

к термоокислительной деструкции оказались полиаспаргинимиды 3 и 5, содержащие SO_2 -группы в цепи полимера.

Пресс-материалы на основе синтезированных полимеров 4 и 5, полученные методом литьевого прессования при 200–210° и удельном давлении 30 МПа, характеризуются значением разрушающего напряжения при растяжении 75–80 МПа при относительном удлинении 10–13%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Crivello J. V. Polymer Preprints, 1973, v. 14, № 1, p. 294.
2. Crivello J. V. J. Polym Sci. Polym Chem. Ed., 1976, v. 14, № 1, p. 159.
3. Могнолов Д. М., Раднаева Л. Д., Никитеев В. В., Ерж Б. В. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1982, № 2, с. 120.
4. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 182.

Институт естественных наук
Бурятского филиала СО АН СССР

Поступила в редакцию
18.III.1986

УДК 541.64:536.7:539.3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ ТЯЖЕЙ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ КЛЕЕВЫХ ПЛЕНОК

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

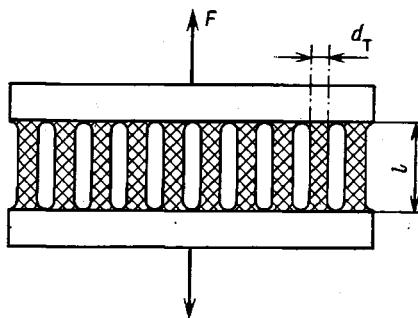
Известно [1], что при деформации полимерных клеевых пленок, находящихся между двумя субстратами, полному макроразрешению клеевого крепления предшествует образование тяжей. Обычно образование тяжей наблюдается при малых скоростях деформации клеевой пленки [1, 2]. При этом макроразрушение клеевой пленки происходит по когезионному механизму, что возможно при высокой адгезионной прочности клеевого крепления.

Рассмотрим механизм образования тяжей при деформации клеевой пленки. В связи с ограничением сжимаемости клеевой пленки в направлении нормальном деформации из-за малой толщины и при выполнении условия сохранения объема полимера ее макроразрушение происходит в две стадии. На первой стадии нарушается ее монолитность, приводящая к образованию надрывов и затем тяжей (рисунок), что создает условия для деформации пленки на второй стадии или увеличения расстояния между субстратами, которое возможно в результате одноосного растяжения тяжей и способности полимера к большим деформациям.

Примем форму единичного тяжа цилиндрической. Тогда при его образовании изменение свободной энергии $\Delta\Phi_t$ можно записать в виде

$$\Delta\Phi_t = 2S_t\Phi_t + 2\pi l S_t \bar{\psi}_b - S_t l \Delta v, \quad (1)$$

где Φ_t и $\bar{\psi}_b$ соответственно торцевая и боковая удельные поверхностные энергии, S_t – площадь поверхности торца тяжа и Δv – изменение удельной объемной свободной энергии при образовании единичного тяжа, l – высота цилиндра.



Модель клеевой пленки, расположенной между двумя склеенными субстратами и деформированной под действием силы F с тяжами длиной l и диаметром d_t .

Свободная энергия ребер цилиндрического единичного тяжа принимается малой величиной и в соотношении (1) не учитывается, так как рассматривается когезионный механизм макроразрушения kleевой пленки. При образовании тяжей в реальной системе возможно макроразрушение kleевого крепления по адгезионному механизму.

Минимальное изменение боковой и торцевой поверхностной свободной энергии тяжа определяется при

$$(\partial \Delta \varphi_t / \partial S_t)_t = 0 \quad (2)$$

и

$$(\partial \Delta \varphi_t / \partial l)_{S_t} = 0 \quad (3)$$

Дифференцируя согласно уравнению (2) соотношение (1) при $l=\text{const}$, получим

$$S_t^* = 4\pi \psi_b^2 / (\Delta v)^2 \quad (4)$$

или для диаметра торца тяжа

$$d_t^* = 4\psi_b / \Delta v \quad (5)$$

и согласно соотношению (3) при $S_t=\text{const}$, получим

$$l^* = 4\psi_t / \Delta v \quad (6)$$

Подставив уравнения (4) и (6) в соотношение (1), получим выражение для минимального изменения свободной энергии при образовании единичного тяжа

$$\Delta \varphi_t^* = 8\pi \psi_b^2 \psi_t / (\Delta v)^2 \quad (7)$$

Соотношение (7) характеризует изменение свободной энергии, соответствующее критическим условиям образования единичного тяжа и максимальному их количеству в kleевой пленке, которые реализуются при его разрыве.

Изменение свободной энергии kleевой пленки при макроразрушении по когезионному механизму определяется из уравнения

$$\Delta \varphi^* = \Delta \varphi_t^* n \quad (8)$$

Число тяжей n при известной площади поверхности S_0 соприкосновения kleевой пленки и субстрата составляет

$$n = S_0 / S_t, \quad (9)$$

где $S_t = \pi d_t^2 / 4$ – площадь торца тяжа и d_t – его диаметр.

Основываясь на предположении, что с увеличением деформации полимерной kleевой пленки число тяжей возрастает, пока не будет выполниться условие одноосности растяжения для каждого из них в отдельности, максимальное число тяжей, образующихся в kleевой пленке, рассчитывается с учетом соотношения длины l и диаметра тяжа в недеформированной kleевой пленке, при которых достигается одноосность их деформации

$$l = K d_t \quad (10)$$

При экспериментальных исследованиях механических свойств полимеров принимается, что при значении $K < 6$ одноосность деформации не обеспечивается, и обычно выбирают значение $K = 10$.

Тогда соотношение (9) при $K = 10$ запишется в виде

$$n = 4 \cdot 10^2 S_0 / \pi l^2 \quad (11)$$

Соответственно, подставив выражение (11) в уравнение (8), получим изменение свободной энергии kleевой пленки при деформации

$$\Delta \varphi^* = 4 \cdot 10^2 S_0 \Delta \varphi_t^* / \pi l^2 \quad (12)$$

Изменение удельной свободной энергии при разрыве всех тяжей kleевой пленки может быть вычислено согласно работе [3] по соотношению

$$\Delta\varphi^* = \frac{E\Delta\varepsilon^2}{2} V, \quad (13)$$

где E – модуль упругости, $\Delta\varepsilon$ – степень деформации тяжей и V – объем тяжей.

Для хлоропреновых каучуков модуль упругости при разрыве $E=20$ Дж/см³ и при $S_0=3,14$ см² и $l=10^{-2}$ см получим $\Delta\varphi^*=25,4$ Дж и соответственно соотношению (12) $\Delta\varphi_t=6,3 \cdot 10^{-6}$ Дж.

Подставив в уравнение (10) $l=l'$ согласно выражению (6) и $d_t=d_t'$ из формулы (5) получим

$$\psi_t' = 10\psi_b'. \quad (14)$$

Из соотношения (14) видно, что при разрыве тяжа удельная торцевая поверхностная энергия на порядок превосходит удельную боковую поверхностную энергию, что и может быть обоснованием когезионного макроразрушения kleевой пленки по тяжам в связи с высокой адгезионной прочностью.

Подставив соотношение (6) в уравнение (7) с учетом выражения (10), получим

$$\psi_t' = 2 \cdot 10^2 \Delta\varphi_t' / \pi l'^2 \quad (15)$$

Расчетное значение ψ_t' для хлоропренового каучука равно 50 кДж/м², и согласно соотношению (14) $\psi_b'=5$ кДж/м². Изменение удельной объемной свободной энергии Δv при образовании тяжа, вычисленное по соотношению (7), составляет 178 мДж/м³. По порядку величин найденные значения боковой и торцевой удельных поверхностных энергий соответствуют энергии раздира для полимеров [4].

Полученное выражение (12), которое характеризует нормальное напряженное состояние, соответствующее минимальному изменению свободной энергии, позволяет также определить деформирующую силу на единицу удлинения согласно известному соотношению [5]

$$f = (\partial\Delta\varphi^*/\partial l)_{tv} + T(\partial S/\partial T)_{tv}, \quad (16)$$

где $\partial S/\partial l$ – изменение энтропии системы S при деформации полимерной kleевой пленки на величину dl .

Деформация полимерной kleевой пленки, расположенной между двумя субстратами, при когезионном механизме макроразрушения возможна только при нарушении ее монолитности, и деформирующая сила при развитии трещин определяется совершающей над системой работой, затрачиваемой на увеличение поверхности полимера при образовании тяжей. Соответственно определяющее значение при когезионном механизме макроразрушения полимерной kleевой пленки имеет изменение свободной энергии в результате увеличения поверхности полимера, и в этом случае приближенное выражение соотношения (16) запишется в виде

$$f \approx (\partial\Delta\varphi^*/\partial l)_{tv} \quad (17)$$

Дифференцируя выражение (12), подставив в него соотношение (7), получим

$$f = -64 \cdot 10^2 \psi_b^2 \psi_t S_0 / (\Delta v)^2 l^3 \quad (18)$$

Из соотношения (18) следует, что при образовании n тяжей длиной l при постоянной величине поверхности S_0 соприкосновения полимерной kleевой пленки и субстрата напряжение при деформации обратно пропорционально ее толщине. Отрицательный знак в выражении (18) показывает, что при деформации kleевой пленки происходит сжатие образовавшихся тяжей в нормальном к растягивающей силе направлении.

Таким образом, термодинамический анализ механизма образования тяжей при деформации полимерных kleевых пленок, находящихся между двумя субстратами, дает возможность получить количественные характеристики их поверхностной энергии и позволяет установить зависимость когезионной прочности от толщины kleевой пленки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуль В. Е., Чернин И. М. Докл. АН СССР, 1958, т. 123, № 4, с. 713.
2. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Физика и механика полимеров. М.: Высш. шк., 1983, с. 337.
3. Хайкин С. Э. Физические основы механики. М.: Наука, 1971, с. 478.
4. Кауш Г. Разрушение полимеров. М.: Мир, 1981, с. 357.
5. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М.: Изд-во иностр. лит., 1953, с. 28.

Научно-производственное объединение
«Наирит»

Поступила в редакцию
18.III.1986

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

УДК 541(515+64+24)

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ

Гришин А. Н., Ревнов Б. В., Зверева Ю. А.,
Подосенова Н. Г., Будтов В. П., Попов В. А.

В последние несколько лет выявлены кинетические и структурно-морфологические особенности радикальной полимеризации, инициированной хемосорбированными на поверхности твердой фазы азо-, пероксидными и другими соединениями [1–4]. Установлено влияние строения и химической природы синтезируемого на поверхности твердой фазы частиц наполнителей полимерного модифицирующего слоя на некоторые свойства наполненных полимерных композиций [5, 6]. Однако влияние хемосорбции инициаторов на поверхности твердой фазы на ММ и ММР синтезируемых полимеров (часто определяющих комплекс физико-химических, механических и технологических свойств полимерных материалов) в литературе не рассматривалось.

В настоящей работе изучено влияние хемосорбции пероксида янтарной кислоты $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ – $\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (ПЯК) иmono-трет-бутилового перэфира янтарной кислоты $(\text{CH}_3)_3\text{CO} – \text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (ПЭЯК) на частицах карбоната кальция (мела) на молекуллярно-массовые характеристики синтезированного на их поверхности ПММА.

Образцы ПММА получали при 70° в условиях равной скорости инициирования в массе мономера по методике [3]. Анализ ММР полимеров осуществляли методом ГПХ при 25° в метилэтилкетоне на приборе типа «Waters-501» с набором хроматографических колонок, позволяющим проводить анализ ММ в интервале 10^3 – 10^7 . Калибровочную зависимость прибора определяли по стандартным образцам ПС фирмы «Waters» и пересчитывали для ПММА с использованием зависимости Бенуа [7].

Выбор пероксидов обусловлен тем, что в хемосорбированном состоянии они генерируют: либо два фиксированных на поверхности радикала (ПЯК, уравнение (1)), либо один фиксированный и один свободный ради-