

УДК 544.015

ПЕРЕХОДНЫЕ ЗОНЫ В СИСТЕМЕ ВОЛОКНО – СВЯЗУЮЩЕЕ

Чалых А.Е.¹, Алиев А.Д.¹, Герасимов В.К.¹, Будылин Н.Ю.¹, Антипов И.В.²,
Пахомов К.В.²

¹*ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский пр-т, д.31, корп.4*

²*АО «ЦНИИСМ», г. Хотьково*

chalykh@mail.ru

Методом рентгеновского микроанализа исследованы профили распределения связующего ЭДТ-МД в переходных зонах адгезионных систем арамидное волокно – отвержденный эпоксидный полимер. Измерения выполнены в стандартных температурно-временных условиях отверждения композиций. Установлено, что исследованные системы относятся к числу частично совместимых систем. Определены пределы взаимной растворимости компонентов, рассчитаны трансляционные коэффициенты диффузии связующего в арамидные волокна.

ВВЕДЕНИЕ

Среди наполнителей для высокопрочных полимерных композиционных материалов (ПКМ) наибольший интерес представляют органические волокна на основе ароматических амидов (арамида) и полигетероариленов, обладающие уникальным комплексом эксплуатационных свойств: высокими прочностью, модулем упругости, термостабильностью, низкой горючестью, повышенными усталостными и диэлектрическими характеристиками [1, 2]. Арамидные волокна превосходят по удельной прочности все известные в настоящее время армирующие волокна и металлические сплавы, уступая лишь углеродным и борным волокнам [2-4].

Однако, хорошо известно, что степень реализации прочностных свойств волокон в ПКМ недостаточна [1, 5, 6]. Как правило, этот эффект

связывают с низкой прочностью и дефектностью межфазных адгезионных взаимодействий армирующих наполнителей с связующим – матрицей [7-10].

Особенностью композитов на основе арамидных волокон в отличие от угле-, боро- и стеклопластиков, является то, что взаимодействие волокон с полимерной матрицей происходит не только на границе раздела фаз, но и в объеме волокон, вызывая изменение их свойств. Заметим, что ранее в работах [3, 4] было зарегистрировано частичное растворение связующего ЭДТ-10 (связующее на основе смеси смол ЭД-20 и ДЭГ-1, отвержденной отвердителем ТЭАТ-1) в арамидных волокнах, которое сопровождалось, изменением положения и интенсивности меридиональных и экваториальных рефлексов и, в конечном счете, разориентацией макромолекул. Поэтому предполагается, что степень реализации механических свойств волокон в композите зависит от их устойчивости к взаимодействию со связующим [5, 9, 11].

Одновременно существует и альтернативная точка зрения, согласно которой «чем лучше проникающая способность связующего в волокно, тем выше прочность органопластиков: связующее «скрепляет фибриллы» между собой и тем самым повышает прочность как самого волокна, так и органопластика в целом» [12].

Целью настоящей работы являлось исследование структуры переходных зон на межфазной границе арамидное волокно – связующее. Ранее аналогичное исследование было выполнено в системе СВМ – Полиамид 6 [13, 14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были использованы арамидные волокна марок Русар-С, Русар-НТ, Русар ВМ-600 и Армос. В качестве матрицы использовали композицию ЭХД-МД на основе хлорсодержащего

эпоксидного олигомера связующего ЭХД (100 масс.ч.), разбавителя ДЭГ-1 (10 масс.ч.) и отвердителя ИМТГФА (86 масс.ч.).

Переходные зоны, самопроизвольно формирующиеся в системе волокно – связующее, исследовали в рамках единой методике приготовления образцов. Элементарные волокна в виде жгутов погружали в раствор связующего, которым предварительно заполняли стандартную цилиндрическую ячейку (кембрик) из ПВХ диаметром 5 мм и высотой 10 мм. Отверждение приготовленного таким образом микропластика проводили по принятому ступенчатому режиму термообработки: 100 °С в течение 1-го часа, затем 130 °С в течение 2-х часов, после этого 160 °С в течение 5-х часов [15]. Некоторые образцы дополнительно отжигали при 180 °С в течение 6-ти часов.

После отверждения микропластик извлекали из кембрика и по стандартной методике препарирования, принятой в аналитической электронной микроскопии [16], на ультрамикротоме LKB-100 получали поперечный срез. На поверхность среза методом термовакуумного распыления наносили тонкий слой углерода (до 20 нм) для снятия поверхностного заряда, возникающего при просмотре образцов в сканирующем электронном микроскопе JSM-U3 (Япония), снабженным энергодисперсионным спектрометром WINEDEX (Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунках 1 и 2 представлены типичные спектры характеристического рентгеновского излучения отвержденного связующего ЭХД-МД и волокна Армос. Видно, что связующее и волокно отличаются друг от друга по интенсивности линий характеристического излучения $K_{\alpha}Cl$ и $K_{\alpha}C$. Поскольку интенсивность характеристического излучения элементов пропорциональна их концентрации, профили распределения интенсивности излучения $K_{\alpha}Cl$ и $K_{\alpha}C$ были использованы для построения концентрационных

профилей в области адгезионного взаимодействия волокно – связующее. Предварительными измерениями было показано, что при токе пучка электронов $\sim 10^{-9}$ А, диаметре зонда ~ 1 нм и ускоряющем напряжении 7 кэВ поперечные размеры зоны генерации рентгеновского излучения $\sim 0,5$ мкм.

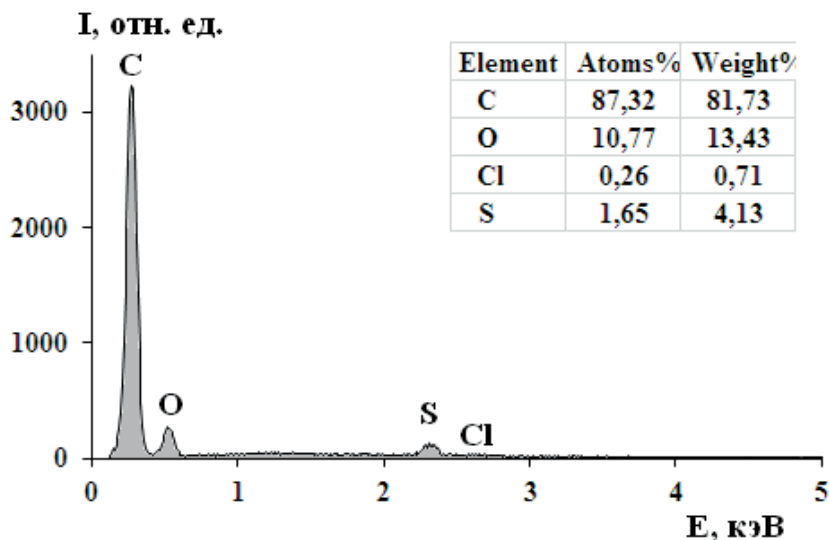


Рис. 1. Спектр характеристического рентгеновского излучения отвержденного связующего ЭХД-МД.

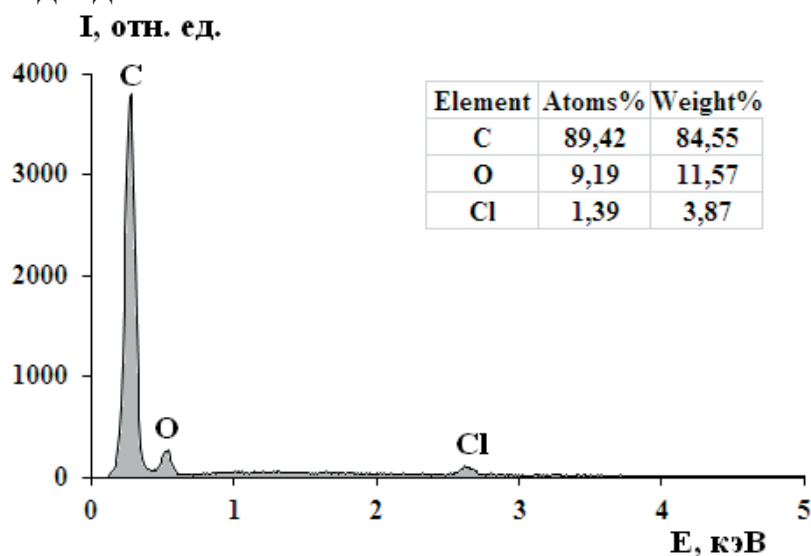


Рис. 2. Спектр характеристического рентгеновского излучения волокна Армос.

Методом ДСК определены температурные переходы, характерные для ароматических волокон и связующих, связанные с реакциями формирования сетки пространственных связей. Типичные термограммы отверждения связующего показывают, что степень конверсии ЭХД-МД при выбранном ступенчатом режиме отверждения изменяется последовательно 63,9 % при

100 °С, 29,6 % при 130 °С и 6,5 % при 160 °С. Таким образом можно предполагать, что формирование сетки химических связей в связующем происходит при температуре 100 °С. Ранее основные изменения связаны с изменением молекулярно-массовых характеристик эпоксидного олигомера.

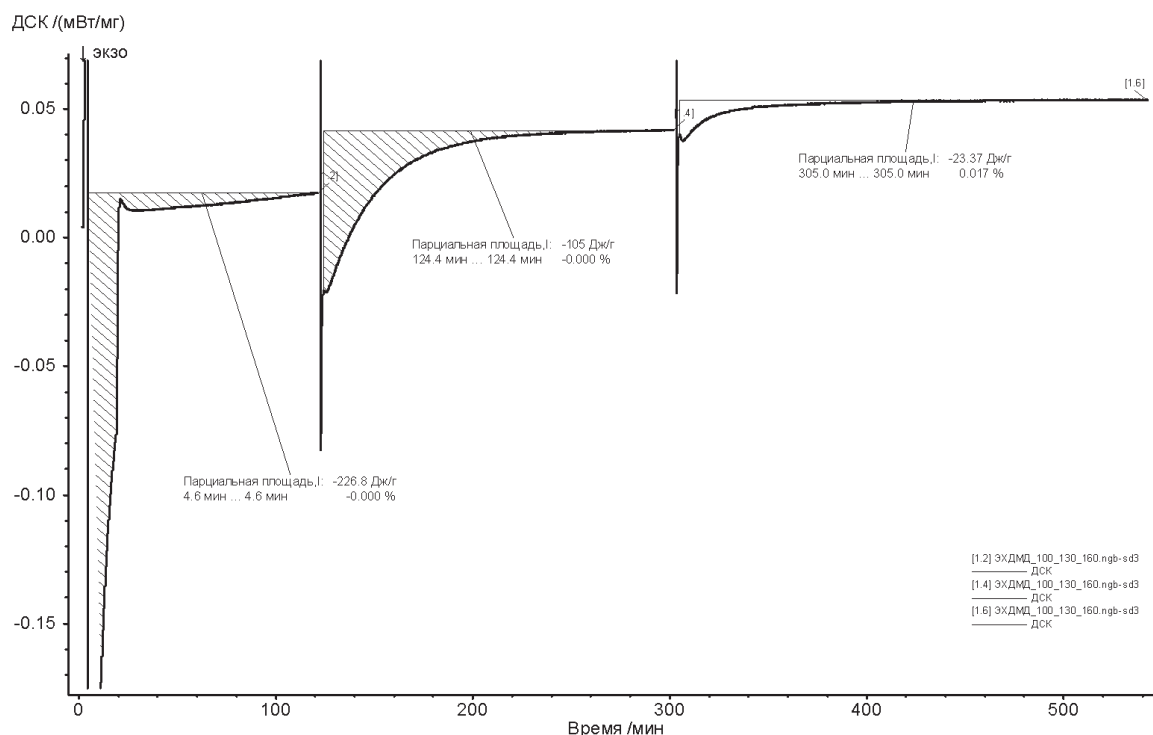


Рис. 3. Термограммы, полученные в режиме изотермического проведения процесса отверждения связующего ЭХД-МД.

Микрофотографии и рисунки (рис. 4-6) иллюстрируют структуру переходной зоны контактирующих фаз ЭХД-МД и арамидных волокон. Там же на рисунках представлены профили распределения ЭХД-МД в переходной зоне в относительной системе координат ($I - X$) и в системе координат, соответствующей процессу взаимодиффузии в полубесконечном пространстве ($Z - X$):

$$\omega_i = [1 - \text{erf}(Z)]/2,$$

здесь $\text{erf}(Z)$ – интеграл Гаусса, $Z = X/2\sqrt{Dt}$, где X – координата диффузии, D – коэффициент диффузии, t – время отжига системы.

Видно, что переходные зоны адгезионных соединений ЭХД-МД (отвержденное) и арамидных волокон представляют собой суперпозицию

трех областей – межфазной границы и двух диффузионных зон по обеим сторонам от нее. Интересно отметить, что аналогичные концентрационные профили наблюдаются и в системе арамидное волокно – ЭД-20.

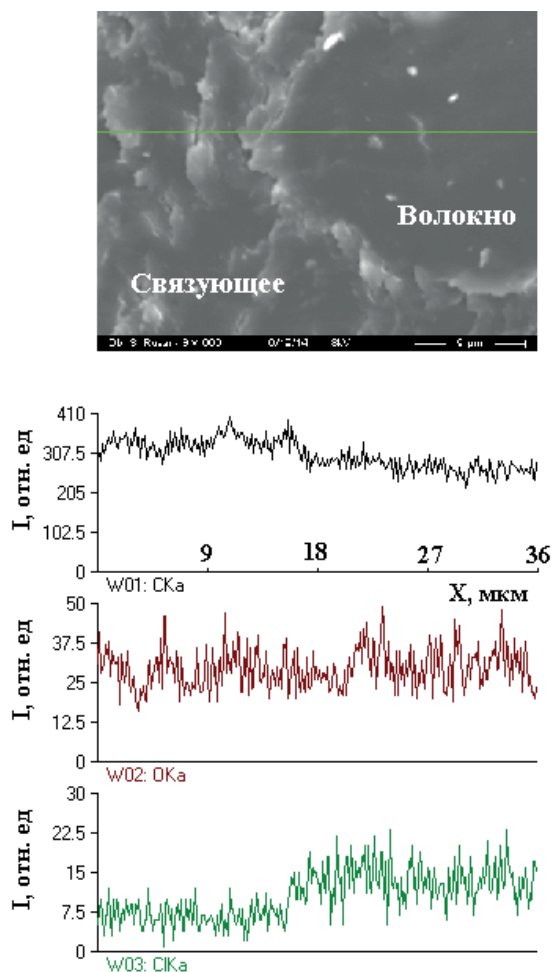


Рис. 4а. Морфология переходной зоны в системе волокно Русар-ВМ-600 – связующее на основе ЭХД-МД и профили распределения интенсивности характеристического излучения К α линий углерода, кислорода и хлора.

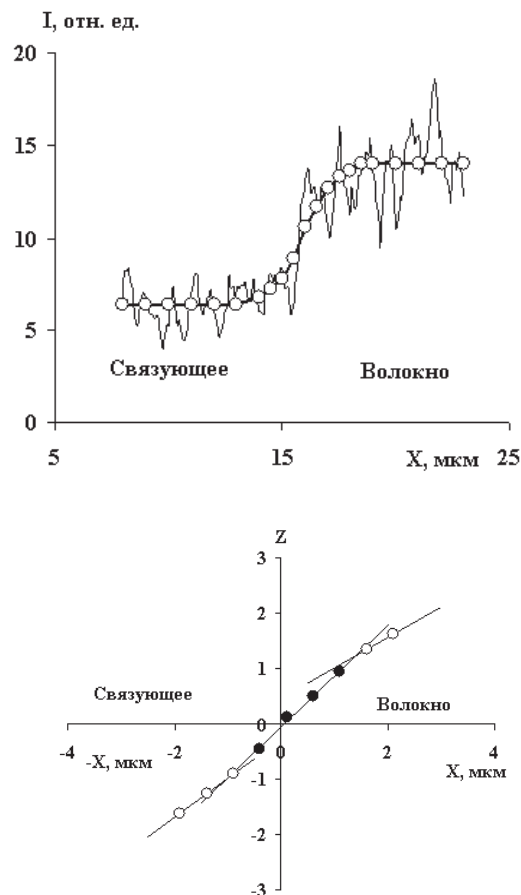


Рис. 4б. Профиль распределения интенсивности характеристического излучения К α линии хлора (вверху) по направлению диффузии и те же данные в вероятностной системе координат (внизу). Черными точками обозначена межфазная граница.

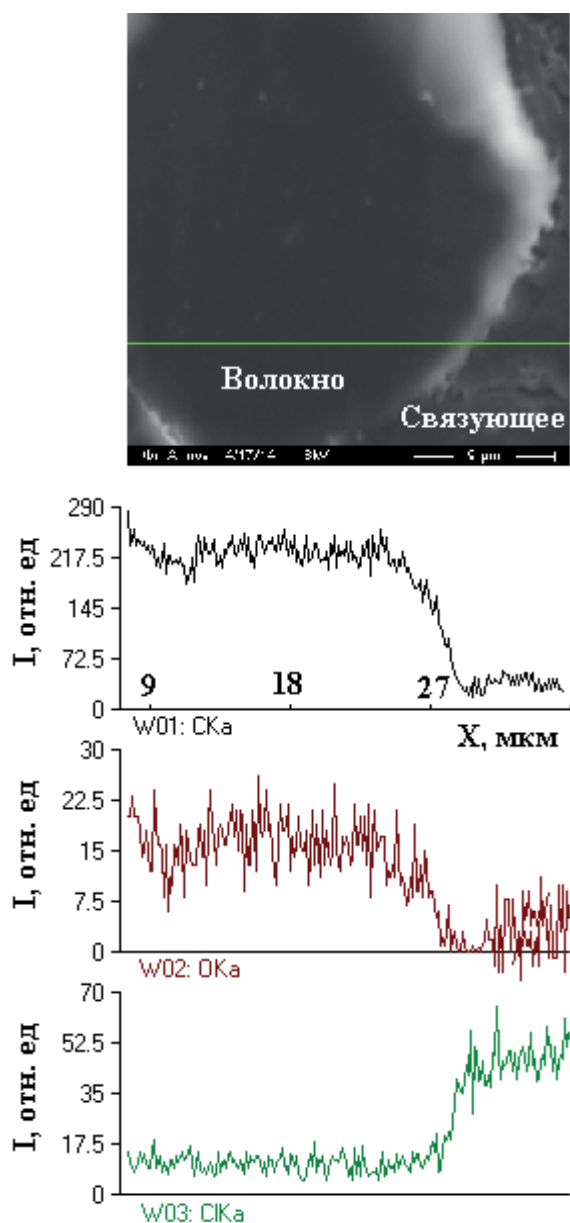


Рис. 5а. Морфология переходной зоны в системе волокно Армос – связующее на основе ЭХД-МД и профили распределения интенсивности характеристического излучения К α линий углерода, кислорода и хлора.

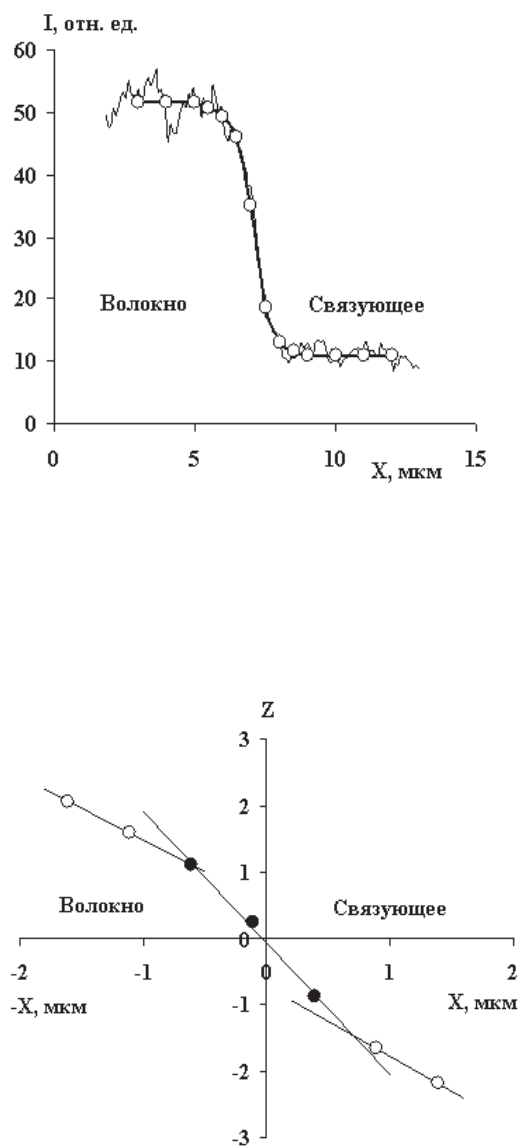


Рис. 5б. Профиль распределения интенсивности характеристического излучения К α линии хлора (вверху) по направлению диффузии и те же данные в вероятностной системе координат (внизу). Черными точками обозначена межфазная граница.

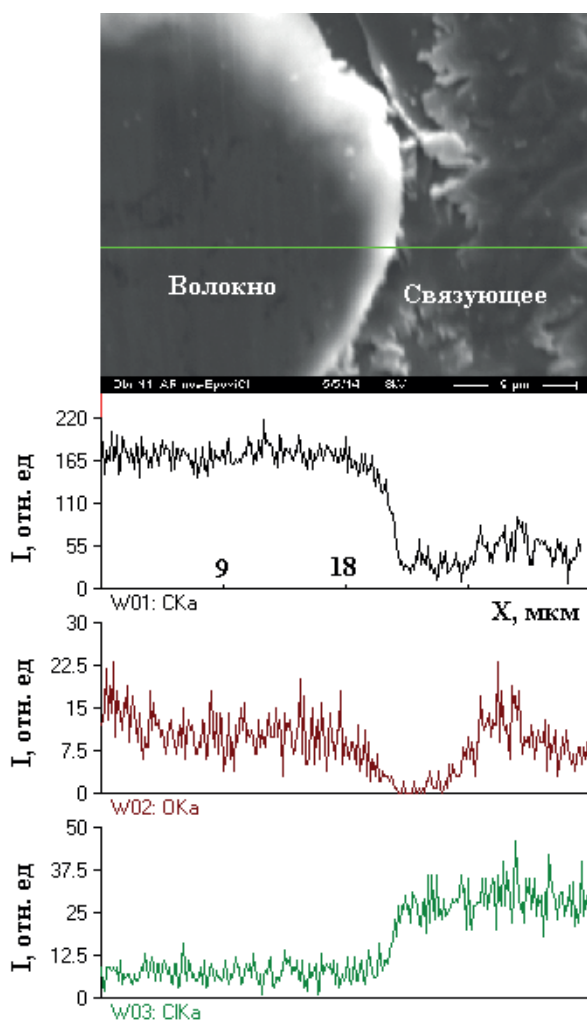


Рис. 6а. Морфология переходной зоны в системе волокно Армос – связующее на основе ЭХД-МД и профили распределения интенсивности характеристического излучения К α линий углерода, кислорода и хлора. Отжиг в течение 4 часов при 160 °С.

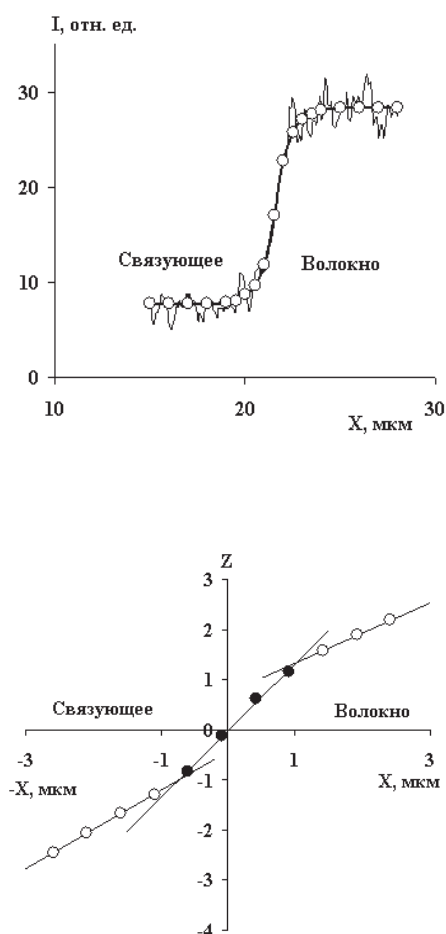


Рис. 6б. Профиль распределения интенсивности характеристического излучения К α линии хлора (верху) по направлению диффузии и те же данные в вероятностной системе координат (внизу). Черными точками обозначена межфазная граница.

Протяженность переходных зон, оцененная по протяженности концентрационного профиля, изменяется в диапазоне от 4 до 6 мкм, протяженность межфазной границы – 1÷2 мкм. Вероятно, такие размеры межфазной границы связаны с шероховатостью поверхностного слоя волокна. На межфазной границе устанавливаются концентрации, соответствующие растворимости связующего в фазе волокна и, соответственно, макромолекул арамида в фазе связующего. В табл. 1 представлены рассчитанные по концентрационным профилям значения этих концентраций. Видно, что

растворимость макромолекул арамидов в связующем изменяется в интервале от 12 до 26 масс. %, а растворимость компонентов связующего в поверхностном слое волокна от 9 до 30 масс. %.

Таблица 1. Растворимость компонентов и эффективные коэффициенты диффузии.

Система	Составы сосуществующих фаз, %	Эффективный коэффициент диффузии связующего в волокно/и мм арамида в связующее) см ² /с,
Русар-С600+ЭХД	9*/85**	$2,4 \times 10^{-13} / 5,2 \times 10^{-13}$
Русар-НТ+ЭХД	28/88	$6,2 \times 10^{-13} / 7,2 \times 10^{-13}$
Русар-С+ЭХД	30/76	$3,7 \times 10^{-13} / 2,4 \times 10^{-13}$
Армос+ЭХД,	30/74	$3,6 \times 10^{-13} / 2,2 \times 10^{-13}$
Армос+ЭХД отжиг при 180 °С	16/77	$8,8 \times 10^{-13} / 1,2 \times 10^{-12}$
Армос+ЭД-20, отжиг при 160 °С	14/74	$1,5 \times 10^{-12} / 1,5 \times 10^{-12}$

*Растворимость волокна в связующем

**Растворимость связующего в волокне

Таким образом, полученные нами в диффузионных экспериментах данные качественно согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа [13, 14]. Однако следует иметь в виду, что полученную нами информацию о растворимости компонентов в системе арамидное волокно – ЭХД-МД следует оценивать как полуколичественную, поскольку в качестве объектов исследования были использованы образцы, претерпевающих значительные химические изменения природы связующего при его отверждения, т.е. существует неопределенность в интерпретации кинетики формирования переходных зон как по температуре, так и по условиям реализации процесса массопереноса. Мы предполагаем, что при степени конверсии 40 %, которая достигается системой при 160 °С, происходит формирование в связующем сетки пространственных связей, что в свою очередь, сопровождается резким снижением трансляционных коэффициентов диффузии и стабилизацией концентрационного профиля. В рамках этого предположения мы оценили эффективные значения коэффициентов диффузии,

которые приведены в табл. 1. Термический отжиг после ступенчатого отверждения приводит к двум эффектам. Во-первых, уменьшается граничная концентрация связующего в волокне от 30 до 16 %. Тогда как другая граничная концентрация практически не изменяется. Во-вторых, коэффициенты диффузии макромолекул материала волокна в связующее изменяются на порядок – с $2,2 \times 10^{-13}$ до $1,2 \times 10^{-12}$ см²/с. В то же время коэффициенты диффузии связующего в волокно практически постоянны. Мы считаем, что эти эффекты связаны с присутствием в системе золь-фракции, которая мигрирует в процессе термического отжига между элементами адгезионного соединения.

Таким образом, показано, что переходные адгезионные зоны в исследованных системах относятся к классу градиентных диффузионных зон, находящихся в неравновесном стеклообразном состоянии.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Баженов С.Л.* Механика и технология композиционных материалов: Научное издание. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2014.
2. *Михайлин Ю.А.* Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006.
3. *Перепелкин К.Е.* Структура и свойства волокон. М.: Химия, 1992.
4. Армирующие химические волокна для композиционных материалов. Под редакцией *Кудрявцева. Г.И.* М.: Химия, 1992.
5. *Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошмян Н.С., Ениколопов Н.С.* Принципы создания композиционных материалов. М.: Химия, 1990.
6. *Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А.* Полимерные композиционные материалы. Долгопрудный: издательский дом «Интеллект», 2010.
7. *Глухова Л.Г.* Автореф. дис. канд. хим. наук. Киев, 1982.

8. *Гуль В.Н., Кулезнев В.Н.* Структура и механические свойства полимеров. М.: Высшая школа, 1979.
9. *Гуняев Г.М.* Структура и свойства полимерных волокнистых композиций. М.: Химия, 1981.
10. *Папков С.П.* Полимерные волокнистые материалы. М.: Химия, 1986.
11. *Перепелкин К.Е.* // Текстильная химия. 1992. №1,2.
12. *Еременко В.И.* Физическая химия границы раздела контактирующих фаз. М.: Высшая школа, 1995.
13. *Чалых А.Е., Головкин Г.С., Дмитренко В.П., Рубцов А.Е.* // Сб. Полимер-полимерные композиции в народном хозяйстве. М.: Знание, 1981.
14. *Чалых А.Е., Дмитренко В.П., Рубцов А.Е., Головкин Г.С.* // Высокомолекулярные соединения. 1989. Т.А31. №9. С.1968-1973.
15. *Кепман А.В., Макаренко И.В., Страхов В.Л.* // Композиты и наноструктуры. 2016. Т.8. №4. С.251-264.
16. *Чалых А.Е., Алиев А.Д., Рубцов А.Е.* Электронно-зондовый микроанализ в исследовании полимеров. М.: Наука, 1990.