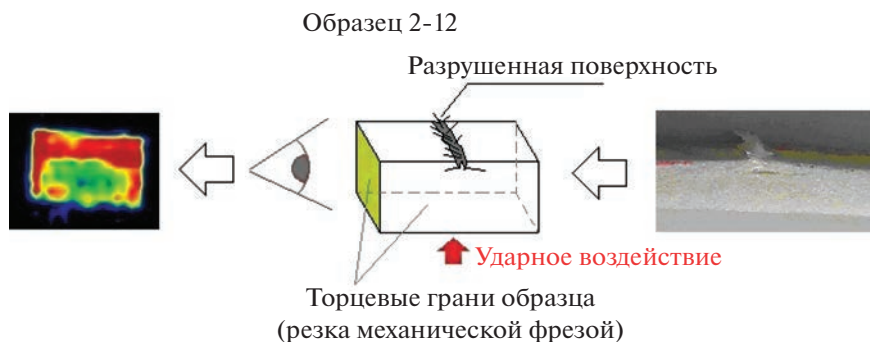


Рис. 2. Схема проекции томограмм относительно геометрии образца.

поглощения. Из этих графиков отчетливо видно, что образец с разрушенной поверхностью поглощает заметно больше воды (до 2 вес.%), особенно в течение первых 10 сут после начала процесса. По-видимому, это связано с интенсивным поглощением воды, в первую очередь, разрушенными слоями [17, 18]. После этого наступает фаза поглощения воды остальной массой образца и рост кривой уже мало отличается от такового для остальных образцов. Очевидно, что весовые из-

мерения не позволяют дифференцировать вклад в общее изменение массы образцов, вносимый поврежденными в результате воздействия участками. Для более глубокого понимания картины протекающих процессов был использован метод МРТ.

На рис. 4 представлены томограммы контрольного образца 2-16 и двух образцов после ударного воздействия – 2-9, 2-12, полученные в процессе водопоглощения. Поскольку для образцов групп I и II общий вид картины протекающих

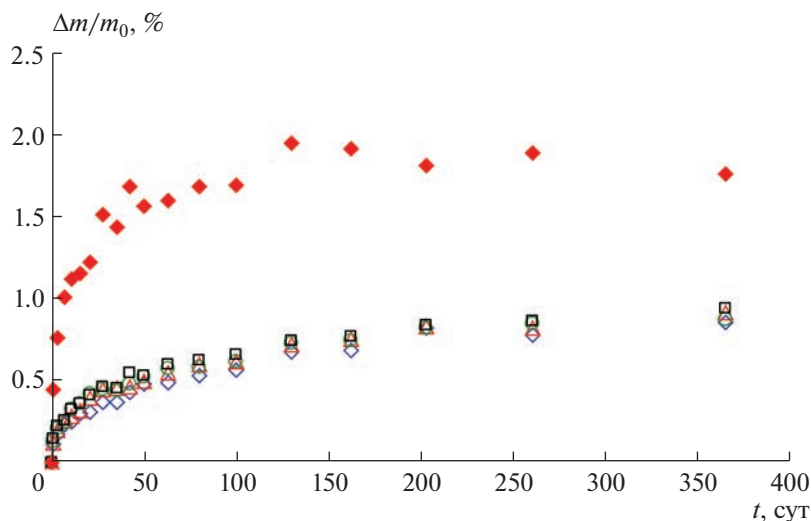


Рис. 3. Изменение массы образцов при экспозиции в воде после механического ударного воздействия: $\diamond$ — контрольный образец 2-16, не подвергавшийся воздействию; Δ — образец 2-3, $\circ$ — образец 2-6, $\square$ — образец 2-9, $\blacklozenge$ — образец 2-12.

процессов практически не отличается от таковой для контрольного образца, на рис. 4 они не представлены. Из представленных томограмм видно, что при разрушении поверхностных слоев образца ПКМ 2-12 наблюдается значительное изменение характера водопоглощения: происходит быстрое аккумулятивное поглощение воды в зоне наибольшего разрушения на глубину до 1/3 толщины образца. При этом наиболее интенсивный сигнал поглощенной воды обнаруживается непосредственно в зоне разрыва сплошности материала (макротрещине), что отчетливо визуализируется на томограммах в вертикальной плоскости (не представлены в работе). Это происходит в большей степени за счет мобильной (несвязанной) воды при влагопереносе в области дефектности и в зоне свободного объема образца, образованного после ударного воздействия. Как показано с помощью весовых измерений, в случае механического воздействия, не приводящего к повреждению внешней поверхности образца (т.е. там, где сохраняется целостность даже при наличии внутренних дефектов в виде межслоевых расслоений), разница в водопоглощении между контрольным и поврежденными образцами является незначительной. Это согласуется с результатами МРТ-визуализации, которые демонстрируют схожесть характера абсорбции воды между контролем и образцами, подвергнутыми механическому воздействию.

Профили интенсивности сигнала на томограммах, построенные вдоль толщины образца, показали слабое изменение сигнала с увеличением времени контакта с водой для контрольного образца и несколько большую вариацию для поврежденных образцов. При этом разница между последним (260d) и исходным (0d) профилями для каждого из представленных образцов, нормированная на интенсивность сигнала его исходно-

го профиля, демонстрирует ассиметричное водопоглощение, вызванное направленным ударом (рис. 5a). Так, для контрольного образца относительный прирост сигнала примерно одинаков от обеих плоскостей, в то время как в подвергнутых механическому воздействию образцах происходит преимущественное аккумулятивное поглощение влаги с поверхности, обладающей дефектной структурой (на противоположенной стороне от удара). Особенно это видно в образце 2-12, одна из поверхностей которого была разрушена. Интегрирование площади под представленными кривыми позволяет оценить влияние удара на относительный прирост интенсивности сигнала I . Оказалось, что интеграл растет с увеличением суммарной энергии удара (Дж) экспоненциально (рис. 5б).

Исследование водопоглощения ПКМ, подвергнутых температурному воздействию

Весовые измерения процесса водопоглощения образцами, подвергнутыми температурному воздействию, показали практически полное отсутствие какого-либо влияния данного воздействия на количественный характер изменения кривых (рис. 6). Отчетливо видно, что надежно фиксируемая разница достигается только для образца с числом температурных циклов, равным 1400, в то время как кривые поглощения остальных образцов совпадают в пределах точности эксперимента. При этом сам характер проникновения влаги не изменяется даже при большом числе температурных циклов (1400) — наблюдается только небольшое увеличение суммарного водопоглощения. Это влияние по своему масштабу сопоставимо с эффектом слабого ударного воздействия в случаях сохранения целостности поверхности образцов.

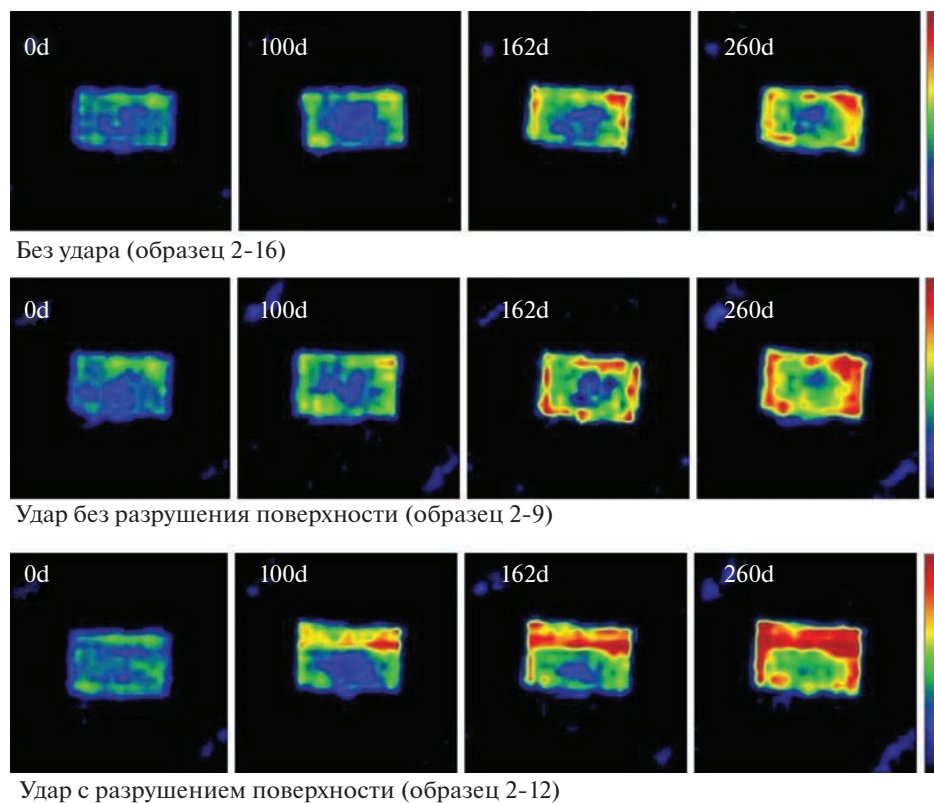


Рис. 4. Томограммы контрольного (2-16) и подвергнутых ударному воздействию (2-9, 2-12) образцов в процессе водопоглощения.

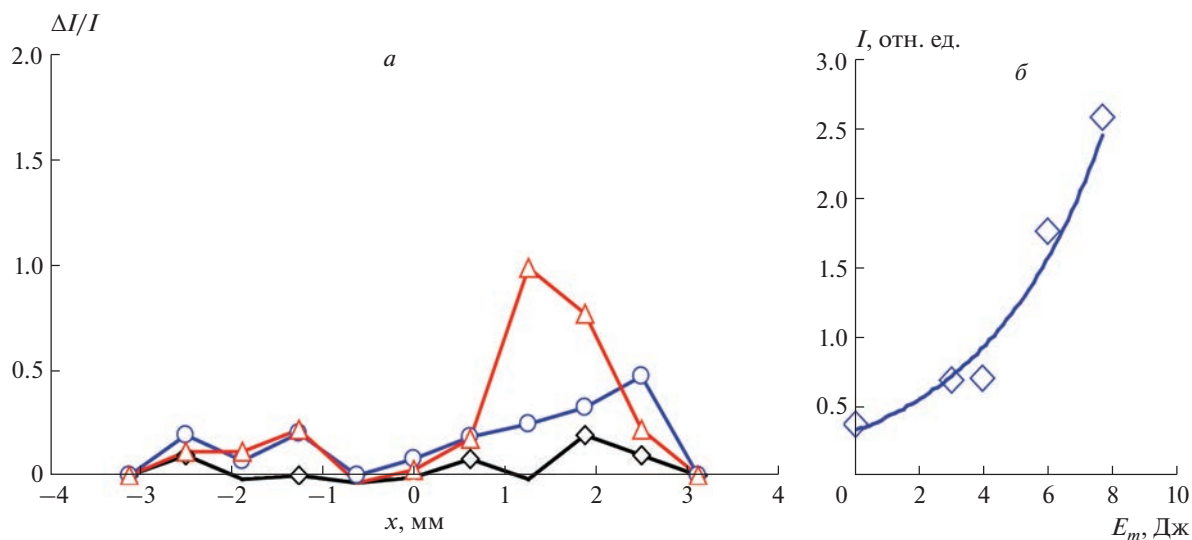


Рис. 5. *a* – Нормированные профили относительной интенсивности сигнала I на томографических изображениях образцов ($\diamond$ – 2-16, $\circ$ – 2-9, $\triangle$ – 2-12) в процессе водопоглощения через 260 сут после начала; *б* – зависимость интеграла площади под нормированными профилями интенсивности сигнала от энергии удара E_m .

Томографические изображения образцов в процессе водопоглощения демонстрируют постепенное увеличение интенсивности сигнала от приповерхностных областей (рис. 7). Можно ви-

деть, что рост интенсивности сигнала симметричен; при этом в образце “1400” интенсивность сигнала на томограммах заметно выше, чем в контрольном. Данный эффект также заметен на

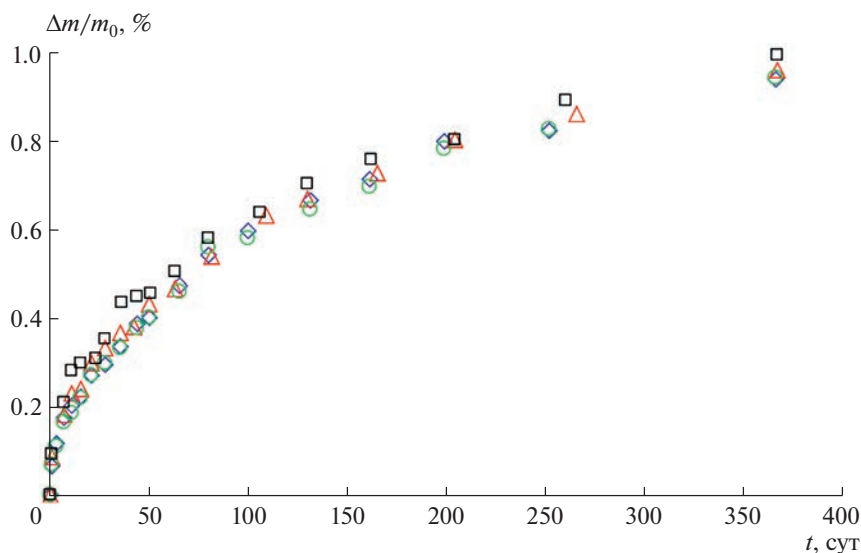


Рис. 6. Изменение массы образцов при экспозиции в воде после циклического знакопеременного температурного воздействия: $\diamond$ — исходный образец; Δ , $\circ$, $\square$ — 100, 350 и 1400 температурных циклов соответственно.

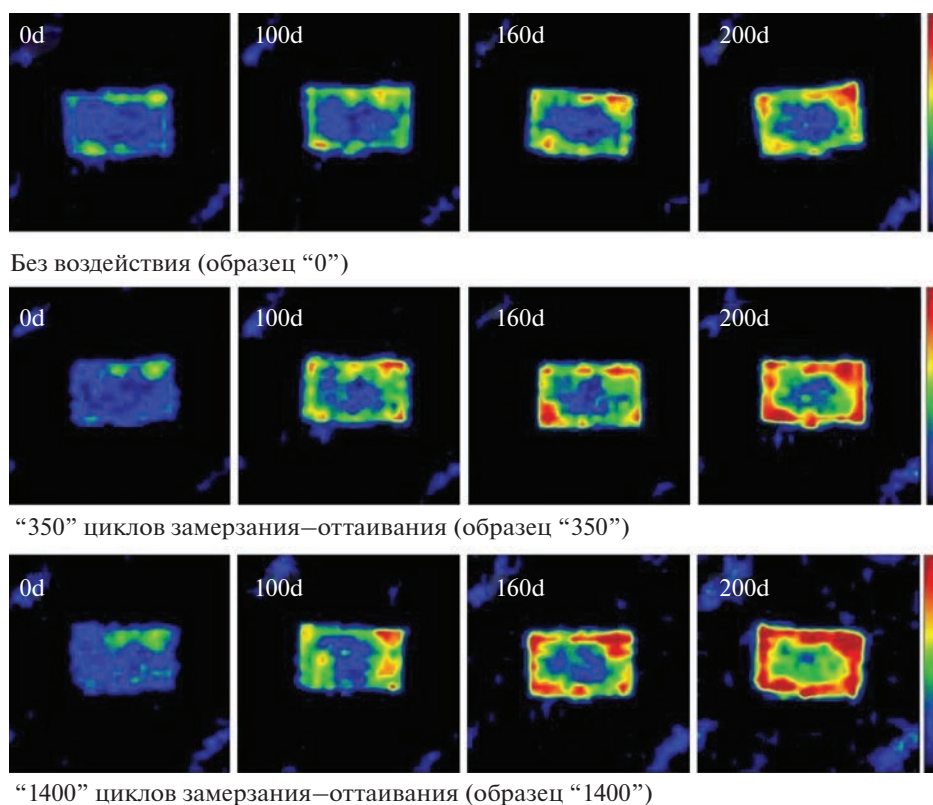


Рис. 7. Томограммы контрольных срезов после водонасыщения исходного образца и образцов после температурного знакопеременного воздействия.

профилях интенсивности сигнала, построенных вдоль толщины образца. Так, разница между последним (200d) и исходным (0d) профилями для изучаемых образцов, нормированная на интен-

сивность сигнала исходного профиля (рис. 8a), демонстрирует симметричное водопоглощение, в отличие от образцов, поврежденных ударом. Для контрольного и остальных образцов прирост ин-

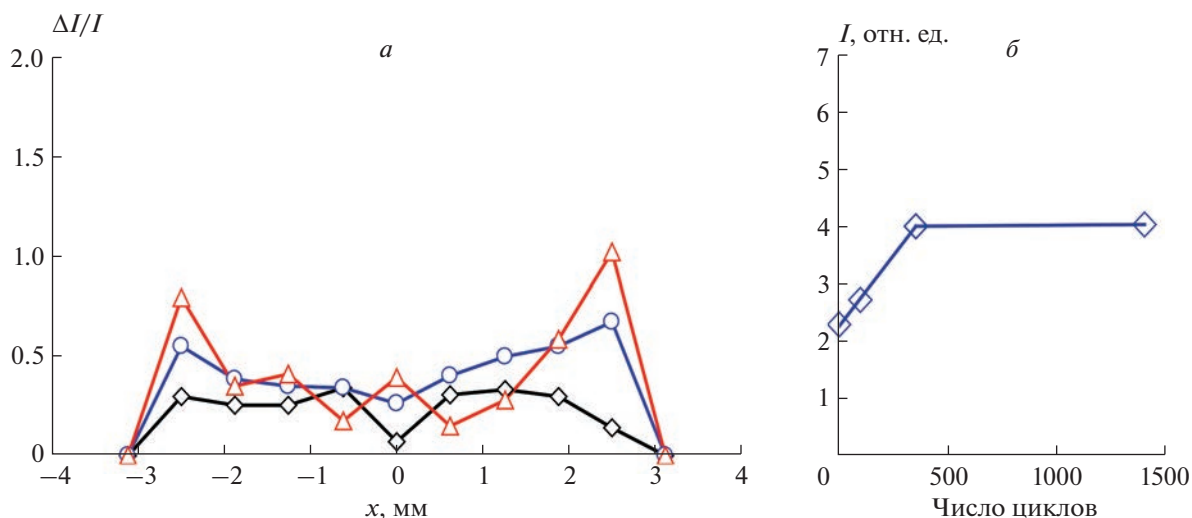


Рис. 8. *а* – Нормированные профили относительной интенсивности сигнала на томографических изображениях образцов ($\diamond$ – “0”, $\circ$ – “350”, Δ – “1400”) в процессе водопоглощения через 200 сут после начала; *б* – зависимость интеграла площади под нормированными профилями интенсивности сигнала от числа знакопеременных температурных циклов.

тенсивности сигнала примерно одинаков от обеих плоскостей, что свидетельствует об отсутствии преимущественного направления диффузии и аккумуляции воды. Однако в целом знакопеременное температурное воздействие приводит к избирательному накоплению воды в приповерхностных слоях, что можно связать с накоплением микроскопических дефектов поверхности с ростом числа температурных циклов, которые способствуют абсорбции воды в этих областях.

Интегрирование площади под представленными кривыми показало, что относительный прирост интенсивности сигнала линейно зависит от числа температурных циклов, однако при достижении ~ 500 циклов рост прекращается (рис. 8б). По-видимому, число накопленных дефектов достигает максимума, и дальнейшее знакопеременное температурное циклирование не приводит к переходу их количества в новое качественное состояние (т.е. образование протяженных трещин, межслоевых расслоений и т.д.).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе проведены исследования процессов водопоглощения полимерным композиционным материалом, подвергнутым ударному механическому и знакопеременному температурному воздействиям. Помимо традиционных весовых измерений в данной работе был использован метод МРТ для получения информации о пространственном распределении поглощенной воды в материале и локализации в нем областей преимущественного накопления воды. Метод МРТ продемонстрировал, что на образцах после удара (без видимых повреждений) происхо-

дит преимущественное аккумуляирование влаги с поверхности, обладающей дефектной структурой (на противоположенной стороне от удара). В случае нарушения целостности поверхности образца в результате ударного воздействия обнаружено значительное аккумуляирование свободной воды как непосредственно в области разрушения, так и в прилегающих к ней слоях на глубину до $1/3$ толщины образца. Также с помощью МРТ показано, что влагосодержание в ПКМ возрастает экспоненциально с ростом энергией ударного воздействия. Это связано с появлением механических дефектов, обеспечивающих свободное пространство, облегчающее проникание воды в образец.

Обнаружено, что циклическое знакопеременное температурное воздействие оказывает сравнительно слабое влияние на количество поглощенной образцами воды. Только в образце, подвергнутом 1400 температурным циклам, обнаружено заметное увеличение содержания воды в процессе длительного водопоглощения, что вызвано эрозией за счет наращивания микродефектов в приповерхностных слоях образца. Метод МРТ продемонстрировал симметричную картину локализации абсорбированной воды в приповерхностном слое образца, количество которой линейно возрастает с увеличением числа температурных циклов до ~ 500 , после чего рост прекращается.

Полученные результаты имеют большое значение для прогнозирования поведения полимерных композиционных материалов в условиях негативных внешних воздействий, особенно в случаях совместного влияния таких факторов, как ударное механическое и знакопеременное температурное воздействия, осложняемые присутствием воды. Данные, полученные в проведенных ис-

следованиях, показали эффективность применения метода МРТ при диагностировании дефектов и механических повреждений полимерных композиционных материалов, подверженных воздействию водной среды.

Исследования выполнены в рамках госзадания Института химии и химической технологии СО РАН (тема № 0287-2021-0012) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии. СПб.: Профессия, 2008.
2. Анпилова А.Ю., Масталыгина Е.Е., Храмеева Н.П. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 66; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20010021>
3. Клименко И.В. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 2. С. 70; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22020054>
4. Корнеева Н.В., Кудинов В.В., Крылов И.К. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 9. С. 67; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19090036>
5. Николаев Е.В., Павлов М.Р., Лаптев А.Б. и др. // Тр. ВИАМ. 2017. Т. 56. № 8. С. 64; <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2017-0-8-7-7>
6. Wang Y. Principles of Magnetic Resonance Imaging: Physics Concepts, Pulse Sequences, & Biomedical Applications. CreateSpace Independent Publishing Platform, 2012.
7. Koptug I.V. // Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectroscopy. 2012. V. 65. P. 1.
8. Blumich B. NMR Imaging of Materials. Oxford: Clarendon Press, 2003.
9. Bouznik V.M., Morozov E.V., Avilova I.A. et al. // Appl. Magn. Reson. 2016. V. 47. № 3. P. 321.
10. Morozov E.V., Novikov M.M., Bouznik V.M. // Addit. Manufact. 2016. V. 12. P. 16.
11. Morozov E., Novikov M., Bouznik V. et al. // Rapid Prototyp. J. 2019. V. 25. № 6. P. 1007.
12. Соколов И.И., Раскутин А.Е. // Тр. ВИАМ. 2013. Т. 9. № 4. С. 4.
13. Startsev V.O., Il'ichev A.V. // Mech. Compos. Mat. 2018. V. 54. № 2. P. 145.
14. Berketis K., Tzetzis D. // J. Mater. Sci. 2010. V. 45. № 20. P. 5611; <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4626-x>
15. Старцев В.О., Панин С.В., Старцев О.В. // Механика композит. материалов. 2015. Т. 51. № 6. С. 1081.
16. Старцев В.О., Махоньков А.Ю., Котова Е.А. // Авиац. матер. и технологии. 2015. № S1. С. 49; <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-S1-49-55>
17. Старцев О.В., Прокопенко К.О., Литвинов А.А. и др. // Клеи. Герметики. Технологии. 2009. № 8. С. 18.
18. Каблов Е.Н., Старцев О.В. // Авиац. матер. и технологии. 2015. Т. 4. № 37. С. 38; <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-4-38-52>