

Г. М. Магомедов, Х. Ш. Яхьяева, Г. В. Козлов,
О. В. Стоянов, Р. Я. Дебердеев, Г. Е. Заиков

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ФРАКТАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ АУТОГЕЗИИ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Ключевые слова: полимер, аутогезия, прочность, макромолекулярный клубок, диффузия, фрактальный анализ.

Предложена теоретическая модель прочности на сдвиг аутогезионного контакта для аморфных полимеров в рамках фрактального анализа. Показано, что основным фактором, определяющим указанную прочность, является структура макромолекулярного клубка полимеров. Предложенный анализ позволяет прогнозирование оптимальной структуры полимера для реализации формирования аутогезионного контакта с желаемой прочностью.

Key words: polymer, autohesion, strength, macromolecular coil, diffusion, fractal analysis.

It has been offered the theoretical model of shear strength of autohesional contact for amorphous polymers within the frameworks of fractal analysis. It has been shown that the main factor, determining the indicated strength, is polymers macromolecular coil structure. The offered analysis allows prediction of polymer optimal structure for realization of autohesional contact with desired strength.

Введение

Адгезия между полимерами (в случае одного и того же полимера – аутогезия) играет важную роль в ряде областей получения и применения полимеров, где происходит их смешивание, например, при сварке или совместной экструзии. Для детального понимания процессов аутогезии следует знать точные (и желательно количественные) соотношения между структурными и молекулярными характеристиками полимера и механическими свойствами аутогезионного соединения. Попытки получить подобные соотношения предпринимались неоднократно [1]. Однако, такие попытки, как правило, носят качественный характер [2-4], что не дает полного представления о процессах, протекающих в ходе формирования аутогезионного соединения и тем более не дает возможность прогнозирования механических свойств указанных соединений. Поэтому целью настоящей работы является количественное теоретическое описание формирования прочности на сдвиг аутогезионного контакта в рамках фрактального анализа на примере двух аморфных полимеров – полистирола (ПС) и полифениленоксида (ПФО) [4].

Экспериментальная часть

Использованы аморфные ПС ($M_w=23 \times 10^4$, $M_w/M_n=2,84$) и ПФО ($M_w=44 \times 10^3$, $M_w/M_n=1,91$), полученные от фирм Dow Chemical и General Electric (США), соответственно [4]. Пленки полимеров толщиной около 100 мкм получены методом экструзии. Величина температуры стеклования T_g измерена на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-4 (Perkin-Elmer) при скорости нагрева 20 К/мин ($T_g=376$ К для ПС и 489 К для ПФО) [2]. Для формирования аутогезионных соединений два образца шириной 5 мм приводились в контакт внахлестку на площади 5×5 мм² в лабораторном прессе Carver при постоянной температуре и давлении 0,8 МПа. Границы раздела ПС-ПС и ПФО-ПФО заживались в течение 10 мин в интервале температур 335-373 К

и 397-466 К, соответственно – во всех случаях ниже температуры стеклования. Механические испытания сформированных контактов проводили при температуре 293 К на испытательной машине Instron-1130 при скорости растяжения 3×10^{-2} м/с с определением прочности сдвига в зоне контакта (или на границе раздела) [2, 4].

Результаты и обсуждение

В настоящее время предполагается [5], что прочность аутогезионного контакта на сдвиг τ_k зависит от числа контактов макромолекулярных клубков N_k в граничном слое полимер-полимер. Эта зависимость аналитически выражается следующей общей корреляцией [5]:

$$\ln \tau_k = A \ln N_k - B, \quad (1)$$

где A и B – константы, зависящие от природы полимера, условий испытаний и т.д.

Основным недостатком соотношения (1) является наличие в нем двух констант A и B , определяемых только эмпирически. Поэтому представляет интерес поиск другого типа соотношения между τ_k и N_k , не имеющего указанного недостатка.

На рис. 1 приведены зависимости $\tau_k(N_k)$ в логарифмических координатах для ПФО при двух значениях длительности формирования аутогезионного контакта t : 10 мин и 24 час. Как можно видеть, эти зависимости имеют одинаковый наклон и различаются только смещением по оси N_k . Аналогичные зависимости были получены для ПС. Это обстоятельство позволяет записать аналитически корреляцию между τ_k и N_k в следующей форме:

$$\ln \tau_k = (N_k - c) - 4,4, \quad (2)$$

где c – константа, которая для исследуемых полимеров варьируется в пределах 4,0-7,8.

Рассмотрим методику определения параметра N_k . Указанный параметр можно определить согласно соотношению [6]:

$$N_k \sim R_g^{D_{f1} + D_{f2} - d}, \quad (3)$$

где R_g – радиус инерции макромолекулярного

клубка, D_{f1} и D_{f2} – фрактальные размерности структуры клубков, формирующих аутогезионное соединение, d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d=3$).

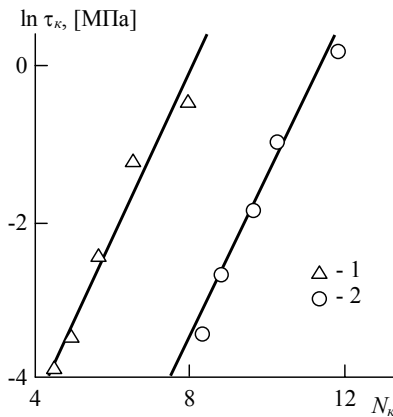


Рис. 1 – Зависимости прочности на сдвиг τ_k аутогезионного соединения от числа макромолекулярных контактов N_k в логарифмических координатах для ПФО при продолжительности формирования указанного соединения 10 мин (1) и 24 час (2)

Для случая аутогезии $D_{f1} = D_{f2} = D_f$ и $d=3$ соотношение (3) упрощается до:

$$N_k \sim R_g^{2D_f-3}. \quad (4)$$

Рассмотрим методы оценки параметров, входящих в уравнение (4), т.е. D_f и R_g . Для оценки D_f будет использована приближенная методика, заключающаяся в следующем [7]. Как известно [8], между D_f и размерностью структуры линейных полимеров d_f в твердофазном состоянии существует следующее соотношение:

$$D_f = \frac{d_f}{1,5}. \quad (5)$$

Оценку d_f можно выполнить согласно формуле [7]:

$$d_f = 3 - 6 \left(\frac{\Phi_{кл}}{SC_\infty} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

где $\Phi_{кл}$ – относительная доля областей локального порядка (кластеров), S – площадь поперечного сечения макромолекулы, C_∞ – характеристическое отношение, которое является показателем статистической гибкости полимерной цепи [9].

Величина $\Phi_{кл}$ оценивается согласно следующему перколяционному соотношению [7]:

$$\Phi_{кл} = 0,03(T_c - T)^{0,55}, \quad (7)$$

где T_c и T – температуры стеклования и формирования аутогезионного соединения, соответственно.

Для ПС $C_\infty=9,8$ [10], $S=54,8 \text{ \AA}^2$ [11], для ПФО $C_\infty=3,8$ [10], $S=27,9 \text{ \AA}^2$ [11]. Далее было рассчитано значение радиуса инерции макромолекулярного клубка R_g следующим образом [3]:

$$R_g = l_0 \left(\frac{C_\infty M_w}{6m_0} \right)^{1/2}, \quad (8)$$

где l_0 – длина скелетной связи основной цепи, равная 0,154 нм для ПС и 0,541 нм для ПФО [10], m_0 – молярная масса скелетной связи основной цепи ($m_0=52$ для ПС и $m_0=25$ для ПФО [3]).

Отметим важный методологический аспект. При расчете величины R_g согласно уравнению (8) величина C_∞ принималась переменной и рассчитывалась согласно следующему уравнению [7]:

$$C_\infty = \frac{2d_f}{d(d-1)(d-d_f)} + \frac{4}{3}. \quad (9)$$

На рис. 2 приведено сравнение рассчитанных согласно уравнению (2) τ_k^T и определенных экспериментально τ_k значений прочности на сдвиг аутогезионных соединений ПС-ПС и ПФО-ПФО при $t=10$ мин и 24 час. Как можно видеть, это уравнение достаточно хорошо описывает изменение τ_k по мере вариации как температуры, так и длительности формирования аутогезионного контакта. Тем не менее, уравнение (2) имеет указанный выше недостаток, а именно, эмпирически подбираемую каждого случая константу c . Поэтому рассмотрим возможность оценки константы c в рамках структурных или молекулярных характеристик полимера.

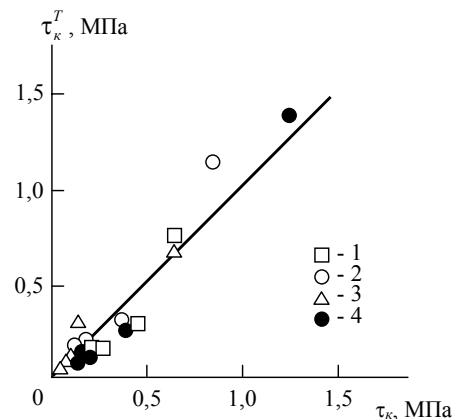


Рис. 2 – Сравнение экспериментальных τ_k и рассчитанных согласно уравнению (2) τ_k^T значений прочности на сдвиг аутогезионного соединения для ПС (1, 2) и ПФО (3, 4) при продолжительности формирования этого соединения 10 мин (1, 3) и 24 час (2, 4)

Было замечено, что величина c повышается по мере увеличения среднего значения размерности D_f^{cp} для каждой серии ПС или ПФО, различающейся длительностью формирования аутогезионного контакта. На рис. 3 приведена зависимость константы c от D_f^{cp} для четырех серий ПС и ПФО.

Эта зависимость достаточно хорошо аппроксимируется линейной корреляцией, аналитически выражаемой следующим образом:

$$c = 16,6(D_f^{cp} - 1,50). \quad (10)$$

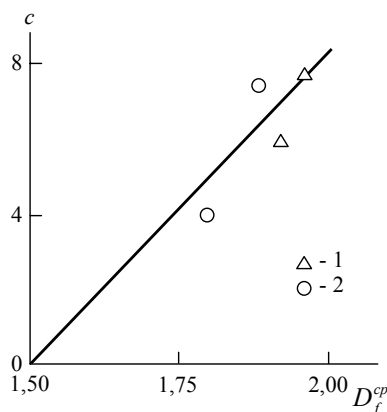


Рис. 3 - Зависимость константы c от средней размерности макромолекулярного клубка D_f^{cp} для ПС (1) и ПФО (2)

Подстановка уравнения (10) в соотношение (4) дает следующее выражение, не содержащее переменных эмпирических констант:

$$\ln \tau_k = R_g^{2D_f-3} - 16,6D_f^{cp} + 20,5. \quad (11)$$

Уравнение (11) совместно с формулами (4)-(9) демонстрирует, что прочность аутогезионного контакта на сдвиг τ_k определяется следующими параметрами: температурами стеклования T_c и формирования аутогезионного контакта T , молекулярной массой полимера M_w и его молекулярными характеристиками C_∞ , S , l_0 и m_0 . Отметим, что изменение структуры макромолекулярного клубка, характеризуемой размерностью D_f , приводит к его двоякому влиянию на величину τ_k : с одной стороны, увеличение D_f согласно уравнениям (3) и (4) повышает N_k и, следовательно, τ_k согласно уравнениям (2) и (11), а с другой – согласно этому же уравнению (11) повышение D_f снижает τ_k из-за наличия слагаемого $-16,6D_f^{cp}$ в нем. Влияние первого из указанных факторов будет превалировать, поскольку в первом слагаемом уравнения (11) величина D_f является показателем степени, тогда как второй фактор является слагаемым и степень воздействия D_f^{cp} на уменьшение τ_k будет существенно слабее, чем при повышении τ_k слагаемым $R_g^{2D_f-3}$, изменяющимся по степенному закону. Отметим также, что увеличение D_f означает повышение d_f согласно уравнению (5), рост C_∞ согласно формуле (9) и увеличение R_g согласно уравнению (8) при $M_w = \text{const}$ для одного и того же полимера, т.е. еще большее увеличение фактора $R_g^{2D_f-3}$, приводящего к росту τ_k .

Рассмотрим физическую природу указанных факторов. Увеличение N_k пропорционально повышению плотности макромолекулярных зацеплений, что приводит к росту τ_k [1-4]. Можно предположить, что слагаемое $-16,6D_f^{cp}$ в уравнении (11) характеризует влияние структуры макромолекулярного клубка на процессы диффузии

этих клубков в граничном слое – чем выше величина D_f^{cp} , тем компактнее макромолекулярные клубки и тем сильнее затруднена их диффузия (взаимопроникновение) [12]. Проверить это предположение можно следующим образом. Как известно [12], в настоящее время общепринято деление диффузионных процессов на медленные и быстрые. В основу такого деления положена зависимость смещения диффундирующей частицы $S_{диф}$ от времени $t_{диф}$ [12]:

$$S_{диф} \approx t_{диф}^\beta, \quad (12)$$

где для классического случая (фиговая диффузия) $\beta=1/2$, для медленной диффузии $\beta<1/2$ и для быстрой – $\beta>1/2$.

В свою очередь, показатель β зависит от структурного состояния полимера следующим образом [12]:

$$\beta = \frac{d - d_f}{2}. \quad (13)$$

На рис. 4 приведена зависимость константы c от средней величины показателя β_{cp} для каждой серии полимеров ПС и ПФО (при $t=10$ мин и 24 час). Как можно видеть, повышение β_{cp} , т.е. интенсификация диффузионных процессов, приводит к примерно линейному спаду константы c или повышению τ_k согласно уравнению (2). При $\beta_{cp} \approx 0,375$ или $d_f = 2,25$ согласно формуле (13) и $D_f = 1,50$ согласно уравнению (5) величина $c=0$. Как известно [6], величина $D_f = 1,50$ характеризует протекаемые макромолекулярные клубки, т.е. клубки, свободно проходящие друг сквозь друга. Очевидно, что в случае таких клубков препятствия для их взаимной диффузии отсутствуют и $c=0$.

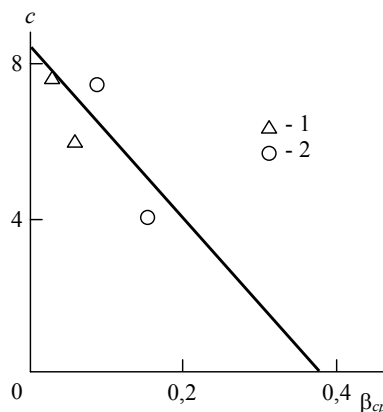


Рис. 4 - Зависимость константы c от средней величины показателя β_{cp} для ПС (1) и ПФО (2)

Следовательно, увеличение размерности структуры макромолекулярного клубка D_f оказывает двоякое влияние на прочность аутогезионного контакта τ_k : с одной стороны, увеличение D_f приводит к повышению N_k или плотности макромолекулярных зацеплений и, с другой, определяет рост константы c и соответственно снижение N_k вследствие ослабления взаимопроникновения макромолекулярных клубков. На рис. 5 приведена теоретическая зависимость $\tau_k(D_f)$, рассчитанная

согласно уравнению (11) при $R_g = \text{const} = 10$ нм. Как можно видеть, эта зависимость отражает двойственную природу влияния D_f на величину τ_k , вследствие чего зависимость $\tau_k(D_f)$ имеет минимум при $D_f \approx 1,75$ и резкий рост τ_k при $D_f > 1,9$ в силу доминирующего влияния фактора $R_g^{2D_f-3}$ в уравнении (11). Указанная зависимость может служить руководством для выбора полимера по его молекулярным характеристикам при получении аутогезионных соединений.

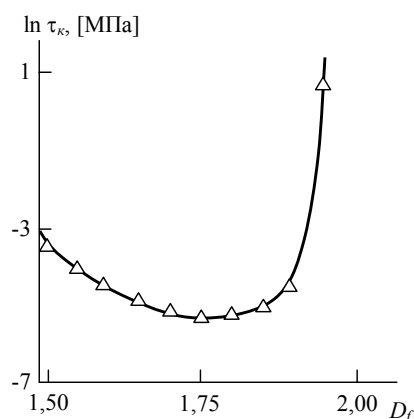


Рис. 5 - Теоретическая зависимость прочности на сдвиг τ_k аутогезионного соединения от фрактальной размерности макромолекулярного клубка D_f в логарифмических координатах, рассчитанная согласно уравнению (11) при $R_g = 10$ нм

Выводы

Таким образом, в настоящей работе выполнен теоретический анализ прочности на сдвиг аутогезионного контакта для аморфных полимеров в рамках фрактального анализа. Основным фактором, влияющим на этот показатель, является структура макромолекулярного клубка, контролирующая как формирование макромолекулярных зацеплений, так и диффузионные процессы при образовании граничного слоя. Увеличение фрактальной размерности, характеризующей структуру макромолекулярного клубка, гораздо сильнее влияет

на первый процесс по сравнению со вторым. Выполненный анализ позволяет предсказать оптимальную структуру макромолекулярного клубка (и полимера в целом) для формирования аутогезионного контакта с желаемой прочностью.

Литература

1. Wool, R.P. Polymer Interfaces – München: Hanser Verlag, 1995. – 384 p.
2. Boiko, Yu.M. Prud'homme, R.E. Bonding at symmetric polymer/polymer interfaces below the glass transition temperature. // Macromolecules. – 1997. – V. 30. - № 12. – P. 3708-3710.
3. Schnell, R. Stamm, M. Creton, C. Direct correlation between interfacial width and adhesion in glassy polymers. // Macromolecules. – 1998. – V. 31. - № 7. – P. 2284-2292.
4. Бойко, Ю.М. Аутогезия аморфных полимеров и их совместимых смесей. // Механика композитных материалов. – 2000. – Т. 36. - № 1. – С. 127-134.
5. Яхьяева, Х.Ш. Заиков, Г.Е. Дебердеев, Т.Р. Улитин, Н.В. Стоянов, О.В. Козлов, Г.В. Магомедов, Г.М. Насыров, И.И. Структурные основы межфазной адгезии (наноадгезии) в полимерных композитах. // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. - № 5. – С. 68-70.
6. Vilgis, T.A. Flory theory of polymeric fractals – intersection, saturation and condensation. // Physica A. – 1988. – V. 153. - № 2. – P. 341-354.
7. Козлов, Г.В. Овчаренко, Е.Н. Микитаев, А.К. Структура аморфного состояния полимеров – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. – 392 с.
8. Kozlov, G.V. Temirayev, K.B. Shustov, G.B. Mashukov, N.I. Modeling of solid state polymer properties at the stage of synthesis: fractal analysis. // J. Appl. Polymer Sci. – 2002. – V. 85. - № 6. – P. 1137-1140.
9. Будтов, В.П. Физическая химия растворов полимеров – СПб.: Химия, 1982. – 392 с.
10. Aharoni, S.M. On entanglements of flexible and rodlike polymers. // Macromolecules. – 1983. – V. 16. - № 9. – P. 1722-1728.
11. Aharoni, S.M. Correlation between chain parameters and failure characteristics of polymers below their glass transition temperature. // Macromolecules. – 1985. – V. 18. - № 12. – P. 2624-2630.
12. Козлов, Г.В. Нафадзокова, Л.Х. Заиков, Г.Е. Яруллин, А.Ф. Физические аспекты разделения газов непористыми полимерными мембранами: фрактальный анализ. // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. - № 9. – С. 97-100.

© Г. М. Магомедов – д-р физ.-мат. наук, проф., зав. каф. общей, экспериментальной физики и методики ее преподавания, Дагестанский госуд. пед. университет; Х. Ш. Яхьяева – канд. физ.-мат. наук, доц. каф. физики, Дагестанский госуд. аграрный университет им. М.М. Джембулатова; Г. В. Козлов – ст. науч. сотр. УНИИД, Кабардино-Балкарский госуд. университет им. Х.М. Бербекова; О. В. Стоянов – д.т.н., проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru; Р. Я. Дебердеев – д.т.н., проф., зав. каф. ТППКМ КНИТУ; Г. Е. Заиков – д-р хим. наук, проф. каф. технологии пластических масс КНИТУ.