

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].

Использованы аморфные ПС ($M_w=23 \cdot 10^4$, $M_w/M_n=2,84$) и ПФО ($M_w=44 \cdot 10^3$, $M_w/M_n=1,91$), 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 $5 \cdot 5$ мм² в лабораторном прессе Carver при постоянной температуре и давлении 0,8 МПа. Границы раздела ПС-ПС и ПФО-ПФО залечивались 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 $3 \cdot 10^{-2}$ 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 t_k зависит от числа контактов макромолекулярных клубков N_k в граничном слое полимер-полимер. Эта зависимость аналитически выражается следующей общей корреляцией [5]: (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 t_k и N_k , не имеющего указанного недостатка. На рис. 1 приведены зависимости $t_k(N_k)$ 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 t_k и N_k в следующей форме: $t_k = c \cdot N_k^{\alpha}$ (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]: $N_k = \frac{R_g}{d} \cdot D_f$ (3) где R_g – радиус инерции макромолекулярного клубка, d – 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 t_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 $\alpha = D_f$ и $d=3$ соотношение (3) упрощается до: $t_k = c \cdot D_f^3$ (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: $D_f = \frac{1}{d_f}$ (5) Оценку d_f можно выполнить согласно формуле [7]: $d_f = \frac{S}{S_0} \cdot C_f$ (6) где jkl – относительная доля областей локального порядка (кластеров), S – площадь поперечного сечения макромолекулы, C_f – характеристическое отношение, которое является показателем статистической гибкости полимерной цепи [9]. Величина jkl оценивается согласно следующему перколяционному соотношению [7]: $jkl = \frac{T_c}{T}$ (7) где T_c и T – температуры стеклования и формирования аутогезионного соединения, соответственно. Для ПС $C_f = 9,8$ [10], $S = 54,8 \text{ \AA}^2$ [11], для ПФО $C_f = 3,8$ [10], $S = 27,9 \text{ \AA}^2$ [11]. Далее было рассчитано значение радиуса инерции макромолекулярного клубка R_g следующим образом [3]: $R_g = \sqrt{\frac{l_0^2 \cdot m_0}{3}}$ (8) где l_0 – длина скелетной связи основной цепи, равная 0,154 нм для ПС и 0,541 нм для ПФО [10], m_0 – мольная 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_f принималась переменной и рассчитывалась согласно следующему уравнению [7]: $C_f = \frac{t_k}{D_f^3}$ (9) На рис. 2 приведено сравнение рассчитанных согласно уравнению (2) и определенных экспериментально t_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 t_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 t_k и рассчитанных согласно уравнению (2) 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 τ_k повышается по мере увеличения среднего значения размерности для каждой серии ПС или ПФО, различающейся длительностью формирования аутогезионного контакта. На рис. 3 приведена зависимость константы τ_k от R_g для четырех серий ПС и ПФО. Эта зависимость достаточно хорошо аппроксимируется линейной корреляцией, аналитически выражаемой следующим образом: $\tau_k = A \cdot R_g + B$ (10) Рис. 3 - Зависимость константы τ_k от средней размерности макромолекулярного клубка для ПС (1) и ПФО (2)

Подстановка уравнения (10) в соотношение (4) дает следующее выражение, не содержащее переменных эмпирических констант: $\tau_k = C \cdot R_g + D$ (11) Уравнение (11) совместно с формулами (4)-(9) демонстрирует, что прочность аутогезионного контакта на сдвиг τ_k определяется следующими параметрами: температурами стеклования T_g и формирования аутогезионного контакта T_f , молекулярной массой полимера M_w и его молекулярными характеристиками S , I_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 $-16,6$ 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 на уменьшение τ_k будет существенно слабее, чем при повышении τ_k слагаемым N_k , изменяющимся по степенному закону. Отметим также, что увеличение D_f означает повышение d_f согласно уравнению (5), рост S 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 N_k , 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 $-16,6$ в уравнении (11) характеризует влияние структуры макромолекулярного клубка на процессы диффузии этих клубков в граничном слое - чем выше величина D_f , 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 $S_{\text{диф}}$ от времени $t_{\text{диф}}$ [12]: $S_{\text{диф}} = b \cdot t_{\text{диф}}^b$ (12) где для классического случая (фииковская диффузия) $b=1/2$, для медленной диффузии $b=1/2$ и для быстрой - $b>1/2$. В свою очередь, показатель b зависит от структурного состояния полимера следующим образом [12]: $b = 1/2 + \alpha$ (13) На рис. 4 приведена зависимость константы τ_k от средней величины показателя $b_{\text{ср}}$ для каждой серии полимеров

ПС и ПФО (при $t=10$ мин и 24 час). Как можно видеть, повышение ν_{sp} , т.е. интенсификация диффузионных процессов, приводит к примерно линейному спаду константы c или повышению t_k согласно уравнению (2). При $\nu_{sp} \gg 0,375$ или $df = 2,25$ 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 ν_{sp} для ПС (1) и ПФО (2) Следовательно, увеличение размерности структуры макромолекулярного клубка D_f оказывает двоякое влияние на прочность аутогезионного контакта t_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 $t_k(D_f)$, рассчитанная согласно уравнению (11) при $R_g = \text{const} = 10$ нм. Как можно видеть, эта зависимость отражает двойственную природу влияния D_f на величину t_k , вследствие чего зависимость $t_k(D_f)$ имеет минимум при $D_f \gg 1,75$ и резкий рост t_k при $D_f > 1,9$ в силу доминирующего влияния фактора 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 t_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.