



**ВЗАИМОСВЯЗЬ ФРАКТОГРАФИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ЭПОКСИДНОГО ПОЛИМЕРА ПРИ КЛИМАТИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ**

В. О. Старцев

*Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов,
E-mail: vstartsev@vaim.ru, ул. Радио 17, г. Москва 105005, Россия*

Приведена методика количественного анализа фрактограмм поверхностей разрушения эпоксидного полимера на основе смолы ЭД-20 после механических испытаний на растяжение, включающая определение светлоты поверхности и сканирования рельефа методом конфокальной лазерной микроскопии. Получены новые сведения о механизме климатического старения эпоксидных полимеров. Обнаружено увеличение площади шероховатой зоны на фрактограммах разрушения образцов, связанное с уменьшением предела прочности при растяжении, по мере увеличения продолжительности климатического воздействия.

Климатическое старение, механические свойства, фрактография, профилометрия, эпоксидный полимер

**RELATIONSHIP BETWEEN FRACTOGRAPHIC AND MECHANICAL
CHARACTERISTICS OF AN EPOXY POLYMER UNDER CLIMATIC EFFECT**

V. O. Startsev

*All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials,
E-mail: vstartsev@vaim.ru, ul. Radio 17, Moscow 105005, Russia*

The methodology of fractographic analysis of fracture surfaces after tensile testing was developed for ED-20 epoxy based polymer. Fractographic analysis was conducted using roughness and brightness of fracture surface obtained by Confocal Laser Scanning Microscopy. New insight on climatic weathering mechanisms was obtained. The increase in the brittle fracture surface area was observed, which corresponds to the decrease in tensile strength, as the duration of climatic weathering grows.

Climatic weathering, mechanical properties, fractography, profilometry, epoxy polymer

Фрактографический анализ поверхностей разрушения является перспективным, но редко применяемым методом исследования климатической стойкости эпоксидных полимеров. В современной научной литературе немного примеров использования обоснованных количественных фрактографических характеристик. В работе [1] показано, что поглощенная вода (0.6–1.8%) в три раза повышает вязкость разрушения эпоксидного полимера, и это сопровождается увеличением сложных поверхностей разрушения эпоксидного полимера, однако оценки поверхности носят качественный характер. Вязкость разрушения эпоксидных полимеров была определена с помощью количественной фрактографии в работе [2]. Исследовали два эпоксидных полимера с различной средней молярной массой M_c между поперечными связями или плотностью поперечных связей. После испытаний на разрушение при растяжении измеряли размеры

различных областей на поверхностях изломов образцов. Значения вязкости разрушения рассчитывали из соотношения между измеренными размерами и напряжением разрушения. Установлено, что эпоксидные полимеры с меньшими значениями M_c или более высокой плотностью сшивки имеют более низкие значения вязкости разрушения. Фрактографический анализ, проведенный в [3], показал существенное различие структуры поверхности разрушения увлажненных и высушенных образцов эпоксидного полимера, была также предложена компьютерная модель образования трещин с учетом содержания влаги. Актуальность и примеры использования фрактографического анализа для оценки свойств эпоксидных полимеров представлены в [4–7]. Таким образом, фрактографический анализ может оказаться эффективным методом для выявления причин изменения механических свойств эпоксидных полимеров при их климатическом старении при условии определения и обоснования количественных характеристик фрактограмм и их взаимосвязи с механическими характеристиками.

Целью настоящей работы является обоснование методики количественного анализа фрактограмм разрушения эпоксидного полимера для получения новых сведений о механизмах их климатического старения.

Исследовали полимер на основе 2,2 ди-(4-гидроксифенил) пропана (эпоксидная смола ЭД-20), отвержденный циклоалифатическим аминным отвердителем Этал-45М [8]. Отверждение проводили при температуре 22 °С в течение 5 сут с доотверждением при температуре 70 °С в течение 6 ч. Образцы (тип 2 по ГОСТ 11262-80) экспонировали 12 мес на открытом стенде в умеренно теплом климате Геленджика, характеристики которого приведены в [9–12].

Предел прочности, модуль упругости и относительное удлинение при растяжении определяли в исходном состоянии и после 3, 6, 9, 12 мес экспонирования (10 параллельных образцов в одной серии измерений). Перед проведением измерений образцы сушили при 60 °С до стабилизации массы для исключения пластифицирующего воздействия сорбированной влаги.

После выполнения испытаний на растяжение для получения изображений фрактограммы поверхности изломов образцов использовали оптический стереомикроскоп для оценки рельефа поверхности изломов — конфокальный лазерный сканирующий микроскоп. Проведенные методические исследования показали, что оптимальным является увеличение объектива $\times 50$. Одно сканирование представляет собой получение трехмерной матрицы значений высоты поверхности исследуемой области $M[I, j]$, где $I = 1, 2, \dots, 768$, $j = 1, 2, \dots, 1024$. Размер сканируемой области составляет 256×192 мкм, шаг сканирования в горизонтальной плоскости — 0.125 мкм в горизонтальной плоскости и 0.01 мкм в вертикальном направлении.

На поверхности излома образца в исходном состоянии (канал L в цветовой модели $CIE L^*a^*b$ [9, 11, 13]) отчетливо видны зеркальная, переходная и шероховатая зоны разрушения с хорошо выраженной текстурой расходящихся “лучей” от центра зарождения трещины. Подобные структурные области ранее выявлены при фрактографических исследованиях аналогичного эпоксидного полимера Этал-247 [14].

На рис. 1а представлен пример изображения фрактограммы поверхности излома образца эпоксидного полимера после трех месяцев натурной экспозиции в Геленджике при увеличении $\times 20$. Монохромные изображения фрагментов поверхности на участках 1, 4, 7 при увеличении $\times 50$ показаны на рис. 1б. После трех месяцев натурной экспозиции на рис. 1а также отчетливо видны зеркальная (1–3), переходная (4–6) и шероховатая (7–9) зоны разрушения с явно выраженной текстурой расходящихся “лучей” от центра зарождения трещины.

Размеры измеренной поверхности составляют 1024×768 точек (786 432 значения высоты отдельных фрагментов поверхности). Измеренную поверхность на каждом выбранном участке выравнивали путем аппроксимации плоскостью.

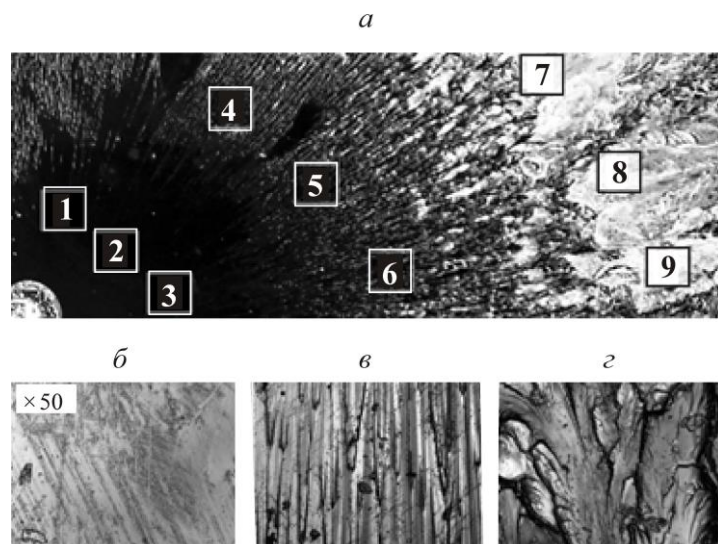


Рис. 1. Фрактограмма поверхности излома образца эпоксидного полимера после трех месяцев натурной экспозиции при увеличении $\times 20$ (а) и монохромные изображения фрагментов поверхности на участках 1 (б), 4 (в), 7 (г) при увеличении $\times 50$

Полученные значения высоты поверхности суммировали с модулем минимального значения высоты, после чего строили распределение высоты поверхности при фиксированном шаге шириной 0.05 мкм вдоль направления сканирования. На рис. 2 представлен пример распределения высоты поверхности на участке 7 (рис. 1).

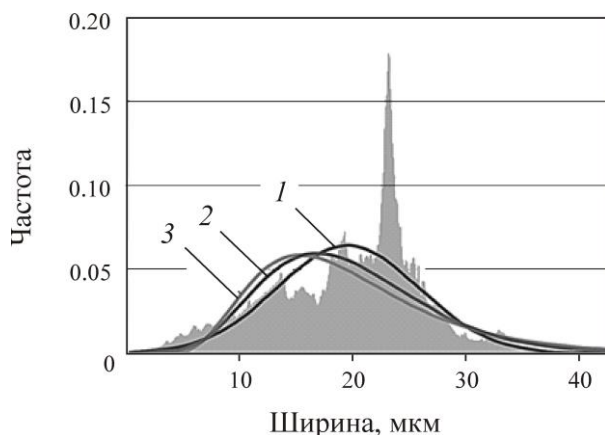


Рис. 2. Распределение высоты поверхности на участке 7 и аппроксимация функциями нормального (1), логнормального (2) и гамма-распределения (3)

Полученные распределения высоты поверхности V аппроксимировали функциями плотности вероятности нормального

$$f(V) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(V-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (1)$$

логнормального

$$f(V) = \frac{1}{V\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln V - \mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (2)$$

и гамма-распределения

$$f(V) = \frac{\beta^\alpha}{\Gamma(\alpha)} V^{\alpha-1} e^{-\beta V} \quad (3)$$

В (1) μ — среднее значение и мода; σ^2 — дисперсия. В (2) $e^{\mu + \frac{\sigma^2}{2}}$ — среднее значение; $e^{\mu - \sigma^2}$ — мода; $e^{2\mu + \sigma^2}(e^{\sigma^2} - 1)$ — дисперсия. В (3) α/β — среднее значение, $(\alpha - 1)/\beta$ — мода; α/β^2 — дисперсия.

Аналогичным образом проведен колориметрический анализ. На участках 1–9 (рис. 1) выделяли квадраты размером 40×40 пикселей (300×300 мкм), изображения переводили в цветное пространство $CIE L^*a^*b^*$ и определяли медиану для цветового канала L (светлоты). Светлота характеризуется координатой L , изменяющейся от 0 (самый темный) до 100 (самый светлый). Из рис. 1 видно, что цвет участков в переходной и шероховатой зонах заметно флуктуирует, что повышает вероятность ненормального распределения светлоты, поэтому для колориметрических оценок использовали медиану светлоты. Для исключения влияния влаги на гистограммы яркости [14] анализировали фрактограммы высушенных образцов эпоксидных полимеров в исходном состоянии и после 3, 6, 9, 12 мес. экспонирования.

Анализ полученных параметров функций показал [15], что вид функций (1)–(3) несущественно влияет на величину средней высоты текстурных неоднородностей (3–6 %), поэтому при проведении математических вычислений использовали нормальное распределение.

На рис. 3а представлены результаты обработки рельефа поверхностей разрушения в виде обобщенных гистограмм изменения средних высот V текстурных неоднородностей эпоксидного полимера в исходном состоянии и после 3, 6, 9, 12 мес. экспонирования.

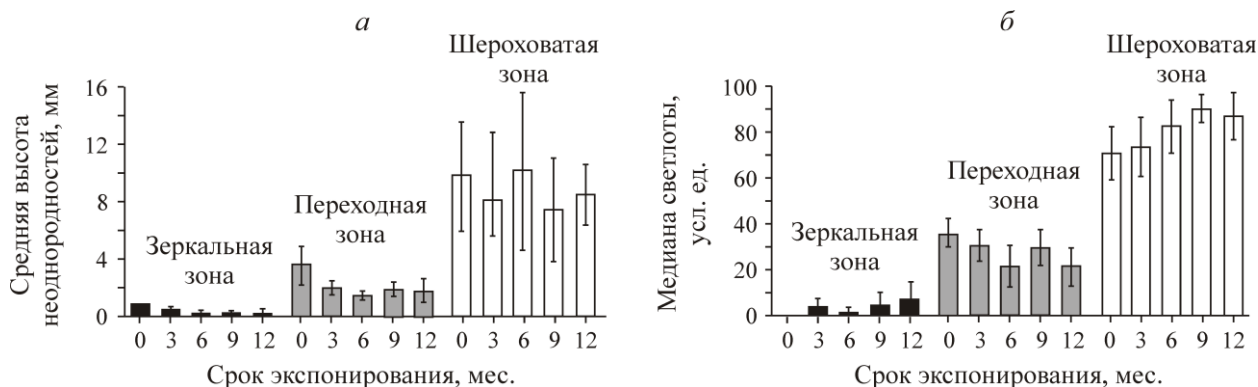


Рис. 3. Влияние продолжительности натурального экспонирования: а — на среднюю высоту текстурных неоднородностей на поверхности излома эпоксидного полимера; б — на медиану светлоты на фрактограммах разрушения эпоксидного полимера

В зеркальной зоне разрушения средняя высота неоднородностей составляет 1.1–2.4 мкм, в переходной увеличивается до 5.5–9.0 мкм, в шероховатой достигает 14–40 мкм. На рис. 3б показаны результаты колориметрического анализа участков фрактограмм разрушения. Медиана светлоты на всех этапах натурального экспонирования флуктуирует в пределах 0.3–7 усл. ед. в зеркальной зоне, 21–36 усл. ед. — в переходной и 70–90 усл. ед. — в шероховатой.

При сопоставлении результатов, показанных на рис. 3, получена корреляция, представленная на рис. 4. После экспонирования эпоксидного полимера возрастает площадь шероховатой зоны высушенных образцов: средняя медиана светлоты высушенных исходных образцов составляет 71 усл. ед. и увеличивается до 73, 78, 90, 96 усл. ед. после 3, 6, 9, 12 мес. экспонирования, соответственно. При сравнении этих оценок с величиной предела прочности при растяжении образцов получен важный результат анализа фрактограмм: климатическое воздействие вызывает снижение предела прочности, которое сопровождается практически линейным повышением средней медианы светлоты, а значит увеличением площади шероховатой зоны.

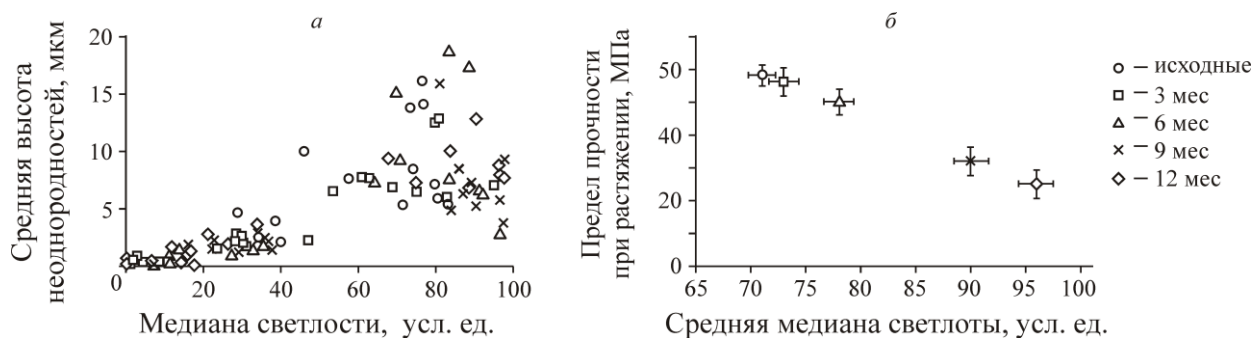


Рис. 4. Корреляция на участках фрактограмм разрушения высушенных образцов эпоксидного полимера после экспонирования в течение 0, 3, 6, 9, 12 мес.: *а* — между средней высотой неоднородностей и светлотой участков с зеркальной, переходной и рельефной структурой; *б* — между пределом прочности при растяжении и средней медианой светлоты образцов

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований обнаружено увеличение площади шероховатой зоны на фрактограммах разрушения, связанное с уменьшением предела прочности при растяжении высушенных образцов эпоксидного полимера на основе смолы ЭД-20 по мере увеличения продолжительности климатического воздействия. Выявлена отрицательная корреляционная зависимость между пределом прочности при растяжении и средней медианой светлоты на фрактограммах излома.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Sugiman S., Putra I. K. P., and Setyawan P. D. Effects of the media and ageing condition on the tensile properties and fracture toughness of epoxy resin, *Polymer Degradation and Stability*, 2016, vol. 134, pp. 311–321.
2. Plangsangmas L., Mecholsky J. J., and Brennan A. B. Determination of fracture toughness of epoxy using fractography, *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, vol. 72, no 2, pp. 257–268.
3. Lin Y. C. and Chen X. Investigation of the effect of hygrothermal conditions on epoxy system by fractography and computer simulation, *Materials Letters*, 2005, vol. 59, no. 29–30, pp. 3831–3836.
4. El-Sayed T. and Hand R. J. Fractographic analysis of epoxy coated glass, *Ceramics International*, 2012, vol. 38, no 3, pp. 2543–2549.
5. Atif R. and Inam F. Fractography analysis of 1.0 wt% nanoclay/multi-layer graphene reinforced epoxy nanocomposites, *Journal of Composite Materials*, 2017, vol. 51, no 23, pp. 3281–3290.
6. Hull D. Influence of stress intensity and crack speed on fracture surface topography: mirror to mist to macroscopic bifurcation, *Journal of Materials Science*, 1996, vol. 31, pp. 4483–4492.
7. Hein L. R. O. Quantitative fractography by digital image processing: NIH Image macro tools for stereo pair analysis and 3-D reconstruction, *Journal of Microscopy*, 2001, vol. 204, no 1, pp. 17–28.
8. Startsev V. O., Molokov M. V., Startsev O. V., Ninina T. A., and Nizin D. R. The effect of aliphatic diluent ETAL-1 on the climatic resistance of epoxy polymers based on resin ED-20, *All Materials, Encyclopedic reference*, 2016, no 12, pp. 26–36. (in Russian) [Старцев В. О., Молоков М. В., Старцев О. В., Низина Т. А., Низин Д. Р. Влияние алифатического разбавителя ЭТАЛ-1 на климатическую стойкость эпоксидных полимеров на основе смолы ЭД-20 // Все материалы. Энциклопедический справочник. — 2016. — № 12. — С. 26–36.]
9. Schönlein A., Haillant O., and Senff S. Surface Temperatures of Colour Painted Specimen in Natural and Artificial Weathering with Different Laboratory Light Sources for Optimized Testing and Investigations. In *4th European Weathering Symposium – Natural and Artificial Ageing of Polymers*; Reichert, T., Ed.; Gesellschaft für Umweltsimulation e.v.: Karlsruhe, Germany, 2009, pp. 47–59.

10. **Collings T. A.** The effect of observed climatic conditions on the moisture equilibrium level of fibre-reinforced plastics, *Composites*, 1986, vol. 17, no 1, pp. 33–41.
11. **Startsev V. O. and Nizina T. A.** The modeling of epoxy polymers weathering by the color characteristics measurements, *Scientific and Technical On-line Journal “Proceedings of VIAM”*, 2015, no. 12, Article 10. (in Russian) [**Старцев В. О., Низина Т. А.** Прогнозирование климатического старения эпоксидных полимеров по изменению цветовых показателей // *Труды ВИАМ: электрон.-науч.-тех. журн.* — 2015. — № 12. — Ст. 10.]
12. **Startsev O. V., Krotov A. S., and Golub P. D.** Effect of climatic and radiation ageing on properties of glass fibre reinforced epoxy laminates, *Polymers and Polymer Composites*, 1998, vol. 6, no. 7, pp. 481–488.
13. **Cheng H. D., Jiang X. H., Sun Y., and Wang J.** Color image segmentation: advances and prospects, *Pattern Recognition*, 2001, vol. 34, no. 12, pp. 2259–2281.
14. **Startsev V. O., Lebedev M. P., Frolov A. S., and Nizina T. A.** Relationship between the deformability and fractographic characteristics of fracture surfaces of epoxy polymers, *Doklady Physical Chemistry*, 2017, vol. 476, no. 1, pp. 149–152.