

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 t_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 $t_k(P)$. Эта модель использует представления фрактального анализа и будет проверена на примере аутогезии аморфного атактического полистирола (ПС) [1].

Экспериментальная часть. Использован аморфный ПС ($M_w=23 \cdot 10^4$, $M_w/M_n=2,84$), 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 $5 \cdot 5$ 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 $3 \cdot 10^{-2}$ 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 t_k аутогезионного контакта от прилагаемого при его формировании давления P . Первый вариант по своей сути является эмпирическим и использует следующее уравнение [3]: , (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]: , (2) где R_g - радиус инерции макромолекулярного клубка, и - фрактальные размерности структуры клубков, формирующих аутогезионное соединение, d - размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d=3$). Для случая аутогезии $=D_f$ и $d=3$ уравнение (2) упрощается до: . (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 df

линейных полимеров в конденсированном состоянии существует следующее соотношение: . (4) Оценку df можно выполнить согласно формуле [5]: , (5) где jkl - относительная доля областей локального порядка (кластеров), S - площадь поперечного сечения макромолекулы, $C\%$ - характеристическое отношение, которое является показателем статистической гибкости полимерной цепи [7]. Величина jkl оценивается согласно следующему перколяционному соотношению [5]: , (6) где T_c и T - температуры стеклования и формирования аутогезионного контакта, соответственно. Для ПС $C\%=9,8$ [8], $S=54,8 \text{ \AA}^2$ [9]. Далее рассчитывалось значение радиуса инерции макромолекулярного клубка R_g следующим образом [10]: , (7) где l_0 - длина скелетной связи основной цепи, равная $0,154 \text{ нм}$ 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 ($t=30 \text{ мин}$ в рассматриваемом случае), использована концепция аномальной (странной) диффузии [11]. Основным уравнением этой концепции является следующее соотношение [11]: , (8) где $\langle r^2 \rangle$ - среднеквадратичное смещение диффундирующей частицы (размер области, посещаемой этой частицей), $D_{об}$ - обобщенный коэффициент диффузии, b - показатель диффузии. Для классической (фииковской) диффузии $b=1/2$, для медленной диффузии $b < 1/2$, для быстрой - $b > 1/2$. Определением аномальной (странной) диффузии является условие $b^{1/2} > 1$ [11]. Граничным структурным условием для процессов медленной и быстрой диффузии является значение $df = 2,5$ [12]. Поскольку для рассматриваемого в настоящей работе ПС $df \approx 2,894$, то все протекаемые в нем процессы диффузии являются медленными. Величина показателя b связана с размерностью df структуры полимера следующим уравнением [12]: . (9) Очевидно, в случае аутогезии величина будет равна толщине граничного слоя a_i , определяемой следующим образом [10]: , (10) где M_e - молекулярная масса участка цепи между узлами зацеплений, равная 18000 для ПС [10]. Эмпирический подбор константы A при $V=const=6,0$ и условии наилучшего соответствия теории (уравнения (1)) и эксперимента показал, что при давлении формирования аутогезионного контакта $P \leq 1,0 \text{ МПа}$ величина A не зависит от P и равна $\sim 1,90$, что и ожидалось [1]. При $P > 1,0 \text{ МПа}$ наблюдается линейный рост A по мере увеличения P (см. рис. 1), описываемый уравнением: , (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 $t_k(P)$ и рассчитанной согласно уравнениям (1) и (11) (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 t_k и составляет $11,6 \%$). Рис. 2 - Экспериментальная (точки) и рассчитанная согласно

уравнению (1) (сплошная кривая) зависимости прочности на сдвиг t_k аутогезионного контакта ПС-ПС от давления P его формирования. Указана стандартная погрешность экспериментального определения t_k . Второй вариант является в физическом смысле более строгим. Он использует следующее уравнение кинетической теории флуктуационного свободного объема [13]: , (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]: , (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]: , (14) где n - коэффициент Пуассона, E - модуль упругости, равный 0,5 ГПа [15]. Коэффициент Пуассона n связан с размерностью df следующим соотношением [5]: . (15) Для оценки изменения df (и, следовательно, D_f , см. уравнение (3)) использовано уравнение [16]: . (16) И, наконец, для теоретической оценки прочности на сдвиг аутогезионного контакта использован следующий вариант уравнения (1) [3]: . (17) Сравнение экспериментальной $t_k(P)$ и рассчитанной согласно уравнению (17) (P) зависимостей прочности на сдвиг аутогезионного контакта от давления его формирования показано на рис. 3. Как можно видеть, и второй вариант расчета зависимости $t_k(P)$ дает хорошее соответствие с экспериментом (среднее расхождение t_k и 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 t_k . В то же время хорошее соответствие t_k и может быть получено только при условии $N_k = \text{const}$, хотя уменьшение df по мере роста P приводит к снижению характеристического отношения $S\text{€}$ согласно уравнению [5]: , (18) и, как следствие, к снижению R_g согласно уравнению (7), т.е. вновь-таки к компактизации макромолекулярного клубка. Уменьшение R_g и D_f в конечном итоге приводит к снижению N_k согласно соотношению (3). Изложенные соображения предполагают, что обусловленная прилагаемым 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 t_k аутогезионного контакта ПС-ПС от давления P его формирования. Это предположение подтверждается повышением показателя аномальной диффузии

b по мере роста P (рис. 4). Зависимость $b(P)$ по своей форме аналогична зависимостям $t_k(P)$ (см. рис. 2 и 3), что позволяет получить следующее эмпирическое уравнение: $b, \text{ МПа. (19)}$ Рис. 4 - Зависимость показателя аномальной диффузии b от давления P формирования аутогезионного контакта ПС-ПС На рис. 5 приведено сравнение экспериментальной $t_k(P)$ и рассчитанной согласно уравнению (19) $t_k(P)$ 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 t_k аутогезионного контакта ПС-ПС от давления P его формирования лучено хорошее соответствие теории и эксперимента (среднее расхождение t_k и 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 прилагаемого давления является принудительная взаимодиффузия макромолекулярных клубков в граничном слое аутогезионного контакта.