

УДК 541.64:539.2

# САМОСЦЕПЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ СМЕСИ СОВМЕСТИМЫХ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ<sup>1</sup>

© 1999 г. Ю. М. Бойко\*, R. E. Prud'homme\*\*

\* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук  
194021 Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26

\*\* Centre de recherche en sciences et ingénierie des macromolécules, Chemistry Department,  
Laval University, Sainte-Foy, Québec, Canada G1K 7P4

Поступила в редакцию 09.10.97 г.

Принята в печать 07.07.98 г.

Поверхности пленок смеси ПС с поли-2,6-диметил-*n*-фениленоксидом (массовое соотношение 75 : 25) были приведены в контакт ниже температуры стеклования полимера в объеме, при  $T_c$  –13 и  $T_c$  –23°C, в диапазоне времен  $t = 2$ –1440 мин. Полученныестыки были разрушены при комнатной температуре, определена их прочность. Прочность на границе раздела прямо пропорциональна  $t^{1/4}$ , что свидетельствует об интердиффузионном механизме ее развития. Проведен анализ разрушенных поверхностей стыков с помощью сканирующей электронной микроскопии. Обнаруженное интенсивное пластическое деформирование поверхностного слоя после контакта при  $T_c$  –13°C указывает на формирование эффективной взаимопроникающей сетки через границу раздела. Результаты работы подтверждают то, что поверхностный слой полимера не застеклован при температурах  $T < T_c$ .

## ВВЕДЕНИЕ

Значительная молекулярная подвижность поверхностного слоя полимерных стекол ниже температуры стеклования полимера в объеме свидетельствует о том, что этот слой, глубиной порядка радиуса инерции макромолекулы, не застеклован при  $T < T_c$  [1–5]. Другими словами, эффективная температура стеклования поверхностного слоя  $T_{cn}$  ниже, чем  $T_c$ , и разница между ними составляет 50°C и более. Понижение  $T_c$  у поверхности полимера позволяет понять причину сцепления полимерных поверхностей при контакте при необычно низких температурах. В частности, в ряде работ [4–7] была выявлена возможность установления эффективного сцепления на границах раздела ПС и поли-2,6-диметил-*n*-фениленоксида (ПФО), и показано, что причиной такого сцепления является массоперенос через границу раздела, так как достигнутые значения прочности значительно выше сил чистой адгезии.

Для выяснения молекулярного механизма развития прочности σ на границе раздела необходимо установление ее корреляции с продолжительностью контакта. Рептационная модель диффузии, предложенная de Gennes [8] и получившая развитие в работах Wool [9], предсказывает линейное возрастание σ с  $t^{1/4}$  при  $T > T_c$ . Недавно нами было показано [4, 5], что приведенный степенной закон соблюдается на границе раздела совместимых аморфных полимеров и при  $T < T_c$  в

ограниченном диапазоне температур. Это подразумевает единый диффузионный механизм развития прочности как при  $T > T_c$ , так и при  $T < T_c$  (при  $T > T_{cn}$  в обоих случаях).

Анализ литературных данных указывает на то, что исследования в данной области все еще весьма ограничены, особенно для смесей. В связи с этим цель настоящей работы – проведение самосцепления поверхностей смеси совместимых аморфных полимеров (ПС и ПФО) при  $T < T_c$  и анализ процесса разрушения при последующемложении механической нагрузки к границе раздела.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные материалы – атактический ПС ( $M_w = 230 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 2.84$ ,  $T_c = 103^\circ\text{C}$ ) и ПФО ( $M_w = 44 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 1.91$ ,  $T_c = 216^\circ\text{C}$ ) – были предоставлены “Dow Chemical” и “General Electric” соответственно. Пленка смеси (ПС : ПФО = 75 : 25 по массе) толщиной около 100 мкм была получена на двухшнековом экструдере “Haake-buchler, Rheocord System 40”.  $T_c$  смеси, определенная на приборе “Perkin-Elmer DSC-4” при скорости сканирования 20 град/мин, составляла 121°C. Эксперимент по сцеплению проводили в прессе Carver. Для обеспечения удовлетворительного контакта между двумя поверхностями к зоне контакта было приложено давление 0.8 МПа (рис. 1,

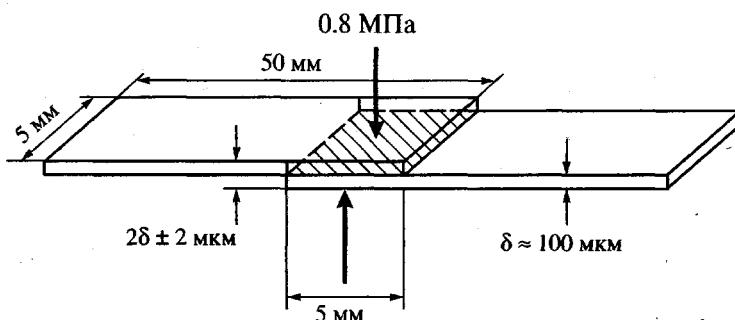


Рис. 1. Схема эксперимента по самосцеплению с указанием размеров образцов и геометрии контакта (площадь контакта заштрихована).

здесь также указаны размеры образцов и геометрия контакта). После эксперимента по сцеплению концы полученного купона закрепляли в зажимах разрывной машины "Instron 1130" и нагружали в режиме растяжения со скоростью 0.5 см/мин при комнатной температуре. Прочность при "сдвиге" определяли как отношение нагрузки при разрыве в зоне контакта к площади контакта, пренебрегая неоднородностью распределения напряжений вдоль зоны контакта при таком нагружении [10]. Для получения корректных результатов исследовали не менее 16 образцов для каждой экспериментальной точки. Стандартное отклонение составляло около 20%. Анализ разрушенных поверхностей стыков проводили на сканирующем электронном микроскопе "Jeol JSM 840A". Более подробно методика эксперимента описана в работах [4, 5].

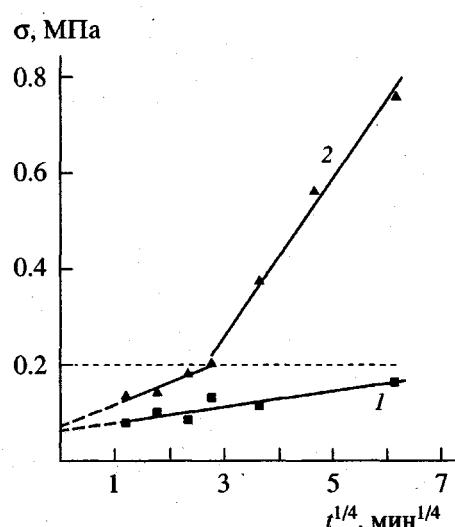


Рис. 2. Развитие прочности на границе раздела смесь—смесь при  $T = 98^\circ\text{C}$  (1) и  $108^\circ\text{C}$  (2). Сплошные линии соответствуют анализу методом наименьших квадратов. Пояснения в тексте.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Механические свойства

Экспериментальные значения прочности на границе раздела смесь—смесь, определенные при комнатной температуре, показаны на рис. 2 для двух температур контакта:  $98$  и  $108^\circ\text{C}$  ( $T_c -23$  и  $T_c -13^\circ\text{C}$  соответственно). Значения  $\sigma$  рассматриваются как функция  $t^{1/4}$  с целью выяснения механизма развития молекулярной структуры на границе раздела. Как видно из рис. 2, прочность возрастает линейно с  $t^{1/4}$  при  $98^\circ\text{C}$ . При этом экстраполяция к нулевому моменту времени дает некоторое конечное значение прочности. Повышение температуры контакта на  $10^\circ\text{C}$  приводит к росту прочности при данной продолжительности контакта. Прочность при  $108^\circ\text{C}$  увеличивается линейно с  $t^{1/4}$  вплоть до  $t = 1$  ч. Экстраполяция этого участка к нулевому моменту времени так же, как и при  $98^\circ\text{C}$ , дает конечное значение прочности. Дальнейшее повышение величины  $t$  ведет к значительному нарастанию темпа прироста прочности. Из рис. 2 также следует, что существует некоторое предельное значение прочности (горизонтальная штриховая линия), ниже которого прочность возрастает линейно с  $t^{1/4}$  при двух значениях температуры. Таким образом, экспериментальные данные на рис. 2 указывают на линейный рост  $\sigma$  с  $t^{1/4}$ , наличие некоторого фиксированного значения  $\sigma = \sigma_0$  при нулевом времени контакта и на увеличение темпа прироста прочности (при  $T_c -13^\circ\text{C}$  и  $t \geq 1$  ч) при превышении значения  $\sigma \approx 0.2$  МПа.

Наблюдаемая линейность зависимости  $\sigma(t^{1/4})$  подразумевает диффузионный механизм развития структуры на границе раздела [8, 9]. Возможность интердиффузии на границе раздела при  $T_c -23^\circ\text{C} \leq T \leq T_c -13^\circ\text{C}$  обусловлена повышенной молекулярной подвижностью в поверхностном слое благодаря тому, что  $T_{\text{сп}} < T_c$  [1–5], т.е. фактически интердиффузия реализуется при  $T > T_{\text{сп}}$ .

Как следует из рис. 2, прочность на границе раздела смесь—смесь при  $\sigma < 0.2$  МПа может быть представлена соотношением, которое было предложено для описания прочности при  $T < T_c$  на границе раздела гомополимер—гомополимер [5]

$$\sigma = \sigma_0 + \alpha t^{1/4}, \quad (1)$$

где  $\sigma_0$  — “мгновенный” вклад, определяемый экстраполяцией к нулевому времени (рис. 2) [5];  $\alpha$  — диффузионная константа, зависящая от температуры и пропорциональная коэффициенту диффузии в степени 1/4 [11]. Следует отметить, что уравнение (1) справедливо и при  $T > T_c$  [11].

Наличие излома на зависимости  $\sigma(t^{1/4})$  на рис. 2 при  $T = 108^\circ\text{C}$  может быть связано с концентрационным градиентом по толщине поверхностного слоя в смесях совместимых аморфных полимеров [12, 13]. Термодинамически это обусловлено минимизацией свободной поверхностной энергии и заключается в преимущественной поверхностной сегрегации компонента смеси с меньшим значением поверхностного натяжения. В смеси ПС–ПФО таким полимером является ПФО, поскольку значения поверхностного натяжения для ПФО и ПС составляют 29.6 и 43 мДж/м<sup>2</sup> соответственно (результаты расчета Parachor [14], учитывающего атомный и структурный вклад мономерного звена в значение поверхностного натяжения полимера). Поэтому следует ожидать возрастания концентрации ПС по мере удаления от границы раздела. Прочность же на границе раздела ПС–ПС значительно выше прочности на границе раздела ПФО–ПФО при одних и тех же условия сцепления [4]. Предположим, что каждый из компонентов смеси вносит свой вклад в прочность на границе раздела смесь—смесь отдельно. Тогда наблюдаемое на рис. 2 нарастание темпа прироста прочности при  $108^\circ\text{C}$  и  $t > 1$  ч может быть связано с повышением доли вклада ПС в значение прочности на границе раздела смеси в связи с повышением концентрации ПС при увеличении глубины диффузии сегментов со временем. На этом же основании естественно предположить, что концентрация компонентов смеси практически не изменяется на глубине дифундирования, обеспечивающей прочность на границе раздела не выше 0.2 МПа.

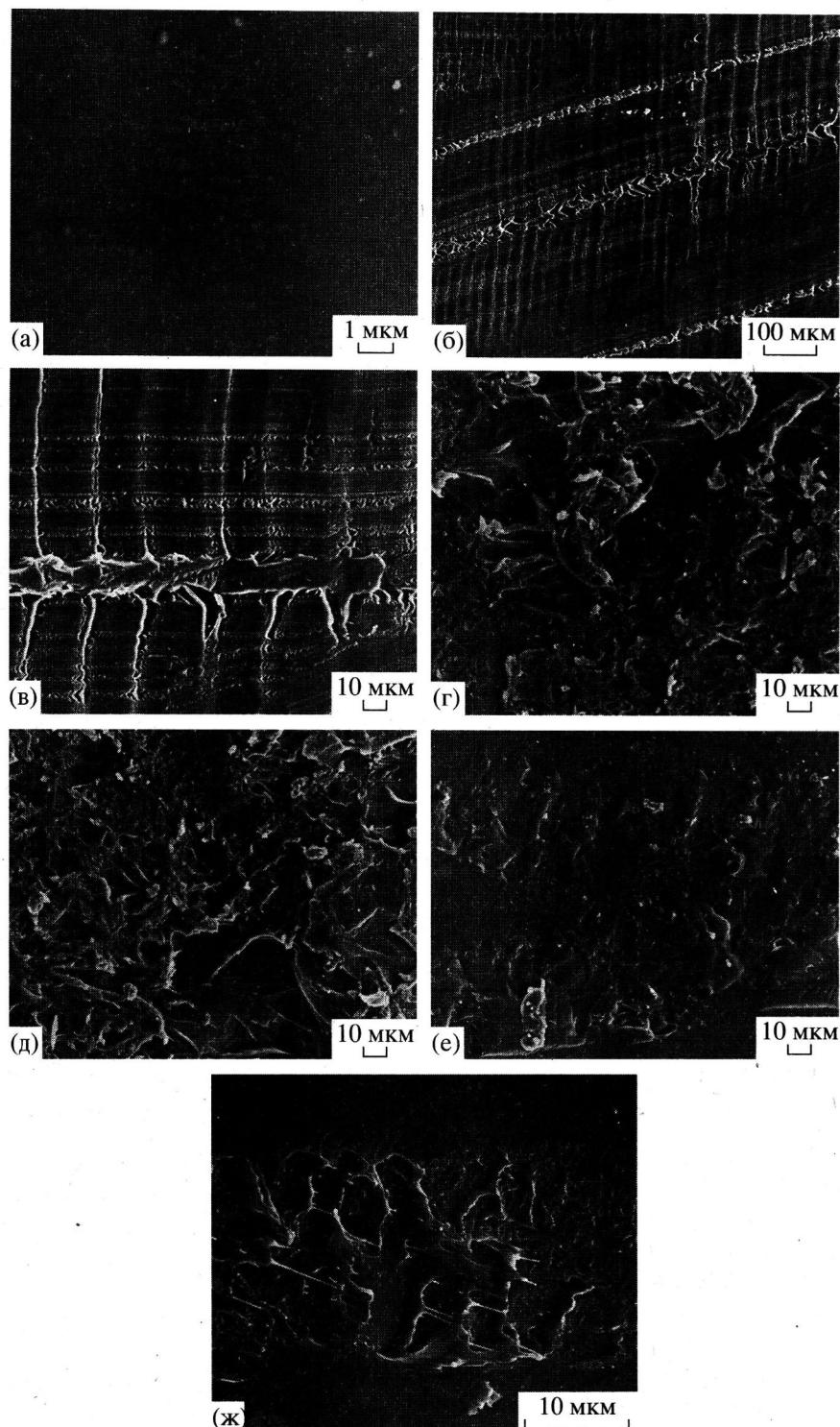
#### *Анализ поверхностей разрушенных стыков*

Поверхность разрушенных стыков в месте контакта (заштрихованная зона на рис. 1) анализировалась с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рис. 3 показаны микрофотографии поверхности пленки смеси после

контакта при  $T_c - 13^\circ\text{C}$ . Из рис. следует, что выдержка в течение 8 ч не влияет на морфологию поверхности пленки вне зоны контакта, которая остается практически гладкой и ровной. В противоположность, на разрушенных поверхностях (рис. 3б–3ж) наблюдается развитие специфических морфологических неоднородностей. На рис. 3б и 3в показана поверхность разрушенного стыка при времени контакта 2 мин. Поверхность волнобразна в направлении, перпендикулярном направлению нагружения и покрыта микроскопическими трещинами и тяжами. Имеются также участки (полосы под углом  $\sim 20^\circ$  к оси нагружения и гребни некоторых волн (рис. 3в)), где пластическая деформация поверхностного слоя выражена ярче. Поверхность разрушенного стыка после контакта в течение 10 мин и 1 ч показана на рис. 3г и 3д соответственно. На этих поверхностях наблюдается более ярко выраженная пластическая деформация поверхностного слоя, чем при  $t = 2$  мин. Морфологию поверхности, наблюданную при  $t = 10$ –60 мин, следует отнести к смешанному характеру разрушения на границе раздела, который является комбинацией пластического течения и отслаивания. Рельеф поверхности практически не изменяется с увеличением времени от 10 до 60 мин, что коррелирует с незначительным повышением прочности в указанном диапазоне времен (рис. 2). На рис. 3е и 3ж показаны микрофотографии разрушенных поверхностей после контакта в течение 3 и 24 ч соответственно. Рельеф поверхности более слажен по сравнению с меньшими временами контакта. На рис. 3ж имеются зоны интенсивного пластического течения, на вершинах которых видны удлиненные игольчатые тяжи. Морфология этой поверхности характерна для вязкостного разрушения.

Следует отметить, что рельеф, наблюдаемый при временах контакта 2–60 мин указывает на эффективность сцепления двух поверхностей при  $T < T_c$ . Силы чистой адгезии (ван-дер-ваальсовы силы) слишком слабы, чтобы обеспечить наблюдаемую интенсивную пластическую деформацию поверхности, и очевидно, что эта морфология является следствием интердиффузии с установлением эффективных межмолекулярных зацеплений.

Сопоставление рис. 2 и 3 выявляет факт того, что значительное повышение прочности с ростом времени контакта сопровождается слаживанием рельефа разрушенной поверхности. Качественно наблюдаемая особенность может быть объяснена следующим. Естественно предположить, что увеличение времени контакта ведет к возрастанию глубины интердиффузии и, как следствие, к



**Рис. 3.** Микрофотографии СЭМ поверхности смеси после контакта при 108°C: а – в течение 8 ч вне зоны контакта; б–ж – в течение 2 (б, в), 10 мин (г), 1 (д), 3 (е) и 24 ч (ж) в зоне контакта после разрушения. Направление нагружения горизонтальное. ×5000 (а), 100 (б), 500 (в–е) и 2000 (ж).

наблюдаемому повышению прочности. Поэтому сегмент макромолекулы, диффундировавший глубже, имеет вероятность установления большего количества зацеплений. При последующем при-

ложении механической нагрузки к границе раздела доля вклада механизмов межцепочечного проскальзывания и разрушения химических связей [15, 16] зависит от соотношения времени релаксации

сегмента, необходимого для его освобождения от зацеплений, и времени действия нагрузки. В частности, для ПС с  $M_w = 183 \times 10^3$  раузово время релаксации сегментов между зацеплениями составляет около 5 с при 120°C [16]. При более низких температурах нагружения (здесь – около 20°C) и временах нагружения, не превышающих здесь 10 с, освобождение сегментов от зацеплений представляется маловероятным. Следовательно, доля вклада разрушения химических связей полимерной цепи в механизм разрушения будет возрастать с увеличением времени контакта. Кроме того, при большей глубине диффузии слой большей толщины подвергается деформированию при нагружении. В результате деформация распределяется в объеме, а визуальный эффект поверхностного деформирования может сглаживаться. В то же время при меньших временах контакта доля диффундировавших сегментов, не установивших зацепления, больше, и при нагружении облегчается их взаимопроскальзывание и, как следствие, пластическое деформирование. При меньшей глубине диффундирования процесс деформирования к тому же будет концентрироваться в приповерхностном слое меньшей толщины, что может приводить к наблюдаемому здесь более заметному эффекту деформационной неоднородности разрушенного поверхностного слоя.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показано, что при самосцеплении поверхностей смеси совместимых аморфных полимеров ниже  $T_c$  прочность развивается как  $\sigma = \sigma_0 + \alpha t^{1/4}$ , что указывает на диффузионный механизм залечивания границы раздела (interface healing). Это поведение не является неожиданным, так как процесс протекает при  $T > T_{cr}$ . Ступенчатое изменение темпа прироста прочности в изученном интервале времен контакта при  $T = T_c - 13^\circ\text{C}$  указывает на термодинамически обусловленную поверхностную сегрегацию ПФО в смеси ПС–ПФО. Анализ разрушенных поверхностей, находившихся в контакте при  $T_c - 13^\circ\text{C}$ , проведенный с помощью СЭМ, выявил пластическое деформирование поверхностного слоя даже при малых временах контакта (2 мин), свидетельствуя об интердиффузии через границу раздела с установлением эффективных межмолекулярных зацеплений.

Результаты данной работы служат дальнейшей поддержкой концепции снижения температуры стеклования в поверхностном слое полимерных стекол.

Авторы выражают благодарность Jean-Pierre Tremblay, Department of Mining and Metallurgy, Laval University за помощь в проведении СЭМ-анализа.

Также авторы благодарят the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada и the Funds FCAR of the Province of Québec за финансовую поддержку работы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meyers G.F., DeCoven B.M., Seitz J.T. // Langmuir. 1992. V. 8. № 9. P. 2330.
2. Mayes A.M. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 11. P. 3114.
3. Kajiyama T., Tanaka K., Takahara A. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 9. P. 3482.
4. Boiko Yu.M., Prud'homme R.E. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 12. P. 3708.
5. Boiko Yu.M., Prud'homme R.E. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1998. V. 36. № 4. P. 567.
6. Stejskal E.O., Schaefer J., Sefcik N.D., McKay R.A. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 2. P. 275.
7. Feng H., Feng Z., Ruan H., Shen L. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 20. P. 5981.
8. De Gennes P.-G. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 2. P. 572.
9. Kim Y.H., Wool R.P. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 7. P. 1115.
10. Wu S. Polymer Interface and Adhesion: New York; Basel: Marcel Dekker, 1982.
11. Wool R.P., O'Connor K.M. // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. № 10. P. 5953.
12. Pan D.H.-K., Prest W.M.Jr. // J. Appl. Phys. 1985. V. 58. № 8. P. 2861.
13. Bhatia Q.S., Pan D.H., Koberstein J.T. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 7. P. 2166.
14. Van Krevelen D.V. Properties of Polymers, their Estimation and Correlation with Chemical Structure. Amsterdam; New York; London: Elsevier, 1976.
15. Wool R.P. // Rubber Chem. Technol. 1984. V. 57. P. 307.
16. Wool R.P. Polymer Interfaces: Structure and Strength. New York: Hanser Press, 1995.

## Surface Self-Cohesion of a Blend of Compatible Amorphous Polymers Below the Glass Transition Temperature

Yu. M. Boiko\* and R. E. Prud'homme\*\*

\*Ioffe Physico-Technical Institute, Russian Academy of Sciences,  
Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia

\*\*Centre de Recherche en Sciences et Ingénierie des Macromolécules, Chemistry Department, Laval University,  
Sainte-Foy, Quebec, G1K-7P4 Canada

**Abstract**—The surfaces of films made of a blend of PS with poly(2,6-dimethyl-*p*-phenylene oxide) (75 : 25 w/w) were brought into contact at  $T_g$  -13 and  $T_g$  -23°C (below the glass transition temperature of the bulk polymer) for a variable time of  $t = 2\text{--}1440$  min. The contacts formed were broken at room temperature and the cohesion strengths were determined. The strength at the interface is proportional to  $t^{1/4}$ , which is indicative of the interdiffusion mechanism of the interfacial structure formation. Study of the fracture surfaces in a scanning electron microscope showed a pattern of intense plastic deformation upon the contact at  $T_g$  -13°C, which points to the formation of an effective interpenetrating network across the interface. The experimental results showed no evidence of glass formation in the surface layer of the polymer studied at  $T < T_g$ .