

УДК 541.64:539.24

## ФРАКТОГРАФИЯ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 1996 г. И. С. Деев, Л. П. Кобец

Всероссийский институт авиационных материалов

107005 Москва, ул. Радио, 17

Поступила в редакцию 01.02.95 г.

Согласно результатам электронно-микроскопического исследования фрактографии разрушенных при растяжении, сжатии и изгибе эпоксидных полимеров, их микрофазовая структура представляет собой пластически деформируемую изотропную среду (микроматрицу), наполненную жесткими частицами микродисперской фазы того же полимера. Это указывает на резкие различия в степени сшивки и составе микрофаз. Изучение изменений концентрации и взаимного расположения частиц микрофазы под влиянием механического нагружения позволяет наглядно представить картину развития пластических микродеформаций в полимерах, приводящих к их разрушению.

Механические свойства полимеров зависят от механизма разрушения, который определяется химической природой, структурой и условиями нагружения образца. Топография поверхности разрушения полимеров (термопластов) описана в работах [1–3]. Вопросам разрушения реактопластов посвящено значительно меньшее число исследований, среди которых следует отметить работы [4, 5], относящиеся к изучению разрушения эпоксидных полимеров различного типа. Однако изучение фрактографии поверхности этих полимеров проводили без выявления элементов СТС.

В последние годы с помощью сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения и ионно-плазменного травления обнаружено микрогетерофазное строение эпоксидных матриц, что позволило выдвинуть гипотезу об их микрокомпозитном строении [6, 7]. Согласно этой гипотезе, матрица представляет однородную дисперсионную среду, в которой распределены частицы микродисперской фазы (МФ) со средними размерами до 500 нм. Объемная доля частиц МФ составляет 30–90%. Было замечено, что деформирование образца, а также введение наполнителя, влияет на размеры, форму и взаимное расположение частиц, и это может быть использовано для тензометрирования неоднородного поля микронапряжений в образце. Такое изменение СТС связано, вероятно, с тем, что в процессе деформирования стеклообразный полимер переходит в пластическое состояние. Так, в работе [8] исследовали кинетику и механизм образования структурных сдвиговых дефектов в стеклообразных термо- и реактопластах. Было показано, что эти пластические дефекты с линейными размерами не более 0.7–0.8 нм имеют не конформационную природу. Зарождение, рост и гибель таких дефектов определяют способность полимера рассеивать механическую энергию при статическом на-

гружении, и особенно при ударе. Наблюдается подобие механизмов пластической деформации аморфных и кристаллических полимеров и металлов. Было также замечено, что пластическое деформирование увеличивает степень отверждения эпоксиаминного полимера.

С этих позиций в данной работе проведено изучение фрактографии эпоксидных полимеров после испытаний на растяжение, сжатие, статический и ударный изгиб.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на образцах эпоксиданового и эпоксиноловачного полимеров, отверженных при 398 и 433 К соответственно. На растяжение – по ГОСТ 11262-80 (ASTM D 638) – испытывали лопатки с рабочей длиной 235 мм и сечением 20 × 2 мм, на сжатие – по ГОСТ 4651-82 (ASTM D 674) – образцы сечением 10 × 10 мм и высотой 15 мм, на статический и ударный изгиб – по ГОСТ 4648-71, ГОСТ 4647-80 (ASTM D 790.256 2) – образцы длиной 80 мм и сечением 10 × 3 мм. Скорость нагружения составляла при растяжении и сжатии 1.25 мм/мин, при статическом изгибе 2 мм/мин, при ударном изгибе скорость в момент удара составляла 2.1 м/с. Определяли пределы прочности при растяжении  $\sigma^+$ , сжатии  $\sigma^-$  и статическом изгибе  $\sigma_{изг}$ , пределы пропорциональности при растяжении  $\sigma_{пр}^+$  и сжатии  $\sigma_{пр}^-$ , модуль упругости  $E^+$  и предельное удлинение  $\varepsilon$  при растяжении, коэффициент Пуассона  $\mu$  и удельную ударную вязкость  $a_k$ . Результаты

механических испытаний образцов приведены ниже.

Тип полимера	Эпокси-диановый	Эпоксиноволачный
$\sigma^+$ , МПа	38	48
$\sigma_{\text{пр}}^+$ , МПа	32	44
$\sigma^-$ , МПа	120	110
$\sigma_{\text{пр}}^-$ , МПа	98	86
$\sigma_{\text{изг}}$ , МПа	72	65
$E^+$ , МПа	2160	2750
$\epsilon$ , %	2.1	1.8
$\mu$	0.31	0.30
$a_k$ , кг см/см <sup>2</sup>	85	19

Фрактографию испытанных образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе JSM-840 фирмы "Jeol" по методике [7].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Растяжение

Как видно из приведенных выше данных, эпоксиноволачный полимер обладает повышенной упругостью и более высокими механическими характеристиками при растяжении и изгибе по сравнению с эпоксидиановым. В зависимости от упругих и прочностных свойств образцов наблюдаются два вида разрушения (рис. 1): одноочаговый ("классический") с зеркальной и шероховатой зонами и многоочаговый, при котором явно выраженная зеркальная зона отсутствует. Первый вид разрушения характерен для эпоксиноволачного полимера (рис. 1а), второй – для эпоксидианового (рис. 1д). Источником образования зеркальной зоны, имеющей форму окружности диаметром 1500–2000 нм, в эпоксиноволачном полимере является микродефект в виде поры, твердого включения или структурной неоднородности.

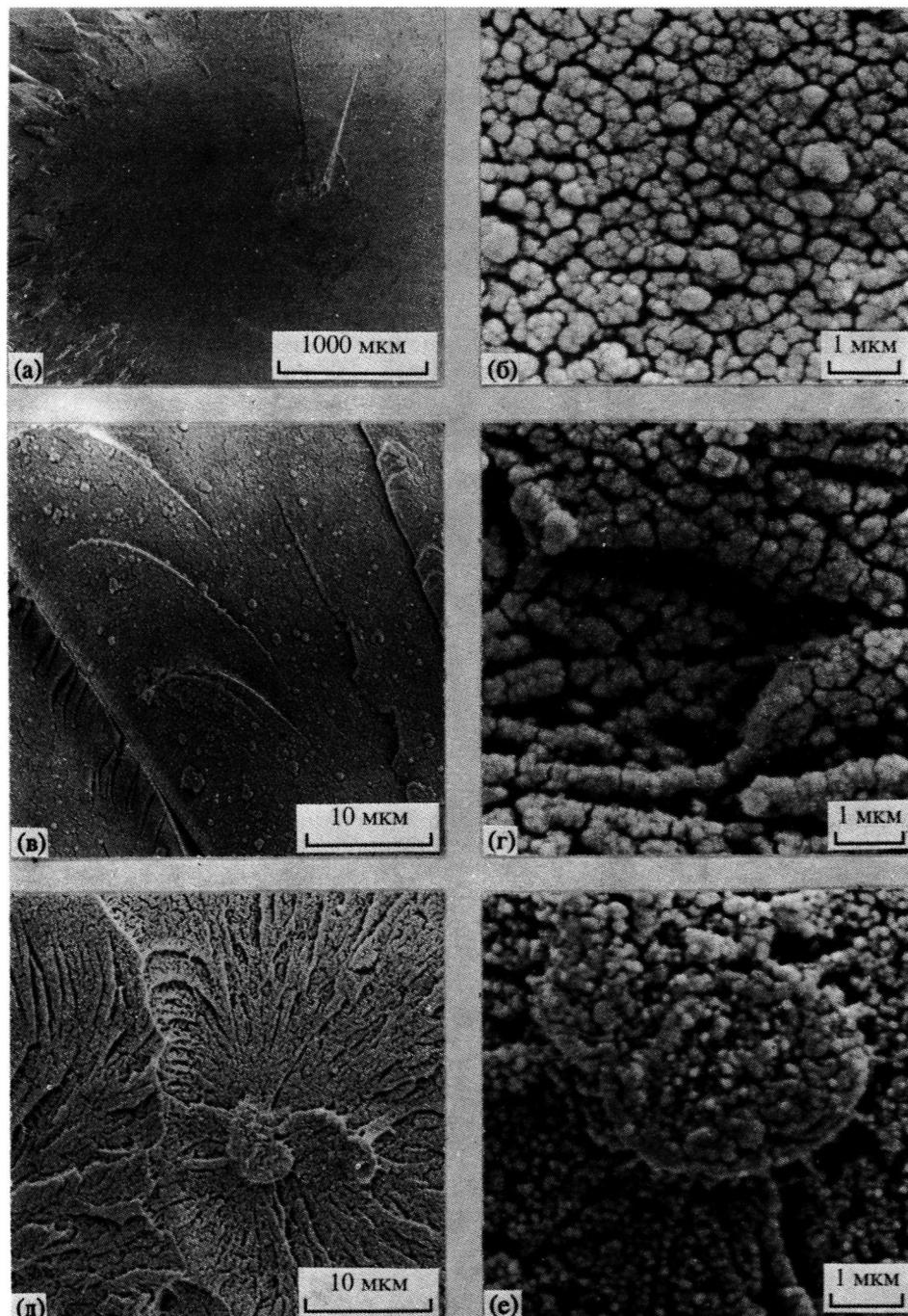
Исследование СТС поверхности разрушения показало, что для зеркальной зоны типично однородное распределение и высокая плотность упаковки частиц МФ со средними размерами 100–300 нм (рис. 1б). Шероховатая зона образована лучевидными гребнями длиной десятки–сотни микрон, между которыми располагаются либо вторичные микротрещины (рис. 1в), либо микротрещины эллиптической формы более высоких порядков (рис. 1г). Для шероховатой зоны характерны неоднородные распределения частиц МФ: от высокоплотного в гребнях лучей до сильно разреженного между ними (рис. 1г).

Многоочаговое разрушение эпоксидианового полимера обуславливает макро- и микрошероховатость поверхности, при этом микротрещины в пределах каждого очага располагаются лучеобразно (рис. 1д). Граница раздела между очагами, как и гребни лучей, насыщена частицами МФ (рис. 1е). Образование этих гребней возможно лишь под действием сжимающих микронапряжений и необратимых пластических деформаций, возникающих в результате пуассоновского сжатия микрозоны разрушения. Анализ неоднородностей распределения частиц МФ позволяет реконструировать поле микропластических деформаций, развивающихся в процессе образования каждого очага разрушения. Векторы таких деформаций, обусловленные пуассоновским сжатием образца, способны изменять направление так, как показано на рис. 2. Результатом ротации векторов деформации является образование уплотнений (локальное сжатие) или разрежений (локальное растяжение) агрегаций частиц МФ. Ротация векторов является следствием объемного напряженного состояния одноосно растягиваемого образца. Неодинаковая скорость деформирования взаимодействующих друг с другом микрообъемов полимера определяет величину и направление вращения векторов, формируя неоднородное поле объемных напряжений – деформаций и создавая в конечном итоге фрактографическую картину.

Следует отметить, что в зонах локального растяжения наблюдается тенденция распада крупных частиц МФ на более мелкие (рис. 1г, 1е). Полученные данные указывают на значительную вероятность разрушения полимеров от действия пуассоновских сил. Механизм данного процесса таков: на определенном этапе дисперсные структуры ориентируются в направлении внешней нагрузки, при этом трансверсальная прочность образца может понизиться до такой степени, что сопротивление пуассоновским силам становится определяющим.

### Сжатие

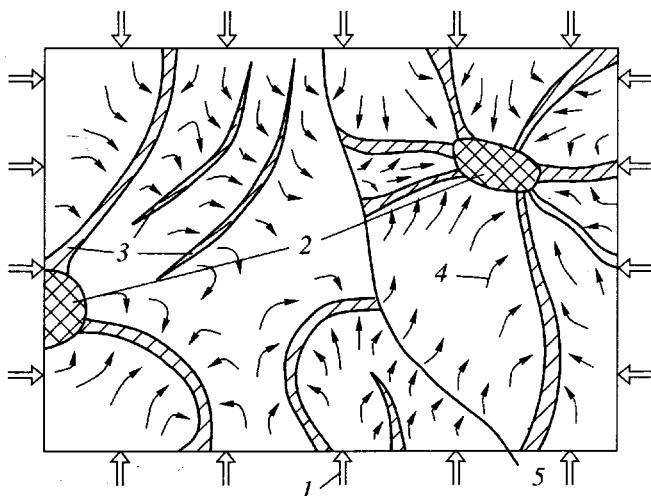
Разрушение цилиндрического образца полимера при осевом сжатии как правило происходит по плоской поверхности в виде эллипса, расположенной под углом около 45° с образованием полос сдвига. Вид такой поверхности приведен на рис. 3а. Полосы сдвига, параллельные малой оси эллипса, идут с шагом 1.6–2.0 мкм. В результате сдвиговых деформаций на поверхности разрушения возникают гребни шириной 0.1–0.2 мкм и протяженностью в сотни микрон, состоящие из частиц МФ (рис. 3б). При разделении образца на две части наблюдается расщепление гребней, хорошо видное на микрофотографиях. Расположение их отщепившихся участков указывает на на-



**Рис. 1.** Фрактография эпоксиноволачного (а–г) и эпоксидианового (д, е) полимеров при растяжении: а – общий вид одноочагового разрушения; б – СТС зеркальной зоны; в – параболические микротрешины в шероховатой зоне; г – СТС шероховатой зоны; д – общий вид многоочагового разрушения; е – СТС очага разрушения.  $\times 30$  (а), 10000 (б, г, е) и 2000 (в, д).

правление скольжения, указанного стрелкой на рис. 3а. Поскольку при этой деформации начальные очаги разрушения, по-видимому, отсутствуют, магистральная трещина образуется сразу по всей плоскости расслоения в результате накопления волнообразной сдвиговой деформации. Плотность упаковки и расположение частиц МФ не изменяются. Это свидетельствует о локализа-

ции разрушающих касательных напряжений в слое, толщина которого не превышает среднего размера частиц. Подобная картина, даже в деталях, повторяет пластическое деформирование металлических сплавов. Так, при исследовании вязкого усталостного разрушения никелевого сплава, подвергнутого кручению, обнаружена система усталостных бороздок с шагом 2.5 мкм [9].



**Рис. 2.** Схема распределения пластических микродеформаций в очагах разрушения эпоксидианового полимера при растяжении: 1 – пуссоновские напряжения сжатия, 2 – источники разрушения, 3 – гребни лучей, 4 – пластические микродеформации, 5 – граница раздела между очагами разрушения.

### Изгиб

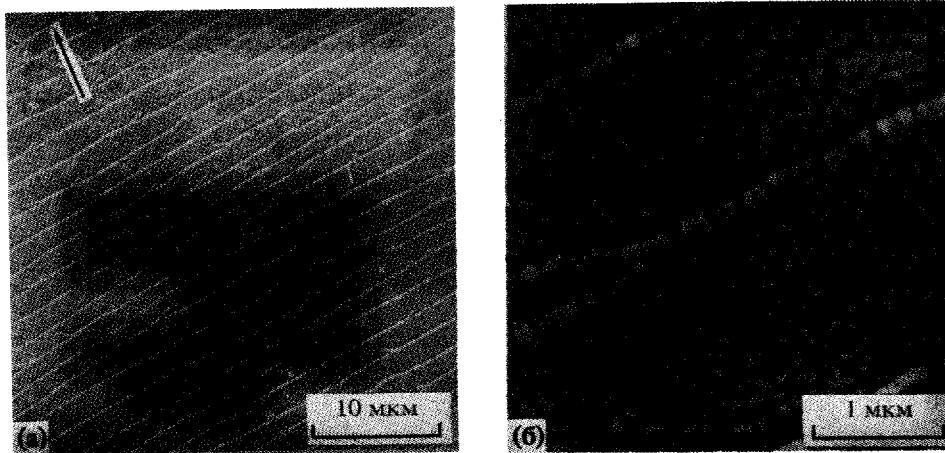
Схемы нагружения пуссоновскими напряжениями, действующими в опасном сечении, и макроповерхностей разрушения образца полимера при изгибе приведены на рис. 4 и 5. На рис. 4 индексом “минус” отмечены напряжения сжатия, а индексом “плюс” – напряжения растяжения. Испытания показали (рис. 5), что в сжатой области образца образуется осколок, размеры которого зависят от скорости нагружения и температуры – с их ростом толщина осколка увеличивается. Это обусловливает смещение нейтральной плоскости вниз по оси Y и уменьшение толщины растянутой области. В последней возникает зеркальная зона

в виде сегмента радиусом  $R$ , от которого расходятся параболические трещины, образующие шероховатую зону (рис. 5а). Анализ зоны прохождения магистральной трещины показал, что она образуется в результате встречного движения двух фронтов: один – из области сжатия, другой – из области растяжения. Встреча этих фронтов происходит на границе шероховатой и зеркальной зон.

В отличие от статического при ударном изгибе радиус зеркальной зоны уменьшается с 500 до 200 мкм (рис. 5б). Кроме того, при ударном изгибе в сжатой области возникает вторая зеркальная зона. Из сопоставления ширины зеркальной и шероховатой зон можно оценить соотношение скоростей распространения трещин в этих зонах. Например, при ударном изгибе скорость движения трещины в шероховатой зоне в ~30 раз превышает скорость ее движения в зеркальной. Обнаружено, что при статическом и ударном изгибе возникают ветвящиеся микротрещины, расположенные в сжатой зоне непосредственно под осколком и ориентированные по оси Y. Их шаг и длина зависят от температуры: при комнатной температуре шаг составляет 70–80 мкм, длина ~500 мкм, а при 423 К – 10 и 50 мкм соответственно.

Анализ СТС поверхностей разрушения показал, что для зеркальной зоны характерна наивысшая для каждого образца плотность упаковки частиц МФ, объединенных в крупные агрегации, при этом распределение частиц изотропное (рис. 6а). Плотность упаковки частиц в зеркальных зонах сжатой области уступает таковой в зеркальной зоне, расположенной в растянутой части образца (ср. рис. 6а и 6б).

Для шероховатой зоны типична пониженная плотность упаковки частиц МФ внутри параболы с тенденцией к ориентации их агрегаций к ее ветвям (рис. 6в, 6г), а также высокая плотность их в гребнях параболы толщиной около 1 мкм. Это



**Рис. 3.** Фрактография эпоксидианового полимера при сжатии.  $\times 2000$  (а) и  $20000$  (б).

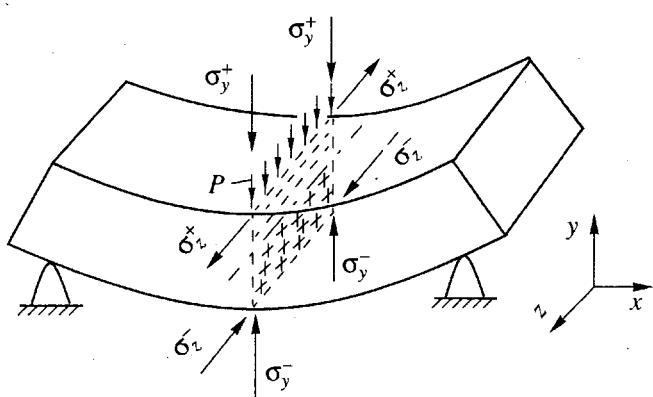


Рис. 4. Схема нагружения образца полиэпоксида при изгибе внешней нагрузкой  $P$ .

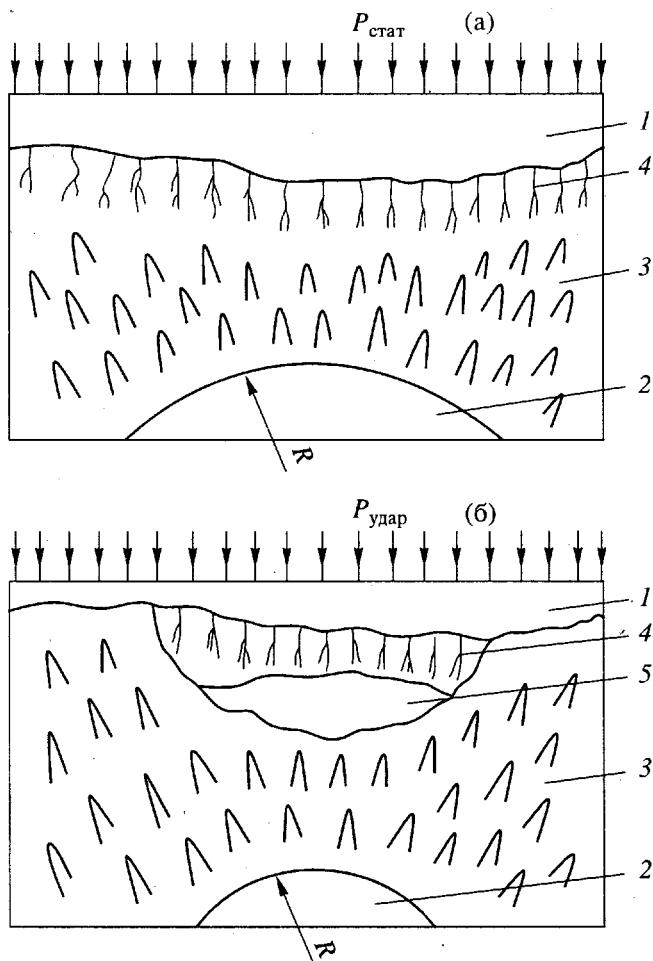


Рис. 5. Схемы макроповерхностей разрушения образцов полиэпоксидов при изгибе статической  $P_{\text{стат}}$  (а) и ударной  $P_{\text{удар}}$  (б) нагрузками: 1 – осколок, 2 – первая зеркальная зона, 3 – шероховатая зона, 4 – ветвящиеся микротрещины, 5 – вторая зеркальная зона.

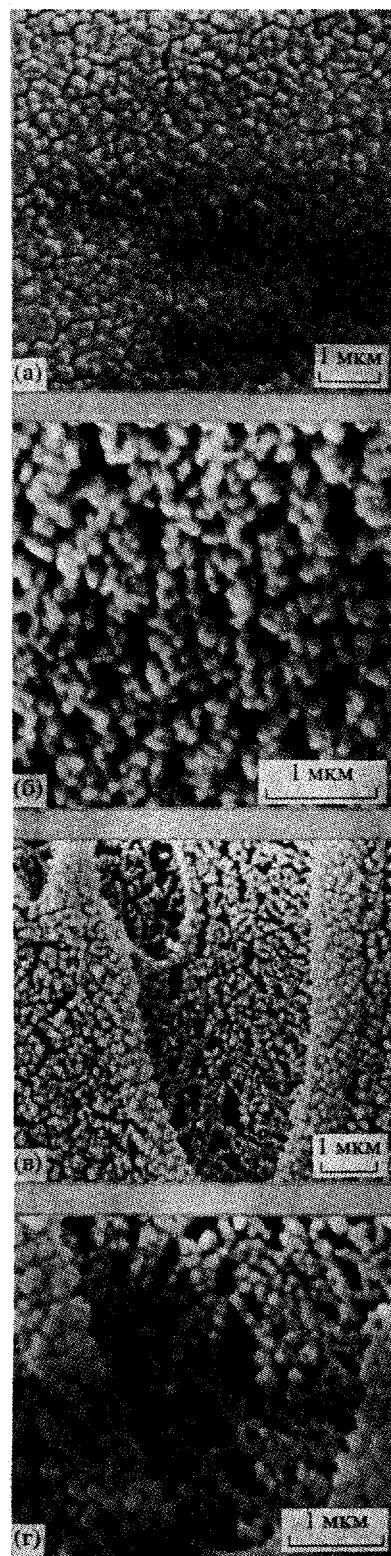


Рис. 6. Фрактография эпоксидного полимера при изгибе: а – СТС зеркальной зоны в растянутой области образца; б – СТС зеркальной зоны в сжатой области образца, в, г – СТС шероховатой зоны: 1 – вторичная, 2 – третичная микротрещины.  $\times 10000$  (а, в) и  $20000$  (б, г).

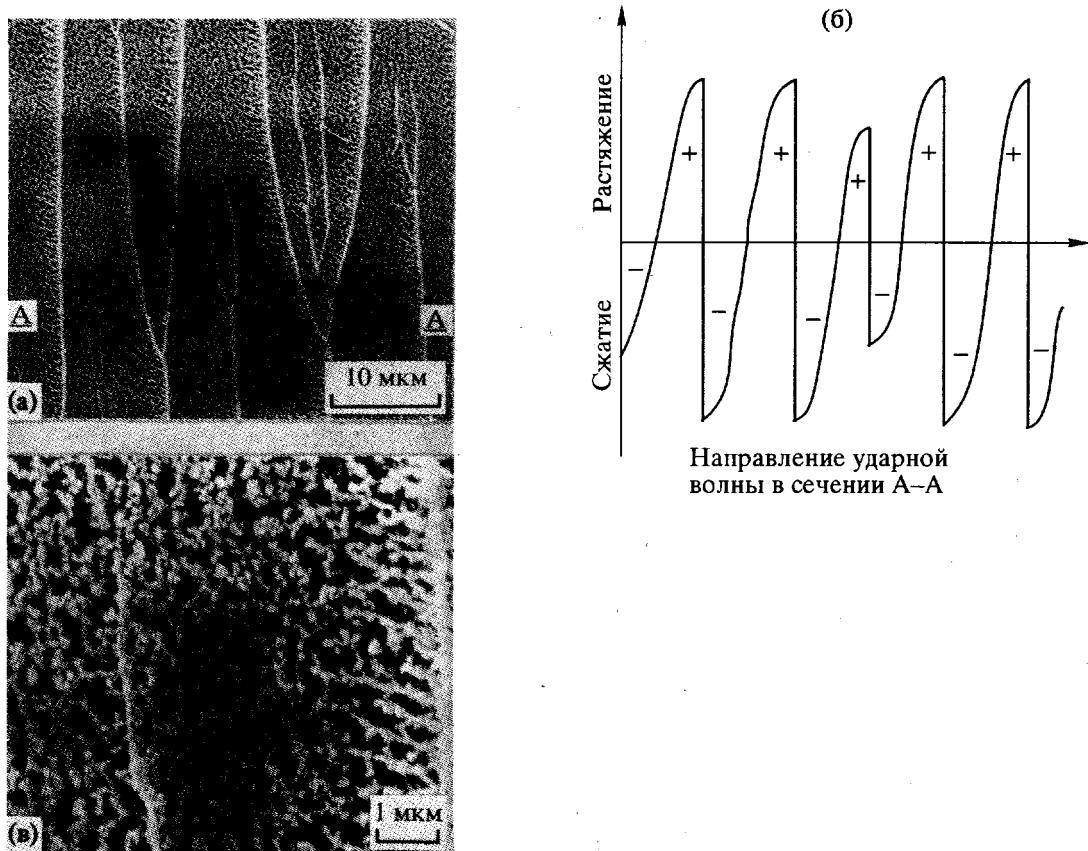


Рис. 7. Фрактография эпоксидного полимера при изгибе (а, в) и схема распространения поперечной УЗ-волны деформации в области сжатия (б): а – ветвящиеся микротрешины, в – СТС в зоне ветвящихся микротрещин.  $\times 2000$  (а) и  $10000$  (в).

указывает на заметные локальные пластические деформации полимера, в результате действия которых наблюдается отток частиц к ветвям параболы. Такая гипотеза подтверждается расположением частиц в пределах третичных параболических микротрещин, плотность упаковки в которых еще меньше (рис. 6в). По-видимому, возникновение параболических микротрещин различных порядков обусловлено сложным объемно-напряженным состоянием, приводящим к неоднородному микропластическому деформированию полимера.

Анализ СТС полимера в зоне ветвящихся микротрещин показывает, что по одну сторону каждой ветви агрегации частиц МФ ориентируются перпендикулярно, а по другую – параллельно ветви (рис. 7а, 7в). Это можно объяснить тем, что часть полимера, расположенного между ветвями, в процессе микропластического деформирования испытывает напряжения сжатия у одной ветви и растяжения – у другой. При повышенных температурах частицы имеют тенденцию к уплотнению и слиянию. Можно предположить, что ветвящиеся микротрешины возникают при прохождении волн поперечной деформации, частота и

скорость которой определяет их шаг. Направление распространения волны обуславливает ориентацию частиц у гребня трещин. Следовательно, подобная волна должна иметь несимметричный профиль, как показано на рис. 7б. Зная скорость распространения магистральной трещины (равна скорости удара) и шаг ветвящихся микротрещин (например, 10 мкм), можно рассчитать частоту такой волны. Для образца, испытанного при  $20^{\circ}\text{C}$ , она составила 0.3 МГц. Вероятно, в процессе отделения осколка, в нижней его части вследствие действия пуассоновских сил растяжения проходит УЗ-волну поперечной деформации, инициирующая рост магистральной трещины, разрушающей основную массу образца.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данные, полученные с использованием метода сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения, позволяют представить эпоксидные полимеры в виде пластически деформируемой изотропной среды (микроматрицы), заполненной жесткими частицами микродисперсной фазы того же полимера. По-видимому, микроматрица образована редкосшитыми, а частицы

МФ – густосштыми макромолекулами. Такое строение полимера обусловлено, по всей вероятности, процессом микрофазового расслоения, протекающего на стадиях удаления растворителя и отверждения связующего.

Изучение изменений концентрации и взаимного расположения частиц МФ под влиянием различных механических воздействий позволяет наглядно представить детальную картину развития микронапряжений и деформаций в полимере, приводящих к его разрушению. Можно предположить, что образование пластических микродефектов в стеклообразных полимерах, исследованных в работах [8, 10], происходит в микроматрице, при этом значительная их часть должна возникать на границе раздела с частицами МФ. Поскольку рост объемной доли частиц МФ, с одной стороны, увеличивает концентрацию сдвиговых дефектов в полимере, а с другой – уменьшает содержание пластически деформируемой микроматрицы, должна существовать оптимальная с точки зрения механической прочности концентрация этих частиц. К аналогичному выводу пришли авторы работы [11], оценившие критическое наполнение стеклообразных полимеров макродисперсным наполнителем.

Обнаруженное подобие фрактографических картин полиэпоксидов и металлических сплавов, особенно при сжатии, указывает на целесообразность использования классической теории пластичности металлов для анализа процессов деформирования полимеров. Установлено, что элементарные касательные напряжения в полимере при испытании на сжатие локализованы в слое толщиной, не превышающей размеры частиц МФ (300–500 нм).

Возникновение в полиэпоксидах ветвящихся микротрецин, не имеющих аналогии во фрактографии металлических сплавов, свидетельствует

о протекании волновых ударных процессов, определяющих разрушение полимеров при изгибе.

Таким образом, управление пластическим состоянием и механическими свойствами стеклообразных полимеров должно проводиться не только модифицированием химического состава, но и путем оптимизации их микрофазового строения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров. М.: Химия, 1971.
2. Разрушение твердых полимеров / Под ред. Роузена Б. М: Химия, 1971.
3. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977.
4. Moloney A.C., Kausch H.H. // J. Mater. Sci. Lett. 1985. V. 4. P. 289.
5. Молчанов Ю.М., Каменский М.Г., Корхов В.П. // Механика композитных материалов. 1979. № 5. С. 923.
6. Кобец Л.П., Михайлов В.В., Надежина О.Н. // Механика композитных материалов. 1983. № 2. С. 251.
7. Деев И.С., Кобец Л.П. // Механика композитных материалов. 1986. № 1. С. 3.
8. Руднев С.Н., Саламатина О.Б., Назаренко С.И., Тополкараев В.А., Магафуров И.Ш., Шейко С.А., Олейник Э.Ф. // "Полимеры-90". Сб. тр. юбилейной конференции отдела полимеров и композиционных материалов ИХФ АН СССР. 1990. Т. 1. С. 111.
9. Растворная электронная микроскопия. Разрушение // Справ. изд. Энгель Л., Клингель Г. М.: Металлургия, 1986. С. 77.
10. Котелянский М.И., Мазо М.А., Олейник Э.Ф. // "Полимеры-90". Сб. тр. юбилейной конференции отдела полимеров и композиционных материалов ИХФ АН СССР. 1990. Т. 1. С. 122.
11. Тополкараев В.А., Морозова Н.В., Дубникова И.Л., Парамзина Т.В., Товмасян Ю.М. // "Полимеры-90". Сб. тр. юбилейной конференции отдела полимеров и композиционных материалов ИХФ АН СССР. 1990. Т. 1. С. 88.

## Fractography of Epoxy Polymers

I. S. Deev and L. P. Kobets

Russian National Institute of Aviation Materials  
ul. Radio 17, Moscow, 107005 Russia

**Abstract**—The fractography of epoxy polymers fractured at tension, compression, and bending was studied by electron microscopy. The microphase structure of these polymers represents a plastic isotropic medium (micro-matrix) filled with rigid particles of microdisperse phase of the same polymer. This suggests that a large difference in the degree of crosslinking and compositions of the microphases. Investigation of the changes in concentration and mutual rearrangement of the particles of microdisperse phase due to mechanical loading clearly illustrates the development of plastic microdeformations in polymers, which ultimately results in fracture.