

**ОСОБЕННОСТИ КВАЗИХРУПКОГО РАЗРУШЕНИЯ  
ГУСТОСЕТЧАТЫХ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАУЧУКАМИ**

**Волков В. П., Алексанян Г. Г., Берлин А. Л. А.,  
Розенберг Б. А.**

Исследовано квазихрупкое разрушение эпоксидно-каучуковых композиций, характеризующихся различной степенью разделения фаз. Наличие гетерофазных каучуковых частиц в жесткой матрице обуславливает проявление дополнительных механизмов, ответственных за увеличение эффективной энергии разрушения  $\gamma$ : взаимодействие трещин с частицами и облегчение сдвига между частицами. Взаимодействие трещин с частицами эффективно при условии равенства или превышения среднего размера частиц  $d_r$ , над критическим размером зоны пластических деформаций в острье трещины  $d_{kp}$ , а также при наличии химических связей между частицами и матрицей. Облегчение сдвигового деформирования матрицы между частицами слабо зависит от наличия химических связей между частицами и матрицей и эффективно при условии  $d_r$ , и  $d_{kp}$ . Максимально возможной величиной  $\gamma$  должна обладать композиция с бимодальным распределением частиц по размерам.

Введение каучуковых включений в стеклообразную полиэпоксидную матрицу – эффективный способ улучшения физико-механических свойств густосетчатых полимеров [1–3]. Модифицирующее действие каучуков проявляется, в частности, в увеличении эффективной энергии разрушения  $\gamma$ , характеризующей устойчивость материала к распространению трещин. Были предложены различные механизмы, ответственные за увеличение  $\gamma$  при квазихрупком разрушении модифицированных полимеров [1–3]. Однако до сих пор не известно, как степень разделения фаз в эпоксидно-каучуковых композициях влияет на природу процессов разрушения этих композиций. Кроме того, не выявлены условия протекания тех или иных конкретных процессов, ведущих к возрастанию  $\gamma$ ; так, например, не выяснено, как влияет на протекание этих процессов соотношение между средним размером частиц  $d_r$  и критическим размером зоны пластических (вынужденно-эластических) деформаций в острье трещины  $d_{kp}$  или наличие химических связей между частицами и матрицей. На решение этих вопросов и направлена настоящая работа.

Для исследования были выбраны композиции, различающиеся по степени разделения фаз: двухфазные композиции с практически полностью разделенными фазами на основе ЭД-20+МФДА и ДГР+ДАП с каучуками ПДИ-ЗА, СКН-8 и ПБ, которые плохо совмещаются с эпоксидными олигомерами [4]; двухфазная система с частично разделенными фазами на основе ДГР+ДАП с каучуком ПЭФ-ЗА, который хорошо совмещается с эпоксидным олигомером при смешении, но в процессе отверждения композиции частично (на 70–80%) выделяется в отдельную фазу [5]; однофазная система на основе ЭД-20+МФДА+ПЭФ-ЗА.

ЭД-20 – эпоксидный диановный олигомер с  $M_n=400$ , ДГР – диглицидиловый эфир резорцина (т. пл. 41–42°), МФДА – метафенилендиамин (т. пл. 62–63°), ДАП – 2,5-диаминопиридин (т. пл. 120–121°), ПДИ-ЗА – блок-сополимер бутадиена с изопреном с концевыми уретанэпоксидными группами ( $M_w=3500$ ), СКН-8 – сополимер бутадиена с 8% акрилонитрила с концевыми карбоксильными группами ( $M_n=3100$ ), ПБ – поли-бутадиен ( $M_w=25\,000$ ), ПЭФ-ЗА – олиготетрагидрофуран с концевыми уретанэпоксидными группами ( $M_n=1500$ ).

Величину  $d_{kp}$  варьировали либо путем изменения соотношения между эпоксидным олигомером и отвердителем, либо путем изменения толщины испытуемых образцов. В композициях на основе ЭД-20+МФДА (40 изб. %) с каучуками ПДИ-ЗА и СКН-8 величина  $d_{kp}>300$  мкм, однако более точно  $d_{kp}$  определить невозможно, так как границы зоны размыты. Данные о составе  $d_r$  и  $d_{kp}$  для пленок толщиной 100 мкм, а также о характере адгезионных межфазных связей приведены в таблице.

**Состав, размеры частиц и характер адгезионных межфазных связей**

Компо-зиция, №	Состав		$\bar{d}_r$ мкм	$d_{kp}$	Природа межфазной адгезионной связи
	эпоксидный олигомер и отвердитель	каучук			
1	ЭД-20 + МФДА	ПДИ-ЗА	16–20, 40–75	<10	Химические связи
2	ЭД-20 + МФДА (40 изб.%)	»	40–75	≥300	То же
3	ЭД-20 + МФДА	СКН-8	3–10	<10	Физические связи
4	ЭД-20 + МФДА (40 изб.%)	»	3–10	≥300	То же
5	То же	ПБ	1–10	350	»
6	ЭД-20 + МФДА	ПЭФ-ЗА	—	<10	Однофазная система
7	ЭД-20 + МФДА (40 изб.%)	»	—	300–700	То же
8	ДГР + ДАП	»	2–3	140–1400	Химические связи
9	То же	СКН-8	2–8	—	То же

Пленки композиций толщиной 100 мкм готовили путем отверждения предварительно смешанных при 70–90° компонентов между зеркальными стеклами, обработанными антиадгезивом. Отвержение композиций проводили по ступенчатому режиму, обеспечивающему степень превращения, близкую к предельной (~96%): 70 (ЭД-20) или 90° (ДГР) в течение 4 ч и 150° в течение 3 ч. Величину  $d_{kp}$  и механические свойства (модуль  $E$  и  $\gamma$ ) пленок с надрезом определяли по ранее опубликованным методикам [6]. Температуры стеклования  $T_c$  пленочных образцов определяли методом термостимулированной деполяризации<sup>1</sup> [7]. Средние размеры каучуковых частиц рассчитывали по данным оптической (микроскоп МБИ-6) и электронной микроскопии [5] (электронный микроскоп УЭМВ-100К). Поверхность разрушения толстых образцов (5 мм) покрывали тонким слоем алюминия (напылением в вакууме) и исследовали в электронном сканирующем микроскопе «Phillips-500». Величину  $\gamma$  в толстых образцах определяли по методу Берри [8]. При разрушении композиции 1, 3, 6 предел вынужденной эластичности  $\sigma_b$  не достигался.

Исходя из общих соображений, можно было предположить, что введение гетерофазных каучуковых включений в стеклообразную полиэпоксидную матрицу должно привести по крайней мере к двум эффектам, имеющим важное значение для процессов разрушения эпоксидно-каучуковых композиций. Во-первых, появляются процессы взаимодействия трещин с частицами каучука, приводящие либо к увеличению пути распространения трещины за счет изменения направления движения и разветвления трещины, либо к затуплению растущей трещины при столкновении ее с частицей. Такие процессы взаимодействия трещин с частицами каучука действительно были обнаружены при фрактографическом исследовании эпоксидно-каучуковых композиций (рис. 1). При затуплении трещины, как правило, происходит резкое снижение напряжения (релаксация напряжения). В этом случае диаграмма деформирования композиции имеет вид характерной скачкообразной кривой (рис. 2). Во-вторых, уменьшение толщины матрицы между частицами должно способствовать облегчению сдвиговых деформаций в тонких прослойках между частицами [6]. Существование такого эффекта было подтверждено при фрактографическом изучении композиций (рис. 3). На поверхности разрушения образца видны деформированные частицы каучука, что является следствием происшедшего сдвигового деформирования матрицы между частицами.

Вышеуказанные эффекты, по-видимому, будут проявляться различно в зависимости от соотношения между  $\bar{d}_r$  и  $d_{kp}$ . Если  $\bar{d}_r < d_{kp}$ , то взаимодействия трещин с частицами каучука будут малоэффективными. Более того, каучуковые частицы, попадая в пластическую зону, должны снижать величину  $\gamma$ , так как энергия, затрачиваемая на деформирование частицы каучука, существенно меньше энергии, требуемой на деформирование равнозаданного объема полимерной матрицы. В противоположном случае, когда  $\bar{d}_r \geq d_{kp}$ , должно происходить эффективное взаимодействие трещин с частицами. Величина  $\gamma$  должна увеличиваться с ростом объемной доли каучуковой фазы.

<sup>1</sup> Авторы благодарят А. Е. Чалых за помощь в получении микрофотографий в электронном сканирующем микроскопе и С. Н. Руднева за определение  $T_c$ .

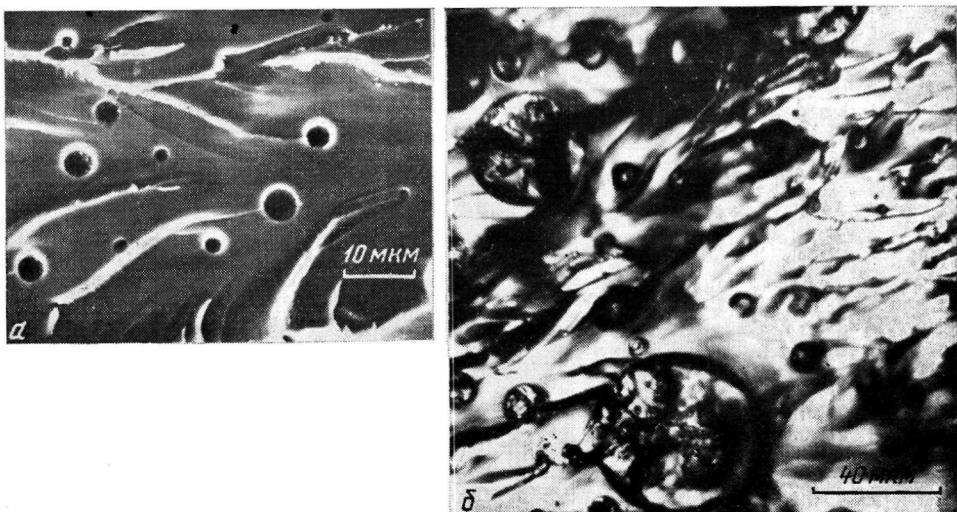


Рис. 1. Характер поверхности разрушения: электронно-микроскопический снимок композиции ДГР+ДАП+СКН-8 (а) и микроскопический снимок композиции ЭД-20+МФДА+ПДИ-ЗА (б)

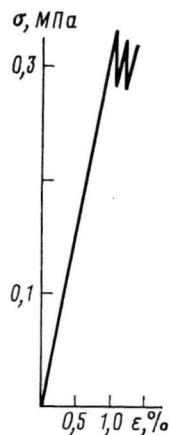


Рис. 2

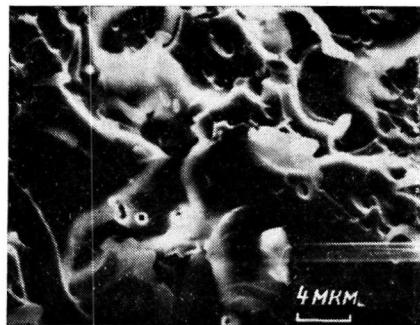


Рис. 3

Рис. 2. Диаграмма деформирования пленочного образца (с надрезом) композиции ЭД-20+МФДА+ПДИ-ЗА

Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок поверхности разрушения композиции ЭД-20+МФДА+СКН-8

Для проверки сделанных предположений были исследованы физико-механические свойства композиций, имеющих различное соотношение между  $\bar{d}_r$  и  $d_{kp}$ . На рис. 4, а представлены зависимости  $E$ ,  $T_c$  полиэпоксидной матрицы и  $\gamma$  композиции от содержания каучука в системе ЭД-20+МФДА+ПДИ-ЗА. Как видно, модуль упругости композиции сильно уменьшается при увеличении концентрации каучука (кривые 1 и 1').  $T_c$  матрицы (кривые 2 и 2') практически не меняется, что указывает на полную несовместимость полиэпоксидной и каучуковой фаз. Содержание каучука в композиции различно влияет на величину  $\gamma$  в зависимости от соотношения  $\bar{d}_r$  и  $d_{kp}$  (кривые 3 и 3'). В случае, когда  $\bar{d}_r < d_{kp}$ , наблюдается экстремальная зависимость величины  $\gamma$  с максимумом при 5% -ном содержании каучука (рис. 4, а, кривая 3). Такую зависимость можно объяснить, если учесть, что величина  $\gamma$  определенным образом связана с величинами  $d_{kp}$ ,  $E$  и  $\sigma_b$  [6]

$$\gamma = \frac{8}{\pi} d_{kp} \frac{\sigma_b^2}{E} = 2\delta_0 \delta_b \frac{\varepsilon^*}{1+\varepsilon^*}, \quad (1)$$

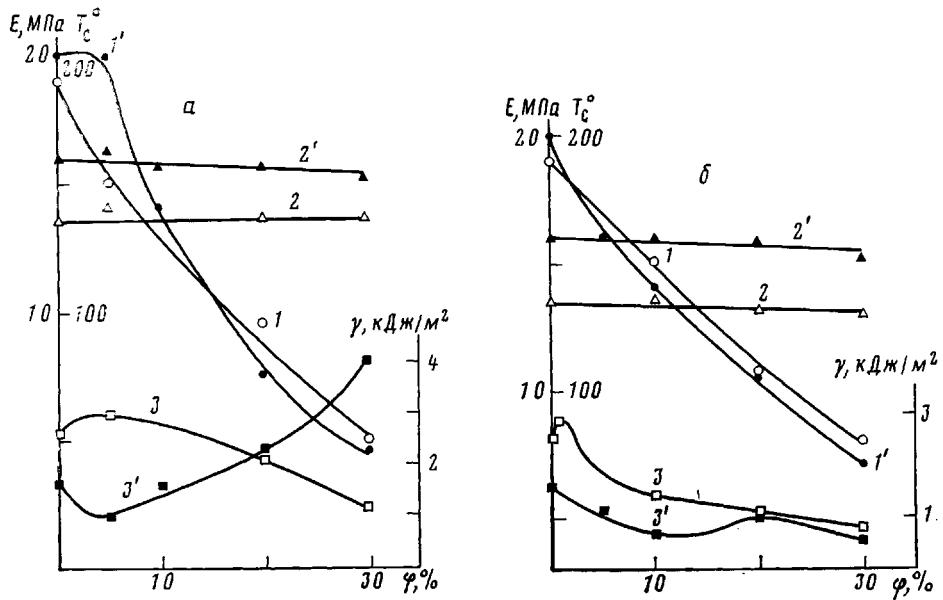


Рис. 4. Зависимости  $E$  (1, 1'),  $T_c$  (2, 2') и  $\gamma$  (3, 3') от концентрации ф каучука в композициях ЭД-20+МФДА (40 изб.%) + ПДИ-ЗА (1-3), ЭД-20+МФДА+ПДИ-ЗА (1'-3') (а), ЭД-20+МФДА (40% изб.) + СКН-8 или ПВ (1-3), ЭД-20+МФДА+СКН-8 (1'-3') (б)

где  $2\delta_0$  — толщина пленки,  $\varepsilon^*$  — предельная локальная деформация. Введение каучуковых частиц в полиэпоксидную матрицу приводит как к увеличению  $\gamma$  вследствие возрастания  $d_{kp}$  (из-за облегчения сдвиговых деформаций), так и к уменьшению  $\gamma$  вследствие падения величины  $\sigma_b$ . Суперпозиция противоположных тенденций в изменении величины  $\gamma$  приводит к экстремальной зависимости  $\gamma$  от состава композиции; причем доминирует тенденция уменьшения  $\gamma$  из-за малой способности частиц тормозить движение трещины, имеющей большую зону пластических деформаций. В случае более хрупкой композиции ( $\bar{d}_r > d_{kp}$ ) наблюдается противоположная зависимость величины  $\gamma$  от концентрации каучука (рис. 4, а, кривая 3'); значение  $\gamma$  минимально при 5%-ном содержании каучука, а далее сильно увеличивается с ростом концентрации каучука.

Уменьшение величины  $\gamma$  при малых концентрациях каучука, по-видимому, происходит вследствие уменьшения величины  $\sigma_b$  и слабого изменения величин  $E$  и  $d_{kp}$ . Однако с возрастанием объемной доли частиц сильно увеличивается вероятность встречи растущей трещины с каучуковыми частицами, а также резко уменьшается расстояние между частицами, что способствует облегчению сдвигового деформирования матрицы между частицами. По этим причинам тенденция возрастания величины  $\gamma$  становится доминирующей при больших (>10%) концентрациях каучука. Из изложенного выше следует, что необходимы следующие условия увеличения  $\gamma$  при введении каучуковых включений в полиэпоксидную матрицу:  $\bar{d}_r < d_{kp}$  при небольших концентрациях каучука (<10%) и  $\bar{d}_r > d_{kp}$  при больших концентрациях каучука (>10%). А это означает, что для максимального увеличения  $\gamma$  необходимо ввести в матрицу мелкие частицы каучука в небольшом количестве и большое количество крупных частиц, т. е. получить эпоксидно-каучуковую композицию с бимодальным распределением частиц по размерам в соответствии с вышеуказанными условиями. В пользу такого вывода можно привести также литературные данные. В работе [9] показано, что эпоксидно-каучуковая композиция с бимодальным распределением частиц по размерам характеризуется значительно большей величиной  $\gamma$  по сравнению с композицией, имеющей унимодальное распределение частиц по размерам.

Для выяснения влияния природы адгезионного взаимодействия полиэпоксидной и каучуковой фаз на эффективность взаимодействия трещин с частицами было изучено разрушение системы ЭД-20+МФДА+СКН-8 или

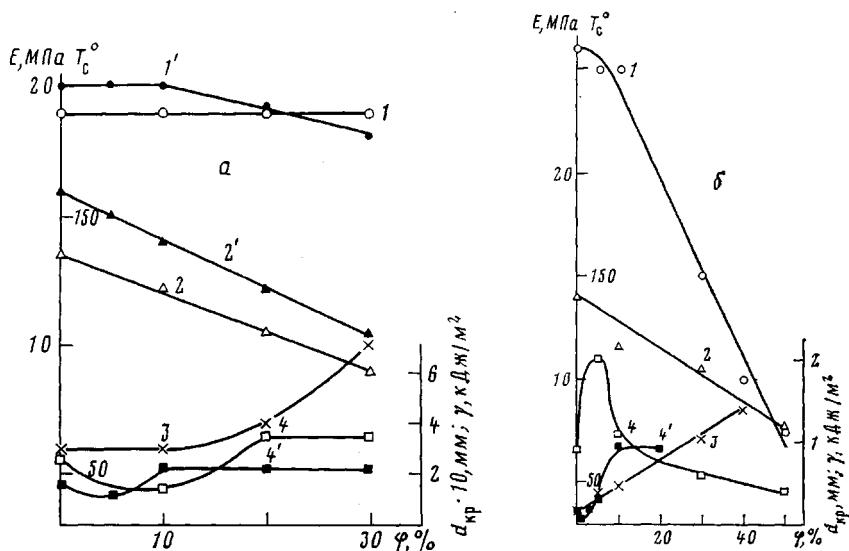


Рис. 5. Зависимости  $E$  ( $1, 1'$ ),  $T_c$  ( $2, 2'$ ),  $d_{kp}$  ( $3$ ) и  $\gamma$  ( $4, 4'$ ) от концентрации  $\varphi$  каучука в композициях ЭД-20+МФДА (40% изб.) + ПЭФ-ЗА ( $1-4$ ), ЭД-20+МФДА+ПЭФ-ЗА ( $1', 2', 4'$ ) (а), ДГР+ДАП+ПЭФ-ЗА ( $1-4$ ) и зависимость  $\gamma$  от концентрации каучука в толстых образцах той же композиции ( $4'$ ) (б)

ПБ, характеризующейся отсутствием химических связей между фазами. Концентрационные зависимости  $E$ ,  $T_c$  и  $\gamma$  в этой системе представлены на рис. 4, б. Зависимость  $\gamma$  при  $d_r < d_{kp}$  (рис. 4, б, кривая 3) аналогична зависимости  $\gamma$  при тех же условиях для системы, в которой дисперсная каучуковая фаза химически связана с матрицей (рис. 4, а, кривая 3). По-видимому, эффект облегчения сдвиговых деформаций матрицы между частицами слабо зависит от наличия химических связей между частицами и матрицей. В противоположность этому эффективность взаимодействия трещин с частицами сильно зависит от наличия этих связей (рис. 4, б, кривая 3'). Как видно, величина  $\gamma$  полимерной матрицы, модифицированной каучуковыми включениями, значительно меньше величины  $\gamma$  чистой матрицы, т. е. эффект увеличения  $\gamma$  из-за взаимодействия трещин с частицами отсутствует. Небольшой максимум при 20%-ном содержании каучука в композиции, видимо, связан с облегчением деформирования матрицы между частицами. Следовательно, наличие химических связей между частицами каучука и матрицей является необходимым условием эффективного взаимодействия трещин с частицами, однако слабо влияет на процесс облегчения сдвигового деформирования матрицы между частицами.

Для выяснения вопроса о влиянии степени разделения фаз на природу процессов разрушения эпоксидно-каучуковых композиций была также изучена система ЭД-20+МФДА+ПЭФ-ЗА с полностью совмещающимися компонентами. В данном случае молекулы каучука в процессе отверждения композиций, встраиваясь в полимерную сетку, эластифицируют последнюю. При этом можно ожидать уменьшения  $\sigma_b$ , а также увеличения  $\varepsilon^*$  и связанного с ней размера  $d_{kp}$ . Поскольку эти эффекты различно влияют на  $\gamma$  (уравнение (1)) и неизвестно, какой из этих эффектов будет доминировать, прогнозировать изменения  $\gamma$  трудно. На рис. 5, а представлены концентрационные зависимости  $E$ ,  $T_c$ ,  $d_{kp}$  и  $\gamma$  этой системы. Модуль упругости практически не зависит от состава, что связано с высокой полярностью каучука. Температура стеклования композиций уменьшается строго аддитивно увеличению концентрации каучука ( $T_c$  каучука ПЭФ-ЗА —  $38^\circ$ ). Величина  $\gamma$  композиций (рис. 5, а, кривые 4 и 4') не сильно отличается ( $\pm 40\%$ ) от величин  $\gamma$  чистых матриц; причем степень хрупкости матрицы (размер  $d_{kp}$ ) не влияет на характер зависимости  $\gamma$ . Уменьшение  $\gamma$  при небольших концентрациях каучука можно объяснить сни-

жением величины  $\sigma_b$  при постоянстве размера  $d_{kp}$  (кривая 3). При больших же концентрациях каучука происходит увеличение размера  $d_{kp}$ , что и приводит к возрастанию  $\gamma$ . Таким образом, модификация эпоксидного полимера хорошо совмещающимся каучуком не приводит к значительным изменениям величины  $\gamma$ .

Наконец, была изучена система ДГР+ДАП+ПЭФ-ЗА, характеризующаяся наличием гетерофазных каучуковых частиц и эластифицированной полиэпоксидной сетки. Соотношение между  $\bar{d}_r$  и  $d_{kp}$  варьировали изменением толщины испытательных образцов. Концентрационные зависимости физико-механических характеристик этой системы представлены на рис. 5, б. Понижение  $E$  (кривая 1) обусловлено вкладом низкомодульных каучуковых частиц, а снижение  $T_c$  матрицы (кривая 2) связано с модифицирующим влиянием молекул каучука, встроенных в полиэпоксидную сетку. Величина  $d_{kp}$  (для пленочных образцов) увеличивается пропорционально концентрации каучука до его 40%-ного содержания, а затем резко падает почти до нулевого значения. Последнее обстоятельство связано с тем, что в процессе отверждения композиции с большим ( $>40\%$ ) содержанием каучука происходит инверсия фаз, а сама отверженная композиция в этом случае представляет собой матрицу из спитого каучука, в которой диспергированы полиэпоксидные частицы. Зависимости  $\gamma$  при  $\bar{d}_r < d_{kp}$  (рис. 5, б, кривая 4) и при  $\bar{d}_r \geq d_{kp}$  (кривая 4') аналогичны концентрационным зависимостям  $\gamma$  в ранее рассмотренных гетерофазных композициях (рис. 4, а, кривые 3 и 3'). Различие заключается лишь в том, что в системе ДГР+ДАП+ПЭФ-ЗА  $\gamma$  возрастает на значительно большую величину (в 2–6 раз), а при  $\bar{d}_r \geq d_{kp}$  положения экстремумов смешены в сторону меньших концентраций каучука (рис. 5, б, кривая 4'). Эти различия обусловлены значительно меньшей величиной  $\bar{d}_r$  частиц каучука ПЭФ-ЗА. С уменьшением  $\bar{d}_r$  (при прочих равных условиях) увеличивается вероятность встречи трещины с частицами и уменьшается среднее расстояние между частицами. Следовательно, эффекты взаимодействия трещин с частицами и облегчение сдвигового деформирования матрицы между частицами должны проявляться при этом в значительно большей степени.

Из изложенного выше можно заключить, что на природу разрушения эпоксидно-каучуковых композиций существенным образом влияет степень фазового разделения. Наличие гетерофазных каучуковых частиц в полиэпоксидной матрице обуславливает проявление дополнительных механизмов, ответственных за увеличение  $\gamma$ , а именно: взаимодействие трещин с частицами и облегчение сдвигового деформирования матрицы между частицами. Эффективность обоих механизмов возрастает при увеличении концентрации каучуковой фазы и при уменьшении  $\bar{d}_r$ ; причем взаимодействие трещин с частицами эффективно (повышает  $\gamma$ ) при условии, что  $\bar{d}_r \geq d_{kp}$  и существуют химические связи между частицами каучука и полиэпоксидной матрицей. Облегчение сдвигового деформирования матрицы между частицами слабо зависит от наличия химических связей на межфазных границах и эффективно при условии  $\bar{d}_r < d_{kp}$ . Для получения эпоксидно-каучуковых композиций с максимально возможной величиной  $\gamma$  необходимо эффективное протекание и процесса взаимодействия трещин с частицами и процесса облегчения сдвиговых деформаций матрицы между частицами, т. е. одновременное выполнение двух взаимоисключающих условий:  $\bar{d}_r \geq d_{kp}$  и  $\bar{d}_r < d_{kp}$ . Обоим этим условиям удовлетворяет композиция, характеризующаяся бимодальным распределением частиц по размерам. Таким образом, максимально возможной величиной  $\gamma$  должна обладать гетерофазная композиция с бимодальным распределением частиц, химически связанных с матрицей, причем фракция крупных частиц должна соответствовать условию  $\bar{d}_r \geq d_{kp}$ , а фракция мелких частиц – условию  $\bar{d}_r < d_{kp}$ . Очевидно, что содержание дисперской фазы в композиции и  $\bar{d}_r$  должны быть выбраны с учетом оптимизации величины  $\gamma$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Многокомпонентные полимерные системы/Под ред. Голда Р. Ф. М.: Химия, 1974, с. 141, 259.
2. Бакнелл К. Б. Ударопрочные пластики. Л.: Химия, 1981, с. 37, 80, 172.
3. Полимерные смеси/Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981, т. 2, с. 70.
4. Рогинская Г. Ф., Волков В. П., Чалых А. Е., Азбееев Н. Н., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 2111.
5. Рогинская Г. Ф., Волков В. П., Чалых А. Е., Матвеев В. В., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1980, т. 252, № 2, с. 402.
6. Пахомова Л. К., Гринева Н. С., Базыкин И. Б., Берлин Ал. Ал., Маневич Л. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 2, с. 400.
7. Батурина С. М., Манелис Г. Б., Мелентьев А. Г., Надгорный Э. М., Ольхов Ю. А., Штейнберг В. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 11, с. 2461.
8. Волков В. П., Евдокименко Н. М., Карцовник В. И., Марков В. И., Милейко С. Т., Розенберг Б. А. Механика полимеров, 1978, № 2, с. 248.
9. Rowe E., Riev C. Plastics Engng, 1975, v. 31, № 3, p. 45.

Отделение Института химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
12.VIII.1983

## FEATURES OF QUASI-BRITTLE FRACTURE OF DENSE NETWORK EPOXIDE POLYMERS MODIFIED BY RUBBERS

*Volkov V. P., Aleksanyan G. G., Berlin Al. Al.,  
Rozenberg B. A.*

### S u m m a r y

Quasi-brittle fracture of epoxide-rubber compositions characterized by various degree of phase separation has been studied. Presence of heterophase rubber particles in the rigid matrix leads to the additional phenomena being responsible for the increase of the effective energy of fracture  $\gamma$ : interaction of cracks with particles and promotion of the shear between particles. The interaction of cracks with particles is effective when the average size of particles  $d_p$  is equal to or more, than the critical size of the zone of plastic deformations in the point of a crack  $d_{cr}$  and when the particles and matrix are chemically bound. The promotion of the shear deformation of a matrix between particles weakly depends on the presence of chemical bonds between particles and a matrix and is effective when  $d_p < d_{cr}$ . The composition with bimodal size distribution of particles has to have the maximal possible  $\gamma$  value.