

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

ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЧНОСТИ АУТОГЕЗИИ ОТ ДАВЛЕНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ КОНТАКТА ДЛЯ ПОЛИСТИРОЛА

Ключевые слова: адгезия, давление, полистирол, взаимодиффузия, макромолекулярный клубок.

Предложены две модели для теоретического описания зависимости прочности на сдвиг адгезионного контакта от давления на примере полистирола. Обе модели достаточно хорошо описывают экспериментальные данные. Основной причиной увеличения прочности контакта по мере роста приложенного давления является принудительная взаимодиффузия макромолекулярных клубков в граничном слое адгезионного контакта.

Key words: adhesion, pressure, polystyrene, interdiffusion, macromolecular coil.

Two models for the theoretical description of the dependence of adhesional contact shear strength on pressure are proposed on the example of polystyrene. Both models are described experimental data well enough. The main reason of contact strength enhancement at applied pressure growth is macromolecular coils forced interdiffusion in boundary layer of adhesional contact.

Введение

Как известно [1, 2], влияние давления P при формировании аутогезионного контакта аморфных полимеров имеет специфический характер. При небольших давлениях (≤ 1 МПа) его приложение не изменяет прочность указанного контакта, а при повышении P выше указанного предела наблюдается увеличение прочности аутогезии. Последний эффект связывают с усилением взаимодиффузии макромолекулярных клубков в граничном слое аутогезионного контакта, вызванным приложенным извне давлением [1]. Однако, такое объяснение носит качественный характер и основано на зависимости прочности на сдвиг τ_k аутогезионного контакта от длительности его формирования t в степени $1/4$, что типично для процессов, контролируемых диффузией, в теории рептации [2]. Поэтому целью настоящей работы является разработка количественной модели, объясняющей указанные выше специфические особенности зависимости $\tau_k(P)$. Эта модель использует представления фрактального анализа и будет проверена на примере аутогезии аморфного атактического полистирола (ПС) [1].

Экспериментальная часть

Использован аморфный ПС ($M_w=23 \times 10^4$, $M_w/M_n=2,84$), поставленный фирмой Dow Chemical (США). Пленки полимера толщиной около 100 мкм получены методом экструзии. Температура стеклования T_c измерена на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-4 (Perkin-Elmer) при скорости нагрева 20 К/мин ($T_c=376$ К для ПС) [1]. Для формирования аутогезионного контакта два образца шириной 5 мм приводились в контакт внахлестку на площади 5×5 мм² в лабораторном прессе Carver при постоянной температуре 353 К в интервале давлений 0,02–80 МПа. Границы раздела ПС-ПС залечивались в течение 30 мин. 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 на сдвиг в зоне контакта

(или на границе раздела) [1].

Результаты и обсуждение

В настоящей работе будут рассмотрены два варианта теоретического описания зависимости прочности на сдвиг τ_k аутогезионного контакта от прикладываемого при его формировании давления P . Первый вариант по своей сути является эмпирическим и использует следующее уравнение [3]:

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

где A и B – константы, зависящие от природы полимера и условий испытаний, N_k – число пересечений макромолекулярных клубков полимеров, формирующих аутогезионный контакт, в граничном слое. Величина N_k может быть рассчитана согласно следующему фрактальному соотношению [4]:

$$N_k \sim R_g^{D_{f1}+D_{f2}-d}, \quad (2)$$

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 $d=3$).

Для случая аутогезии $D_{f1}=D_{f2}=D_f$ и $d=3$ уравнение (2) упрощается до:

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

Рассмотрим методы оценки параметров, входящих в уравнение (3), т.е. D_f и R_g . Для оценки D_f будет использована приближенная методика, заключающаяся в следующем [5]. Как известно [6], между D_f и размерностью структуры d_f линейных полимеров в конденсированном состоянии существует следующее соотношение:

$$D_f = \frac{d_f}{1,5}. \quad (4)$$

Оценку d_f можно выполнить согласно формуле [5]:

$$d_f = 3 - 6 \left(\frac{\Phi_{кл}}{SC_\infty} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

где $\phi_{кл}$ – относительная доля областей локального порядка (кластеров), S – площадь поперечного сечения макромолекулы, C_∞ – характеристическое отношение, которое является показателем статистической гибкости полимерной цепи [7].

Величина $\phi_{кл}$ оценивается согласно следующему перколяционному соотношению [5]:

$$\phi_{кл} = 0,03(T_c - T)^{0,55}, \quad (6)$$

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

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

$$R_g = l_0 \left(\frac{C_\infty M_w}{6m_0} \right)^{1/2}, \quad (7)$$

где l_0 – длина скелетной связи основной цепи, равная 0,154 нм для ПС [8], m_0 – мольная масса скелетной связи основной цепи ($m_0=52$ для ПС [10]).

Как известно [1], формирование граничного слоя для ПС завершается за время порядка 60 с. Поэтому, чтобы учесть реальную длительность формирования аутогезионного контакта t ($t=30$ мин в рассматриваемом случае), использована концепция аномальной (странной) диффузии [11]. Основным уравнением этой концепции является следующее соотношение [11]:

$$\langle r^2(t) \rangle^{1/2} = D_{\text{од}} t^\beta, \quad (8)$$

где $\langle r^2(t) \rangle^{1/2}$ – среднеквадратичное смещение диффундирующей частицы (размер области, посещаемой этой частицей), $D_{\text{од}}$ – обобщенный коэффициент диффузии, β – показатель диффузии. Для классической (фииковской) диффузии $\beta=1/2$, для медленной диффузии $\beta<1/2$, для быстрой – $\beta>1/2$. Определением аномальной (странной) диффузии является условие $\beta \neq 1/2$ [11].

Граничным структурным условием для процессов медленной и быстрой диффузии является значение $d_f=2,5$ [12]. Поскольку для рассматриваемого в настоящей работе ПС $d_f \geq 2,894$, то все протекаемые в нем процессы диффузии являются медленными. Величина показателя β связана с размерностью d_f структуры полимера следующим уравнением [12]:

$$\beta = \frac{d - d_f}{2}. \quad (9)$$

Очевидно, в случае аутогезии величина $\langle r^2(t) \rangle^{1/2}$

будет равна толщине граничного слоя α_i , определяемой следующим образом [10]:

$$\alpha_i = l_0 \left(\frac{12 C_\infty M_e}{6m_0} \right)^{1/2}, \quad (10)$$

где M_e – молекулярная масса участка цепи между узлами зацеплений, равная 18000 для ПС [10].

Эмпирический подбор константы A при $B=\text{const}=6,0$ и условия наилучшего соответствия теории (уравнения (1)) и эксперимента показал, что при давлении формирования аутогезионного контакта $P \leq 1,0$ МПа величина A не зависит от P и равна $\sim 1,90$, что

и ожидалось [1]. При $P > 1,0$ МПа наблюдается линейный рост A по мере увеличения P (см. рис. 1), описываемый уравнением:

$$A = 1 + 0,70 P^{1/6}, \quad (11)$$

из которого следует достаточно слабая зависимость A от P (в степени $1/6$).

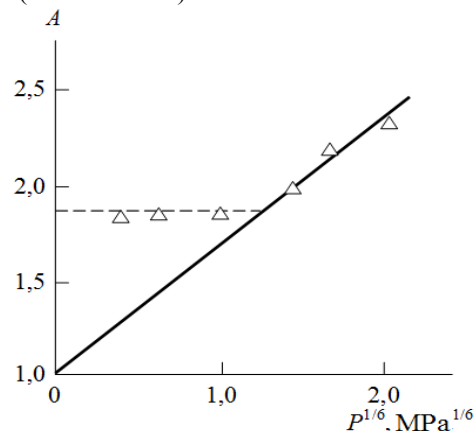


Рис. 1 - Зависимость константы A от давления формирования аутогезионного контакта P ПС-ПС

На рис. 2 приведено сравнение экспериментальной $\tau_k(P)$ и рассчитанной согласно уравнениям (1) и (11) $\tau_k^T(P)$ зависимостей прочности на сдвиг аутогезионного контакта ПС-ПС от давления его формирования P . Как можно видеть, предложенный эмпирический подход дает хорошее соответствие с экспериментом (среднее расхождение τ_k и τ_k^T составляет 11,6 %).

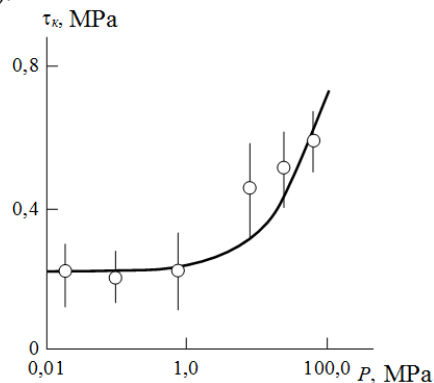


Рис. 2 - Экспериментальная (точки) и рассчитанная согласно уравнению (1) (сплошная кривая) зависимости прочности на сдвиг τ_k аутогезионного контакта ПС-ПС от давления P его формирования. Указана стандартная погрешность экспериментального определения τ_k

Второй вариант является в физическом смысле более строгим. Он использует следующее уравнение кинетической теории флуктуационного свободного объема [13]:

$$f_c = \exp \left(- \frac{E_h + P V_h}{kT} \right), \quad (12)$$

где f_c – относительный флуктуационный свободный объем, E_h – энергия активации образования свободного объема, V_h – объем микрополости свободного объема, k – постоянная Больцмана, T – температура

формирования аутогезионного контакта.

Величина E_h в рамках указанной теории определяется следующим образом [13]:

$$E_h = kT_c \ln(1/f_c), \quad (13)$$

где T_c – температура стеклования, равная 376 К для ПС, а величина f_c при используемой в настоящей работе температуре $T=353$ К равна 0,07 [14].

В свою очередь, величина V_h определена согласно уравнению [13]:

$$V_h = \frac{3(1-2\nu)kT_c}{f_c E}, \quad (14)$$

где ν – коэффициент Пуассона, E – модуль упругости, равный 0,5 ГПа [15].

Коэффициент Пуассона ν связан с размерностью d_f следующим соотношением [5]:

$$d_f = (d-1)(1+\nu). \quad (15)$$

Для оценки изменения d_f (и, следовательно, D_f см. уравнение (3)) использовано уравнение [16]:

$$f_c = 2,6 \times 10^{-3} \left(\frac{d_f}{d-d_f} \right). \quad (16)$$

И, наконец, для теоретической оценки прочности на сдвиг τ_k^T аутогезионного контакта использован следующий вариант уравнения (1) [3]:

$$\ln \tau_k = N_k - 16,6 D_f + 20,5. \quad (17)$$

Сравнение экспериментальной $\tau_k(P)$ и рассчитанной согласно уравнению (17) $\tau_k^T(P)$ зависимостей прочности на сдвиг аутогезионного контакта от давления его формирования показано на рис. 3. Как можно видеть, и второй вариант расчета зависимости $\tau_k(P)$ дает хорошее соответствие с экспериментом (среднее расхождение τ_k и τ_k^T составляет 15,3 %).

Уравнение (17) ясно демонстрирует физический смысл влияния давления P на прочность аутогезионного контакта. По мере роста P в интервале 0,02–80 МПа происходит уменьшение D_f от 1,962 до 1,922, т.е. компактизация макромолекулярного клубка, что и следовало ожидать. Уменьшение D_f приводит к усилению процессов взаимодиффузии клубков, что выражается уменьшением абсолютной величины второго члена в правой части уравнения (17) и, как следствие, увеличением τ_k . В то же время хорошее соответствие τ_k и τ_k^T может быть получено только при условии $N_k = \text{const}$, хотя уменьшение d_f по мере роста P приводит к снижению характеристического отношения C_∞ согласно уравнению [5]:

$$C_\infty = \frac{2d_f}{d(d-1)(d-d_f)} + \frac{4}{3}, \quad (18)$$

и, как следствие, к снижению R_g согласно уравнению (7), т.е. вновь-таки к компактизации макромолекулярного клубка. Уменьшение и R_g , и D_f в конечном итоге приводит к снижению N_k согласно соотношению (3). Изложенные соображения предполагают, что обусловленная прикладываемым давлением принудительная взаимодиффузия макромолекулярных клубков ПС в граничном слое с избытком компенсирует отрицательный эффект их компактизации.

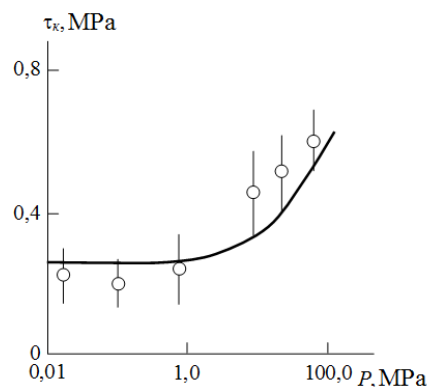


Рис. 3 - Экспериментальная (точки) и рассчитанная согласно уравнению (17) (сплошная кривая) зависимости прочности на сдвиг τ_k аутогезионного контакта ПС-ПС от давления P его формирования

Это предположение подтверждается повышением показателя аномальной диффузии β по мере роста P (рис. 4). Зависимость $\beta(P)$ по своей форме аналогична зависимостям $\tau_k(P)$ (см. рис. 2 и 3), что позволяет получить следующее эмпирическое уравнение:

$$\tau_k = 10\beta, \quad \text{МПа.} \quad (19)$$

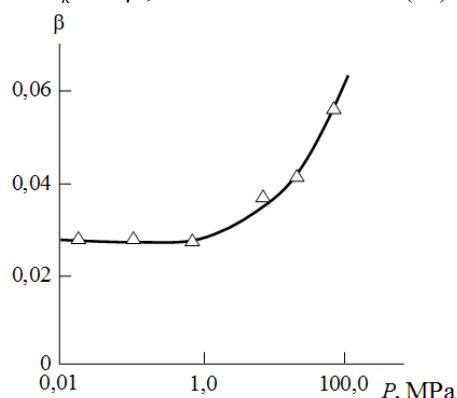


Рис. 4 - Зависимость показателя аномальной диффузии β от давления P формирования аутогезионного контакта ПС-ПС

На рис. 5 приведено сравнение экспериментальной $\tau_k(P)$ и рассчитанной согласно уравнению (19) $\tau_k^T(P)$ зависимостей прочности на сдвиг аутогезионного контакта от давления его формирования. Вновь по-

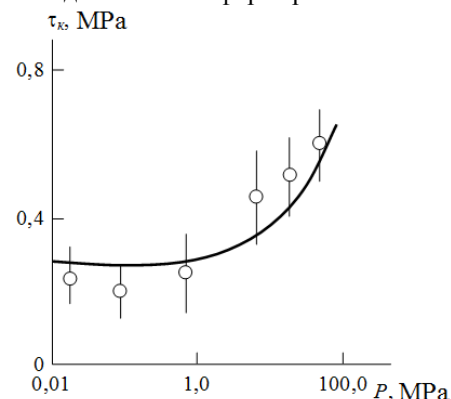


Рис. 5 - Экспериментальная (точки) и рассчитанная согласно уравнению (19) (сплошная кривая) зависимости прочности на сдвиг τ_k аутогезионного контакта ПС-ПС от давления P его формирования

лучено хорошее соответствие теории и эксперимента (среднее расхождение τ_k и τ_k^T составляет 13%). Данные рис. 5 подтверждают корректность сделанного выше предположения относительно определяющего влияния процессов принудительной взаимодиффузии на прочность аутогезионного контакта.

Выводы

В настоящей работе рассмотрены два варианта теоретического описания зависимости прочности на сдвиг аутогезионного контакта ПС-ПС от давления его формирования. Оба предложенных варианта достаточно хорошо описывают экспериментально полученную зависимость. Показано, что основной причиной увеличения прочности контакта по мере роста прикладываемого давления является принудительная взаимодиффузия макромолекулярных клубков в граничном слое аутогезионного контакта.

Литература

1. Boiko, Yu.M. Prud'homme, R.E. Strength development at the interface of amorphous polymers and their miscible blends, below the glass transition temperature. // *Macromolecules*. – 1998. – V. 31. – № 19. – P. 6620-6626.
2. Doi, M. Edwards, S.F. *Theory of Polymer Dynamics* – Oxford: Clarendon Press, 1986. – 432 p.
3. 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 (наoadгезии) в полимерных композитах. // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2012. – Т. 15. – № 5. – С. 68-70.
4. Vilgis, T.A. Flory theory of polymeric fractals – intersection, saturation and condensation. // *Physica A*. – 1988. – V. 153. – № 2. – P. 341-354.
5. Козлов, Г.В. Овчаренко, Е.Н. Микитаев, А.К. Структура аморфного состояния полимеров – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. – 392 с.
6. Kozlov, G.V. Temiraev, 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.
7. Будтов, В.П. *Физическая химия растворов полимеров* – СПб.: Химия, 1992. – 384 с.
8. Aharoni, S.M. On entanglements of flexible and rodlike polymers. // *Macromolecules*. – 1983. – V. 16. – № 9. – P. 1722-1728.
9. 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.
10. Schnell, R. Stamm, M. Creton, C. Direct correlation between interfacial width and adhesion in glassy polymers. // *Macromolecules*. – 1998. – V. 31. – № 7. – P. 2284-2292.
11. Зеленый, Л.М. Милованов, А.В. Фрактальная топология и странная кинетика: от теории перколяции к проблемам космической электродинамики. // *Успехи физических наук*. – 2004. – Т. 174. – № 8. – С. 809-852.
12. Козлов, Г.В. Заиков, Г.Е. Микитаев, А.К. Фрактальный анализ процесса газопереноса в полимерах: теория и практические применения – М.: Наука, 2009. – 199 с.
13. Козлов, Г.В. Сандитов, Д.С. Овчаренко, Е.Н. Микитаев, А.К. Теоретическое описание зависимости параметров свободного объема эпоксиполимера от давления в рамках флуктуационной концепции. // *Физика и химия стекла*. – 1997. – Т. 23. – № 4. – С. 369-373.
14. 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.
15. Калинин, Э.Л. Саковцева, М.Б. Свойства и переработка термопластов – Л.: Химия, 1983. – 288 с.
16. Козлов, Г.В. Новиков, В.У. Кластерная модель аморфного состояния полимеров. // *Успехи физических наук*. – 2001. – Т. 171. – № 7. – С. 717-764.

© **Х. Ш. Яхьяева** – канд. физ.-мат. наук, доц. каф. физики, Дагестанский государственный аграрный университет им. М.М. Джамбулатова (ДГАУ); **Г. В. Козлов** – ст. науч. сотр. УНИИД, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова (КБГУ); **Г. М. Магомедов** – д-р физ.-мат. наук, проф., зав. каф. общей, экспериментальной физики и методики ее преподавания, Дагестанский государственный педагогический университет (ДГПУ); **О. В. Стоянов** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ; **Г. Е. Заиков** – д-р хим. наук, проф. той же кафедры.

© **Kh. Sh. Yahyaeva** - Candidate of physico-mathematical sciences, associate professor, assistant professor of physics of the Federal State Budget Institution of Higher Professional Education "Dagestan State Agricultural University named after M.M. Dzhambulatov", **G. V. Kozlov** - Senior Researcher UNIID Federal State Budget Institution of Higher Professional Education "Kabardino-Balkar State University named after H.M. Berbekov", **G.M. Magomedov** - Doctor of physico-mathematical sciences, professor, head of the department of general, experimental physics and techniques of teaching Federal State Educational Institution of Higher Professional Education "Dagestan State Pedagogical University", **O. V. Stoyanov** - Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Technology plastics Federal State Budget Institution of Higher Professional Education "Kazan National Research Technological University", **G. E. Zaikov** - Doctor of Chemistry, Professor, Department of Plastics Technology Federal State Educational Institution of Higher Professional Education "Kazan National Research Technological University".