

УДК 669.017

## ВРЕМЕННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЧНОСТИ АУТОГЕЗИОННОГО КОНТАКТА АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2014 Х. Ш. Яхьяева<sup>1</sup>, Г. В. Козлов<sup>2</sup>, Г. М. Магомедов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Дагестанский государственный аграрный университет им. М. М. Джамбулатова, ул. М. Гаджиева, 180, 367032 Махачкала, Республика Дагестан, Россия

<sup>2</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова, ул. Чернышевского, 173, 360004 Нальчик, КБР, Россия

<sup>3</sup>Дагестанский государственный педагогический университет, ул. М. Ярагского, 57, 367003 Махачкала, Республика Дагестан, Россия  
e-mail: i\_dolbin@mail.ru

Поступила в редакцию 13.02.2014 г.

**Аннотация.** Предложена количественная структурная модель формирования прочности аутогезионного контакта для аморфных полимеров, основанная на представлениях фрактального анализа. Эта модель позволяет определить факторы, контролирующие прочность на сдвиг аутогезии.

**Ключевые слова:** полимер, аутогезия, прочность на сдвиг, пересечения клубков, аномальная диффузия.

### ВВЕДЕНИЕ

Как известно [1], если два образца одного и того же полимера приводятся в контакт при повышенной температуре, то между ними возникает адгезия (аутогезия) на межфазной границе и их разделение требует приложения определенного механического напряжения. Предполагается, что указанный эффект обусловлен взаимодиффузией макромолекулярных клубков в граничном слое. В рамках фрактального анализа было показано [2], что процесс формирования прочности аутогезионного контакта действительно контролируется взаимодиффузией макромолекулярных клубков через границу раздела, вследствие чего в граничном слое формируются макромолекулярные зацепления, обеспечивающие определенный уровень прочности контакта. Оба указанных процесса имеют структурную основу — они зависят от структуры макромолекулярного клубка, характеризуемой ее размерностью  $D_f$ . Важно отметить, что указанные процессы конкурируют между собой: увеличение размерности  $D_f$  одновременно приводит к усилению формирования макромолекулярных зацеплений и ослаблению взаимодиффузии макромолекулярных клубков [2]. Целью настоящей работы является проверка указанной модели формирования прочности аутогезионного контакта на примере двух аморфных по-

лимеров — полистирола (ПС) и полифениленоксида (ПФО).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованы аморфные ПС ( $M_w=23 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n=2.84$ ) и ПФО ( $M_w=44 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n=1.91$ ), полученные от фирм Dow Chemical и General Electric (США) соответственно [1]. Пленки полимеров толщиной около 100 мкм получены методом экструзии. Величина температуры стеклования  $T_c$  измерена на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-4 (Perkin-Elmer) при скорости нагрева 20 К/мин ( $T_c=376$  К для ПС и 489 К для ПФО) [1]. Для формирования аутогезионных соединений два образца шириной 5 мм приводились в контакт внахлестку на площади  $5 \times 5$  мм<sup>2</sup> в лабораторном прессе Carver при температуре 335 К для ПС, 363 К для ПФО и давлении 0.8 МПа. Границы раздела ПС-ПС и ПФО-ПФО залечивались в интервале 60—313200 с. Температура формирования аутогезионного контакта для обоих полимеров была ниже температуры стеклования. Механические испытания сформированных контактов проводили при температуре 293 К на испытательной машине Instron-1130 при скорости растяжения  $3 \times 10^{-2}$  м/с с определением прочности сдвига в зоне контакта (или на границе раздела) [1].

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Авторы [2] предложили следующее уравнение, описывающее прочность на сдвиг  $\tau_k$  аутогезионного контакта в рамках рассмотренной выше модели:

$$\ln \tau_k = N_k - 16.6D_f + 20, \quad (1)$$

где  $N_k$  — число пересечений макромолекулярных клубков в граничном слое, характеризующее уровень формирования макромолекулярных зацеплений.

Понятие «число пересечений макромолекулярных клубков»  $N_k$  тесно связано с представлениями исключенного объема для полимеров, которые постулируют невозможность занимать одну и ту же точку пространства участками двух разных реальных макромолекул. Поэтому при попадании указанных участков в одну и ту же точку пространства они располагаются рядом друг с другом (так называемые «самоизбегающие блуждания»), образуя пересечение макромолекул (или их контакт), которое является основой формирования узла сетки макромолекулярных зацеплений как в полимерном растворе, так и твердофазном состоянии полимеров. Это обстоятельство отличает реальные макромолекулы от так называемых «фантомных», в которых эффект исключенного объема не учитывается, что приводит к разным фрактальным размерностям реальных и фантомных макромолекул [3].

Как следует из уравнения (1), повышение  $N_k$  увеличивает прочность аутогезионного контакта, тогда как повышение размерности  $D_f$  (или компактизация макромолекулярного клубка) ослабляет степень взаимодиффузии указанных клубков и снижает величину  $\tau_k$ .

Рассмотрим методы оценки параметров, входящих в уравнение (1), т. е.  $N_k$  и  $D_f$ . Величина  $N_k$  определяется согласно следующему фрактальному соотношению [3]:

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

где  $R_g$  — радиус инерции макромолекулярного клубка,  $D_{f1}$  и  $D_{f2}$  — фрактальные размерности структуры клубков, формирующих аутогезионный контакт,  $d$  — размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае  $d=3$ ).

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

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

Для оценки размерности  $D_f$  будет использована приближенная методика, заключающаяся в следующем [4]. Как известно [5], между  $D_f$  и размерно-

стью структуры линейных полимеров  $d_f$  в конденсированном состоянии существует следующее соотношение:

$$D_f = \frac{d_f}{1.5}. \quad (4)$$

Оценку  $d_f$  можно выполнить согласно формуле [4]:

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

где  $\phi_{кл}$  — относительная доля областей локального порядка (кластеров),  $S$  — площадь поперечного сечения макромолекулы,  $C_\infty$  — характеристическое отношение, которое является показателем статистической гибкости полимерной цепи [6].

Величина  $\phi_{кл}$  оценивается согласно следующему перколяционному соотношению [4]:

$$\phi_{кл} = 0.03(T_c - T)^{0.55}, \quad (6)$$

где  $T_c$  и  $T$  — температуры стеклования и формирования аутогезионного контакта соответственно.

Для ПС  $C_\infty=9.8$  [7],  $S=54.8 \text{ \AA}^2$  [8], для ПФО  $C_\infty=3.8$  [7],  $S=27.9 \text{ \AA}^2$  [8]. Далее было рассчитано значение радиуса инерции макромолекулярного клубка  $R_g$  следующим образом [9]:

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

где  $l_0$  — длина скелетной связи основной цепи, равная 0.154 нм для ПС и 0.541 нм для ПФО [7],  $m_0$  — мольная масса скелетной связи основной цепи ( $m_0=52$  для ПС и  $m_0=30$  для ПФО [9]).

Повышение длительности  $t$  формирования аутогезионного контакта изменяет структуру граничного слоя вследствие взаимодиффузии макромолекулярных клубков, что можно учесть следующим образом. Рассмотрим этот процесс в рамках концепции аномальной (странной) диффузии [10]. Основное уравнение этой концепции можно записать следующим образом [11]:

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

где  $\langle r^2(t) \rangle^{1/2}$  — среднеквадратичное смещение диффундирующей частицы (размер области, посещаемой этой частицей),  $D_{об}$  — обобщенный коэффициент диффузии,  $\beta$  — 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 условием для процессов медленной и быстрой диффузии является значение  $d_f=2.5$  [10].

Поскольку для рассматриваемых в настоящей работе ПС и ПФО  $d_f \geq 2.616$ , то все протекающие в них процессы диффузии являются медленными. Величина показателя  $\beta$  связана с основным параметром в теории дробных производных (дробным показателем  $\alpha$ ) следующим соотношением [10]:

$$\beta = \frac{1-\alpha}{2}. \quad (9)$$

В свою очередь, дробный показатель  $\alpha$  определяется согласно уравнению [10]:

$$\alpha = d_f - (d - 1). \quad (10)$$

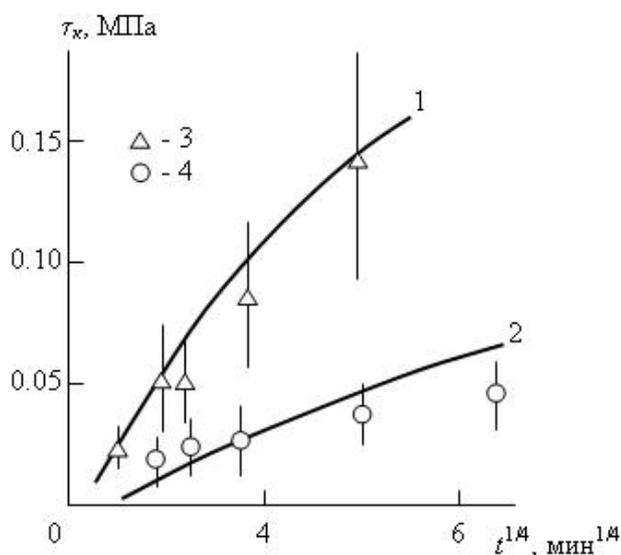
Сочетание уравнений (9) и (10) позволяет получить прямую взаимосвязь между скоростью (интенсивностью) процессов взаимодиффузии в граничном слое аутогезионного соединения, характеризуемой показателем  $\beta$ , и структурой этого слоя, характеризуемой размерностью  $d_f$ :

$$\beta = \frac{d - d_f}{2}. \quad (11)$$

Очевидно, в случае аутогезии величина  $\langle r^2(t) \rangle^{1/2}$  будет равна толщине граничного слоя  $\alpha_i$ , определяемой следующим образом [9]:

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

где  $M_e$  — молекулярная масса участка цепи между узлами зацеплений, равная 18000 для ПС и 3680 для ПФО [7].



**Рис. 1.** Зависимости прочности аутогезионного контакта на сдвиг  $\tau_k$  от длительности его формирования  $t$  для ПС (1, 3) и ПФО (2, 4). 1, 2 — расчет согласно уравнению (1); 3, 4 — экспериментальные данные [1]

Далее можно определить обобщенный коэффициент диффузии  $D_{об}$  при  $t=60$  с (именно такая величина  $t$  соответствует завершению формирования граничного слоя [12]) в относительных единицах согласно уравнению (8). Затем согласно этому же уравнению можно определить показатель  $\beta$  для произвольного  $t$  и рассчитать размерности  $d_f$  и  $D_f$  структуры граничного слоя для этих условий из уравнений (11) и (4) соответственно. Отметим, что размерность структуры граничного слоя  $d_f$  увеличивается по мере роста  $t$  ( $d_f=2.866—2.947$  для ПС и  $d_f=2.616—2.818$  для ПФО), что и следовало ожидать. Далее были рассчитаны теоретические значения прочности на сдвиг  $\tau_k^T$  аутогезионного контакта согласно уравнению (1), сравнение которых с экспериментальными величинами  $\tau_k$  для ПС и ПФО [1] приведено на рис. 1.

Как можно видеть, получено достаточно хорошее соответствие теории и эксперимента — хотя среднее расхождение  $\tau_k$  и  $\tau_k^T$  достаточно велико (~ 26%), но оно не превышает стандартного отклонения, полученного при экспериментальном определении  $\tau_k$  (см. рис. 1). Отметим, что предложенная модель позволяет определить весь спектр факторов, влияющих на прочность аутогезионного контакта  $\tau_k$ : температуру стеклования  $T_c$  и формирования аутогезионного контакта  $T$ , длительность формирования указанного контакта  $t$ , молекулярные характеристики ( $C_\infty, S, l_0, m_0$ ), определяющие радиус инерции макромолекулярного клубка  $R_g$  согласно уравнению (7), его структуру согласно уравнениям (4) и (5), толщину граничного слоя  $\alpha_i$  согласно уравнению (12), и молекулярную массу полимера  $M_w$ .

## ВЫВОДЫ

Таким образом, в настоящей работе рассмотрена количественная структурная модель формирования прочности аутогезионного контакта аморфных полимеров, основанная на представлениях фрактального анализа. Оценки прочности на сдвиг указанного контакта для двух полимеров (ПС и ПФО) в ее рамках показали хорошее соответствие с экспериментом. Предложенная модель позволяет выделить весь спектр факторов, контролирующих прочность аутогезионного контакта.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Boiko Yu. M. Prud'homme R. E.* // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 12. P. 3708—3710.
2. *Яхьяева Х. Ш., Козлов Г. В., Магомедов Г. М.* Аутогезия в полимер-полимерных композитах / Сб. научн. трудов Междунар. научн.-практ. конф. «Наука

сегодня: теоретические аспекты и практика применения». Тамбов: Изд-во ТРОО «Бизнес-Наука-Общество», 2011. С. 160—162.

3. *Vilgis T. A.* // *Physica A*. 1988. V. 153. № 2. P. 341—354.

4. *Козлов Г. В., Овчаренко Е. Н., Микитаев А. К.* Структура аморфного состояния полимеров. М.: Изд-во РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2009. 392 с.

5. *Kozlov G. V., Temiraev K. B., Shustov G. B., Mashukov N. I.* // *J. Appl. Polymer Sci.* 2002. V. 85. № 6. P. 1137—1140.

6. *Будтов В. П.* Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992. 384 с.

7. *Aharoni S. M.* // *Macromolecules*. 1983. V. 16. № 9. P. 1722—1728.

8. *Aharoni S. M.* // *Macromolecules*. 1985. V. 18. № 12. P. 2624—2630.

9. *Schnell R., Stamm M., Creton C.* // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 7. P. 2284—2292.

10. *Козлов Г. В., Заиков Г. Е., Микитаев А. К.* Фрактальный анализ процесса газопереноса в полимерах: теория и практические применения. М.: Наука, 2009. 199 с.

11. *Зеленый Л. М., Милованов А. В.* // *Успехи физических наук*. 2004. Т. 174. № 8. С. 809—852.

12. *Boiko Yu. M., Prud'homme RE.* // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 19. P. 6620—6626.

*Яхьяева Хасайбат Шарабутдиновна* — к. ф.-м. н., доцент кафедры физики, Дагестанский государственный аграрный университет им. М. М. Джамбулатова; тел.: (928) 8753047

*Yakh'yaeva Khasaybat Sh.* — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of Physics Department, Daghestan State Agrarian University; tel.: (928) 8753047

*Козлов Георгий Владимирович* — с. н. с., Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х. М. Бербекова; тел.: (662) 424144, e-mail: i\_dolbin@mail.ru

*Kozlov Georgii V.* — Senior Researcher, Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University; tel.: (662) 424144, e-mail: i\_dolbin@mail.ru

*Магомедов Гасан Мусаевич* — д. ф.-м. н., зав. кафедрой общей экспериментальной физики и методики ее преподавания, Дагестанский государственный педагогический университет; тел.: (722) 679533, e-mail: gasan\_mag@mail.ru

*Magomedov Gasan M.* — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of Department of General, Experimental Physics and Methods of Teaching, Daghestan State Pedagogical University; tel.: (722) 679533, e-mail: gasan\_mag@mail.ru