

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2000, том 42, № 11, с. 1926–1930

УДК 541.64:539.3

КИНЕТИКА РОСТА ПРОЧНОСТИ АУТОГЕЗИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ

© 2000 г. Ю. М. Бойко

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

Поступила в редакцию 14.09.99 г.
Принята в печать 14.12.99 г.

Исследована прочность аутогезионных соединений ПС–ПС, поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (ПФО)–ПФО и смесь (ПС–ПФО)–смесь (ПС–ПФО), сформированных ниже температуры стеклования T_c при длительности контакта до 1 суток. При формировании соединения смесь–смесь в области температур $T_c - 13^\circ\text{C} \leq T < T_c$ возможно достижение более высоких значений прочности σ , измеренной при комнатной температуре, по сравнению со значениями σ соединений ПС–ПС и ПФО–ПФО.

ВВЕДЕНИЕ

Специфическое взаимодействие между некоторыми группами макромолекул различного химического строения может приводить к улучшению механических свойств смесей совместимых полимеров по сравнению со свойствами гомополимеров [1, 2]. На этом же основании естественно предположить и возможность достижения более высокого уровня адгезионных свойств на границе раздела двух таких полимеров по сравнению со свойствами симметричных (аутогезионных) границ раздела, когда по обе стороны границы раздела полимер один и тот же. Однако, насколько нам известно, возможность такого эффекта не подтверждается литературными данными однозначно. Так, для совместимой пары ПММА–сополимер стирола с акрилонитрилом (**САН**) прочность σ адгезионного соединения не отличается от значений σ для аутогезионных соединений ПММА–ПММА и САН–САН при одной и той же температуре формирования соединений [3]. Для другой системы ПВХ–ПММА прочность соединений ПВХ–ПММА также не превышает максимальных значений σ для соединений ПММА–ПММА (при 119°C) [2]. Приведенные примеры не подтверждают существования сколько-нибудь заметного вклада специфического межмолекулярного

взаимодействия в развитие прочности адгезионных соединений.

Близость значений T_c каждой из пар полимеров, изученных в работах [2, 3], позволила сопоставить прочность аутогезионных и адгезионных соединений, сформированных равноудаленно от T_c . Однако для большинства пар совместимых полимеров подобная возможность отсутствует из-за существенной разницы в значениях T_c . В частности, для ПС и ПФО эта разница составляет более 100°C .

Для решения данной проблемы в настоящей работе использованы аутогезионные соединения ПС–ПС, ПФО–ПФО и их смесей, которые совместимы во всем диапазоне концентраций [1, 4, 5]. Поскольку на границе раздела смесь–смесь присутствуют молекулы ПС и ПФО, такой подход предоставляет возможность оценить вклад специфического межмолекулярного взаимодействия этих полимеров в кинетику изменения прочности на границе раздела путем проведения адгезионных экспериментов равноудаленно от T_c при $T < T_c$. Возможность формирования адгезионных соединений ниже T_c была описана в работах [6–8].

Таким образом, целью настоящей работы является изучение влияния температурно-временных условий формирования полимер–полимерных кон-

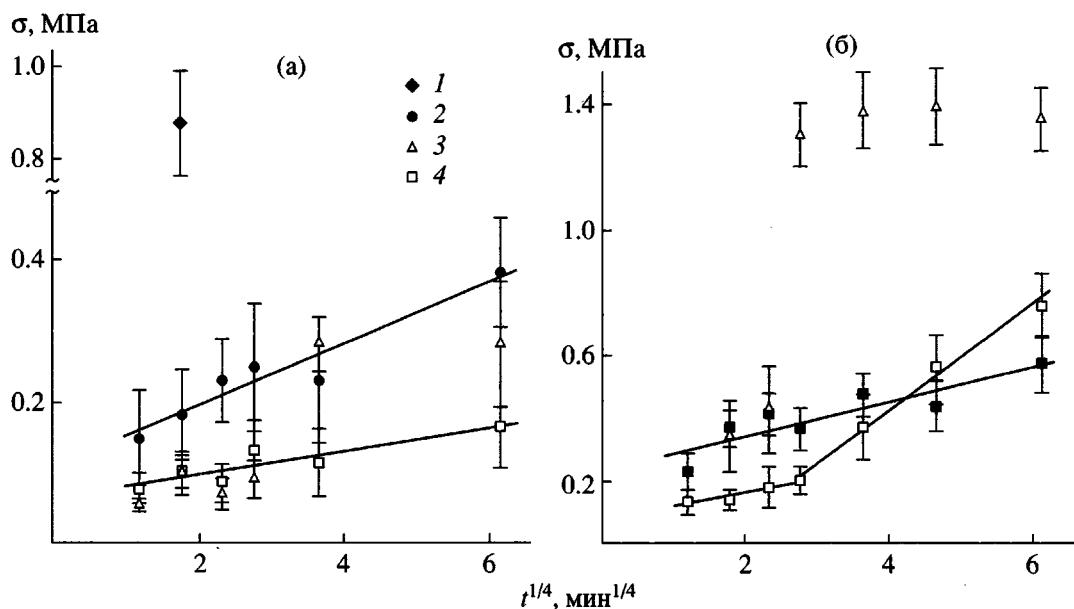


Рис. 1. Зависимости прочности соединений ПФО–ПФО (1), ПС–ПС (2), смесь 1–смесь 1 (3) и смесь 2–смесь 2 (4) от времени контакта при $T = T_c - 23^\circ\text{C}$ (а) и $T = T_c - 13^\circ\text{C}$ (б). Прямые, проведенные через экспериментальные точки для ПС и смеси 2, соответствуют результатам анализа методом наименьших квадратов.

тактов при $T < T_c$ на их прочность для ответа на вопрос: вносит ли вклад специфическое взаимодействие между молекулами ПС и ПФО в развитие прочности адгезионных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали гранулы ПС “Dow Chemical” ($M_w = 23 \times 10^4$, $M_w/M_n = 2.84$) и порошок ПФО “General Electric” ($M_w = 44 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.91$). Пленки ПС, ПФО и смесей ПС : ПФО = 1 : 1 и 3 : 1 (по массе) получали экструзией на двухшнековом экструдере “Haakebuchler, Rheocord System 40”. В случае смеси процессу экструзии предшествовало размалывание гранул ПС и их смешение с порошком ПФО. Температура в фильтре экструдера составляла 225, 286, 292 и 290°C для ПС, ПФО, смесей с массовым соотношением ПС : ПФО = 1 : 1 (смесь 1) и 3 : 1 (смесь 2) соответственно. Использовали пленки толщиной от 100 до 180 мкм.

Значения T_c измеряли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-4 (“Perkin-Elmer”) при скорости повышения температуры 20 град/мин. Для двух исследованных смесей наблюдали единичный переход в области стеклования, что подтверждает их совместимость. Значения $T_c = 103$, 216, 149 и 121°C для ПС, ПФО, смеси 1 и смеси 2 соответственно.

Для получения адгезионных соединений два образца шириной 5 мм приводили в контакт внахлест

на площади 5×5 мм 2 . Такая геометрия контакта обеспечивает более высокие значения разрывной нагрузки на границе раздела при механическом нагружении [9]. Формирование соединений осуществляли в лабораторном прессе Carver при автоматическом контроле температуры с точностью $\pm 2.5^\circ\text{C}$ и давлении 0.8 МПа. Время контакта t варьировали от 2 мин до 1 суток. Температуру формирования T изменяли в пределах от 62 до 100°C для системы ПС–ПС, от 124 до 193°C для системы ПФО–ПФО, от 126 до 136°C для системы смесь 1–смесь 1 и от 98 до 108°C для системы смесь 2–смесь 2. Механические испытания соединений проводили при комнатной температуре на разрывной машине Instron-1130 при скорости растяжения 0.5 см/мин с определением прочности при сдвиге в зоне соединения [10]. Расстояние между зажимами составляло 5 см. Зонастыка располагалась равноудаленно от каждого из зажимов. Характер разрушения оценивали визуально. Определяли прочность 16–25 параллельных образцов. Более подробно методика эксперимента описана в работах [6–8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости прочности σ от времени формирования контакта в степени 1/4 для нескольких аутогезионных систем для $T = T_c - 23^\circ\text{C}$ показаны на рис. 1а. Видно, что значения $\sigma_{\text{ПС–ПС}}$ и $\sigma_{\text{смесь 2–смесь 2}}$ возрастают практически линейно с увеличением

$t^{1/4}$, указывая на диффузионный механизм формирования прочности соединений [11–14]. Для значения $\sigma_{\text{смесь } 1-\text{смесь } 1}$ наблюдается более интенсивный рост при $t > 1$ ч. Эта особенность будет обсуждена ниже. Возможность диффузии через границу раздела при $T < T_c$ обусловлена снижением температуры стеклования поверхностного слоя $T_{\text{сп}}$ по сравнению с T_c [15, 16], т.е. фактически этот процесс реализуется при $T > T_{\text{сп}}$. Диффузия сегментов через границу раздела в таких условиях подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии по морфологии поверхности разрушенных соединений ПС, ПФО и их смесей [17, 18], так как пластическое деформирование поверхности наблюдается уже при малых временах формирования соединений (порядка нескольких минут). Из данных рис. 1а также следует, что прочность для двух систем гомополимер–гомополимер оказывается выше прочности для систем смесь–смесь при $T_c = 23^\circ\text{C}$. Следует также отметить, что значение $\sigma_{\text{ПФО–ПФО}}$ в 5 раз превосходит значение $\sigma_{\text{ПС–ПС}}$ при $t = 10$ мин. Такое значительное различие между склонностью ПС и ПФО к самоадгезии выделяет эту пару среди других пар совместимых полимеров, когда аутогезионная прочность компонентов смеси одинакова [3] или различается на 50% [2]. Наблюданная высокая склонность ПФО к самосцеплению может быть связана с меньшей глубиной диффундирования, необходимой для установления межмолекулярных зацеплений через границу раздела по сравнению с ПС при $T > T_{\text{сп}}$ [17]. Дополнительный вклад в данный эффект может также вносить ярко выраженная склонность ПФО к быстрым обратимым конформационным переходам [4], облегчающая преодоление возникающих при диффузии препятствий.

Данные рис. 1а также показывают, что с ростом времени формирования до 1 суток значения $\sigma_{\text{смесь } 1-\text{смесь } 1}$ выше соответствующих значений $\sigma_{\text{смесь } 2-\text{смесь } 2}$. Это также указывает на большую склонность ПФО к аутогезии по сравнению с ПС, так как в смеси 1 доля ПФО выше.

На рис. 1б приведены зависимости прочности от $t^{1/4}$ после контакта при более высоком значении температуры $T = T_c - 13^\circ\text{C}$. Как видно, линейный характер зависимостей $\sigma_{\text{ПС–ПС}}$ и $\sigma_{\text{смесь } 2-\text{смесь } 2}$ от $t^{1/4}$, соответствующий диффузионной модели, сохраняется. Однако для смеси 2 наблюдается дополнительный излом при $t = 1$ ч. В этом же временном диапазоне отмечается резкий рост прочности для смеси 1.

Такое различие в поведении гомополимера и смесей может быть связано с преимущественной поверхностной сегрегацией полимера с меньшим

значением поверхностного натяжения (для этой смеси – ПФО [8]) и концентрационным градиентом по толщине слоя в смесях [19]. Так как концентрация ПС с увеличением глубины диффузии должна повышаться, это должно приводить к более резкому росту прочности для смесей (так как прочность контакта ПС–ПС значительно выше прочности контакта ПФО–ПФО при одной и той же температуре [6, 8]). В связи с этим изломы на зависимостях $\sigma(t^{1/4})$ для смесей на рис. 1а и 1б, по-видимому, соответствуют дискретному увеличению концентрации ПС при возрастании глубины диффундирования.

Разрушение большей части образцов смеси 1 из-за сильной аутогезии при 136°C происходило вне зоны контакта – в области растяжения. Поэтому ожидаемая прочность соединения указанной смеси может превышать значения, приведенные на рис. 1б. Данные рис. 1б показывают, что прочность смесей, особенно смеси 1, начинает превышать прочность гомополимера с увеличением длительности контакта. Это свидетельствует о вкладе специфического межмолекулярного взаимодействия ПС и ПФО в прочность контакта. Более заметный эффект роста прочности для смеси 1 может быть связан с наиболее эффективным межмолекулярным взаимодействием при использованном соотношении компонентов, приводящим к максимальному отрицательному приросту объема смешения [1].

Дальнейший анализ развития прочности четырех систем проведем на основании зависимостей прочности от температуры формирования адгезионных соединений как в области малых времен (минуты), когда прочность выше для гомополимеров, так и в области больших времен (часы), когда прочность выше для смесей (рис. 1). Результаты такого анализа в виде изохронных зависимостей логарифма прочности от температуры стеклования за вычетом температуры контакта при $t = 10$ мин и 24 ч приведены на рис. 2а и 2б соответственно.

Как следует из данных рис. 2а, эти зависимости для соединений ПС–ПС и ПФО–ПФО линейны в изученном диапазоне температур. При больших временах контакта (рис. 2б) линейный характер зависимости $\lg \sigma - (T_c - T)$ для соединения ПС–ПС сохраняется в диапазоне температур от $T_c - 13^\circ\text{C}$ до $T_c - 40^\circ\text{C}$. Сохранение линейности при более низких температурах наблюдается и для ПФО (измерить прочность контакта ПФО–ПФО после формирования соединения при более высоких температурах для образцов использованной толщины и площади контакта не удается из-за высокой прочности контакта, приводящей к раз-

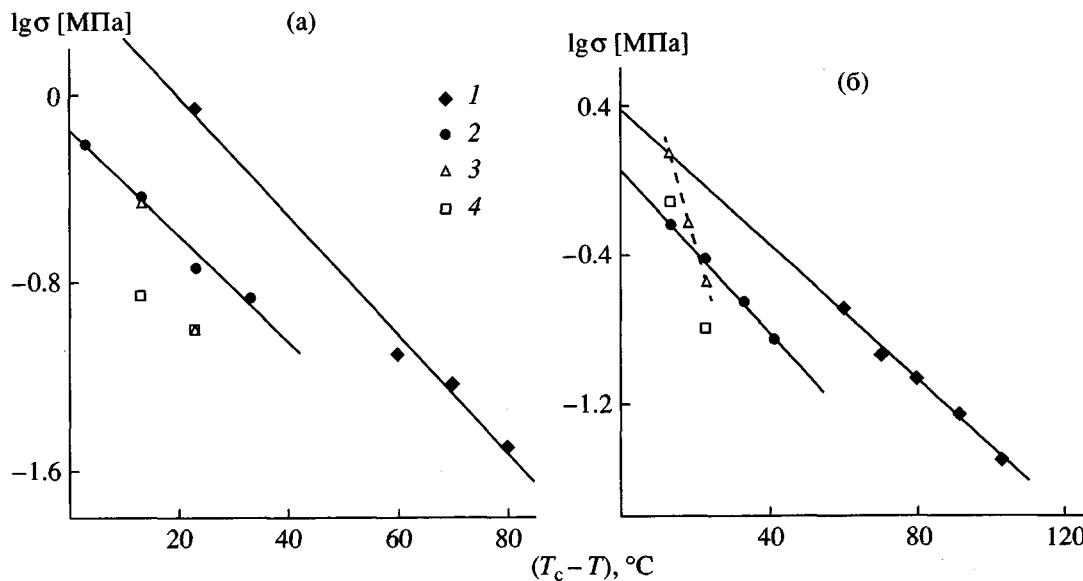


Рис. 2. Зависимости прочности аутогезионных соединений ПФО–ПФО (1), ПС–ПС (2), смесь 1–смесь 1 (3) и смесь 2–смесь 2 (4) от температуры стеклования за вычетом температуры контакта при $t = 10$ мин (а) и 24 ч (б). Прямые, проведенные через экспериментальные значения прочности для гомополимеров, соответствуют результатам анализа методом наименьших квадратов.

рушению образцов в моде растяжения). Исходя из наблюдаемой на рис. 2 линейности зависимостей $\lg \sigma - (T_c - T)$ для гомополимеров, представляется правомерным предположение о сохранении этой линейности для соединения ПФО–ПФО при суточной длительности контакта и при более высоких температурах, вплоть до $T_c - 13^\circ\text{C}$ – наиболее высокой изученной в данной работе температуре. Экстраполяция этой зависимости к значению $T = T_c - 13^\circ\text{C}$ (рис. 2б) дает значение σ , совпадающее с экспериментальными данными для границы раздела смеси 1. Следует также учитывать наблюдавшийся на рис. 2б более резкий рост прочности с температурой формирования контакта для двух смесей по сравнению с ПС и ПФО. Поэтому ожидаемая прочность контакта смесь 1–смесь 1 превышает прочность контактов ПС–ПС и ПФО–ПФО при $T_c - 13^\circ\text{C} \leq T < T_c$. Это позволяет сделать вывод о том, что специфическое взаимодействие между молекулами ПС и ПФО в конечном итоге (при более высоких температурах и больших временах контакта) способствует установлению более прочного адгезионного сцепления поверхностей, содержащих молекулы ПС и ПФО, по сравнению с аутогезионным сцеплением поверхностей, содержащих либо только молекулы ПС, либо только молекулы ПФО.

Автор выражает искреннюю благодарность профессору R.E. Prud'homme (Университет Лаваля, г. Квебек) за гостеприимство, предоставление возможности использования лабораторного обо-

рудования, а также за детальное обсуждение результатов этой работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NATO Science Fellowship) и the Funds FCAR провинции Квебек.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yee A.F. // Polym. Eng. Sci. 1977. V. 17. № 3. P. 213.
2. Vorenkamp E.J., Ruiten van J., Kroesen F.A., Meyer J.G., Hoekstra J., Chala G. // Polym. Commun. 1989. V. 30. № 4. P. 116.
3. Jud K., Kausch H.H., Williams J.G. // J. Mater. Sci. 1981. V. 16. № 1. P. 204.
4. Feng H., Feng Z., Ruan H., Shen L. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 22. P. 5981.
5. Stejskal E.O., Schaefer J., Sefcik M.D., McKay R.A. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 2. P. 275.
6. Boiko Yu.M., Prud'homme R.E. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 12. P. 3708.
7. Boiko Yu.M., Prud'homme R.E. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1998. V. 36. № 4. P. 567.
8. Boiko Yu.M., Prud'homme R.E. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 19. P. 6620.
9. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering / Ed. by Kroshwitz J.I.; New York: Wiley, 1985. V. 1. P. 541.

10. Wu S. *Polymer Interface and Adhesion*. New York; Basel: Marcel Dekker, 1982. Ch. 14. P. 510.
11. *Воюцкий С.С.* Аутогезия и адгезия высокополимеров. М.: Ростехиздат, 1960.
12. *Васенин Р.М.* // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 5. С. 679.
13. *De Gennes P.-G.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 9. P. 4756.
14. *Wool R.P.* *Polymer Interfaces: Structure and Strength*. New York: Hanser Press, 1995.
15. *Mayes A.M.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 11. P. 3114.
16. *Kajiyama T., Tanaka K., Takahara A.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 9. P. 3482.
17. *Бойко Ю.М., Prud'homme R.E.* // Механика композит. материалов. 1998. № 5. С. 665.
18. *Бойко Ю.М., Prud'homme R.E.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С. 451.
19. *Pan D.H.-K., Prest W.M., Jr.* // J. Appl. Phys. 1985. V. 58. № 8. P. 2861.

The Kinetics of Fracture Stress Growth for Autoadhesive Joints of Amorphous Polymers Below Glass Transition Temperature

Yu. M. Boiko

*Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia*

Abstract—The fracture stress of autoadhesive joints composed of polystyrene–polystyrene, poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)–poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide), and polystyrene–poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) blend–polystyrene–poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) blend formed below the glass transition temperature T_g at a contact duration of up to 1 day was studied. It was shown that when the blend-blend joints are formed in the temperature range $T_g - 13^\circ\text{C} \leq T < T_g$, the high values of fracture stress σ measured at room temperature may be achieved compared to the polystyrene–polystyrene and poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)–poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) joints.