

УДК 541.64:539.3

## ВЛИЯНИЕ ЛАТЕКСНЫХ ЧАСТИЦ КАУЧУКА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГУСТОСЕТЧАТЫХ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Тростянская Е. Б., Бабаевский П. Г., Куллик С. Г.*

На модельной системе густосетчатого эпоксидного полимера с эластичными включениями изучено влияние содержания, состава и свойств эластичных включений на показатели устойчивости к росту трещин (поверхностную энергию разрушения или критическую скорость освобождения упругой энергии при росте трещин), а также на жесткость, статическую и ударную прочности и диэлектрическую релаксацию. Показано, что введение латексных частиц каучука в густосетчатый эпоксидный полимер не изменяет псевдохрупкий характер разрушения при заметном увеличении показателей устойчивости к росту трещин. Увеличение содержания латексных частиц в отверженном эпоксидном полимере сопровождается резким увеличением показателей устойчивости к росту трещин с сохранением жесткости и теплостойкости, но при заметном падении статической и ударной прочностей.

Увеличение частоты узлов сетки или уменьшение длины и гибкости цепей между узлами для повышения жесткости и теплостойкости отверженных сетчатых полимеров, широко используемых в качестве матрицы композиционных материалов или конструкционных kleев, сопровождается резким повышением их хрупкости и снижением устойчивости к растрескиванию под действием ударных и циклических нагрузок, усадочных химических или термических напряжений, напряжений набухания и т. п. Это обусловлено уменьшением показателей устойчивости к росту трещин — поверхности энергии разрушения  $\gamma_s$  или критической скорости освобождения упругой энергии при росте трещин  $G_{Ic}$  ( $G_{Ic}=2\gamma_s$ ) с увеличением частоты узлов сетки полимеров в стеклообразном состоянии [1, 2]. Пластифицирование таких полимеров при сохранении их стеклообразного состояния введением низкомолекулярных пластификаторов или гибких звеньев в структуру сетки с образованием однофазной структуры обычно не приводит к повышению их устойчивости к росту трещин, но сопровождается резким уменьшением температуры стеклования, а следовательно, их теплостойкости [3]. Повысить  $\gamma_s$  или  $G_{Ic}$  хрупких стеклообразных полимеров без резко выраженного понижения  $T_c$  удается введением в них эластичных включений в виде второй фазы [4].

Для получения густосетчатых полимеров, содержащих эластичную дисперсионную фазу, чаще всего вводят в отверждающуюся композицию небольшое количество (от 5 до 20 об. %) гибкоцепного олигомера, например жидкого каучука с концевыми реакционноспособными группами [2, 5, 6]. При отверждении таких композиций образуются блок-сетчатые сополимеры с выделением эластичной фазы в виде включений в жесткой матрице. Решающее влияние на механические свойства отверженных композиций оказывают состав, форма и размер эластичных включений, образующихся при разделении фаз [7]. Этот процесс в свою очередь определяется большим числом факторов, таких, как структура и соотношение компонентов, их взаиморастворимость в исходном состоянии и при отверждении, температура и скорость отверждения, присутствие наполнителя, что затрудняет

получение отверженных полимеров с заданными и воспроизведимыми свойствами. Сложность регулирования и контроля фазового разделения при отверждении таких композиций затрудняет также изучение влияния параметров фазовой структуры на свойства отверженных композиций.

На примере стеклообразных термопластичных полимеров показано, что латексные частицы каучуков, к которым химически присоединены цепи основного полимера, создают резко выраженный и стабильный эффект повышения  $\gamma_s$  или  $G_{1c}$  при оптимальном выборе размера частиц, степени их предварительной вулканизации, типа и количества присоединенных макромолекул [4]. Латексные частицы каучуков предложены также для модификации отверждающихся композиций [8], однако подобные исследования влияния состава, свойств и размеров латексных частиц на величину  $\gamma_s$  или  $G_{1c}$  и другие их механические свойства не приводились. Вводя латексные частицы каучуков различного состава и свойств в исходном состоянии в отверждающуюся эпоксидную композицию, мы попытались изучить их влияние на механические свойства отверженных полимеров, в первую очередь на их устойчивость к росту трещин.

В работе была использована эпоксидная смола ЭД-20 с отвердителем метафенилендиамином (МФДА), являющаяся в отверженном состоянии удобной моделью густосетчатого эпоксидного полимера, обладающего повышенной теплостойкостью, жесткостью и хрупкостью, и латексы эпоксидированного полибутиданового каучука. Нами были использованы латекс промышленной марки ЭД-3 и ряд специально полученных в Воронежском филиале ВНИИСК латексов с близким содержанием эпоксидных групп и резко различной степенью вулканизации частиц каучука (различной дефо-твердостью), а также с одинаковой дефо-твердостью, но с различным содержанием эпоксидных групп (таблица) [9]. Для повышения объема эпоксидного олигомера, присоединенного к частицам каучука, использовали эпоксидивинильный латекс ЭД-3, в котором часть эпоксигрупп вступала в реакцию с МФДА при нагревании латекса до 60° в течение 2 час. с 1 вес.% диамина.

#### Состав и свойства эпоксибутадиеновых латексов \*

Латекс	Содержание эпоксидных групп в частицах латекса, вес. %	Дефо-твердость частиц латекса, Г	Концентрация латекса (по сухому остатку), вес. %	pH среды латекса
0/2900	0,0	2900	33,2	8,1
1/2900	1,0	2900	55,3	9,3
7,5/2900	7,5	2900	52,9	9,7
3,9/370	3,9	370	45,0	9,5
3,8/2500(ЭД-3)	3,8	2500	50,0	9,5
4,1/2900	4,1	2900	55,8	9,0
4,0/6000	4,0	6000	50,1	8,1

\* Средний размер частиц всех типов латексов 0,1 мкм.

Диспергирование латексных частиц в эпоксидной смоле осуществляли механическим смешением заданного объема латекса со смолой при 80° и интенсивном перемешивании в течение 2 час. с частичной отгонкой воды и окончательной сушкой в вакууме и над осушителем. Полученные дисперсии стабильны и сохраняются в течение нескольких месяцев без разделения. Эпоксидную смолу, немодифицированную и модифицированную латексными частицами каучука, отверждали стехиометрическим количеством МФДА (14,5 вес. ч. на 100 вес. ч. смолы) по ступенчатому режиму: 12 час. при комнатной температуре и по 2 часа при 80, 120, 160 и 180°. После вакуумирования при 80° в смолу вводили требуемое количество расплава отвердителя и полученную композицию заливали в нагретую до 60° форму из листов зеркального стекла, обработанного диметилдихлорсиланом, и отверждали по выбранному режиму. Из полученных пластин размером 250×250 мм и толщиной 6 мм вырезали образцы для испытаний. Показатели устойчивости к росту трещин определяли по методу раскалывания [2] с использованием трапецеидальных образцов. Модуль упругости  $E$  и разрушающее напряжение  $\sigma_b$  при растяжении определяли на стандартных образцах типа 2 по ГОСТ 11262-68 с помощью машины «Инстрон». Ударную вязкость  $A_k$  определяли в соответствии с ГОСТ 4647-69. Приведенные результаты стандартных механических испытаний представляют собой средние значения для 10 образцов при коэффициентах вариации для  $E$  порядка 5%,

$\sigma_b = 7\%$ ,  $A_k = 13\%$ . Показатели  $G_{Ic}$  усредняли по результатам испытания двух образцов каждого типа при трех-пяти ступенях раскалывания образца. Коэффициент вариации для этого метода лежал в пределах 9%.

Для оценки изменения состава и свойств латексных частиц каучука в отверженной эпоксидной матрице исследовали температурные зависимости диэлектрических потерь в образцах эпоксидных полимеров, немодифицированных и модифицированных частицами каучука, а также в образцах каучука, полученных осаждением, сушкой и термообработкой при  $140^\circ$  латексных частиц. Диэлектрические потери в интервале температур от  $-70$  до  $160^\circ$  при частоте  $10^3$  Гц определяли с помощью моста переменного тока типа Р-589 с автоматическим отсчетом. Терморегулирование образцов осуществляли в терmostатируемой ячейке, аналогичной описанной в работе [10].

Характер поверхности разрушения образцов и распределение частиц каучука в эпоксидном полимере изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа. Микрофотографии получали с поверхности образцов после испытания на раскалывание при контрастировании напылением хрома.

На рис. 1 обобщены зависимости механических свойств густосетчатых эпоксидных полимеров от количества частиц, содержания в них эпоксидных групп и дефо-твёрдости. Типичные микрофотографии поверхности разрушения приведены на рис. 2.

Анализ характера разрушения исследованных полимеров показывает, что введение латексных частиц каучука в густосетчатый эпоксидный поли-

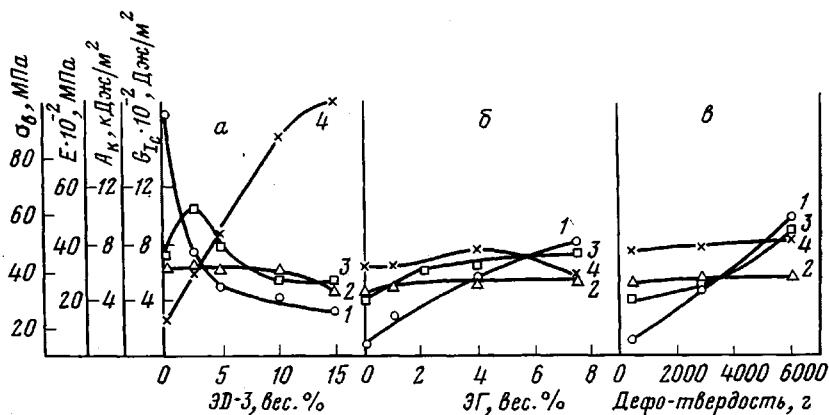


Рис. 1. Зависимость показателей механических свойств от содержания частиц латекса ЭД-3 (а), от содержания эпоксидных групп (ЭГ) в частицах латекса (б) и дефо-твёрдости частиц (в) при содержании частиц латекса в эпоксидном полимере на основе ЭД-20 и МФДА 7,5 вес.%; 1 –  $\sigma_b$ , 2 –  $E$ , 3 –  $A_k$  и 4 –  $G_{Ic}$ .

мер не изменяет псевдохрупкий характер разрушений при заметном возрастании во всех случаях показателя  $G_{Ic}$  (рис. 1). Показатели упругости, статической и ударной прочности при этом сложным образом зависят от количества частиц каучука, их состава и свойств. С увеличением частиц каучука заданного состава (рис. 1, а) модуль упругости сначала мало изменяется и только при содержании эластичных частиц более 10 вес.% заметно уменьшается;  $\sigma_b$  сразу резко снижается, а ударная прочность при небольшом количестве частиц увеличивается, а затем падает. Так как ударная прочность при хрупком разрушении суммируется из энергии упругого деформирования (пропорциональной  $E$ ) и энергии роста трещин (пропорциональной  $G_{Ic}$ ), то ее экстремальную зависимость от содержания частиц каучука можно объяснить изменением при этом  $E$  и  $G_{Ic}$ . Роль высокой скорости ударных испытаний, способной вызывать понижение  $G_{Ic}$ , при этом очевидна.

Возрастание степени вулканизации частиц каучука (дефо-твёрдости) при одинаковом содержании эпоксидных групп и увеличение содержания последних при постоянной дефо-твёрдости сравнительно мало влияют на

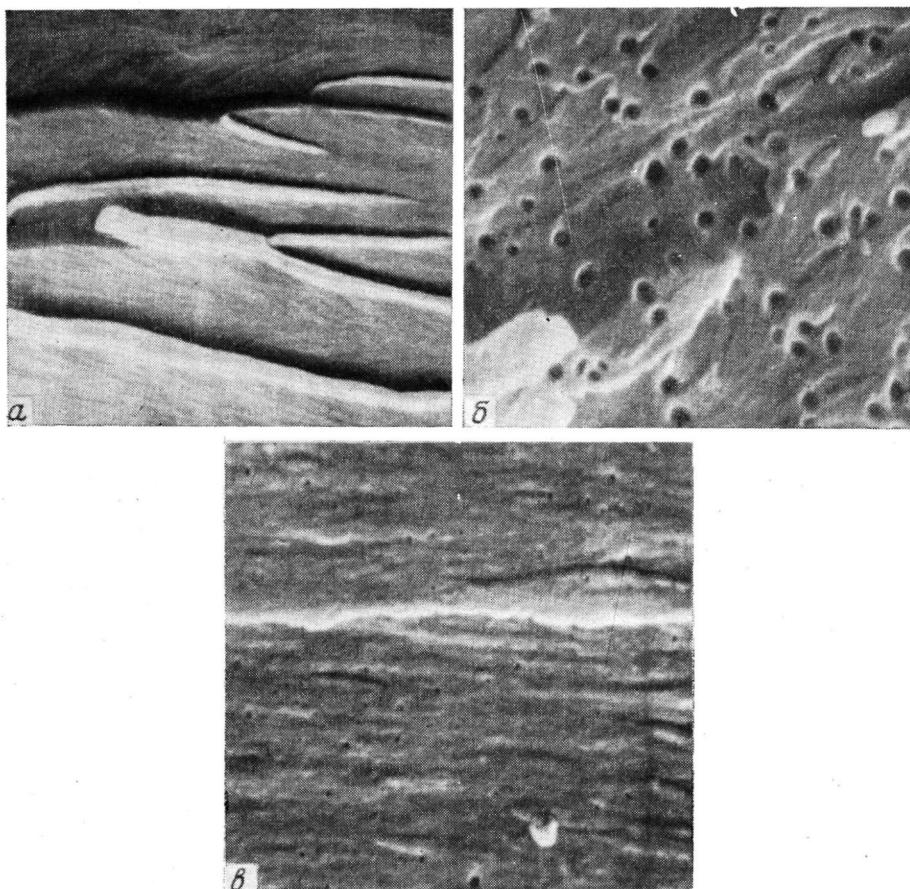


Рис. 2. Микрофотографии поверхности разрушения эпоксидного полимера без латексных частиц (a), с 10 вес.% латекса ЭД-3 (б) и 7,5 вес.% латекса 4,0/6000 (в) ( $\times 10000$ )

$G_{lc}$  и  $E$ , но резко увеличивают  $\sigma_b$  и  $A_k$  (рис. 1, б, в). Эти эффекты можно объяснить изменением взаимодействия частиц каучука при изменении содержания эпоксидных групп и степени вулканизации частиц с отверждающейся композицией в процессе ее получения и отверждения, что вызывает изменение их состава и свойств в отверженном полимере по сравнению с составом и свойствами в исходном состоянии. При высоком содержании эпоксидных групп в латексных частицах и малой степени их вулканизации происходит набухание частиц в олигомере, отверждение которого повышает их жесткость вплоть до застекловывания и снижает их влияние на  $G_{lc}$ . С другой стороны, с увеличением количества эпоксидных групп в латексных частицах увеличивается вероятность химического присоединения частиц к эпоксиполимеру, что должно приводить к возрастанию  $G_{lc}$ . Увеличение жесткости макромолекул каучука в частицах латекса с большим содержанием эпоксидных групп в отверженном полимере по сравнению с их жесткостью в исходном каучуке проявляется в смещении температуры дипольно-сегментальной релаксации в каучуке при частоте  $10^3$  Гц с 20 до  $100^\circ$  (плечо на кривой 3, рис. 3). Набухание частиц в эпоксидном олигомере подтверждается увеличением их размера в отверженном полимере до  $0,2$ — $0,3$  мкм по сравнению с  $0,1$  мкм в исходном состоянии. Предварительная обработка латексных частиц МФДА непосредственно в латексе уменьшает эффект набухания и повышает  $G_{lc}$ ,  $\sigma_b$  и  $A_k$  эпоксидного полимера при содержании частиц каучука 7,5 вес.% до

2670 Дж/м<sup>2</sup>, 73,5 МПа и 6,3 кДж/м<sup>2</sup> соответственно. При высокой степени вулканизации частиц каучука и среднем содержании эпоксидных групп частицы в меньшей степени меняют свой состав и свойства при отверждении, что подтверждается диэлектрическими исследованиями и электронной микроскопией. Температура максимума дипольно-сегментальных потерь каучука в исходном состоянии (рис. 3, кривая 4) и в отверженном полимере (рис. 3, кривая 5) практически не изменяется. Сохраняются также исходные размеры частиц (рис. 2, в).

Регулируя содержание эпоксидных групп и степень вулканизации латексных частиц эпоксибутадиевового каучука, нам удалось при оптимальном варианте (содержание эпоксидных групп 4%, дефо-твёрдость

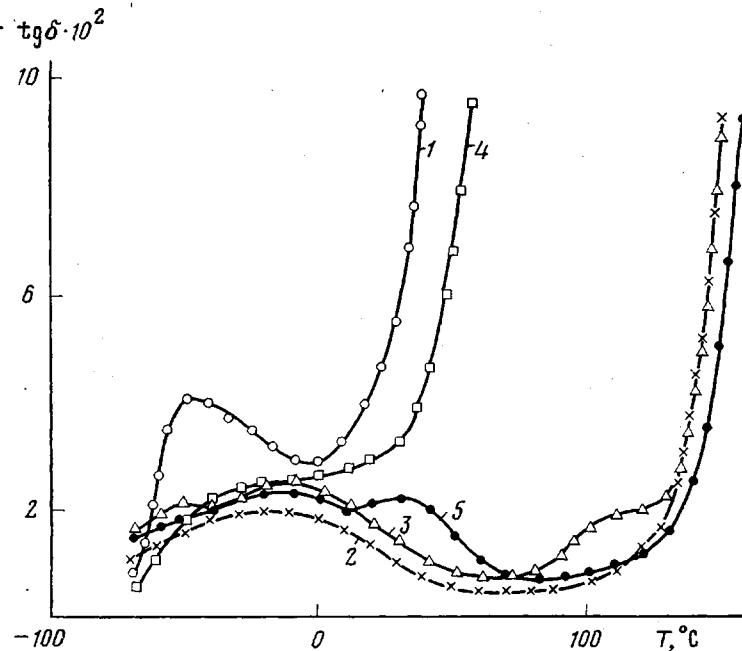


Рис. 3. Зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  от температуры при частоте 10<sup>3</sup> Гц:

1 — эпоксибутадиеновый каучук 7,5/2900; 2 — эпоксидная смола ЭД-20, отверженная МФДА; 3 — эпоксидная смола ЭД-20, содержащая 7,5 вес.% частиц латекса 7,5/2900 и отверженная МФДА; 4 — эпоксибутадиеновый каучук 4,0/6000; 5 — эпоксидная смола ЭД-20, содержащая 7,5 вес.% латекса 4,0/6000 и отверженная МФДА

6000, объемная доля частиц 7,5%) добиться увеличения  $G_{1c}$  и  $A_k$  эпоксидного полимера на основе ЭД-20 и МФДА в 8–10 раз и на 40% соответственно при сохранении модуля упругости на уровне немодифицированного полимера и снижении  $\sigma_y$  на 30%. Однако эффект повышения ударной прочности и  $G_{1c}$  при модификации густосетчатого жесткого полимера латексными частицами каучука значительно меньше достигаемого при оптимальном модифицировании стеклообразных термопластичных полимеров, в которых  $G_{1c}$  и ударная прочность возрастают в десятки раз [4]. Многочисленные исследования ударной прочности стеклообразных полимеров с эластичными включениями показали, что наибольшее повышение ее наблюдается при понижении предела текучести  $\sigma_y$  хрупкой матрицы ниже  $\sigma_y$  в результате инициирования эластичными включениями локальных пластических деформаций — образования микротрещин или сдвиговых деформаций по механизму вынужденных высокоэластичных деформаций [11–13]. Решающее значение при этом имеют размеры эластичных включений и способность стеклообразного полимера к вынужденным высокоэластичным деформациям.

Теоретический анализ роста трещин в упругопластическом теле с развитием локальных пластических деформаций около вершины трещины дает следующее выражение для размеров пластической зоны  $R$  [14]:

$$R = \frac{1}{6\pi} \cdot \frac{EG_{Ic}}{\sigma_b}$$

Если считать, что в густосетчатом полимере с эластичными включениями при растяжении локальные пластические деформации развиваются преимущественно в области этих включений, то их размер, необходимый для понижения  $\sigma_y$  ниже  $\sigma_b$  для исследованного нами эпоксидного полимера ( $E=3140 \text{ MPa}$ ,  $\sigma_b=96,4 \text{ MPa}$ ,  $G_{Ic}=246 \text{ Дж/m}^2$ ), равен  $\sim 4,4 \text{ мкм}$ . Эта величина значительно превосходит размер латексных частиц каучука, использованных для модифицирования эпоксидных полимеров. Очевидно также, что латексные частицы не могут создавать вокруг себя большой объем пластифицированного густосетчатого полимера. Следовательно, возможности понижения предела текучести густосетчатых полимеров и резкого повышения их ударной прочности введением латексных частиц каучуков ограничены.

Авторы выражают глубокую благодарность П. Т. Полуэктову и Т. Б. Гонсовской за предоставление образцов латексов.

Московский авиационный технологический  
институт им. К. Э. Циолковского

Поступила в редакцию  
6 VI 1978.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. L. Broutman, F. McGarry, J. Appl. Polymer Sci., 9, 589, 1965.
2. П. Г. Бабаевский, Е. Б. Тростянская, Высокомолек. соед., A17, 906, 1975.
3. A. Noshay, L. Robeson, J. Polymer Sci., Polymer Chem., Ed., 12, 689, 1974.
4. П. Г. Бабаевский. В кн. Термопласти конструкторского назначения под ред. Е. Б. Тростянской, «Химия», 1976, стр. 151.
5. R. Drake, A. Siebert, Soc. of Aerospace Mater. and Proc. Engngs, Quarterly, 6, 11, 1975.
6. R. Laible, F. McGarry, Polymer-Plast. Technol. Engng, 7, 27, 1976.
7. J. Sultan, F. McGarry, Polymer Engng Sci., 13, 29, 1973.
8. Proc. 29<sup>th</sup> Annual Technical Conference, Section 1-D, Reinforced Plastics/Composites Institute, The Society of the Plastics Industry, 1974.
9. П. Т. Полуэктов, Т. Б. Гонсовская, Ф. Г. Пономарев, Ю. К. Гусев, Высокомолек. соед., A15, 606, 1973.
10. О. Д. Черникова, Кандидатская диссертация, Москва, МАТИ им. К. Э. Циолковского, 1976.
11. R. Boyer, Polymer Engng Sci., 8, 161, 1968.
12. P. Vincent, Polymer, 15, 111, 1974.
13. Л. Нильсен, Механические свойства полимеров и полимерных композиций. «Химия», 1978, гл. 6.
14. W. Bascom, R. Cottingham, R. Jones, P. Peyser, J. Appl. Polymer Sci., 19, 2545, 1975.

#### THE EFFECT OF RUBBER LATEX PARTICLES ON MECHANICAL PROPERTIES OF HIGHLY-CROSSLINKED EPOXY POLYMERS

Trostysanskaya E. B., Babaevsky P. G., Kulik S. G.

#### Summary

Using as a model system an epoxy polymer with elastic inclusions, the effect of the content, composition and properties of elastic inclusions on the stability to the propagation of cracks (the surface fracture energy or the critical rate of elastic energy release at the propagation of cracks), as well as on rigidity, statistic and impact strengths and dielectric relaxation is studied. It is shown that the introduction of rubber latex particles into a highly-crosslinked epoxy polymer does not vary the pseudo-brittle character of fracture with a noticeable increase of the parameters of stability toward the propagation of cracks. The increase in the content of latex particles in a cured epoxy polymer is accompanied by the sharp increase of the parameters of stability to the propagation of cracks with maintenance of rigidity and thermal stability, but with a noticeable decrease of statical and impact strengths.