

537.9:543.429.23

DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s1-30-36

И.А. Авилова¹, В.М. Бузник^{2,3}, В.И. Волков¹, Г.Ф. Железина²,
Е.В. Морозов^{4,5}, А.Е. Раскутин², О.В. Фалалеев^{5,6}

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ПОЛИМЕРНЫМИ КОМПОЗИЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) нашли применение в качестве конструкционных материалов в различных отраслях, включая авиационную технику. Одна из проблем применения изделий из ПКМ состоит в негативном воздействии на них воды, контакт с которой приводит к ухудшению эксплуатационных показателей материала. Представляется актуальным изучение всех особенностей взаимодействия ПКМ с водой. Удобным и полезным методом изучения отмеченного взаимодействия является ядерный магнитный резонанс (ЯМР), применение которого к угле- и органопластиковым ПКМ обсуждается в данной статье.

Ключевые слова: ЯМР, полимерные композиционные материалы.

Polymer composite materials (PCM) are actively employed as structural materials in many branches including aeronautical engineering. One of important problems of PCM application is a negative influence of water on them. A contact with water leads to a degradation of operating properties of material. Therefore, study of all characteristic features of PCM interaction with water is actual. The method appropriate and useful for study of the mentioned interaction is Nuclear Magnetic Resonance (NMR). An application of this method for carbon- and organic plastic PCM is considered in this article.

Keywords: NMR, polymer composite materials.

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук [Institute of Problems of Chemical Physics Russian Academy of Sciences] E-mail: director@icp.ac.ru

²Федеральное 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

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Национальный исследовательский Томский государственный университет [National Research Tomsk State University] E-mail: rector@tsu.ru

⁴Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук [Institute of Chemistry and Chemical Technologies Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences] E-mail: chem@icct.ru

⁵Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук [Kirensky Institute of Physics Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences] E-mail: dir@iph.krasn.ru

⁶Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук [Krasnoyarsk Scientific Centre Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences] E-mail: anov@ksc.krasn.ru

Вода и полимеры содержат в избытке водород, ядра которого наиболее удобны для наблюдения резонанса, что облегчает применение к ним метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Известно успешное использование метода при исследовании поведения воды в твердых телах [1], он эффективен и при изучении строения полимеров [2, 3], при этом удается разделять сигналы протонов воды и полимеров и, более того, выделить сигналы водорода разных молекулярных группировок полимера (например, CH_2 и CH_3) и выявить их количественные соотношения. Удастся получить информацию не только о структуре полимерных макромолекул, но и об особенностях супрамолекулярного строения полимеров. Форма спектральной линии ЯМР и релаксационные параметры чувствительны к динамическим характеристикам молекулярных групп. Привлекательно наблюдение резонанса в импульсном градиенте магнитного поля (ЯМР ИГМП), позволяющее в системах с несколькими типами воды (связанной, свободной) измерять парциальные коэффициенты самодиффузии молекул воды каждого типа, их относительные доли в различных участках образцов [4, 5] и определять размеры пор и проницаемость пористых материалов [6–8]. Дополнительное достоинство ЯМР состоит в возможности измерять параметры при медленном движении атомов и молекул, что недоступно для других экспериментальных методов [9]. Развитие техники для ЯМР-томографии (МРТ) дает возможность изучать макроскопические процессы проникновения воды в изделия из ПКМ [10, 11].

Из вышеизложенного следует принципиальный вывод о том, что методики протонного ЯМР перспективны для изучения ПКМ и изделий из них. В то же время отсутствуют системные исследования и требуется выявление реальных возможностей метода. Поскольку свойства ПКМ зависят от составляющих компонентов, технологии их получения, сильно различаются по свойствам и характеру взаимодействия с водой, требуется изучение каждого типа материалов. В данной работе проводится исследование взаимодействия воды с органо- и углепластиковыми материалами с использованием МРТ на ядрах изотопа ^1H и ЯМР ИГМП, что позволяет получить реальное представление о возможностях метода ЯМР при изучении взаимодействия воды с изделиями из разных ПКМ.

Описание образцов

Исследовавшийся органопластик марки ВКО-19 разработан в ВИАМ как материал с повышенной атмосферостойкостью и герметичностью, в нем использованы ткань из арамидного волокна Русар и клеевое эпоксидное связующее ВК-36РТ [12]. Материал на основе углепластика марки КМУ-11ТР получен из препрега углепластика, в котором в качестве наполнителя использована углеродная ткань УТ-900-3-240-ЭД из волокна марки УКН-М, а связующего – эпоксидная композиция марки ЭДТ-69Н. Исследовавшиеся образцы формовались в виде пластин толщиной 2 мм и шириной 10 мм при давлении 0,7 МПа.

Продольные боковые срезы пластин, сделанные специальной гильотиной, являются гладкими и дополнительно не защищены покрытием. Пластины длиной ~30 мм использовали при исследованиях методом МРТ, при этом одна торцевая сторона обрабатывалась ножовкой по металлу – ее структура заметно отличается от продольной боковой поверхности. Вторая торцевая сторона получена в результате механического слома пластины, что привело к большой дефектности.

Низкая чувствительность метода ЯМР ИГМП требует значительного содержания воды в образцах. Этого можно достичь увеличением площади взаимодействия материала с водой (из пластин нарежали стружку размером ~0,5 мм). Образцы выдерживали в воде в течение нескольких суток при комнатной температуре и при 80°C, и изучали в контакте с водой с помощью в ампулы с внешним \varnothing 5 мм.

Оборудование и методика эксперимента

Томографические исследования выполнены с помощью ЯМР микротомографа Bruker AVANCE DPX 200, включающего экранированный вертикальный сверхпроводящий магнит с «теплым» отверстием \varnothing 89 мм и величиной магнитного поля 4,7 Тл. Использовался томографический датчик PH MINI 0.75 с усилителями GREATER 40. Охлаждаемая водой градиентная система имеет максимальное значение градиента 292 мТл/м. Радиочастотная катушка по типу «птичья клетка» с \varnothing 38 мм настроена на частоту протонного резонанса 200 МГц. Использовалось программное обеспечение Paravision 4.0.

Регистрация протонных спектров ЯМР производилась на этом же датчике в условиях «жидкостной спектроскопии». Поскольку образцы представляют собой твердотельные материалы с малыми значениями продолжительности спин-решеточной и спин-спиновой релаксации, регистрируемые спектры являются частично искаженными, но сохраняют все структурные особенности и могут быть использованы для качественных оценок. Для регистрации томографических изображений использовалась твердотельная методика поточечного построения изображения, особенностью которой является регистрация не среза внутри объекта (как в большинстве методик МРТ), а получение изображения «на просвет». Регистрация таких томографических изображений производится в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Методика позволяет регистрировать изображения образцов только с подвижными протонами (с временем $T_2 > 0,05$ с). Время получения одного изображения порядка нескольких часов.

Коэффициенты самодиффузии (КСД) измеряли методом ЯМР ИГМП на ядрах изотопа ^1H на спектрометре Bruker Avance III-400 с блоком импульсного градиента diff 60. Максимальная амплитуда импульса градиента составляла 30 Тл/м. Использовалась импульсная последовательность «стимулированное спиновое эхо» с регистрацией изменения сигнала от амплитуды импульса градиента магнитного поля. Для расчетов КСД брали интегральные интенсивности сигналов. При анализе ограниченной диффузии измерялась зависимость КСД от продолжительности диффузии $t_d = \Delta \cdot \delta / 3$. Длительность градиентного импульса δ составляла 1 мс, а продолжительность диффузии варьировалась от 20 до 1000 мс. Число точек при диффузионном затухании составляло 64. Период повторения последовательности равен 4 с.

Спектроскопия протонного магнитного резонанса

Протонные спектры МР для пластины сухого органопластика представляют собой комбинацию широкой и узкой компонент, которые следует отнести к сигналам молекул связующего и полимерной арматуры композита. Различие ширины линий (30–35 кГц – для широкой компоненты и 1,5–2 кГц – для узкой) обусловлено разной подвижностью протонсодержащих молекул. В неподвижных молекулах диполь-дипольное взаимодействие магнитных ядер уширяет резонансную линию, что характерно для

спектров твердых тел. При появлении у молекул движения с частотами более ширины линии (порядка 10 кГц) анизотропное диполь-дипольное взаимодействие усредняется, сужая спектральную линию. Соотношение площадей компонент равно 1:55, что отображает количество подвижных и жестких протон-содержащих молекул.

Насыщение пластины органопластика в парах воды в течение 2 сут приводит к увеличению интенсивности узкой компоненты (рис. 1). Это связано с проникновением молекул воды внутрь пластины, при этом малая ширина линии свидетельствует о том, что молекулы воды имеют высокую подвижность, не переходя в связанное состояние. Спектр образца после выдержки в течение 2 сут в воде демонстрирует еще большую долю узкой компоненты сигнала, отображая увеличение абсорбированной воды, доли которой в исследованных образцах соотносятся приблизительно как 1:2:3. Проведенный эксперимент надежно демонстрирует проникновение воды в пластину из органопластика, при этом контакт с водой обеспечивает более интенсивное проникновение в сравнении с воздействием водяного пара.

Спектр сухого углепластика также состоит из узкой и широкой компонент. Если в органопластике источниками сигнала были протоны молекул армирующего полимера и эпоксидной матрицы, то в углепластике наблюдается сигнал только от полимерной матрицы. Соотношение площадей узкой и широкой компонент равно ~1:60.

Насыщение водой пластин из углепластика происходит гораздо хуже, чем пластины из органопластика. Так, на рис. 2, *а* приведен протонный спектр МР образца после 6 сут выдержки в парах воды. Следует отметить малую ширину компоненты, она равна 0,5–0,7 кГц на половине высоты линии, что существенно меньше, чем в образце из органопластика. В углепластике вода менее связанная, более того, если оставить насыщенный образец на открытом воздухе, происходит ее потеря (испарение), что фиксируется уменьшением интенсивности узкой компоненты. На рис. 2, *б* приведены спектры, записанные сразу после извлечения образца из паров воды и после 2 ч пребывания образца на открытом воздухе (приведены только узкие компоненты).

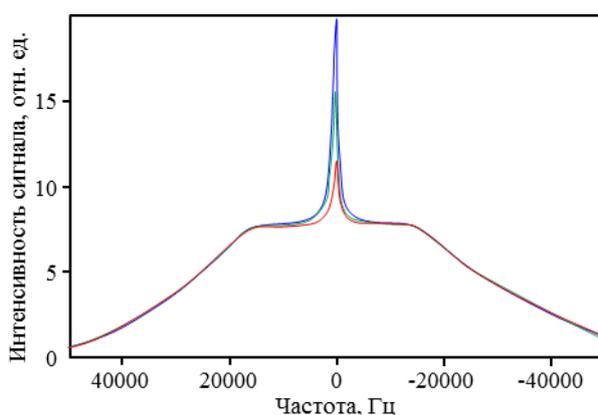


Рис. 1. Протонный ЯМР-спектр пластины из органопластика для сухого образца (—) и после выдержки в течение 2 сут в парах воды (—) и в воде (—)

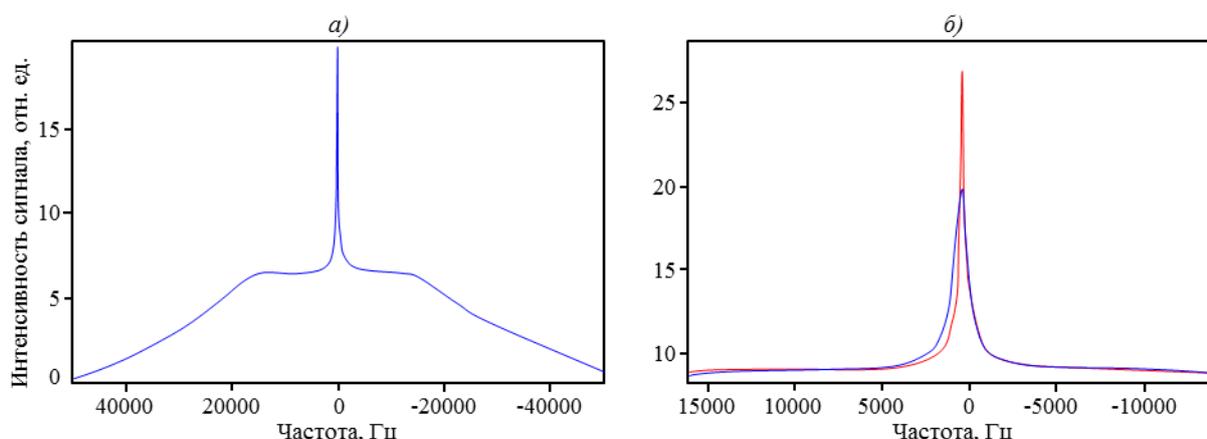


Рис. 2. Протонный спектр пластины из углепластика для образца, выдержанного в парах воды в течение 6 сут (*а*) и спектр образца с наложенным на него спектром (—) после 2 ч пребывания на открытом воздухе (*б*)

Длительная выдержка образца углепластика в воде (>6 сут) не увеличивает количества подвижных протонов (интенсивность узкой компоненты не увеличивается), что вызвано свойствами материала, затрудняющими проникновение жидкой воды в пространство между волокнами по сравнению с паром.

Томографические исследования ПКМ

Зафиксированное поглощение воды изделиями из ПКМ и определение ее количества – важные факторы, но не менее значимо знание локализации воды внутри изделия, путей ее переноса (транспорта), которые можно определить методом МРТ. Возможность получения томографического изображения твердых тел определяется не только наличием резонансных ядер, но и соответствующей величиной продолжительности времени релаксации ядерной системы, которая реализуется лишь у подвижных молекул. Наличие таких молекул в сухом образце органопластика позволяет получить томограмму, однако их малое количество делает изображение на грани чувствительности аппаратуры. Это затрудняет анализ изображения, но можно надежно утверждать, что распределение подвижных молекул в сухом образце равномерное.

Получение томографического изображения облегчается при обработке образца из органопластика парами и водой в течение 2 сут (рис. 3). Абсорбированная вода на томограмме отображается белым цветом. Как видно, кромки пластины (верхняя и нижняя) более яркие, что соответствует большей концентрации воды в этих участках (см. рис. 3, *a*). Рыхлость торцевых граней, возникающая при распиливании и разломе пластины, увеличивает сорбирующую и транспортную способность на этих участках. Поперечное томографическое изображение пластины демонстрирует наличие внутреннего слоя, не содержащего воду (темная область), что отображает меньшую проницаемость водой плоской стороны пластины в силу с особенностей строения плоских поверхностей образцов из ПКМ.

На изображении образцов из органопластика даже после 2 сут увлажнения наблюдаются зоны, в которые вода не проникает (рис. 4), что связано со структурными особенностями строения композита в этих зонах.

В образцах из углепластика узкая компонента, соответствующая подвижным полимерным молекулам, столь мала, что не удается получить томограмму сухого образца. После 6 сут выдерживания образца в парах воды удалось получить изображение на пределе разрешающей способности прибора (рис. 5). Поскольку верхняя кромка представляла собой неровный излом и более благоприятна для проникновения воды, то эта зона представлена более ярким цветом, отображая большую насыщенность водой. В отличие от органопластиков выдерживание в воде 6 сут образца из углепластика не увеличивает количества подвижных протонов в образце, более того, томографическое изображение хуже, чем для образца с паровой обработкой (см. рис. 5, *б*). Следовательно, проникновение молекул воды в текстуру композиционного материала как из насыщенной парами атмосферы, так и из жидкой среды ограничено. При этом распределение воды происходит в основном на кромках и разрыхленных участках, скорее всего за счет адсорбции.

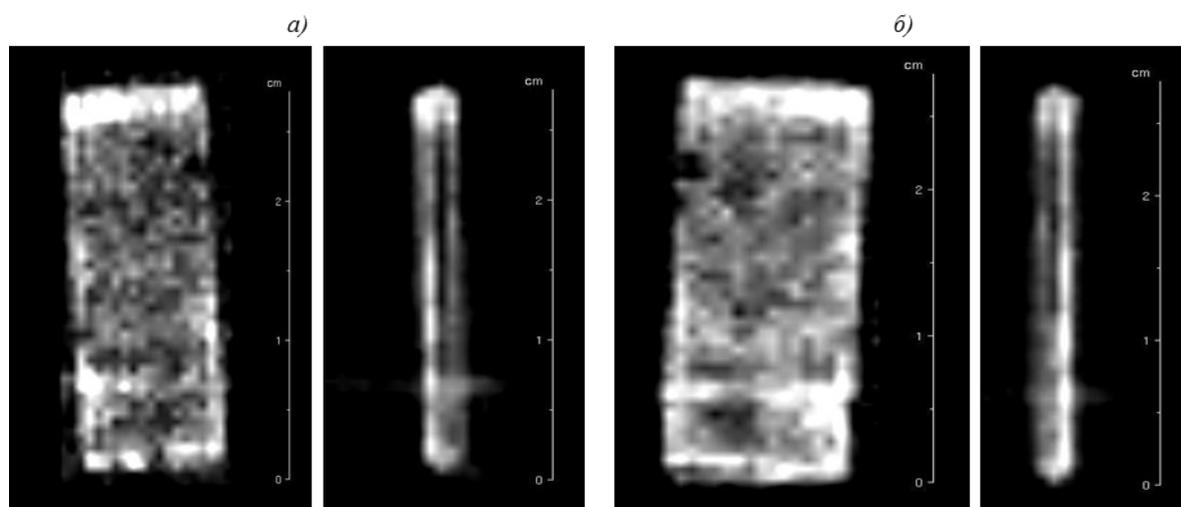


Рис. 3. Томографическое изображение образцов органопластика после насыщения в течение 2 сут парами воды (*a*) и в воде (*б*)

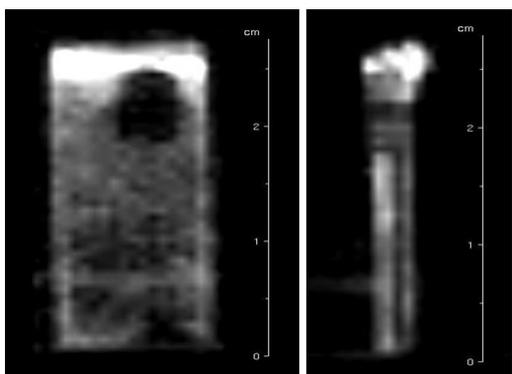


Рис. 4. Томографическое изображение одного из образцов органоластика после 2 сут вымачивания в воде

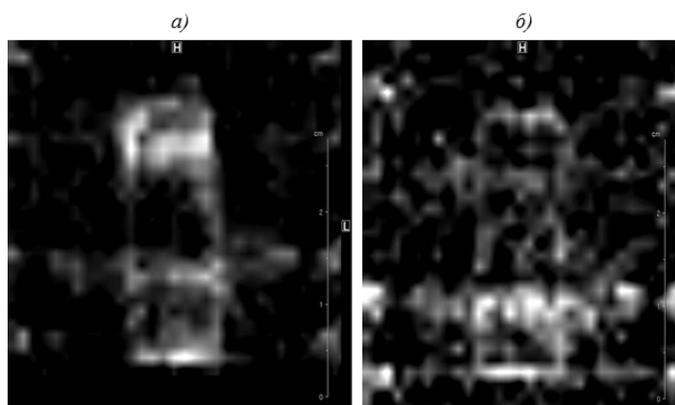


Рис. 5. Томографическое изображение образца из углеластика после 6 сут выдержки в парах воды (а) и в воде (б)

Исследование самодиффузии воды в композитах

Представленные данные достоверно демонстрируют внедрение воды в ПКМ, однако они не дают количественной информации о динамических характеристиках молекул воды. Для количественной оценки коэффициентов самодиффузии применена методика ЯМР ИГМП. Анализировали экспериментальную зависимость амплитуды сигнала спинного эха (A) от квадрата амплитуды градиента магнитного поля (g^2).

В однородной жидкой среде в отсутствие пространственных ограничений диффузионное затухание $A(g)$ носит экспоненциальный характер [4]:

$$A(g) = \frac{A(2\tau, \tau_1, g)}{A(2\tau, \tau_1, 0)} = \exp(-\gamma^2 \cdot g^2 \cdot \delta^2 \cdot t_d \cdot D_s), \quad (1)$$

где γ – гиромагнитное отношение ядра; $t_d = \Delta \cdot \delta / 3$ – эффективное время диффузии; Δ – интервал между импульсами градиента магнитного поля; D_s – коэффициент самодиффузии.

В сложных системах, включающих i -типов молекул воды с разными диффузионными характеристиками, выражение (1) имеет вид:

$$A(g) = \sum_{i=1}^m p_i' \cdot \exp(-\gamma^2 \cdot g^2 \cdot \delta^2 \cdot t_d \cdot D_{s_i}), \quad (2)$$

где D_{s_i} и p_i – коэффициенты самодиффузии и относительной доли молекул воды i -фаз.

Из зависимости $A(g)$ (при условии медленного обмена между молекулами с разным типом подвижности) можно определить парциальные коэффициенты самодиффузии (D_{s_i}) и их относительные доли (p_i). Возможна оценка размеров микропор в твердых телах в условиях ограниченной диффузии воды, исходя из зависимости коэффициентов самодиффузии от продолжительности диффузии.

Более активно воду сорбируют образцы из органоластиков, которые нарезали в виде полосок размером 1×5 мм и выдерживали в воде 14 сут. При проведении эксперимента в ЯМР-ампуле помимо исследуемого образца присутствовала свободная вода. Логарифмическая зависимость диффузионного затухания представлена на рис. 6.

Видно наличие двух участков, указывающих на двухэкспоненциальную зависимость, а следовательно, наличие двух типов воды. Коэффициент самодиффузии D_{s_1} практически не зависит от продолжительности диффузии t_d (рис. 7) и имеет значение $\sim 1,0 \cdot 10^{-9}$ м²/с, что по порядку величины близко к коэффициенту самодиффузии объемной воды ($2,5 \cdot 10^{-9}$ м²/с). Этот тип следует отнести к внешней (свободной) воде, диффундирующей между пластинами без ограничения объема. В этом случае незначительные диффузионные ограничения и уменьшение коэффициентов самодиффузии D_{s_1} вызваны препятствиями из-за «проталкивания» молекул воды в пространстве органоластика. Коэффициент самодиффузии воды второго типа заметно ниже (см. рис. 7, а), он имеет значения в области $4,0 \cdot 10^{-10}$ м²/с и проявляет зависимость от продолжительности диффузии. Используя соотношение Эйнштейна $D_{s_2} = a^2 / 6t_d$, можно провести оценку размера ограничений диффузионного движения для молекул воды этого типа – a , который имеет порядок $4,5 \cdot 10^{-6}$ м. Этот тип воды можно отнести к связанной воде, попавшей в поры органоластика. Соотношение долей свободной и связанной воды отличается на поряд-

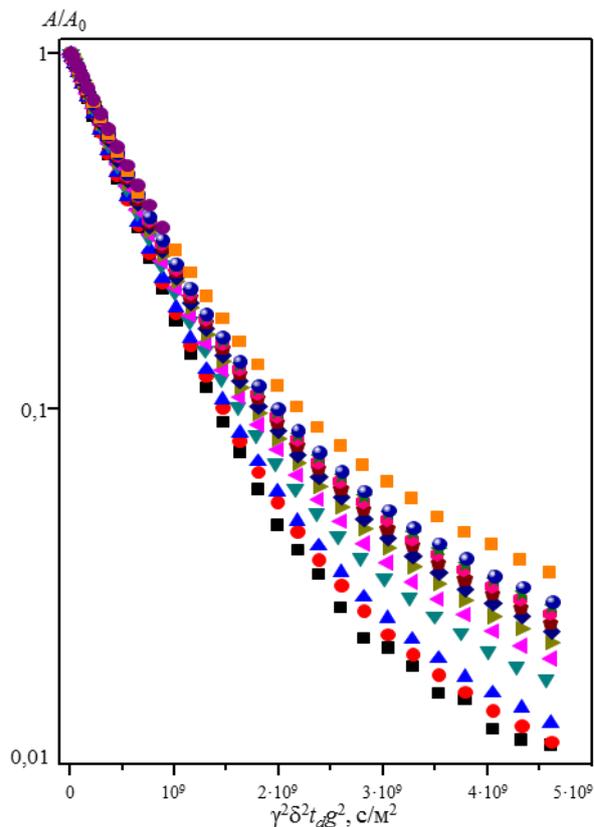


Рис. 6. Зависимости нормированных интенсивностей сигналов (A/A_0) спинового эха от величины квадрата амплитуды градиента магнитного поля g^2 при разных значениях продолжительности диффузии t_d : 6 (■); 8 (●); 10 (▲); 20 (▼); 30 (◄); 40 (►); 50 (◆); 60 (◆); 70 (●); 80 (★); 90 (●); 100 (■) и 150 мс (●)

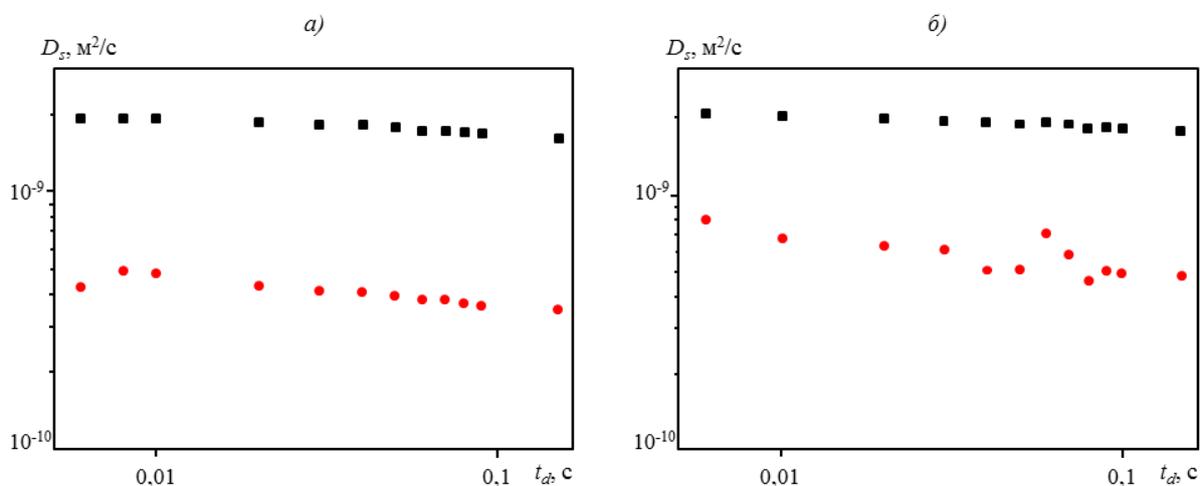


Рис. 7. Зависимость парциальных коэффициентов самодиффузии воды от продолжительности диффузии с разной подвижностью D_{s_1} (■) и D_{s_2} (●) в образцах в виде пластин из органопластика (а) и порошка углепластика (б)

ки. Как показали исследования, контакт пластин органопластика с горячей водой в течение 7 дней не изменил характера диффузионного поведения воды.

Взаимодействие воды с углепластиковыми образцами значительно слабее. Как показали исследования образца из углепластика, после 7 дней контакта с горячей водой (80°C) наблюдается только свободная вода и отсутствует связанная. Для усиления проникновения воды в углепластик целесообразно увеличить поверхность контакта и сделать ее более дефектной. Для этого из пластины композита изготавливали порошок, что дало возможность сорбировать необходимое количество воды и провести измерения. На графике диффузного затухания проявляется двухэкспоненциальная зависимость, которая отображает проникновение воды в частицы порошка композиционного материала. Экспериментальные зависимости коэффициентов диффузии для двух типов воды в порошке углепластика приведены на рис. 7, б.

Коэффициент самодиффузии свободной (внешней) воды, в которой «плавали» кусочки композиционного материала, несколько ниже по сравнению с объемной водой: $(1,8-1,9) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$.

Размер области диффузии углепластика несколько больше (по сравнению с органопластиком) и составляет $a \approx 7 \cdot 10^{-6} \text{ м}$. Можно предположить, что в углепластике дефектные области являются более открытыми (по сравнению с органопластиковыми).

Заключение

Проведенные исследования наглядно демонстрируют эффективность применения методик ЯМР для изучения взаимодействия воды с ПКМ.

Из спектральных линий ЯМР протонов в композите, обработанном водой, удастся не только установить факт проникновения воды в образец, но и оценить количество абсорбированной воды и изучить ее поведение, в частности зафиксировать ее удаление (испарение) из массивного образца. Принципиально возможно изучить кинетику проникновения воды в массивный образец от продолжительности обработки в воздухе. Также возможны исследования композиционных материалов различного состава и строения – как матрицы, так и наполнителя, независимо от гидрофобности или гидрофильности ПКМ, например органо- и углепластиков.

Из томограмм изделий из ПКМ выявлены: возможность наблюдения путей проникновения воды в изделие и влияние на абсорбцию воды морфологии поверхности изделия в зависимости от характера и размера дефектов. Проникновение воды осуществляется одновременно через всю поверхность образца, при этом с торцевых сторон оно происходит интенсивнее за счет нарушения текстуры материала при изготовлении образца. Метод дает возможность выявить наличие внутренних областей в изделиях из ПКМ, недоступных для проникновения влаги, а также связать этот факт с особенностями строения композиционного материала в этом месте.

Применение метода ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля позволило количественно исследовать динамическое поведение молекул воды, внедренных в объем изделий из ПКМ: оценить коэффициент самодиффузии, долю подвижной воды, объем микро- и нанопор, ограничивающих область диффузии молекул воды. Имеется возможность сопоставить динамические параметры сорбированной в образце из ПКМ и внешней свободной воды.

Вода в углепластике является менее связанной, проникая между волокнами без проникновения в полимерную матрицу, что приводит к ее сравнительно быстрому удалению после уменьшения концентрации паров в атмосфере.

Проведенные исследования разных ПКМ показали индивидуальное различие взаимодействия воды с композиционными материалами, из чего следует необходимость ЯМР-исследований в каждом конкретном случае.

Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ по проекту 14-29-10178 офу _м.

ЛИТЕРАТУРА

1. Габуда С.П. Связанная вода. Факты и гипотезы. Новосибирск: Наука. 1982. 159 с.
2. Koenig J.L. Spectroscopy of polymers. Washington: American Chemical Society. 1992.
3. Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Изд-во КГУ. 1987. 224 с.
4. Волков В.И., Маринин А.А. Применение методов ЯМР в исследованиях ионного и молекулярного транспорта в полимерных электролитах // Успехи химии. 2013. Т. 83. №3. С. 248–272.
5. Volkov V.I., Korotchkova S.A., Ohya H., Guo Q. // J. Membrane Science. 1995. V. 100. P. 273–279.
6. Volkov V.I., Korotchkova S.A., Nesterov I.A., Ohya H., Guo Q., Huang J., Chen J. Self-diffusion of water-ethanol mixture in polyacrylic acid-polysulfon composite membrane // J. of Membrane Science. 1996. V. 110. P. 1–11.
7. Suh K.J., Hong Y.S., Skirda V.D., Volkov V.I. et al. Water self-diffusion behavior in yeast cells studied by pulsed field gradient NMR // Biophys. Chem. 2003. V. 104 (1). P. 121–137.
8. Cho J.H., Hong Y.S., Skirda V.D., Volkov V.I. et al. Water self-diffusion in chlorella studied pulse field gradient NMR // Magnetic Resonance Imaging. 2003. V. 21. P. 1009–1014.
9. Mc. Brierty V.J., Douglass D.C. Nuclear magnetic resonance of solid polymers // Phys. Repots. 1980. V. 63. P. 63–147.
10. Jezzard P., Wiggins C.J. et al. Nuclear magnetic resonance imaging of polymers and polymer composites // Advanced Materials. 1992. V. 4 (2). P. 82–90.
11. Kotsikos G., Gibson A.G., Mawella J. // Plastics, Rubber and Composites. 2007. V. 36 (9). P. 413–418.
12. Способ получения конструкционного композиционного материала: пат. 2405675 Рос. Федерация; опубл. 15.07.2009.