

М. Н. Перельмутер

## МОДЕЛЬ АДГЕЗИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

*Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН, г. Москва, Россия*

**Аннотация.** Рассмотрена механическая модель адгезионного соединения полимеров. Предполагается, что связи между различными полимерами образованы пучками молекул полимера-активатора адгезии. Учитывается, что молекулы полимера-активатора могут образовывать между соединяемыми полимерами однозвенные и многозвенные связи. Получены кривые деформирования связей в концевой области трещины.

**Ключевые слова:** полимеры, адгезия, кривые деформирования связей, концевая область трещины.

DOI: 10.37972/chgru.2020.46.4.010

УДК: 539.375

Значительное повышение прочности адгезионного соединения различных полимеров происходит при использовании в качестве промежуточного слоя между ними специальных полимерных материалов, химически совместимых с каждым из них [1, 2].

Молекулы такого молекулярного “клея” проникают в соединяемые материалы и образуют связи, значительно повышающие прочность соединения. При наличии на границе соединения полимеров трещины, такие связи формируют концевую область трещины в процессе самозалечивания [3]. Для получения закона деформирования связей в концевой области трещины при квазистатическом нагружении используем подход, предложенный в [2] для связей, образованных пучками молекул полимера со степенью полимеризации  $N$  и размером мономерного звена  $a_0$ . Будем полагать, что связи деформируются упруго до определенной величины напряжения  $\sigma_m$  и соответствующего этому напряжению раскрытия трещины  $u_m$ . При раскрытии трещины  $U \geq u_m$  закон деформирования связей становится нелинейным и напряжения в связях уменьшаются. Молекулы промежуточного слоя могут образовывать между соединяемыми полимерами, по терминологии [2], однозвенные и многозвенные связи (см. рис. 1).

Обозначим число однозвенных связей на единицу поверхности соединения материалов (плотность связей)  $R_1$ , а плотность многозвенных связей -  $R_2$ . В общем случае

---

© Перельмутер М. Н., 2020

*Перельмутер Михаил Натанович*

e-mail: [perelm@ipmnet.ru](mailto:perelm@ipmnet.ru), доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, г. Москва, Россия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект №19-19-00616).

Поступила 01.07.2020

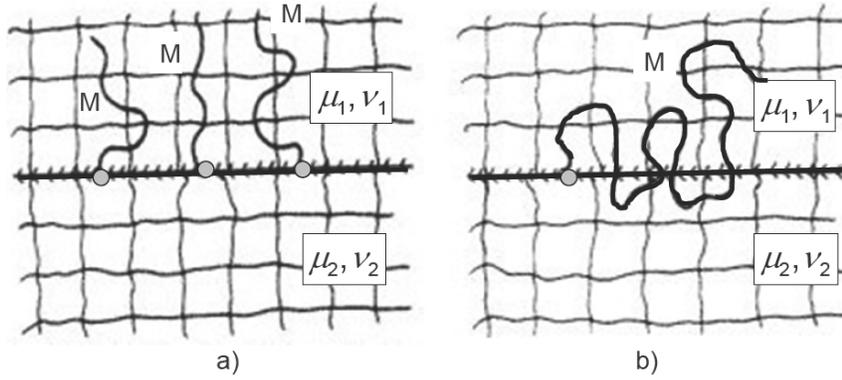


Рис. 1. (а) - Однозвенные и (б) - многозвенные связи, образованные молекулами ( $M$ ) соединительного слоя

возможно присутствие обоих типов связей. Сегмент полимерной цепи между материалами деформируется упруго до тех пор, пока действующая на него растягивающая сила  $f$  не достигнет критической величины

$$f^* = \frac{kT}{a_0}, \quad (1)$$

где  $k$  - постоянная Больцмана,  $T$  - абсолютная температура.

При  $f \leq f^*$  напряжение в связях  $\sigma$  прямо пропорционально раскрытию трещины  $U$  ( $\kappa$  - жесткость связей):

$$\sigma = \kappa U \quad (2)$$

При  $f = f^*$  начинается процесс вытягивания связей из материала. Зависимость напряжений в связях от раскрытия трещины запишем, исходя из уравнения (4.1) работы [2],

$$\sigma(u) = \sigma_1^* + \frac{\sigma_2^*}{(1 + \xi)^2}, \quad \xi = \frac{U - u_m}{h^*}, \quad (3)$$

где  $h^* = a_0\sqrt{N}$ ,  $\sigma_1^*$  и  $\sigma_2^*$  критические напряжения начала вытягивания однозвенных и многозвенных связей из материала, определяемые как

$$\sigma_1^* = f^* R_1, \quad \sigma_2^* = f^* R_2 \sqrt{N} \quad (4)$$

Из (2) и (4) следует, что критическое напряжение, при котором происходит изменение характера деформирования связей, определяется выражением

$$\sigma(u_m) = \sigma_m = \sigma_1^* + \sigma_2^*, \quad (5)$$

а раскрытие трещины, соответствующее изменению характера деформирования связей, определяется как

$$u_m = \frac{\sigma_m}{\kappa} \quad (6)$$

Оценим жесткость связей  $\kappa$ , образованных пучками полимерных молекул. Пусть  $f_{cr}$  - сила, необходимая для разрыва полимерной цепи, а  $u_{cr} \sim \vartheta a_0$  - критическое удлинение мономерного звена при разрыве ( $\vartheta \leq 1$ ). Тогда полное удлинение полимерной цепи

$$u_{cr}^* \sim N u_{cr} \sim \vartheta N a_0 \quad (7)$$

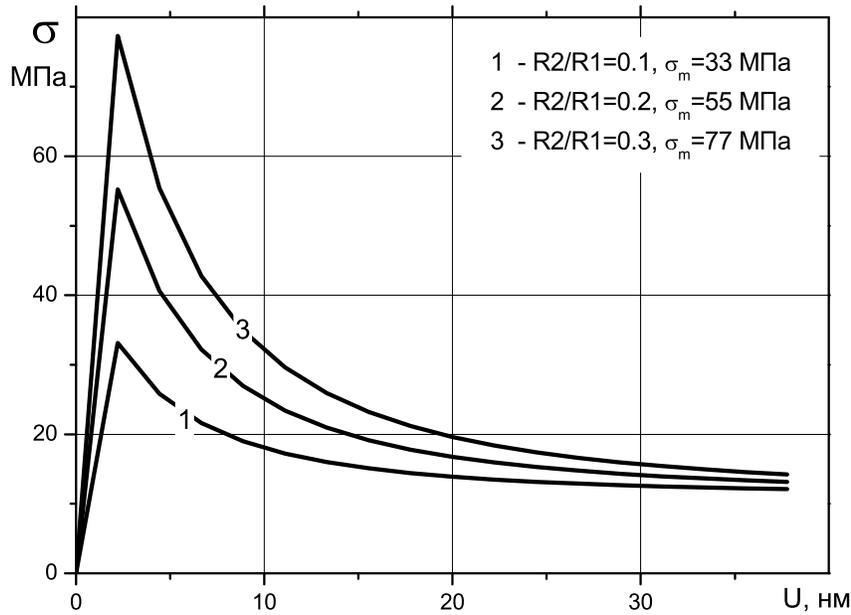


Рис. 2. Кривые деформирования многозвенных связей в концевой области трещины,  $u_m = 2.21$  нм,  $S = 0.005$  Н/м,  $T = 400$  К,  $N = 400$

Жесткость полимерной цепи определяется как:

$$S_1 = \frac{f_{cr}}{u_{cr}^*} \cong \frac{f_{cr}}{\vartheta N a_0} \quad (8)$$

Другая оценка жесткости полимерной цепи следует из энергетических соображений [4]:

$$S_2 = \frac{3kT}{N a_0^2} \quad (9)$$

Критическая сила для разрыва полимерной цепи составляет  $f_{cr} \approx 1 \cdot 10^{-9}$  Н [4]. При  $a_0 \sim 0.5 \cdot 10^{-9}$  м,  $N = 400$ ,  $T = 400^\circ$  К и  $\vartheta = 1$  (оценка по верхней границе) получаем  $S_1 = 0.5 \cdot 10^{-2}$  Н/м и  $S_2 = 0.55 \cdot 10^{-4}$  Н/м. Можно полагать, что фактическая жесткость полимерной цепи  $S$  изменяется в интервале

$$S_2 < S < S_1$$

Удельная жесткость связей  $\kappa$  (жесткость на единицу площади поверхности), необходимая в выражении (2),

$$\kappa = SR, \quad R = R_1 + R_2 \sqrt{N} \quad (10)$$

где  $R$ - плотность связей на участке соединения материалов до начала выдергивания связей.

В модели концевой области трещины на границе соединения материалов [5-7] жесткость связей определяется выражением:

$$\kappa = \frac{E_b}{H} \quad (11)$$

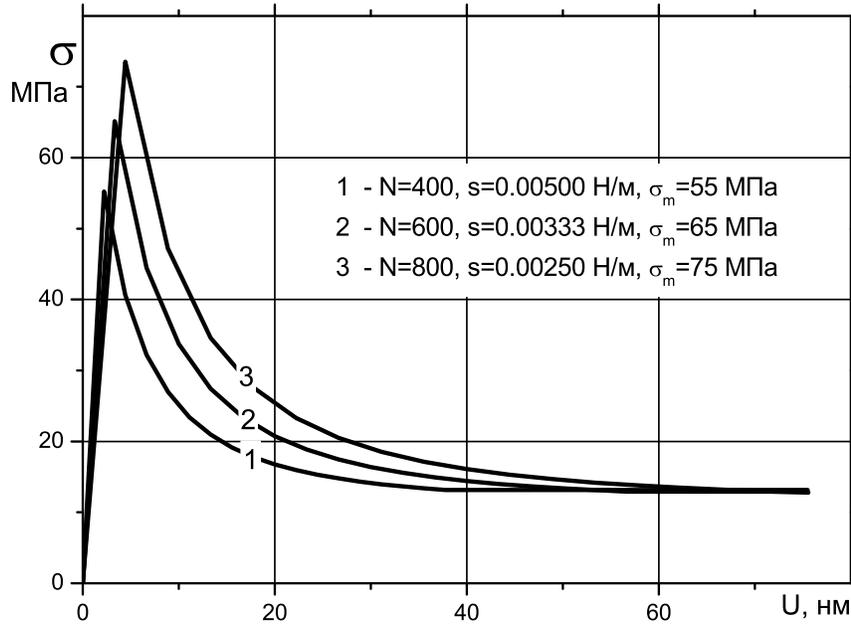


Рис. 3. Кривые деформирования многосвязных связей в концевой области трещины, изменение степени полимеризации,  $T = 400\text{K}$

где  $H$  - линейный размер, пропорциональный толщине зоны неоднородности на участке соединения материалов,  $E_b$  - эффективный модуль упругости связей. Из выражений (10) и (11) получаем оценку для эффективного модуля упругости связей:

$$E_b = SH(R_1 + R_2\sqrt{N}) \quad (12)$$

Величина раскрытия трещины, соответствующая изменению закона деформирования связей, определяется так:

$$u_m = \frac{f^*}{S} \quad (13)$$

Рассмотрим оценки параметра  $H$ , связанного с толщиной зоны неоднородности на границе соединения полимерных материалов. Толщина слоя неоднородности на границе соединения плохо смешиваемых полимеров со степенями полимеризации  $N_1 \approx N_2 \approx N$  определяется как [4,8]:

$$\omega_1 = 2a_0\sqrt{\frac{N}{6}}$$

При наличии промежуточного слоя полимера-усилителя адгезии толщина слоя неоднородности может возрасти до величины  $\omega_2 \cong a_0N$ . Ввиду этого, принимаем эту верхнюю границу в качестве оценки величины параметра  $H$

$$\omega_1 < H \cong a_0N$$

При заданных параметрах полимерной цепи, значениях плотностей связей  $R_1 = 1 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$ ,  $R_2 = 0.1R_1$  (см. [9]) и жесткости связей, определяемой выражениями (8)

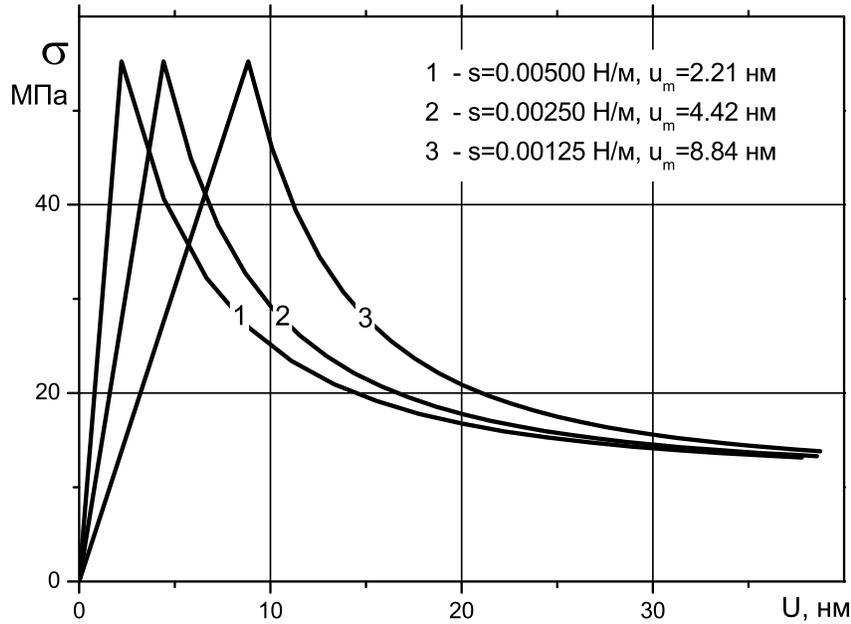


Рис. 4. Кривые деформирования многозвенных связей в концевой области трещины, изменение жесткости связи,  $T = 400K$

и (9), получаем оценки модуля упругости связей:

$$E_{2b} < E_b < E_{1b},$$

где  $E_{1b} = 1.1 \cdot 10^9$  Па,  $E_{2b} = 1.2 \cdot 10^7$  Па. Отметим, что величина  $E_{1b}$  близка к модулю упругости однородного полимера.

В итоге, кривые деформирования связей определяются выражением:

$$\sigma(U) = \begin{cases} \frac{f_{cr}}{\vartheta N a_0} (R_1 + R_2 \sqrt{N}) U, & U < u_m \\ f^* \left( R_1 + \frac{R_2 \sqrt{N}}{\left(1 + \frac{U - u_m}{h^*}\right)^2} \right), & U \geq u_m \end{cases} \quad (14)$$

Кривые деформирования связей в концевой области трещины, на границе соединения материалов, получены при следующих значениях исходных данных: 1)  $T = 400^\circ K$  - температура материалов; 2)  $R_1 = 1 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$  - плотность однозвенных связей на единицу площади поверхности; 3)  $\alpha = R_2/R_1 = 0.1; 0.2; 0.3$  - относительная плотность многозвенных связей на границе соединения материалов; 4)  $a_0 = 0.5 \cdot 10^{-9} \text{ м}$  - размер мономерного звена молекулы полимера; 5)  $f_{cr} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ Н}$ . Жесткость полимерной цепи оценивалась по верхней границе из выражения (8). В этом случае раскрытие трещины  $u_m$ , соответствующее изменению закона деформирования связей (см. (6)), можно представить как

$$u_m = \frac{f^*}{f_{cr}} N a_0 \quad (15)$$

Кривые деформирования связей для  $N = 400$  (жесткость связей  $S = 0.005 \text{ Н/м}$ )

приведены на рис.2. Параметр  $u_m$  при фиксированном значении степени полимеризации постоянен, а жесткость связей и предельная величина упругих напряжений возрастают при увеличении числа многозвенных связей (см. (4)). Кривые деформирования связей при фиксированном количестве многозвенных связей ( $\alpha = 0.2$ ) и различных степенях полимеризации (следовательно, различной жесткости связей) приведены на рис.3. Увеличение степени полимеризации  $N$  приводит к уменьшению жесткости связей на линейно-упругом участке деформирования, возрастанию предельных напряжений в связях и увеличению предельного раскрытия трещины  $u_m$ . Уменьшение жесткости полимерной цепи  $S$ , при соответствующем уменьшении величины  $f_{cr}$  (при  $N = 400, \alpha = 0.2$ ), приводит к возрастанию участка линейно-упругого деформирования связей при постоянной величине максимальных упругих напряжений  $\sigma_m$ , (см. рис.4). При  $U \rightarrow \infty$  все связи становятся однозвенными и напряжение в связях стремиться в величине  $\sigma_1^* = f^* R_1$ .

Кривые деформирования связей в концевой области трещины, полученные исходя из структуры пучков молекул полимера, являются многопараметрическими и могут быть использованы при разработке микромеханических моделей формирования, роста и самозалечивания трещин [3].

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Creton C., Kramer E. J., Hui C. Y., Brown H. R. Failure mechanisms of polymer interfaces reinforced with block copolymers // *Macromolecules*. 1992. Vol. 25. no. 12. P. 3075–3088.
- [2] Ji H., De Gennes P. G. Adhesion via connector molecules: the many-stitch problem // *Macromolecules*. 1993. Vol. 26. no. 3. P. 520–525.
- [3] Перельмутер М. Н. Моделирование кинетики самозалечивания трещин // *Физическая мезомеханика*. 2019. Т. 22. № 4. С. 47–55.
- [4] Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. Статистическая физика макромолекул. Наука, 1989. С. 341.
- [5] Гольдштейн Р. В., Перельмутер М. Н. Трещина на границе соединения материалов со связями между берегами // *Изв. РАН. Механика твердого тела*. 2001. № 1. С. 94–112.
- [6] Гольдштейн Р. В., Перельмутер М. Н. Моделирование трещиностойкости композиционных материалов // *Вычислительная механика сплошных сред*. 2009. Т. 2, № 2. С. 22–39.
- [7] Гольдштейн Р. В., Перельмутер М. Н. О кинетике формирования и роста трещин на границе соединения материалов // *Изв. РАН. Механика твердого тела*. 2012. № 4. С. 32–49.
- [8] Hui C. Y., Ruina A., Creton C., Kramer E. J. Micromechanics of crack growth into a craze in a polymer glass // *Macromolecules*. 1992. Vol. 25, no. 15. P. 3948–3955.
- [9] Washiyama J., Kramer E. J., Creton C. F., Hui C.-Y. Chain pullout fracture of polymer interfaces // *Macromolecules*. 1994. Vol. 27, no. 8. P. 2019–2024.

M. N. Perelmuter

## MODEL OF ADHESIVE POLYMER BONDING

*Institute for Problems in Mechanics of RAS, Moscow, Russia*

**Abstract.** Mechanical model of adhesion polymer bonding is considered. It is assumed that bonds between different polymers are formed by bundles of molecules polymer-activator of adhesion. It is taken into account that molecules of the polymer-activator can form single-link and multi-link bonds between polymers. Deformation curves of bonds in the crack bridged zone are obtained.

**Keywords:** polymers, adhesion, bonds deformation curves, crack bridged zone.

## REFERENCES

- [1] Creton C., Kramer E. J., Hui C. Y., Brown H. R. Failure mechanisms of polymer interfaces reinforced with block copolymers // *Macromolecules*. 1992. Vol. 25. no. 12. P. 3075-3088.
- [2] Ji H., De Gennes P. G. Adhesion via connector molecules: the many-stitch problem // *Macromolecules*. 1993. Vol. 26. no. 3. P. 520-525.
- [3] Perelmuter M. N. Modeling the kinetics of fracture self-healing // *Physical mesomechanics*. 2019. Vol. 22. No. 4. P. 47-55.
- [4] Grosberg A. Yu., Khokhlov AR Statistical physics of macromolecules. Nauka, 1989, p. 341.
- [5] Goldstein R. V., Perelmuter M. N. Crack at the junction materials with connections between banks // *Izv. RAS. Solid mechanics body*. 2001. No. 1. P. 94-112.
- [6] Goldstein RV, Perelmuter MN Modeling of crack resistance of composite materials // *Computational Continuum Mechanics*. 2009. Vol. 2, No. 2. P. 22-39.
- [7] Goldstein R.V., Perelmuter M.N. On the kinetics of formation and growth of cracks at the interface between materials. *Izv. RAS. Mechanics solid*. 2012. No. 4. P. 32-49.
- [8] Hui C. Y., Ruina A., Creton C., Kramer E. J. Micromechanics of crack growth into a craze in a polymer glass // *Macromolecules*. 1992. Vol. 25, no. 15. P. 3948-3955.
- [9] Washiyama J., Kramer E. J., Creton C. F., Hui C.-Y. Chain pullout fracture of polymer interfaces // *Macromolecules*. 1994. Vol. 27, no. 8. P. 2019-2024.