

рый вызывает повышенную рекомбинацию первичных радикалов, образующихся при деструкции, и затрудненность диффузионных процессов. Оба фактора препятствуют протеканию цепных свободнорадикальных процессов деструкции. Полученные образцы полимер — МПМ прозрачны в интервале длин волн 450—1000 нм, так что при толщине образца 1 мм коэффициент пропускания света составляет не менее 85 %, при этом прозрачность сохраняется вплоть до температуры начала термодеструкции T_g .

В ШПМ деструкция полимера идет в две стадии (кривые β и β'), причем на первом этапе разлагается ~60% полимера, а при более высоких температурах — остальная часть. Это позволяет предположить существование в ШПМ поверхностного слоя полимера со свойствами, близкими к свойствам полимера в МПМ и отличными от свойств в блоке. Если моделировать пору сферой с радиусом 200 нм, то, используя экспериментальное значение доли полимера, разлагающегося на второй стадии, можно оценить величину поверхностного слоя полимера в ШПМ. Расчет дает 25–30 нм, что по порядку величины совпадает со среднеквадратичным значением радиуса инерции макромолекул синтезированных полимеров.

Авторы выражают благодарность В. С. Папкову, Б. Л. Ерусалимскому и И. К. Мешковскому за обсуждение результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гойхман А. Ш., Соломко В. П. Высокомолекулярные соединения включения. Киев: Наук. думка, 1982, с. 192.
2. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наук. думка, 1980, с. 259.
3. Фабуляк Ф. Г. Молекулярная подвижность полимеров в поверхностных слоях. Киев: Наук. думка, 1983, с. 143.
4. Алиев Ф. М., Баушев В. Н., Мешковский И. К. Письма в ЖТФ, 1984, т. 10, № 16, с. 1003.
5. Земский В. Н., Мешковский И. К., Сечкарев А. В. Докл. АН СССР, 1982, т. 267, № 6, с. 1357.
6. Папков В. С., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 1, с. 80.
7. Папков В. С., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 5, с. 1204.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР
Ленинградский институт точной
механики и оптики

Поступила в редакцию
26.XII.1985

УДК 541.64:539.3

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ТЯЖЕЙ ПРИ КОГЕЗИОННОМ РАЗРУШЕНИИ ПЛЕНОК ПОЛИМЕРА

Ованесов Г. Т., Баранов В. Г., Френкель С. Я.

Известно [1, 2], что при отслаивании, отрыве или сдвиговых деформациях полимерных kleевых пленок, находящихся между двумя субстратами, при малых скоростях деформации наблюдается образование тяжей. Разрушение kleевого крепления при механическом воздействии может происходить по поверхности соприкосновения kleевой пленки с субстратом (адгезионный механизм), а также по самой kleевой пленке (когезионный механизм). Образование тяжей при когезионном механизме макроразрушения — следствие способности полимера или kleевых пленок к большим деформациям. К таким полимерам, применяемым в качестве kleевых пленок, могут быть отнесены: хлоропреновые каучуки, СКИ, СКД, полиолефины, пентапласт, акриловые полимеры и ряд других. Для

клеевых креплений важное значение имеет механизм макроразрушения пленки полимера, от которого зависят характеристики его прочности.

Макроразрушение клеевого крепления [1–4] по когезионному механизму сопровождается, как правило, образованием тяжей. При этом принято механические свойства клеевых пленок (адгезива) рассматривать по аналогии с поведением резин при одноосном растяжении.

Для клеевых креплений толщина клеевой пленки обычно не превосходит 100 мкм и является малой величиной по сравнению с линейными размерами (длиной, шириной, радиусом) поверхности соприкосновения с субстратами. При когезионном механизме, т. е. в случае, когда адгези-

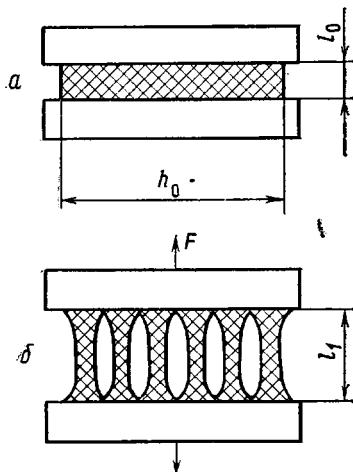


Рис. 1

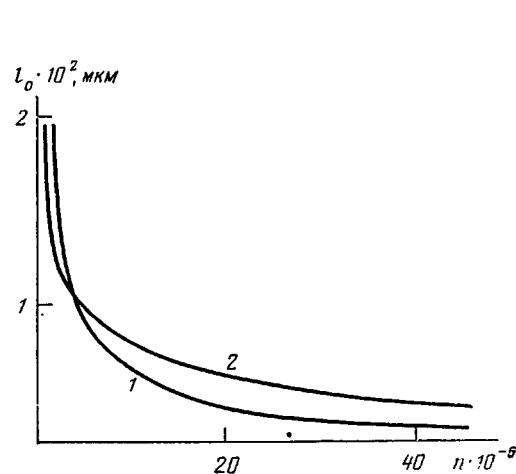


Рис. 2

Рис. 1. Клеевая пленка шириной h_0 и толщиной l_0 , находящаяся между двумя субстратами (а) и деформированная под действием силы F (б) с расстоянием l_1 между субстратами

Рис. 2. Расчетная зависимость количества тяжей от толщины клеевой пленки с площадью поверхности $S_0=3,14$ (1) и $6,28 \text{ см}^2$ (2)

онная прочность превосходит когезионную, определяющую влияние на процесс макроразрушения оказывает соотношение линейных размеров адгезива в области поверхностей клеевой пленки и двух субстратов.

Рассмотрим схематическое изображение клеевого крепления двух субстратов, представленное на рис. 1. При малых деформациях клеевой пленки под действием силы F , направленной перпендикулярно к плоскости клеевой пленки, коэффициент Пуассона $\mu=-\varepsilon_1/\varepsilon_2$ практически равен нулю, так как полностью исключена возможность сокращения линейных размеров в ее плоскости ($\varepsilon_1=0$) из-за малой толщины и несжимаемости полимерной клеевой пленки ($\varepsilon_1=\Delta h/h_0$ и $\varepsilon_2=\Delta l/l_0$ — относительные попечерное сужение и продольное удлинение) или $\Delta h=0$.

Следовательно, деформация клеевой пленки в направлении действия силы F , или увеличение расстояния l между субстратами (рис. 1, а), при выполнении условия сохранения объема полимера возможна только при нарушении ее монолитности. Именно условие нарушения монолитности, или сплошности, клеевой пленки при деформации позволяет обосновать природу образования тяжей при макроразрушении клеевого крепления по когезионному механизму.

Образование тяжей при деформации может быть представлено как результат нарушения монолитности клеевой пленки при развитии надрывов, ориентированных в направлении действия силы. На рис. 1, б приведена схема деформированной клеевой пленки при развитии надрывов с рас-

стоянием l_1 между субстратами и $\Delta l = l_1 - l_0$. Видно, что тяжи имеют форму цилиндров, расширяющихся к основаниям, которые в результате сильного адгезионного взаимодействия закреплены на поверхностях субстратов. В двухмерном или плоском изображении при малых деформациях надрывы имеют форму, близкую к эллипсоидальной с большой осью, ориентированной в направлении растяжения.

Представленные на рис. 1 состояния kleевых пленок позволяют рассматривать механизм макроразрушения как двустадийный. На первой стадии происходит нарушение монолитности, или сплошности, kleевой пленки в процессе образования надрывов, в то время как вторая стадия макроразрушения kleевого крепления происходит при развитии и разрушении тяжей. Механизм деформации отдельных тяжей перед окончательным макроразрушением kleевой пленки можно рассматривать по аналогии с одноосной деформацией резин [1–3].

Влияние условия несжимаемости полимера на механизм макроразрушения kleевой пленки проявляется также при сдвиговых деформациях и расслаивании двух субстратов, когда полному разрушению kleевого крепления предшествует образование тяжей в результате развития надрывов, ориентированных в направлении действия силы, с последующим их разрывом.

Кинетический характер развития надрывов и тяжей при макроразрушении kleевой пленки является определяющим при установлении влияния скорости деформации на механизм разрушения kleевого крепления. При высокой скорости деформации kleевой пленки надрывы и тяжи не успевают развиваться, а выполнение условия сохранения объема в этом случае определяет возможность макроразрушения kleевого крепления по адгезионному механизму.

Рассматриваемый когезионный механизм макроразрушения kleевого крепления позволяет описать зависимость прочности на отрыв от числа тяжей, образующихся при деформации.

Прочность σ , или напряжение отрыва, для kleевого крепления (рис. 1) записывается в виде соотношения

$$\sigma = \sigma_0 n, \quad (1)$$

где σ_0 — прочность на разрыв единичного тяжа, а n — количество тяжей.

Величина n при деформации kleевого крепления определяется как

$$n = S_0 / S_t, \quad (2)$$

где S_0 — площадь поверхности соприкосновения kleевой пленки с субстратом; S_t — площадь основания тяжа.

Подставив соотношение (2) в (1), получим

$$\sigma = \sigma_0 S_0 / S_t \quad (3)$$

Так как

$$S_t = \pi d_t^2 / 4 \quad (4)$$

(d_t — диаметр тяжа), при выполнении условия одноосности деформации, т. е. при $l_0 = Kd_t$ (l_0 — длина тяжа) и значении коэффициента $K=10$, величина которого зависит от температуры и скорости деформации (обычно $K>6$), из соотношения (3) получим

$$\sigma = 4 \cdot 10^2 \sigma_0 S_0 / \pi l_0^2 \quad (5)$$

Применение соотношения $l_0 = Kd_t$ обосновывается тем, что с увеличением деформации l на рис. 1, б возрастание количества тяжей прекращается только при установлении соотношения их продольных и поперечных размеров, обеспечивающих однородность растяжения из недеформированного состояния, и одновременно тем, что диаметр тяжей уменьшается симбатно с толщиной пленки полимера.

Введем постоянную $C=4 \cdot 10^2 S_0/\pi$ и запишем соотношение (5) в виде

$$\sigma = \sigma_0 C / l_0^2 \quad (6)$$

Из соотношения (6) видно, что прочность kleевого крепления обратно пропорциональна толщине недеформированной kleевой пленки.

Сравнивая формулы (1) и (6), получим, что количество тяжей определяется соотношением

$$n = C / l_0^2 \quad (7)$$

На рис. 2 приведена, рассчитанная по формуле (7), зависимость количества тяжей от толщины kleевой пленки при $S_0=3,14$ и $6,28 \text{ см}^2$. Наибольшее возрастание количества тяжей, или надрывов, и соответственно работы, затрачиваемой на их образование при неизменном значении S_0 , обеспечивается уменьшением толщины полимерной пленки ниже 100 мкм, что, согласно соотношению (6), приводит к увеличению когезионной прочности kleевого крепления.

Для kleев холодного отверждения, которое происходит путем кристаллизации, когезионная прочность kleевых пленок зависит от характеристик надмолекулярной структуры. Так, в kleевых пленках полихлоропренов возможно образование анизотропных структур [5, 6] типа пучков разветвляющихся фибрилл, дисколитов, фибрillлярной структуры или структуры типа шиш-кебаб с размерами, превосходящими толщину kleевой пленки. Анизотропные кристаллические структуры с преимущественной ориентацией в плоскости kleевой пленки препятствуют развитию трещин на первой стадии макроразрушения. Типичным примером такой системы могут быть kleевые пленки хлоропреновых каучуков [7, 8], в которых содержание полимера превышает 85%, а степень кристалличности составляет $\sim 20\%$.

При развитии кристаллической фазы в kleевой пленке кристаллиты, соединенные проходными макромолекулами, могут быть представлены как полифункциональные узлы физической макросетки. Соответственно наиболее подверженными к образованию надрывов в процессе деформации kleевой пленки являются поверхности раздела между сферолитами, фибрillами или структурами других типов.

В kleевых пленках хлоропреновых каучуков уменьшение вероятности развития надрывов в высокоэластическом состоянии достигается введением 10–15 вес. % вулканизующих агентов — хлорного железа, комбинации окиси цинка с окисью магния, бутилфенолформальдегидной смолы и т. д. [9].

Вулканизующие агенты как инеродные примеси в процессе кристаллизации выталкиваются из областей кристаллической фазы и распределяются на границе их раздела, где и происходит наиболее активное сшивание полимера в процессе эксплуатации в естественных условиях, в результате которого увеличение деформации возможно при возрастании напряжения, обеспечивающего развитие надрывов, с последующим образованием тяжей (рис. 1, б).

При увеличении деформации тяжей происходит их упрочнение, причиной которого могут быть ориентация макромолекул, ориентационная кристаллизация или преобразования надмолекулярной структуры в процессе ориентационной вытяжки, например в результате перехода сферолит — фибрillла. Следовательно, с ростом деформации прочность тяжей может превысить адгезионную прочность, и в этом случае окончательное макроразрушение kleевого крепления произойдет при нарушении контакта оснований тяжей с субстратами, т. е. по адгезионному механизму.

Обсуждаемый механизм макроразрушения kleевых пленок показывает зависимость когезионной прочности kleевых креплений от структуры физической полифункциональной макросетки. Рассматриваемый когезионный механизм макроразрушения kleевых креплений позволяет выявить

основные структурные характеристики полифункциональной физической макросетки, оказывающие определяющее влияние на механические свойства клеевых пленок. В качестве основной структурной характеристики полифункциональной макросетки может быть выбрана степень функциональности, которая непосредственно связана со степенью анизотропии надмолекулярной кристаллической структуры, или эффективная функциональность узлов макросетки, определяемая числом проходных макромолекул.

Макроразрушение клеевой пленки происходит при разрушении структуры полифункциональной макросетки, механизм которого зависит от количества проходных макромолекул и их распределения по длинам в межкристаллитных областях и термодинамической прочности кристаллитов. Для малых деформаций клеевых пленок напряжение зависит от энергии межмолекулярных взаимодействий частей макромолекул, распределенных между узлами полифункциональной макросетки.

Подвижность кинетических элементов частей проходных макромолекул, распределенных в межкристаллитных областях полифункциональной макросетки, зависит от степени уменьшения вероятности конформационных изменений в результате их закрепления в кристаллитах. Выравнивание по длинам проходных макромолекул в межкристаллитных областях обеспечивает кооперативность тепловой молекулярной подвижности их кинетических элементов.

При кооперативной тепловой молекулярной подвижности кинетических элементов отдельных типов цепей макромолекул [10], распределенных между кристаллитами, деформация клеевой пленки предполагает кооперативное смещение из положения равновесия большого числа кинетических элементов, что определяет рост напряжения, при котором возможен разрыв проходных макромолекул и возрастание вероятности разрушения (плавления) кристаллитов или узлов полифункциональной макросетки. В этом случае механизм макроразрушения зависит от термодинамической прочности узлов макросетки, которая определяется тепловыми характеристиками их плавления, и соответственно от энергии межмолекулярных взаимодействий в кристаллитах и их структуры. Регулируя эффективную функциональность узлов макросетки и распределение по длинам проходных макромолекул (изменением молекулярной структуры полимера и предысторией клеевой пленки), можно варьировать условия развития тяжей при макроразрушении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров. М.: Химия, 1978.
2. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Физика и механика полимеров. М.: Высш. шк., 1983, с. 321.
3. Кауш Г. Разрушение полимеров. М.: Мир, 1981, с. 362.
4. Gent A. N., Kunloch A. I. J. Polymer Sci. A-2, 1971, v. 9, p. 659.
5. Ованесов Г. Т., Гаспарян К. А., Кабалян Ю. К., Баранов В. Г. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 6, с. 436.
6. Ованесов Г. Т., Кафиев Р. Л., Кабалян Ю. К. Каучук и резина, 1977, № 8, с. 22.
7. Саркисян З. Г., Ованесов Г. Т., Кабалян Ю. К. Каучук и резина, 1980, № 1, с. 19.
8. Ованесов Г. Т., Саркисян З. Г., Арутюнян Р. Е., Кабалян Ю. К. Каучук и резина, 1977, № 8, с. 22.
9. Захаров Н. Д. Хлоропреновые каучуки и резины на их основе. М.: Химия, 1978.
10. Ованесов Г. Т. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 8, с. 1708.

Научно-производственное объединение «Наирит»
Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3.I.1986