

УДК 541(127+64):539.3

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ТЯЖЕЙ
ПРИ ДЕФОРМАЦИИ ПЛЕНКИ ПОЛИМЕРА**

Ованесов Г. Т., Зурабян Р. С., Абрамян А. Г.,
Баранов В. Г., Френкель С. Я.

На основе исследований механизма макроразрушения пленки полимера, находящейся между двумя субстратами, получено соотношение, позволяющее определить скорость образования тяжей в процессе деформации. Установлены граничные условия, показывающие, что основной процесс развития тяжей происходит при малых деформациях; их относительное количество зависит только от ее относительного утолщения. Кинетическая природа образования тяжей является основной причиной ограничения для наибольшей скорости деформации, при которой возможно их развитие.

Известно [1], что при макроразрушении пленки полимера в ряде случаев нарушение ее монолитности сопровождается образованием тяжей. При высокой прочности контакта в области соприкосновения поверхностей пленки и двух субстратов ее механические свойства связаны со способностью полимера к большим обратимым деформациям [1–4]. Это означает, что при снятии напряжения в области обратимых деформаций восстанавливаются исходные характеристики пленки полимера без признаков макроразрушения. Образование тяжей в полимерной пленке, находящейся между двумя субстратами, происходит в процессе ее макроразрушения и является одним из способов необратимой деформации.

Цель настоящей работы — изучение кинетических особенностей образования тяжей при макроразрушении пленки полимера и их количественный анализ.

При сформировавшемся контакте пленки полимера с двумя субстратами и его высокой прочности прикладываемое напряжение в первую очередь вызывает ее деформацию. В этом случае для обоснования механических свойств полимерной пленки необходимо использовать представления о когезионной прочности, применяемые для kleевых креплений [1, 2]. Согласно этим представлениям, когезионная прочность определяется механическими свойствами крепления двух субстратов при его макроразрушении по пленке полимера и зависит от структуры и свойств пространственной макросетки физической или химической природы.

Основной предпосылкой, используемой для расчета количества тяжей, образующихся при деформации пленки полимера, находящейся между двумя субстратами, является полное ограничение ее сжимаемости в направлении, перпендикулярном деформации [5]. Следовательно, с учетом условия сохранения объема полимера [4] деформация пленки, которая находится в высокогибком состоянии, возможна только при нарушении ее монолитности.

Для крепления двух субстратов пленкой полимера (рис. 1) образование тяжей происходит в процессе отслаивания, отрыва или деформации сдвига. При когезионном макроразрушении пленки с ростом степени деформации уменьшается диаметр тяжей и увеличивается их число, а с развитием надрывов между двумя субстратами возрастает объем, не занятый полимером. Моделирование процесса образования тяжей при деформации пленки позволяет получить соотношение, описывающее их количественное изменение, происходящее при когезионном макроразрушении.

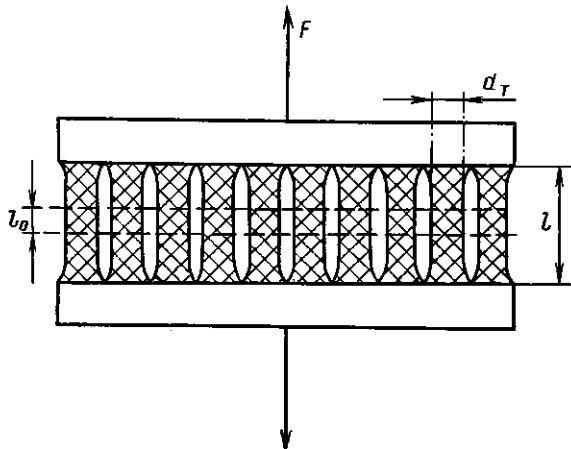


Рис. 1. Полимерная пленка, находящаяся между двумя субстратами, с тяжами длиной l и диаметром d_t , образовавшимися в процессе деформации под действием силы F , и толщиной l_0 в недеформированном состоянии

Максимальное число тяжей n_0 , которое может образоваться при деформации пленки полимера толщиной l_0 (рис. 1), равно [5]

$$n_0 = V_0 / S_{t0} l_{t0}, \quad (1)$$

где V_0 – исходный объем пленки полимера, S_{t0} и l_{t0} – соответственно площадь торца и длина тяжа, если его привести в недеформированное состояние, которая равна толщине недеформированной пленки полимера. При деформации пленки полимера до толщины l (рис. 1) для числа тяжей выполняется соотношение

$$n_0 = V_0 / S_t l_t, \quad (2)$$

где S_t и l_t – соответственно площадь торца и длина тяжа, деформированного под действием силы F (рис. 1).

В объеме исходной недеформированной пленки полимера толщиной l_0 и поверхностью соприкосновения S_0 (рис. 1) тяжи с длиной l_t , согласно соотношению (2), занимают объем

$$V_1 = S_t l_0 n_0 \quad (3)$$

Приравнивая правые части соотношений (1) и (2), получим

$$S_{t0} l_{t0} = S_t l_t \quad (4)$$

Поскольку $l_t / l_{t0} = \lambda$ – кратность растяжения тяжа, соотношение (4) запишется в виде

$$S_{t0} = S_t \lambda \quad (5)$$

Тогда, подставив S_t из соотношения (3) в формулу (5), получим

$$V_1 = V_0 / \lambda \quad (6)$$

или

$$S_1 = S_0 / \lambda \quad (7)$$

Таким образом, в объеме пленки полимера с площадью поверхности S_0 и исходной толщиной l_0 деформированные тяжи, согласно соотношениям (6), (7), занимают объем V_1 с суммарной поверхностью торцов S_1 . Необходимо отметить, что деформация пленки полимера приводит к возрастанию числа тяжей в результате сглаживания их контуров в процессе развития надрывов, которое будет происходить до тех пор, пока для каждого образовавшегося единичного тяжа, приведенного в недеформированное состояние, не будет обеспечиваться условие однородности деформации при одноосном растяжении и одновременно не будет исключено ограничение сжимаемости в направлении, перпендикулярном деформации.

Определение максимального количества тяжей, образующихся при когезионном макроразрушении, может быть произведено с использованием основного условия, обеспечивающего полное отсутствие ограничения скимаемости пленки полимера, которое возможно при образовании тяжей с отношением линейных размеров (длины l_0 и диаметра торца тяжа d_{t_0} в недеформированном состоянии), обеспечивающих однородность их деформации при одноосном растяжении. В этом случае выражение для максимального количества тяжей, образование которых возможно в пленке полимера, запишется в виде [5]

$$n_0 = 4K^2 S_0 / \pi l_0^2, \quad (8)$$

где коэффициент $K = d_{t_0} / l_0$ зависит от структуры полимера, температуры и скорости деформации тяжей. Соотношение (8) позволяет определить относительное возрастание количества тяжей $m = \Delta n / n_1$ при увеличении степени деформации пленки, которое может быть вычислено с использованием соотношения (6), если в объемах V_0 и V_1 соответственно с поверхностью контакта S_0 и суммарной площадью торцов деформированных тяжей S_1 для толщины l_0 (рис. 1) производится расчет количества тяжей при равной величине объема единичного тяжа $V_{t_0} = S_0 l_{t_0}$.

Возможность расчета количества тяжей для исходной толщины l_0 в деформированной и недеформированной пленке полимера при равной величине объема единичного тяжа с линейными размерами, соответствующими получаемым при максимально возможном их числе в пленке полимера, следует из того, что их количество возрастает в процессе деформации до тех пор, пока для каждого из них в отдельности не будет полностью исключено ограничение скимаемости в направлении, перпендикулярном деформации. При этом, аналогично соотношению (8), количество тяжей в объеме V_1 с толщиной l_0 определяется из равенства

$$n_1 = 4K^2 S_1 / \pi l_0^2 \quad (9)$$

Подставив S_0 из соотношения (7) в выражение (8), с учетом формулы (9) получим

$$n_0 / n_1 = \lambda, \quad (10)$$

которое можно записать в виде

$$\Delta n = n_0 (\lambda - 1), \quad (11)$$

где n_0 / n_1 характеризует относительное количество тяжей в деформированной пленке, $\Delta n = n_0 - n_1$ – изменение количества тяжей при деформации и $\lambda = l / l_0$ – относительная толщина пленки полимера.

Соотношение (11), записанное в виде

$$m = \lambda - 1 \quad (12)$$

или

$$m = \varepsilon, \quad (13)$$

показывает, что при образовании тяжей относительное возрастание их количества зависит только от относительного утолщения пленки полимера ε и что определяющее влияние на механические свойства пленки оказывает надмолекулярная структура физической или химической природы. Из соотношения (11) следует также, что неоднородность распределения напряжений при когезионном макроразрушении пленки полимера вызвана кинетической природой процессов разрушения межмолекулярных связей физической природы и разрыва и рекомбинации макромолекул [1, 5, 6].

Экспериментальные наблюдения образования тяжей при когезионном макроразрушении пленки полимера показывают, что основной процесс их развития завершается при малых деформациях. Соответственно установим граничные условия для соотношения (11) в виде $l_0 \leq l \leq 2l_0$, согласно которым в недеформированной пленке при $l = l_0$ получим $n_0 = n_1$ или $\Delta n = 0$. При $l = 2l_0$ из соотношения (11) следует, что $n_0 = 2n_1$.

На рис. 2 приведена расчетная зависимость Δn от толщины деформированной пленки полимера или длины тяжа l , где кривые 1 и 2 соответствуют максимальному числу тяжей $n_0 / 2$ при $l = 2l_0$ в соотношении (11),

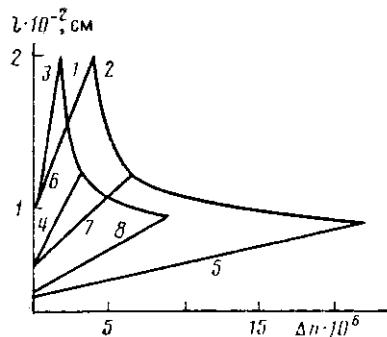


Рис. 2

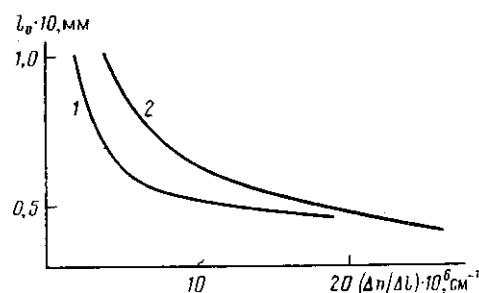


Рис. 3

Рис. 2. Расчетная зависимость количества тяжей Δn от толщины деформированной пленки полимера с величиной поверхности соприкосновения $S_0=3,14$ (1) и $6,28 \text{ см}^2$ (2) и исходной толщиной 100 (3, 6); 60 (4, 7); 42 (5) и 47 мкм (8)

Рис. 3. Расчетная зависимость скорости образования тяжей $\Delta n/\Delta l$ в процессе деформации от исходной толщины пленки полимера, находящейся между двумя субстратами, с величиной поверхности соприкосновения 3,14 (1) и $6,28 \text{ см}^2$ (2)

$K=10$ в формуле (8) и для исходной поверхности соприкосновения полимерной пленки и субстрата соответственно $S_0=3,14$ и $6,28 \text{ см}^2$. Величина коэффициента $K=10$ в соотношениях (8) и (9) обеспечивает условие однородности деформации тяжей при их одноосном растяжении в широком интервале значений температур и скоростей деформации.

Линейные зависимости Δn от l для kleевых пленок с различной исходной толщиной $l=l_0$ представлены на рис. 2 (кривые 3–8). На рис. 2 для каждого значения l_0 , отложенного на оси ординат l , линейная зависимость пересекает кривую 1 или 2 при $l=2l_0$ и $\Delta n=n_0/2$, что позволяет легко определить расчетную скорость образования тяжей для каждой произвольно выбранной исходной толщины пленки полимера.

Согласно рис. 2 и соотношению (11), зависимость скорости образования тяжей при деформации пленки полимера от ее исходной толщины приведена на рис. 3. Видно, что расчетная скорость образования тяжей, выраженная через $\Delta n/\Delta l$, возрастает с уменьшением исходной толщины пленки и ее максимальное увеличение наблюдается при утоньшении от значений $l_0 < 70$ мкм.

Соотношение (11) позволяет также определить максимальную скорость образования тяжей (рис. 2, 3) для каждой из исходных толщин полимерной пленки. Отметим, что образование тяжей возможно только в том случае, если расчетная скорость, обеспечивающая максимально возможное их количество, больше, чем реальная, которую определяет заданная скорость деформации. Кроме того, скорость деформации, при которой возможно образование тяжей, зависит от скорости их развития, которая в свою очередь определяется кинетическими ограничениями при разрыве и рекомбинации [6, 7] макромолекул и межмолекулярных связей физической природы в процессе макроразрушения полимерной пленки. Поэтому именно кинетические ограничения при разрушении молекулярной и надмолекулярной структур в процессе развития тяжей являются основной причиной их образования только при малых скоростях деформации [1].

При наличии в полимерной пленке макросетки химической природы скорость деформации, при которой возможно образование тяжей, зависит от соотношения частот разрушения и рекомбинации макромолекул [5]. В случае макросетки физической природы, как, например, для полихлоропреновых пленок [2], узлами макросетки которых являются кристаллиты, макроразрушению предшествует значительное изменение надмолекулярной структуры. Узлы физической макросетки – кристаллиты, которые соединены друг с другом проходными макромолекулами, в процессе деформации находятся в сложнонапряженном состоянии, так как нарушение монолитности пленки полимера происходит в направлении, перпендику-

лярном деформации. При этом нарушению монолитности аморфно-кристаллической пленки в процессе деформации предшествует разрушение (плавление) узлов макросетки — кристаллитов.

Здесь же необходимо отметить, что рассматриваемый способ деформации пленки полимера, включающий образование тяжей, отличается одновременным или однородным макроразрушением по всему его объему. В процессе деформации после плавления исходных кристаллитов возможна ориентационная кристаллизация [8], т. е. скорость деформации, при которой образуются тяжи, зависит от термодинамической прочности узлов макросетки — кристаллигов [2], находящихся в сложнонапряженном состоянии, и скорости ориентационной кристаллизации.

Из рис. 1 видно, что в реальных условиях при высокой скорости деформации, при которой тяжи не успевают развиваться в силу кинетических ограничений разрушения молекулярной структуры или недостаточной скорости рекристаллизации, наибольшие напряжения достигаются вблизи поверхности соприкосновения пленки полимера и субстрата. Тогда при деформации пленки ее макроразрушение будет происходить вблизи поверхности субстрата.

Возможность образования тяжей связана не только с кинетическими ограничениями в процессе нарушения монолитности пленки полимера, т. е. определяется скоростью деформации, но и зависит от соотношения работы, затрачиваемой на их образование, и энергии адгезии. Когда работа, необходимая для образования тяжей, превосходит энергию адгезии, макроразрушение пленки полимера будет происходить вблизи поверхности субстрата. С этой точки зрения с уменьшением скорости деформации вероятность образования тяжей при макроразрушении возрастает.

Следует также отметить, что при деформации образовавшихся тяжей в результате ориентации макромолекул, ориентационной вытяжки [3] или ориентационной кристаллизации [8] происходит их упрочнение, что может привести к нарушению контакта торцов тяжей и субстрата [1]. Тогда полное макроразрушение будет происходить по смешанному механизму, включающему когезионный и адгезионный механизмы.

Таким образом, соотношение (11) позволяет количественно охарактеризовать когезионный механизм макроразрушения, а из выражения (13) следует, что относительное возрастание количества тяжей с увеличением кратности растяжения полимерной пленки, находящейся между двумя субстратами, зависит только от ее относительного утолщения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров. М., 1978. С. 130, 134.
2. Ованесов Г. Т. // Каучук и резина. 1986. № 10. С. 14.
3. Баранов В. Г., Безиргянян П. А., Гаспарян К. А., Рапян Ю. А. // Изв. АН АрмССР. Физика. 1970. № 5. С. 47.
4. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М., 1953. С. 70.
5. Ованесов Г. Т., Баранов В. Г., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 10. С. 762.
6. Карташов Э. М., Шевелев В. В., Валишин А. А., Бартенев Г. М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 805.
7. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Физика и механика полимеров. М., 1983. С. 295.
8. Баранов В. Г., Ованесов Г. Т., Гаспарян К. А., Кабалян Ю. К., Френкель С. Я. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 217. № 1. С. 119.

Ереванский политехнический
институт им. К. Маркса
Научно-производственное
объединение «Наирит»

Поступила в редакцию
10.IX.1987