

УДК 678.01:53

О ПРИРОДЕ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ПРОЧНОСТИ
КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И СКОРОСТИ ДЕФОРМАЦИИ

Ю. М. Малинский, В. В. Прокопенко, В. А. Каргин

Ранее нами было показано [1], что с повышением температуры прочность клеевых соединений, работающих на отдир, вблизи температуры стеклования (T_c) адгезива проходит через максимум и было высказано предположение о влиянии релаксационного фактора на прочность клеевых соединений. В настоящем сообщении будут рассмотрены новые экспериментальные данные, подтверждающие наше предположение о роли ускорения релаксации перенапряжений в упрочнении клеевого шва, а также обсуждены литературные данные об экстремальных зависимостях прочности полимерных материалов от температуры и скорости деформации.

Эксперимент проводился по уже описанной методике [1]. Как показывают результаты опытов, приведенные на рис. 1, скорость приложения нагрузки оказывает существенное влияние на температурную зависимость прочности клеевого соединения стекло — поливинилацетат (мол. вес 10 000) — стекло. В результате увеличения скорости нагружения от 0,125 до 0,845 $\kappa\Gamma/\text{сек}$ характер температурной зависимости остается тем же, а температура максимальной прочности ($T_{\text{макс}}$) склейки сдвигается от 0 до $+11^\circ$. Обратная величина абсолютной температуры $T_{\text{макс}}$ линейно связана с логарифмом скорости нагружения (рис. 2).

Как было указано выше, $T_{\text{макс}}$ лежит вблизи T_c . Известно, что T_c зависит от скорости нагревания, частоты деформации, частоты электрического поля, т. е. временного режима воздействия на материал. Бартенев и др. показали [2], что при уменьшении скорости растяжения полиметилметакрилата (ПММА) в 10 раз его T_c снижается на $10-13^\circ$, а $1/T_c$ линейно зависит от логарифма скорости деформации; уменьшение скорости растяжения ПММА в 10 раз понижало его температуру хрупкости на $10-12^\circ$ [3].

В нашем случае при уменьшении скорости испытания в 2,6 раза $T_{\text{макс}}$ смещается на $5-6^\circ$, а при уменьшении в 6,8 раза — на 11° . Можно видеть, что наши данные хорошо коррелируют с литературными и еще раз подтверждают тесную связь между T_c и $T_{\text{макс}}$. А так как положение T_c определяют релаксационные процессы, то и повышение прочности клеевого соединения вблизи T_c следует объяснить ускорением релаксации перенапряжений в этой температурной области.

На рис. 3, а представлены результаты определения температурной зависимости прочности склейки стеклянных образцов поливинилацетатами (ПВА) различных молекулярных весов при скорости нагружения 0,33 $\kappa\Gamma/\text{сек}$. На кривой 1 виден ясно выраженный максимум в области T_c ; на кривой 2 T_c отражена локальным максимумом, на кривой 3 — изломом.

Вероятно, отсутствие максимума на кривой ПВА с молекулярным весом 180 000 и высокую прочность при низких температурах, а также высокую прочность при низких температурах ПВА с молекулярным весом

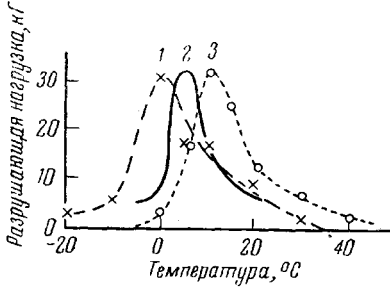


Рис. 1

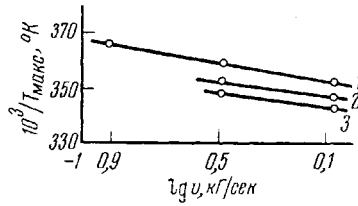


Рис. 2

Рис. 1. Влияние скорости нагружения на положение максимума на кривой температурной зависимости прочности клеевого шва стекло-поливинилацетат:

1 — 0,125 кг/сек; 2 — 0,33 кг/сек; 3 — 0,845 кг/сек

Рис. 2. Зависимость обратной величины абсолютной температуры максимальной прочности клеевого шва от логарифма скорости нагружения.

Поливинилацетат с молекулярным весом: 10 000 (1), 43 000 (2) и 180 000 (3)

43 000 можно объяснить упрочняющим влиянием эффекта вынужденной эластичности полимеров при этих температурах.

Кривая температурной зависимости прочности склейки ПВА с молекулярным весом 180 000, снятая при скорости 0,845 кг/сек, имеет уже

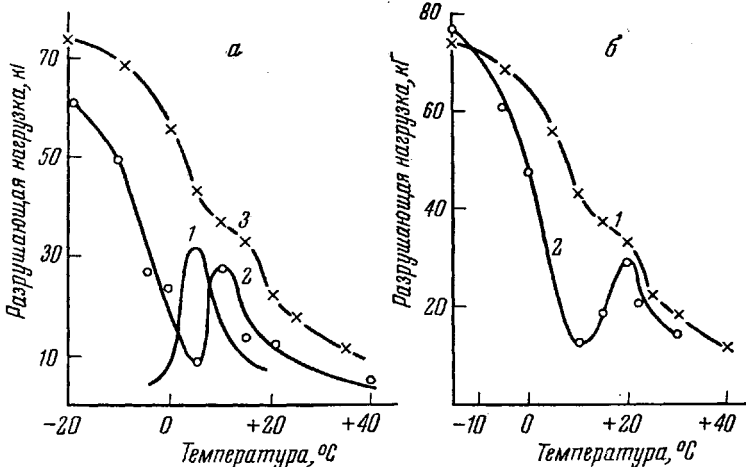


Рис. 3. Влияние молекулярного веса и скорости нагружения на температурную зависимость прочности клеевого шва стекло-поливинилацетат:

а — скорость 0,33 кг/сек: 1 — поливинилацетат, мол. вес. 10 000; 2 — поливинилацетат, мол. вес. 43 000; 3 — поливинилацетат, мол. вес. 180 000;
б — поливинилацетат, мол. вес. 180 000: 1 — скорость нагружения 0,33 кг/сек; 2 — скорость нагружения 0,845 кг/сек

ясно выраженный максимум (рис. 3, б). В исследуемой температурной области значения прочности склейки при скорости нагружения 0,845 кг/сек меньше прочности, проявляемой при скорости 0,33 кг/сек.

При исследовании свойств полиэтилена, СКН-26, армированной стеклотканью эпоксидной смолы, также наблюдалось в некоторой температурной области уменьшение разрушающего напряжения с увеличением

скорости деформации [4, 5]. Вообще известно, что сопротивление разрыву увеличивается с ростом скорости деформации или уменьшением длительности действия нагрузки [6—9]. Следовательно, кривая температурной зависимости прочности, снятая при большей скорости, должна лежать выше аналогичной кривой, снятой при меньшей скорости. Но зависимость прочности от температуры, как показано рядом авторов [4, 10, 11], иногда носит экстремальный характер. Естественно предположить, что наличие максимума в этих случаях, аналогично доказанному нами для клеевых соединений, обусловлено релаксационным фактором, а T_{\max}

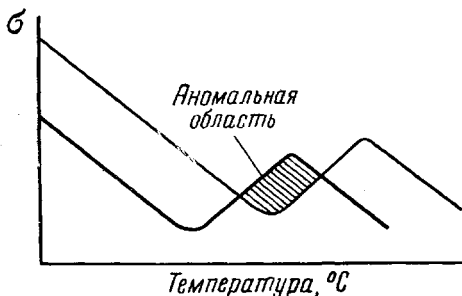


Рис. 4

Рис. 4. Схема возникновения аномальной области

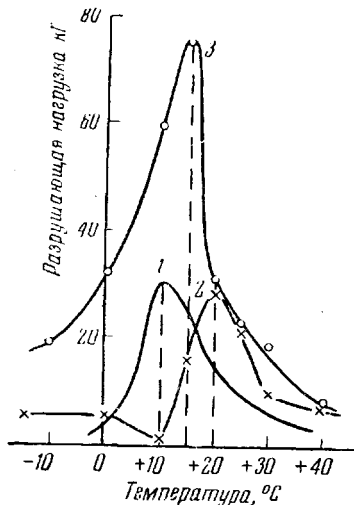


Рис. 5

Рис. 5. Температурная зависимость прочности склейки стекла поливинилацетатом, мол. вес. 10 000:

1 — толщина клеевого слоя 30 μ ; 2 — толщина клеевого слоя 3 μ ; 3 — поливинилацетат, наполненный корундом (25 об.%)

определяется T_c . Следовательно, с увеличением скорости деформации максимум на кривой температурной зависимости прочности должен сместиться в сторону более высоких температур. Поэтому кривые температурных зависимостей прочности, полученные при разных скоростях деформации, могут пересечься, и в некотором диапазоне скоростей возможно возникновение аномальной области (рис. 4), в которой прочность полимера при большей скорости будет в противоположность обычному не выше, а ниже прочности при меньшей скорости. Аномальная зависимость прочности от скорости деформации наблюдается в области температур и скоростей, в которой происходит сильное изменение релаксационных свойств. Уменьшение прочности склейки при увеличении скорости нагружения в нашем случае (рис. 3, б) можно объяснить тем, что примененные нами режимы испытания лежат в подобной аномальной области.

Толщина клеевого слоя также оказывает существенное влияние на T_{\max} . Во всех описанных выше опытах толщина клеевого слоя составляла $\sim 30 \mu$. При уменьшении толщины клеевого слоя до 3 μ T_{\max} сдвигается от $+10$ до $+20^\circ$ (рис. 5). При использовании в качестве адгезива ПВА с молекулярным весом 10 000, наполненного 25% корунда (средний диаметр частиц — 6 μ), T_{\max} лежит при $+15^\circ$. В этом случае минимальная толщина прослойки полимера между частицами наполнителя по грубым подсчетам (при предположении, что частицы наполнителя имеют сферическую форму и распределены равномерно по всему объему клеевого слоя) составляла 2 μ . По-видимому, причиной повышения T_{\max} при переходе к тонким слоям является снижение подвижности макромолекул или других структурных единиц полимера вблизи поверхности подложки (или наполнителя). Известно, что при наполнении стекловолокном полистирола

и ПММА наблюдается повышение их T_c ; это явление было объяснено ограничением подвижности структурных единиц полимера вблизи поверхности наполнителя в результате адсорбционного взаимодействия и стерических затруднений [12, 13].

Справедливость предположения о роли ускорения релаксационных процессов в упрочнении клевого соединения вблизи T_c показана нами и на других примерах. Так, клей БФ-4 (на основе фенол-формальдегидного полимера и бутара) в результате отверждения приобретает трехмерную структуру, теряет способность течь, но размягчается при определенной температуре. Кривая температурной зависимости прочности клевого шва стекло — БФ-4 — стекло проходит через ярко выраженный максимум,

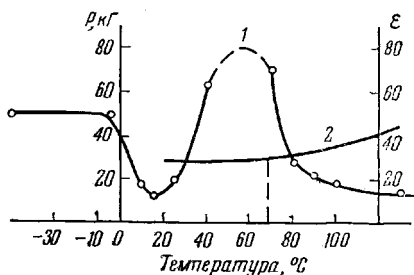


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость прочности клевого шва стекло — БФ-4 — стекло от температуры (1) и термомеханическая кривая БФ-4 (2)

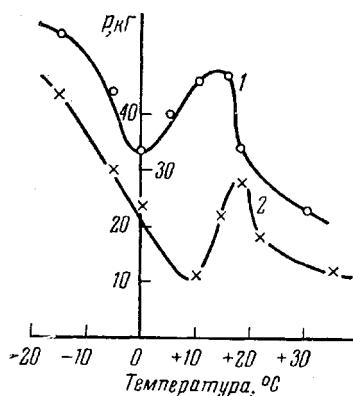


Рис. 7

Рис. 7. Температурная зависимость прочности клевого шва стекло — поливинилацетат (мол. вес. 43 000):

1 — когезионный отрыв; 2 — адгезионный отрыв

лежащий вблизи T_c адгезива (69°), определенной на динамометрических весах (рис. 6). С другой стороны, при применении в качестве адгезива крахмала — жесткоцепного полимера, не размягчающегося вплоть до температуры его химического распада, — максимума на кривой температурной зависимости прочности клевого шва стекло — крахмал — стекло не наблюдается.

Во всех описанных выше испытаниях мы имели дело с когезионным разрушением клевого шва. При обработке стеклянных пластин (до нанесения раствора адгезива) антиадгезионной смазкой получили образцы, дающие при испытаниях адгезионный отрыв. Кривая температурной зависимости прочности клевого шва (ПВА с мол. весом 43 000) в этом случае имеет тот же характер, что и при когезионном отрыве (рис. 7).

Интересно сопоставить наши результаты с данными других исследований температурной и скоростной зависимостей прочности полимерных материалов. Как уже отмечалось выше, в ряде работ наблюдалась экстремальная температурная зависимость прочности полимеров. Подобный экстремальный характер носит и скоростная зависимость прочности полимеров [14—18], что представляется вполне естественным, так как повышение температуры и скорости деформации влияет на свойства, обусловленные релаксационными характеристиками материала, в частности на его прочность, противоположным образом.

Однако не всегда температурная и скоростная зависимости прочности полимеров характеризуются наличием экстремумов. Экстремальный характер зависимостей наблюдается при испытании прочности клесовых соединений при неоднократном отрыве (клей МПФ-1 [19]), при растяжении кристаллических полимеров (полипропилен [20]), полимеров, способных

кристаллизоваться при деформации (натуральный каучук [15, 17]), при растяжении наполненных полимеров (БСК + сажа [14—16]), а также при испытании образцов резины с надрезом [11]. При испытании же полимеров, не кристаллизующихся при растяжении, полимеров ненаполненных и образцов без надрезов прочность равномерно уменьшается при повышении температуры или при понижении скорости деформации.

Неравномерный отрыв, кристалличность полимера, наличие в нем наполнителя или надрез образца создают условия для неоднородного распределения напряжений при нагружении. А это, по нашему мнению, является решающим фактором для проявления упрочняющего влияния ускорения релаксации перенапряжений, возникающих при деформации, на прочность полимеров в определенном интервале температур или скоростей.

Выводы

1. Исследовано влияние скорости приложения нагрузки, молекулярного веса адгезива и толщины его слоя на температурную зависимость прочности клеевого шва. Результаты подтверждают роль релаксационных процессов в упрочнении клеевого шва вблизи T_c .

2. Показано, что уменьшение толщины слоя адгезива смещает $T_{\text{макс}}$ к более высоким температурам.

3. Наблюдаемая экстремальная температурная зависимость прочности клеевых соединений при неравномерном распределении напряжений в образце имеет общий характер для полимерных адгезивов как при адгезионном, так и при когезионном разрушении.

4. Экстремальный характер температурной и временной зависимости прочности полимерных материалов наблюдается в тех случаях, когда имеет место значительная неоднородность напряжений; причиной этой неоднородности может быть частичная кристалличность материала, наличие наполнителя, надрез на образце, форма образца и условия его нагружения.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
9 XII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. М. Малицкий, В. В. Прокопенко, В. А. Каргин, *Высокомолек. соед.*, **4**, 299, 1962
2. Г. М. Бартнев, И. А. Лукьянов, *Ж. физ. химии*, **29**, 1486, 1955.
3. Ю. С. Лазуркиц, Р. Л. Фогельсон, *Ж. техн. физ.*, **21**, 267, 1951.
4. В. Е. Гуль, В. В. Коврига, Е. Г. Ерёмина, *Высокомолек. соед.*, **2**, 1616, 1960.
5. R. Braune, M. Silberberg, R. H. Supnik, *SPE Journal*, **16**, 553, 1960.
6. С. Н. Журков, Б. Н. Нарзулаев, *Ж. техн. физ.*, **19**, 1677, 1953.
7. Г. М. Бартнев, *Докл. АН СССР*, **82**, 49, 1952.
8. В. Е. Гуль, *Докл. АН СССР*, **85**, 145, 1952.
9. В. А. Догадкин, Д. Н. Сандомирский, *Коллоидн. ж.*, **13**, 267, 1951.
10. H. P. Meisner, E. W. Meggill, *ASTM Bull.*, **151**, 80, 1948.
11. Г. А. Патрикеев, Б. Г. Гусаров, В. И. Коноплев, *Высокомолек. соед.*, **2**, 1439, 1960.
12. Ю. С. Липатов, Р. П. Хорошко, *Высокомолек. соед.*, **4**, 37, 1962.
13. Ю. С. Липатов, Т. Э. Липатова, Я. П. Василенко, Л. М. Сергеева, *Высокомолек. соед.*, **5**, 290, 1963.
14. Л. Муллинз, *Химия и технол. полимеров*, 1960, № 4, 41.
15. С. Н. Журков, Т. П. Санфиорова, Э. Е. Томашевский, *Высокомолек. соед.*, **4**, 196, 1962.
16. H. W. Greensmith, *J. Appl. Polymer Sci.*, **3**, 175, 1960.
17. D. S. Villars, *J. Appl. Phys.*, **21**, 565, 1950.
18. D. H. Kaelble, *Adhesives Age*, **3**, 37, 1960.
19. К. Н. Власова, Л. А. Родивилова, *Пласт. массы*, 1960, № 2, 10.
20. В. Е. Гуль, В. В. Коврига, А. М. Вассерман, *Докл. АН СССР*, **146**, 656, 1962.

THE NATURE OF THE EXTREMAL DEPENDENCES OF THE STRENGTH
OF ADHESIVE JOINTS AND POLYMERIC MATERIALS ON THE TEMPERATURE
AND DEFORMATION RATE

Yu. M. Malinskii, V. V. Prokopenko, V. A. Kargin

Summary

In testing the pull-off resistance of the adhesive joint glass-polyvinylacetate (PVA) — glass, determinations were made of the effect of the loading rate, molecular weight (MW) of PVA and the thickness of its layer on the temperature dependence of the strength of the joint. The curve depicting this dependence passes through a clearly defined maximum near the glass point. An increase in loading rate and decrease in thickness of the adhesive layer shifts the temperature (T_{\max}) of maximum strength to higher values. The T_{\max} values do not change with increasing MW of PVA, whereas the strength at low temperatures increases, due to development of forced high elastic deformation in high molecular PVA. It has been shown that the curve depicting the temperature dependence of the strength of the adhesive joint glass — PVA — glass is of an extremal nature in the case of both cohesive and adhesive pulling. A comparison of the experimental results obtained in this study with those in the literature has led to the conclusion that the extremal character of the temperature and time dependence of the strength of polymeric materials is manifested in those cases where there is considerable non-uniformity of the stresses. The cause of such non-uniformity may be the partial crystallinity of the material, the presence of fillers, cuts in the specimen, configuration of the specimen and the conditions of its loading.