

УДК 678.8

И.С. Деев<sup>1</sup>, Г.Ф. Железина<sup>1</sup>, С.Л. Лонский<sup>1</sup>, Е.В. Куршев<sup>1</sup>

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ  
МИКРОСТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ  
В ОРГАНОПЛАСТИКЕ НА ОСНОВЕ  
МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-22-31

*Исследована микроструктура полимерной матрицы в органопластике на основе арамидной ткани и многокомпонентного эпоксидного связующего, модифицированного полисульфоном. Установлено, что полимерной матрице свойственна фазовая неоднородность: однофазовое микродисперсное строение характерно для микроструктуры эпоксидного полимера в зонах с плотной упаковкой волокон (внутри нити); двухфазовое строение характерно для микроструктуры эпоксидного полимера, модифицированного полисульфоном, в зонах с менее плотной упаковкой волокон (между нитями и слоями ткани). Исследованиями микроструктуры подтверждено, что при изготовлении органопластика на основе арамидной ткани и расплавленного многокомпонентного эпоксидного связующего происходит перераспределение компонентов связующего в межволоконном пространстве армирующего наполнителя с преимущественным расположением полисульфона между нитями и слоями ткани, приводящим к образованию двухфазовой структуры.*

**Ключевые слова:** органопластик, многофазовая микроструктура, полимерная матрица, сканирующая электронная микроскопия, расплав, эпоксидное связующее, модификатор.

I.S. Deev<sup>1</sup>, G.F. Zhelezina<sup>1</sup>, S.L. Lonsky<sup>1</sup>, E.V. Kurshev<sup>1</sup>

**FEATURES OF FORMING  
OF THE MICROSTRUCTURE OF THE POLYMERIC MATRIX  
IN ORGANOPLASTY ON THE BASIS  
OF THE MULTICOMPONENT EPOXY BINDING**

The microstructure of a polymeric matrix in organoplasty on the basis of an aramide fabric and the multicomponent epoxy binding modified by polysulphone is investigated. It is established that phase heterogeneity is peculiar to a polymeric matrix: the one-phase microdisperse structure is characteristic for a microstructure of epoxy polymer in zones with dense packing of fibers (in a thread); the two-phase structure is characteristic for a microstructure of the epoxy polymer modified by polysulphone, in zones with less dense packing of fibers (between threads and fabric layers). With researches of a microstructure it is confirmed that when manufacturing the organoplasty on the basis of an aramide fabric and the meltable multicomponent epoxy binding happens redistribution of components of a reinforcing filler binding in interfiber space to a primary arrangement of polysulphone between threads and the fabric layers, bringing to formation of two-phase structure.

**Keywords:** organoplasty, multiphase microstructure, polymeric matrix, scanning electron microscopy, melt, epoxy binding, modifier.

---

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

## Введение

При изготовлении полимерных композиционных материалов (ПКМ) важную роль играют физико-химические процессы, протекающие при совмещении связующего с армирующим наполнителем в процессе пропитки и отверждения. Эти процессы оказывают существенное влияние на механические и эксплуатационные свойства ПКМ и должны учитываться при разработке технологических процессов их изготовления [1–6].

Формирование границы раздела между армирующим волокном и связующим начинается в процессе пропитки при смачивании поверхности армирующих волокон связующим и заполнении им свободного пространства армирующего наполнителя [7, 8]. Известно, что волокна в армирующем наполнителе распределены неравномерно, расстояния между волокнами имеют разную величину, что влияет на характер распределения полимерной матрицы в объеме ПКМ [9–14].

В зависимости от способа формования изделия заполнение связующим свободного пространства армирующего наполнителя может осуществляться путем предварительной пропитки армирующего наполнителя раствором или расплавом связующего на стадии изготовления полуфабриката (преpregовая технология, «мокрая» намотка) или путем инъекции связующего в закрытую форму, в которой находится сухой наполнитель (RTM-технологии, вакуумная инфузия) [15].

Одним из основных требований, предъявляемых к производству ПКМ, является экологическая безопасность, что диктует необходимость применения безрастворных расплавных связующих. Современные расплавные связующие для изготовления ПКМ авиационного назначения, как правило, имеют многокомпонентный состав, что необходимо для получения матриц с требуемыми характеристиками адгезии, прочности, ударостойкости, тепло- и влагостойкости. Так, наличие в структуре полимерной матрицы высокомолекулярных модификаторов (термопластов, каучуков и др.) с повышенной пластичностью повышает ее стойкость к образованию и росту микротрещин при разрушении, что способствует увеличению эксплуатационных характеристик ПКМ и ресурса изделий [16, 17].

При пропитке армирующего наполнителя это может привести к неравномерности распределения компонентов связующего в объеме армирующего наполнителя, а также к уменьшению полноты заполнения межволоконного пространства, появлению воздушных полостей на границах раздела и, как следствие, к снижению механических и эксплуатационных характеристик ПКМ. Кроме того, форма и размеры элементарных ячеек свободного пространства армирующего наполнителя, заполняемого связующим, могут влиять на процессы структурообразования полимерной матрицы. Фазовому разделению в отверждающихся многокомпонентных полимерных системах посвящен ряд теоретических и экспериментальных работ [17–19]. Эти явления могут наблюдаться также на стадиях приготовления связующих и в процессе их хранения [18].

Изучение процессов взаимодействия расплавных многокомпонентных связующих с армирующим наполнителем и особенностей формирования структуры полимерной матрицы – важная задача при разработке составов и технологий изготовления ПКМ со свойствами, высокий уровень которых требуется для создания изделий современной и перспективной техники. Цель данной работы – исследование особенностей формирования микроструктуры полимерной матрицы в органопластике на основе многокомпонентного расплавного эпоксидного связующего и тканого армирующего наполнителя из арамидных волокон.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [20, 21].

### Материалы и методы исследования

Объектом исследования является органопластик на основе ткани из арамидного волокна российского производства и многокомпонентного расплавного эпоксидного связующего, в состав которого, кроме эпоксидных олигомеров и отвердителя, входили порошкообразные полисульфоны как модифицирующие компоненты (А и Б) для повышения деформативности и трещиностойкости полимерной матрицы и обеспечения адгезии к арамидному волокну. В качестве армирующего наполнителя в органопластике использовали ткань сатинового переплетения с поверхностной плотностью 90 г/м<sup>2</sup> из арамидных волокон Русар с линейной плотностью 14,3 текс.

Органопластик изготавливали методом автоклавного формования пакета, собранного из слоев препрега. Препрег изготавливали на пропиточной установке Coatema путем пропитки арамидной ткани связующим, подвергнутым нагреву для получения расплава. Из отформованных плит органопластика методом механической обработки изготавливали образцы для проведения механических испытаний и исследования микроструктуры. Физико-механические свойства органопластика, изготовленного для проведения микроструктурных исследований, имеют следующие значения: плотность 1,35 г/см<sup>3</sup>, прочность при растяжении 750 МПа, модуль упругости 3,5 ГПа, прочность при сжатии 20 МПа, прочность при изгибе 48 МПа, прочность при межслойном сдвиге 35 МПа.

При подготовке к микроструктурным исследованиям образцы органопластика разделяли на две части с образованием двух поверхностей расслоения, на одной из которых после расслоения оставался преимущественно слой матрицы, на другой – слой арамидной ткани. После чего расслоенные образцы органопластика приклеивали с помощью токопроводящего углеродного клея к специальным держателям образцов. Микроструктуру обеих поверхностей расслоения образцов из органопластиков исследовали на сканирующем электронном микроскопе модели TESCAN VEGA 3XMU в режиме вторичных электронов при увеличениях от  $\times 2000$  до  $\times 15000$  по методике, описанной в работе [22]. Количественную обработку полученных микроструктурных данных проводили на серии микрофотографий при различных увеличениях с применением программного обеспечения анализа изображений ImageScopeColor (разработчик ООО «Системы для микроскопии и анализа»).

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Проведенные исследования микроструктуры органопластика на основе тканого армирующего наполнителя из арамидных волокон и многокомпонентного расплавного эпоксидного связующего, модифицированного полисульфоном, показали (рис. 1), что в микроструктуре полимерной матрицы присутствуют зоны с различными фазовыми образованиями, отличающимися друг от друга строением и размерами:

– однофазовая микроструктура с однородным микродисперсным строением, характерная для полимерной матрицы из эпоксидного полимера, не содержащего полисульфонов;

– двухфазовая микроструктура, содержащая сферические образования различного диаметра (0,5–1 и 1–10 мкм), характерная для полимерной матрицы из эпоксидного полимера, модифицированного полисульфонами;

– многофазовая микроструктура полимерной матрицы с наличием рыхло упакованных структурных элементов неправильной формы и микродефектов, образовавшихся, по-видимому, из остатков непрореагировавших компонентов.

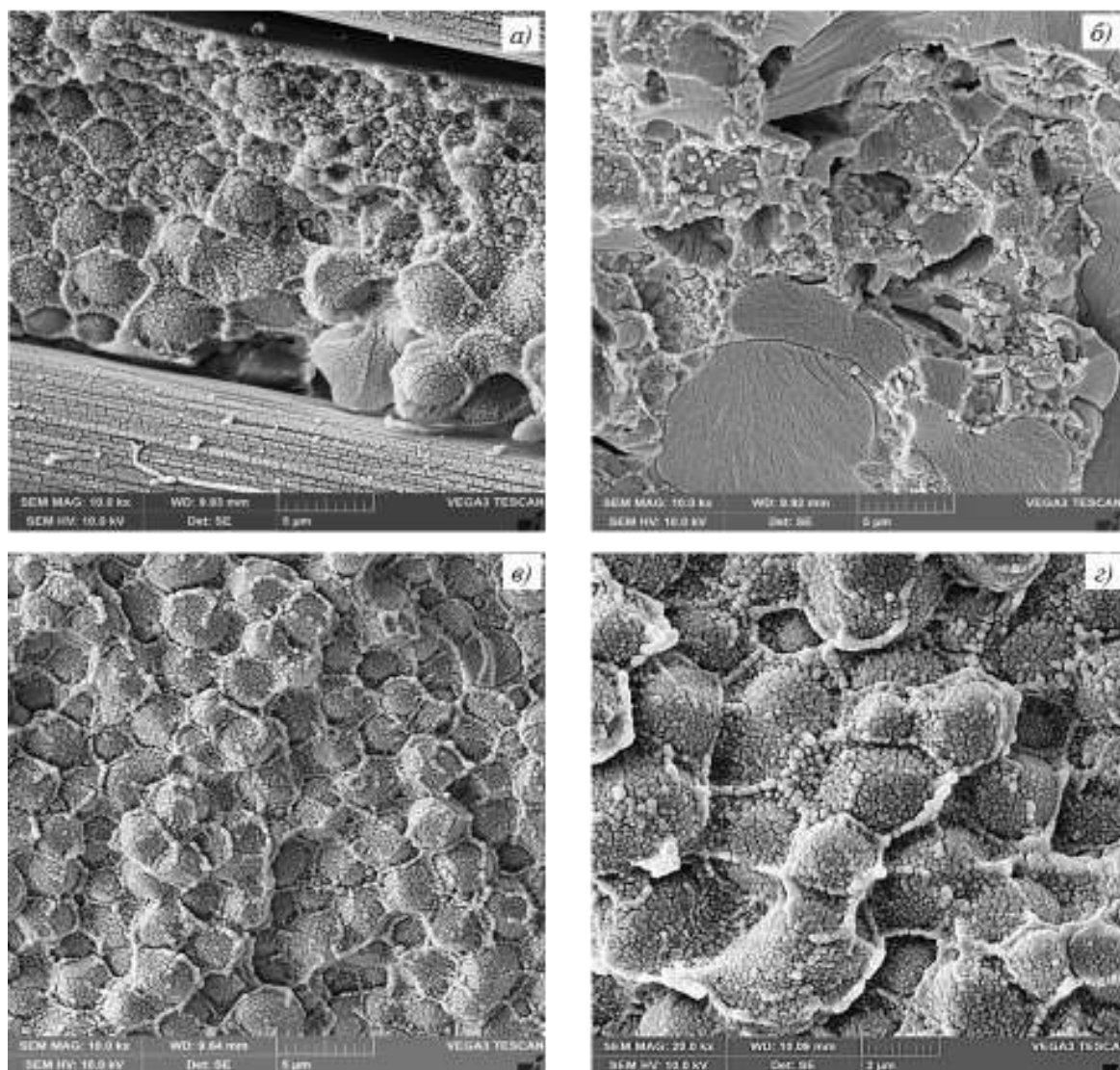


Рис. 1. Фазовая микроструктура (*a–в* –  $\times 10000$ ; *г* –  $\times 20000$ ) отвержденного расплавленного эпоксидного связующего в органопластике:

*a* – область многофазовой микроструктуры между волокнами; *б* – участок с неравномерным совмещением фаз модификатора с эпоксидной смолой; *в*, *г* – прослойки эпоксидного полимера между фазой модификатора округлой формы

Таким образом, в микроструктуре отвержденной полимерной матрицы органо-пластика, изготовленного с использованием многокомпонентного расплавленного эпоксидного связующего, содержащего модификатор полисульфон, имеются зоны с однофазовой и многофазовой структурами, а также области, содержащие структурные несовершенства и дефекты. Формирование такой фазовой структуры полимерной матрицы можно объяснить особенностями процесса пропитки арамидной ткани расплавленным многокомпонентным эпоксидным связующим при изготовлении препрега. Равномерность распределения компонентов связующего в армирующем наполнителе зависит от структурных и химических параметров самих компонентов (молекулярная масса, стерические параметры, адсорбция к волокну и т. д.), а также от плотности упаковки арамидных волокон в различных микрообъемах армирующего наполнителя (нити, ткани, межслойное пространство). Более крупные фазовые образования модификатора полисульфона, присутствующие в расплаве связующего, очевидно, не проникают

в межволоконное пространство внутри нити, где плотность расположения волокон высокая, а концентрируются между нитями или слоями ткани.

На рис. 2 и 3 показаны микроструктуры поверхности расслоения органопластика, на которой остались «оголенные» (после отслоения матрицы) арамидные волокна. На приведенных фотографиях микроструктур видно, что полимерная матрица неравномерно распределена между отдельными волокнами. На поверхности расслоения органопластика обнаружены участки ткани как с прослойками матрицы между отдельными волокнами (рис. 2, *в*; 3, *а*, *б*), так и участки, где прослойки матрицы между волокнами практически отсутствуют (рис. 2, *г*; 3, *в*, *г*). Следует отметить, что толщина прослоек полимерной матрицы между волокнами значительно различается по размерам – от 0 до 10 мкм. Неравномерность распределения полимерной матрицы в объеме ПКМ обусловлена различной плотностью упаковки армирующих волокон, что влияет на процесс проникновения компонентов связующего в межволоконное пространство на стадии пропитки армирующего наполнителя.

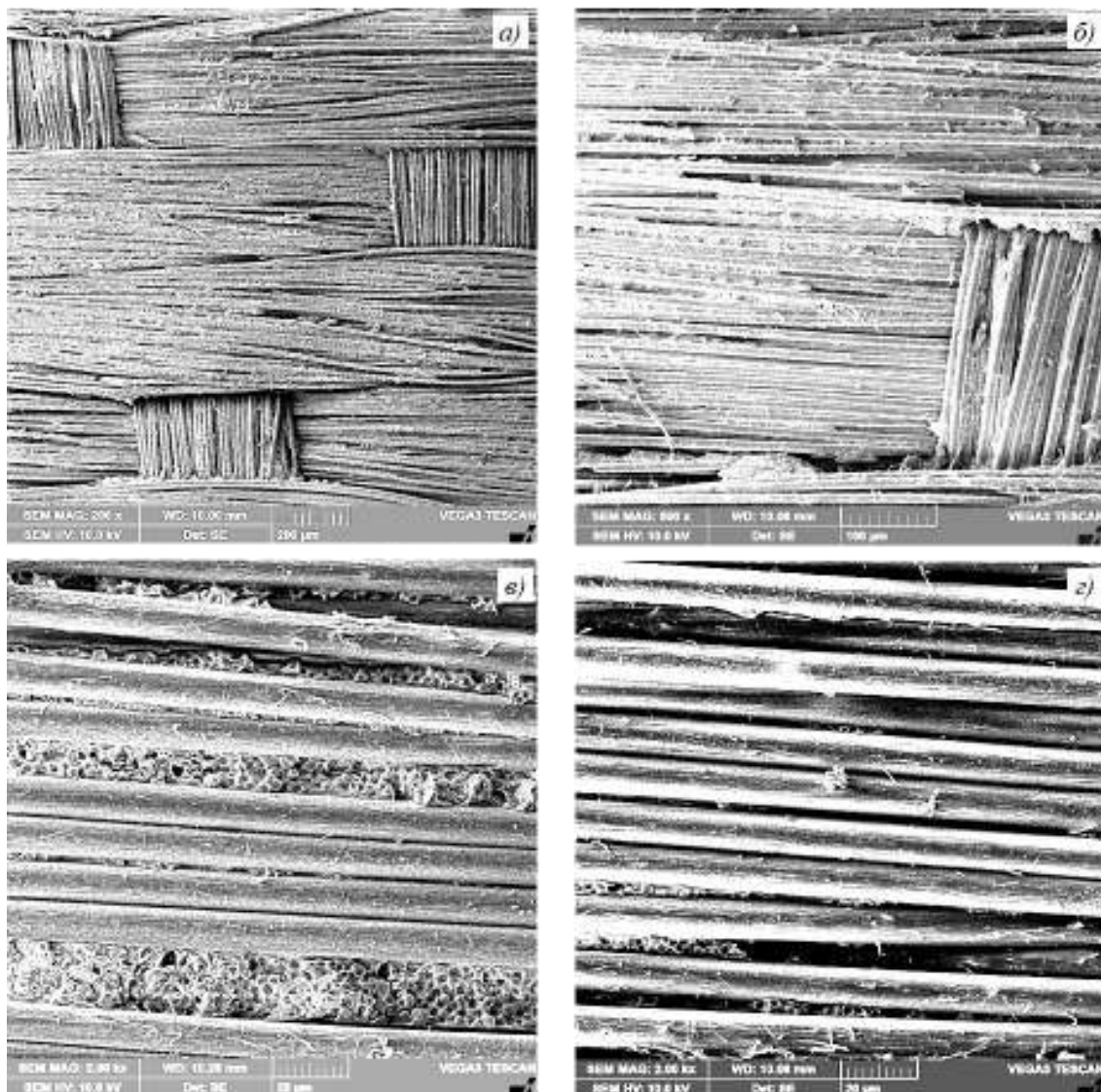


Рис. 2. Микроструктура (*а* –  $\times 200$ ; *б* –  $\times 500$ ; *в*, *г* –  $\times 2000$ ) поверхности расслоения органо-пластика на основе расплавленного эпоксидного связующего (поверхность с тканью):

*а*, *б* – общий вид участка поверхности волокон в ткани; *в* – поверхность волокон и прослойки матрицы между ними; *г* – поверхность волокон без прослоек матрицы между ними

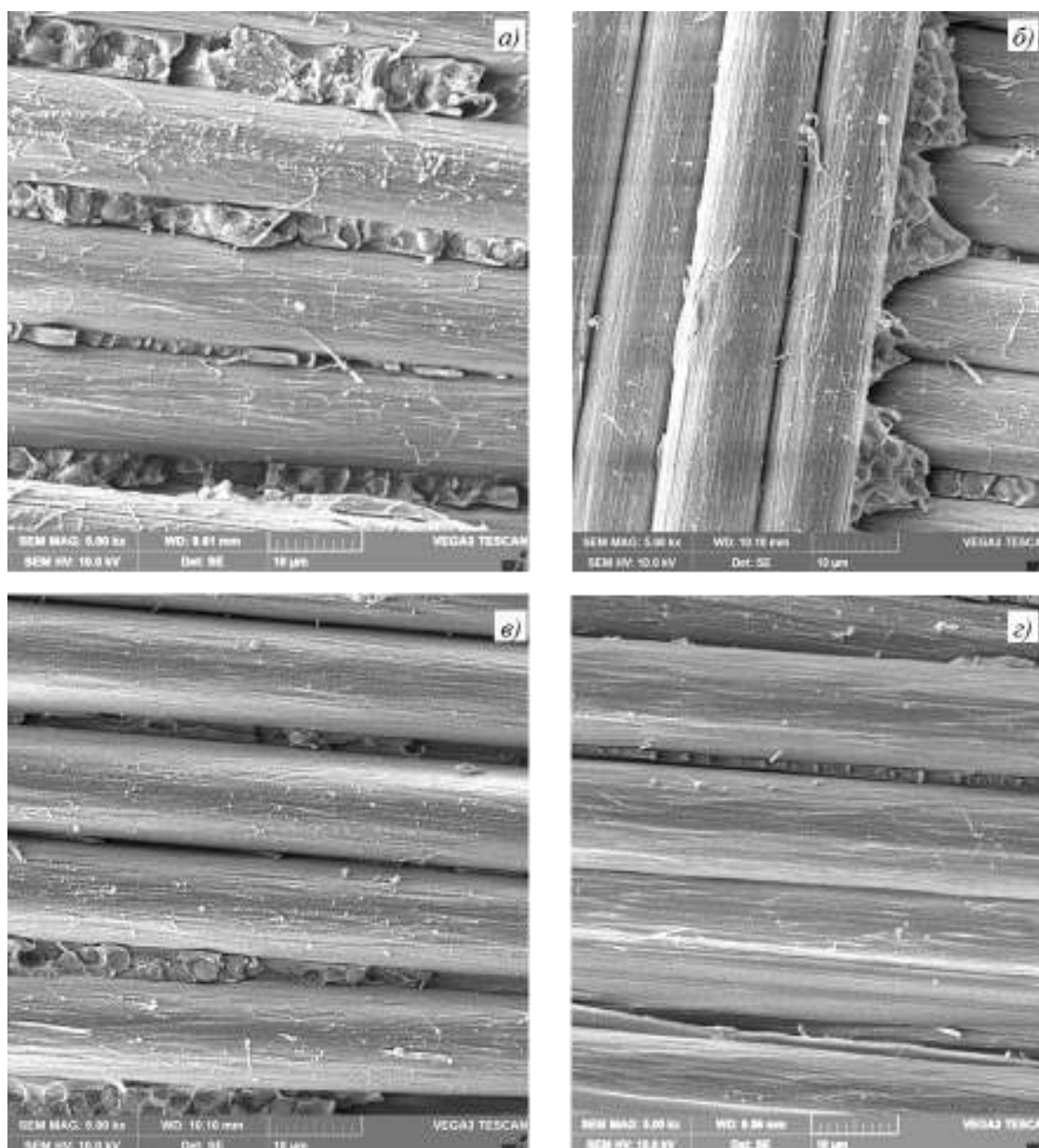


Рис. 3. Микроструктура ( $\times 5000$ ) поверхности расслоения органопластика на основе расплавленного эпоксидного связующего (поверхность с тканью):

*a, б* – поверхность волокон и прослойки матрицы между ними; *в, г* – поверхность волокон без прослоек матрицы между ними

На рис. 4 и 5 показаны микроструктуры поверхности расслоения органопластика, на которой осталась пленка полимерной матрицы с отпечатками (репликами) отслоенных арамидных волокон. В этой пленке матрицы хорошо видна продольная ориентация, присущая поверхности арамидных волокон (реплика волокон). Для полимерной матрицы, находящейся в межволоконном пространстве внутри нити, где расстояние между волокнами минимальное, характерна однородная микродисперсная структура. Аналогичная структура также присуща пленке полимерной матрицы на поверхности арамидных волокон. Таким образом, полученные данные микроструктурных исследований свидетельствуют о том, что в зонах с плотной упаковкой волокон (в нитях) и у поверхности волокон формируется тонкий слой эпоксидного полимера с однофазовой структурой.

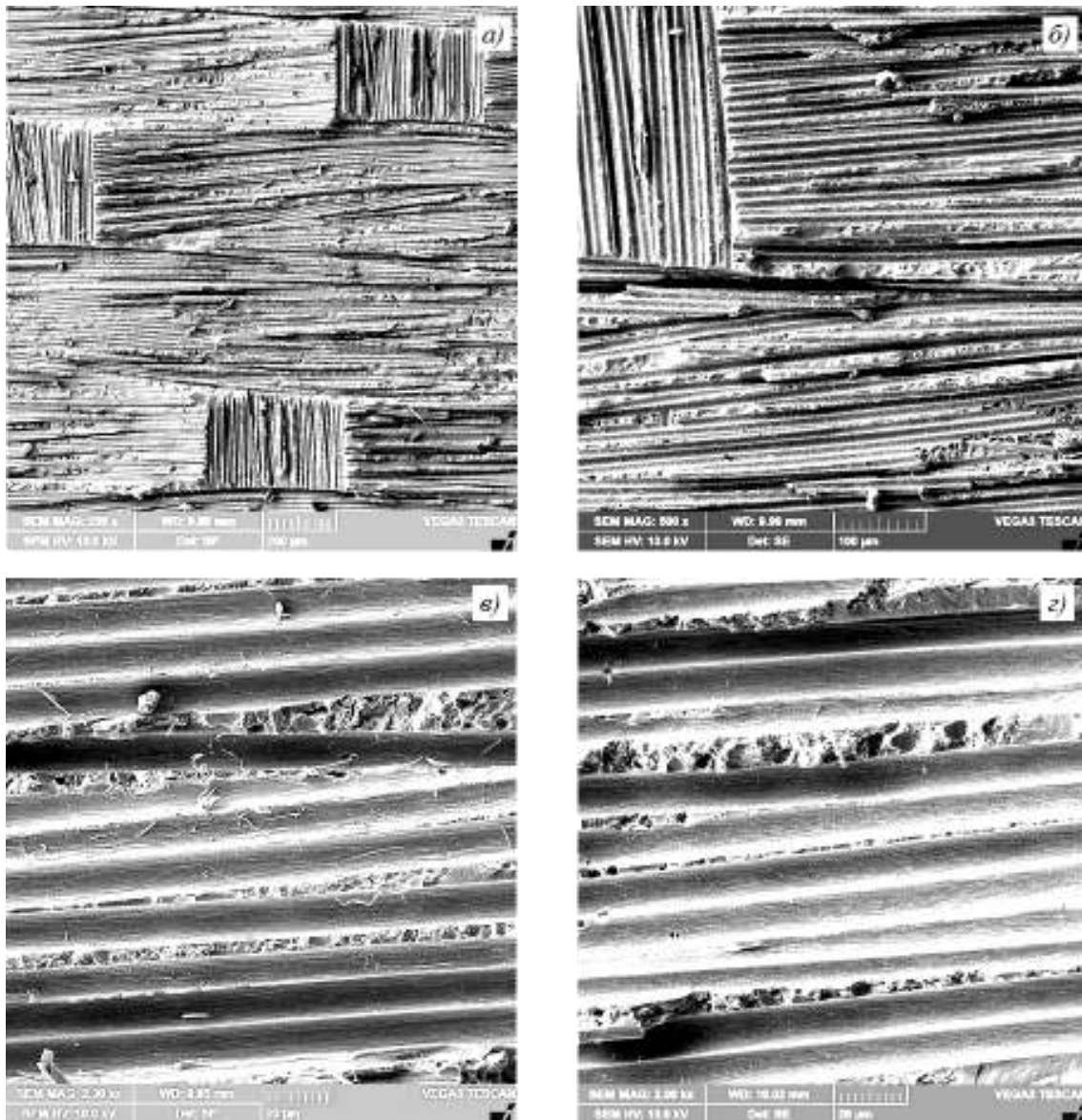


Рис. 4. Микроструктура (*a* –  $\times 200$ ; *b* –  $\times 500$ ; *в, г* –  $\times 2000$ ) поверхности расслоения органо-пластика на основе расплавленного эпоксидного связующего (поверхность с матрицей):

*a* – общий вид пленки матрицы, отслоившейся от волокон; *b* – участок пленки матрицы, отслоившейся от волокон; *в, г* – реплика поверхности волокон в пленке матрицы, отслоившейся от волокон

Для матрицы, расположенной в межволоконном пространстве с увеличенными расстояниями между волокнами, а также между слоями ткани характерна двухфазовая микроструктура, в которой наряду с микродисперсной структурой эпоксидного полимера видны сферические образования размерами от 1 до 10 мкм, присущие, по-видимому, частицам порошкообразного модификатора (полисульфона).

Проведенный анализ микроструктуры полимерной матрицы в органопластике позволил предположить, что при пропитке армирующего наполнителя многокомпонентным расплавленным связующим, модифицированным полисульфоном, компоненты связующего заполняют межволоконное пространство неравномерно. В первую очередь межволоконное пространство заполняется эпоксидным олигомером и отвердителем, которые при отверждении формируют полимерную матрицу с однофазовой структурой. Далее, если позволяет расстояние между волокнами, в межволоконное пространство

поступает компонент с более крупными фазовыми образованиями (полисульфон). В результате после отверждения формируется двухфазовая структура полимерной матрицы, в которой микродисперсная однородная фаза эпоксидного полимера сочетается со второй фазой, состоящей из частиц полисульфона.

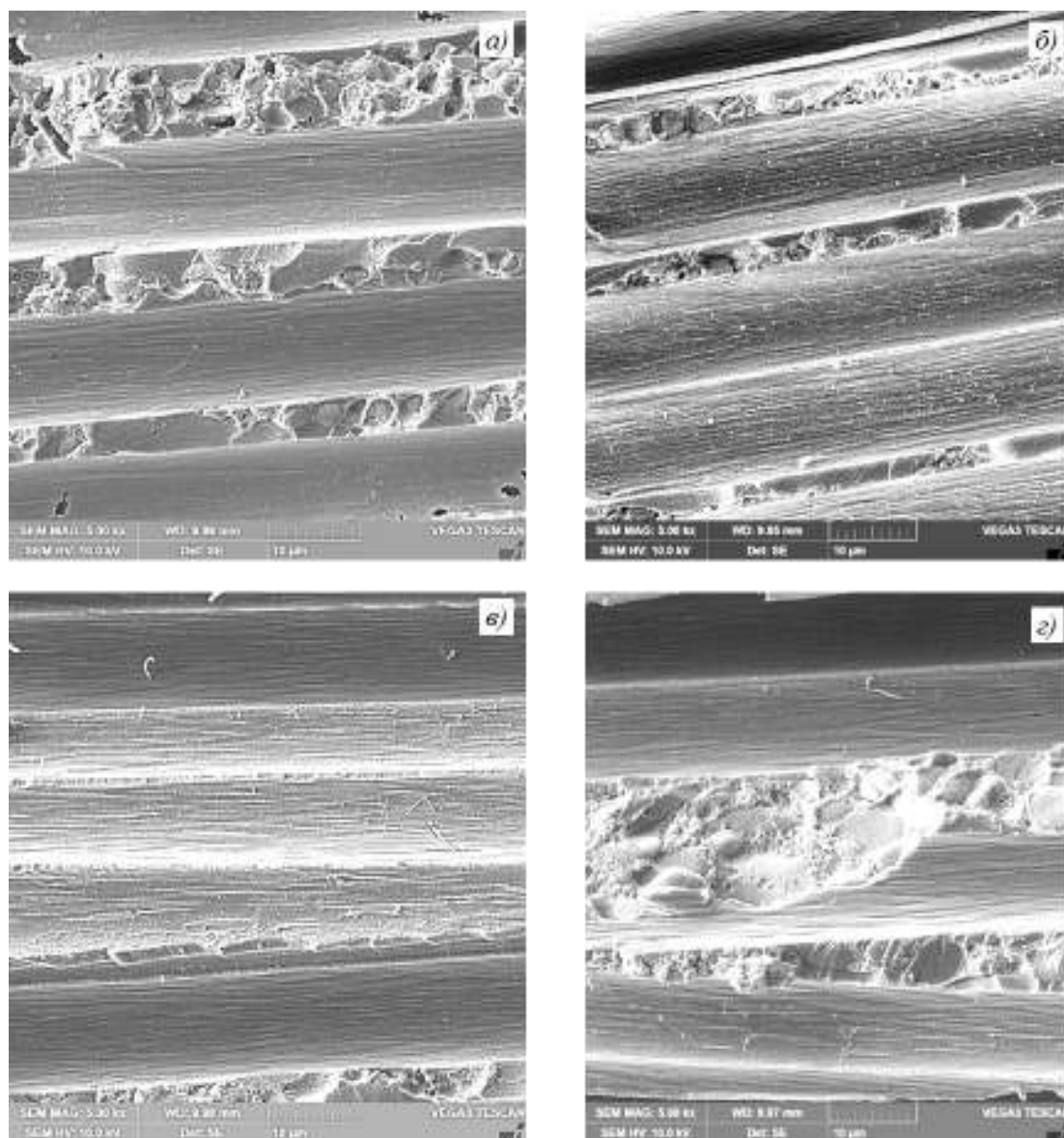


Рис. 5. Микроструктура ( $\times 5000$ ) поверхности расслоения органопластика на основе расплавленного эпоксидного связующего (поверхность с матрицей):

*а, г* – реплика поверхности волокон в пленке матрицы после их отслоения и прослойки матрицы между ними; *б, в* – реплика поверхности волокон в пленке матрицы после их отслоения

Описанный процесс формирования фазовой микроструктуры полимерной матрицы в органопластике, изготовленном на основе ткани из арамидных волокон и расплавленного многокомпонентного связующего, наглядно иллюстрирует схема распределения компонентов связующего (эпоксидного олигомера и модификаторов А и Б) между волокнами (рис. 6). Видно, что полимерная матрица в органопластике, армированном арамидной тканью, имеет зоны с различной микроструктурой. Однофазовая структура эпоксидного полимера характерна как для зон с высокой плотностью упаковки арамидных волокон, так и для пленки матрицы на их поверхности. Многофазовую

микроструктуру имеет полимерная матрица между слоями ткани и между волокнами в нитях, где ширина межволоконного пространства достаточно большая для проникновения модифицирующих компонентов расплавного связующего.

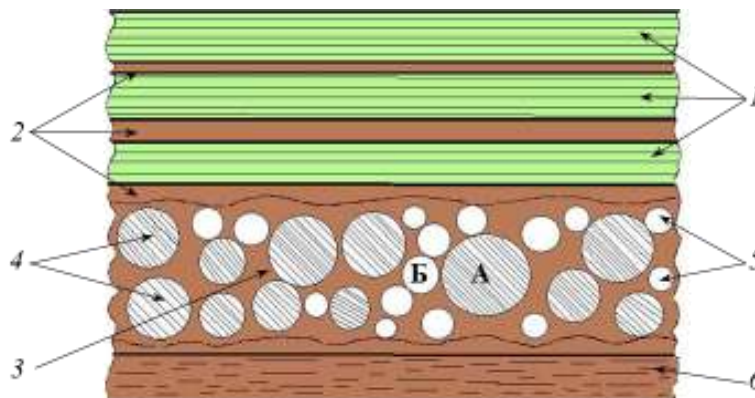


Рис. 6. Схема распределения компонентов многофазового связующего между волокнами в органопластике:

1 – поверхность волокон; 2 – пленка матрицы с однофазовой микроструктурой; 3 – пленка матрицы с многофазовой микроструктурой; 4 – частицы модификатора А; 5 – частицы модификатора Б; 6 – реплика поверхности волокна в пленке матрицы с однофазовой структурой

### Заключения

Показано, что при изготовлении органопластика процесс пропитки ткани из арамидных волокон многокомпонентным расплавным эпоксидным связующим, содержащим порошкообразные полисульфоны, имеет некоторые особенности: для микроструктуры полимерной матрицы в органопластике характерна фазовая неоднородность; в межволоконное пространство в нити/ткани с плотноупакованными волокнами проникают компоненты эпоксидного связующего и отвердитель; более широкое пространство между волокнами в нитях и между слоями ткани заполняется эпоксидной смолой, отвердителем и частицами полисульфона.

Установлено, что в зонах с плотной упаковкой волокон (расстояние между волокнами 0,1–0,3 мкм) микроструктура полимерной матрицы имеет однофазовое микродисперсное строение. В зонах с менее плотной упаковкой волокон (с расстоянием между ними более 0,5 мкм) микроструктура полимерной матрицы имеет двухфазовое строение и включает сферические образования из полисульфона различного диаметра (от 0,5 до 1 мкм и от 1 до 10 мкм).

Результаты исследования микроструктуры полимерной матрицы в органопластике подтвердили, что при изготовлении органопластиков на основе арамидной ткани и расплавного многокомпонентного эпоксидного связующего имеет место перераспределение компонентов связующего в межволоконном пространстве армирующего наполнителя, что приводит к увеличению содержания порошкообразного модификатора (полисульфона) между нитями и слоями ткани и образованию двухфазовой структуры.

### Благодарности

Авторы благодарят сотрудников ФГУП «ВИАМ» С.И. Войнова и Г.С. Кулагину за предоставленные образцы материалов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: сб. науч.-информ. материалов. 3-е изд., перераб. и доп. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.
2. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения // Редкие земли. 2014. №3. С. 8–13.

3. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
4. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // Металлы Евразии. 2012. №3. С. 10–15.
5. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2018. №2. С. 47–58.
6. Tikhonov I.V., Tokarev A.V., Shorin S.V. et al. Russian aramid fibres: past–present–future // Fibre Chemistry. 2013. No. 5. P. 1–8.
7. Зимон А.Д. Адгезия пленок и покрытий. М.: Химия, 1977. 352 с.
8. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Наука, 1976. 232 с.
9. Derombise G., Chailleux E., Forest B. et al. Long-term mechanical behavior of aramid fibers in seawater // Polymer Engineering & Science. 2011. Vol. 51. No. 7. P. 1366–1375.
10. De Ruijter C., Jager W.F., Li L., Picken S.J. Lyotropic rod-coil poly (amide-block-aramid) alternating block copolymers: phase behavior and structure // Macromolecules. 2006. Vol. 39. No. 13. P. 4411–4417.
11. Derombise G., Vouyovitch Van Schoors L., Davies P. Degradation of aramid fibers under alkaline and neutral conditions: Relations between the chemical characteristics and mechanical properties // Journal of Applied Polymer Science. 2010. Vol. 116. No. 5. P. 888–898.
12. Деев И.С., Куршев Е.В., Лонский С.Л., Железина Г.Ф. Влияние длительного климатического старения на микроструктуру поверхности эпоксидных органопластиков и характер ее разрушения в условиях изгиба // Вопросы материаловедения. 2016. №3 (87). С. 104–114.
13. Железина Г.Ф., Гуляев И.Н., Соловьева Н.А. Арамидные органопластики нового поколения для авиационных конструкций // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 368–378. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-368-378.
14. Bielawski R. Composite materials in military aviation and selected problems with implementation // Review of the Air Force Academy. 2017. No. 1 (33). P. 11–16.
15. Войнов С.И., Железина Г.Ф., Соловьева Н.А., Ямщикова Г.А. Влияние внешней среды на свойства органопластика, полученного методом пропитки под давлением (RTM) // Авиационные материалы и технологии. 2015. №4 (37). С. 72–78. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-72-78.
16. Шульдешова П.М., Железина Г.Ф. Арамидный слоисто-тканый материал для защиты от баллистических и ударных воздействий // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №9. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-9-6-6.
17. Деев И.С., Кобец Л.П., Новиков В.У., Козицкий Д.В. Влияние некоторых параметров технологии на структурообразование полимерной матрицы в композитах // Материаловедение. 2002. №9. С. 10–21.
18. Кулагина Г.С., Коробова А.В., Ильичев А.В., Железина Г.Ф. Физические и физико-механические свойства антифрикционного органопластика на основе комбинированного тканого наполнителя и эпоксидного связующего // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №10 (58). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-10-8-8.
19. Li C.S., Zhan M.S., Huag X.C. et al. Hydrothermal aging mechanisms of aramid fibers via synchrotron small-angle X-ray scattering and dynamic thermal mechanical analysis // Journal of Applied Polymer Science. 2013. Vol. 128. No. 2. P. 1291–1296.
20. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1. С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
21. Каблов Е.Н. Маркетинг материаловедения, авиастроения и промышленности: настоящее и будущее // Директор по маркетингу и сбыту. 2017. №5–6. С. 40–44.
22. Деев И.С., Каблов Е.Н., Кобец Л.П., Чурсова Л.В. Исследование методом сканирующей электронной микроскопии деформации микрофазовой структуры полимерных матриц при механическом нагружении // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №7. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-6-6.