

УДК 541.64:539.3

МИНИМАЛЬНАЯ ПРОЧНОСТЬ СЦЕПЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ КРАТКОВРЕМЕННОМ КОНТАКТЕ

© 2000 г. Ю. М. Бойко

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

Поступила в редакцию 19.07.99 г.

Принята в печать 15.09.99 г.

Проведено формирование аутогезионных и адгезионных контактов ПС и полифениленоксида при относительно низких температурах (ниже температуры стеклования T_c) и малых временах (2 мин). Установлен нижний критический уровень прочности 0.02 МПа для изученных границ раздела, при котором все еще сохраняется сцепление полимерных поверхностей. Показано, что работа, затрачиваемая на разрушение полимер-полимерных контактов, характеризующихся минимальной прочностью, соизмерима с обратимой работой адгезии.

ВВЕДЕНИЕ

Образование полимер-полимерных контактов по границе раздела частиц является неотъемлемой частью переработки полимеров. Процесс формования монолитных изделий из полимерных гранул и порошка реализуется именно благодаря залечиванию границ раздела между частицами полимера. Так как образование монолита обусловлено массопереносом через границу раздела [1], наиболее эффективно этот процесс проходит при высоких температурах, а именно выше температуры стеклования объема полимера T_c .

В работах [2–4] было обнаружено образование адгезионных связей при контакте поверхностей аморфных полимеров при низких температурах ($T < T_c - 126^\circ\text{C}$). Это возможно благодаря более интенсивной сегментальной подвижности в поверхностном слое полимера по сравнению с объемом из-за заметного снижения температуры стеклования поверхности $T_{\text{сп}}$ по сравнению с объемом (T_c) [5, 6]. Несмотря на то, что образование адгезионных связей при $T < T_c$ происходит довольно медленно, полученный результат практически важен. Например, он может найти применение при залечивании границ раздела полимеров, нестабильных выше T_c .

Отметим, что адгезию при $T < T_c$ на границах раздела ПС–ПС, полифениленоксид (ПФО)–ПФО

и ПС–ПФО наблюдали даже при небольших временах контакта (порядка нескольких минут) [2–4, 7]. Однако количественную оценку уровня прочности контакта, при котором все еще сохраняется адгезия на границе раздела при $T < T_c$ и ниже которого адгезия уже не наблюдается, не проводили. Кроме того, неизученным остается вопрос о вкладе смачивания в адгезию ниже T_c . В связи с этим цель настоящей работы – определение критических прочностных и энергетических показателей, ниже которых невозможна адгезия на границах раздела аморфных полимеров, а также выяснение роли сил чистой адгезии (силы Ван-дер-Ваальса) в образовании связей между полимерными поверхностями в области низких температур.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАБОТЫ РАЗРУШЕНИЯ СВЯЗЕЙ МЕЖДУ ПОЛИМЕРНЫМИ ПОВЕРХНОСТЯМИ

Общая работа A деформации, затрачиваемая на разрушение образца, численно равна площади, ограничивающей кривой $\sigma - \Delta l$, где σ – напряжение и Δl – удлинение образца (рис. 1а). Когда напряжение возрастает линейно с удлинением вплоть до разрушения образца – например, при хрупком разрушении (рис. 1б), работа разрушения вычисляется как

$$A = 1/2 \sigma_p \Delta l_p$$

Ранее было показано [2, 8], что при растяжении полимер-полимерных адгезионных соединений, полученных при контакте внахлест, деформирование на границе раздела в mode сдвига соответствует схеме нагружения рис. 1б, что позволяет использовать приведенное соотношение для расчета работы разрушения на границе раздела. Полученные значения A сопоставляли с работой обратимого адгезионного отрыва W_a , затрачиваемой только на преодоление физических сил притяжения между двумя поверхностями [9]

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$$

Здесь γ_1 и γ_2 – поверхностное натяжение на границе фаз 1 и 2 с окружающей средой (например, с воздухом), γ_{12} – поверхностное натяжение на границе раздела фаз 1 и 2. Для симметричных границ раздела, когда по обе стороны границы раздела находится один и тот же полимер, значение W_a определяется следующим образом:

$$W_a = 2\gamma$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали экструзионные пленки атактического ПС ($M_w = 230 \times 10^3$, $M_w/M_n = 2.84$) и ПФО ($M_w = 44 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.91$) толщиной ~100 мкм. Значения T_c определяли на дифференциальном сканирующем калориметре "Perkin-Elmer" (модель DSC-4) при скорости сканирования 20 град/мин. Значения T_c составили 103 и 216°C соответственно для ПС и ПФО. Пленки ПС и ПФО приводили в контакт внахлест на площади 5 × 5 мм в прессе "Carver" при постоянной температуре ($\pm 2.5^\circ\text{C}$) и длительности контакта 2 мин. Области исследованных температур составляли 55–90, 113–156 и 70–113°C для ПС–ПС, ПФО–ПФО, ПС–ПФО соответственно. Для обеспечения удовлетворительного контакта к границе раздела прикладывали давление 0.8 МПа. Кривые нагрузка–удлинение полученных адгезионных соединений измеряли на универсальной разрывной машине "Instron-1130" при комнатной температуре и скорости движения подвижного захвата 0.5 см/мин. Растягивающую нагрузку прикладывали к свободным концам адгезионного соединения (ГОСТ 14759-69). Подробнее методика эксперимента описана в работах [2–4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости прочности σ_p от температуры контакта при указанной выше длительности контакта 2 мин приведены на рис. 2. С понижением температуры от 90 до 70°C наблюдали линейное падение прочности контакта на границе раздела

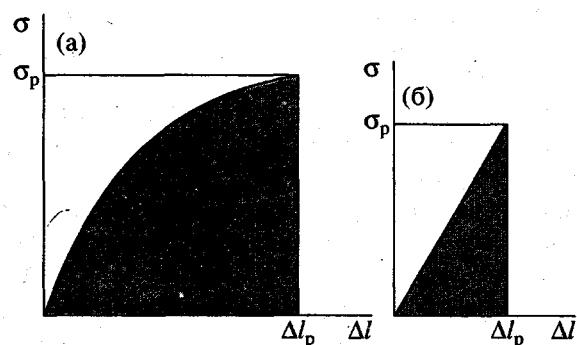


Рис. 1. Схема определения работы деформации при пластическом (а) и хрупком (б) разрушении.

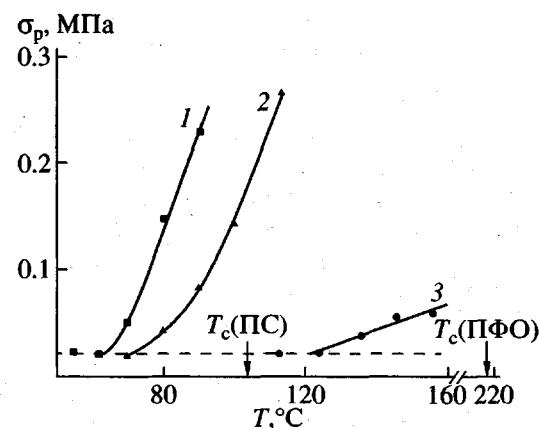


Рис. 2. Прочность на границе раздела как функция температуры контакта при времени контакта 2 мин для границ раздела ПС–ПС (1), ПС–ПФО (2) и ПФО–ПФО (3).

ПС–ПС. Дальнейшее снижение температуры до 55–62°C приводит к тому, что прочность становится постоянной на уровне $\sigma_p \approx 0.02$ МПа. Такой же характер падения прочности с уменьшением температуры контакта характерен и для другой симметричной границы раздела – ПФО–ПФО: сначала прочность практически линейно уменьшается с понижением температуры от 156 до 124°C, после чего наблюдается выход прочности на плато. При этом значение прочности на плато оказывается таким же, как и в случае границы раздела ПС–ПС, т.е. ~0.02 МПа. Дальнейшее понижение температуры контакта до 50°C для ПС и 90°C для ПФО при использованной длительности контакта не приводило к образованию аутогезионного контакта на границе раздела.

Следовательно, на основании данных рис. 2 можно заключить, что нижним пределом прочности для двух аморфных полимеров различной химической структуры после контакта при $T < T_c$, при котором обеспечивается аутогезия, является значение 0.02 МПа (штриховая горизонталь на

рис. 2). Этим же значением $\sigma_p = 0.02$ МПа характеризуется прочность на асимметричной границе раздела ПС–ПФО при наиболее низкой изученной температуре контакта 70°C. Однако в отличие от симметричных границ раздела прочность на границе раздела ПС–ПФО возрастает с повышением температуры экспоненциально. Более резкий рост прочности с увеличением температуры контакта на границе раздела ПС–ПФО может быть связан со специфическим взаимодействием между молекулами ПС и ПФО [10], которое приводит к ускорению взаимной диффузии [11].

Таким образом, изучение процесса кратковременного образования адгезионных связей для трех пар полимеров (ПС–ПС, ПФО–ПФО и ПС–ПФО) при $T < T_c$ показало, что связи образуются, когда $\sigma_p \geq 0.02$ МПа.

Определим значения работы деформации, затрачиваемой на разрушение связи по симметричной границе раздела при минимальном уровне прочности. Изучение образцов методом СЭМ показывает, что пластического деформирования поверхности при разрушении границ раздела не происходит. Поэтому воспользуемся простейшей записанной выше формулой для определения работы при хрупком разрушении. Для границы раздела ПС–ПС после контакта при 62°C в течение 2 мин использование экспериментальных значений $\sigma_p = 0.019$ МПа и $\Delta l_p = 0.0127$ мм дает величину $A = 0.12$ Дж/м². Для границы раздела ПФО–ПФО при 113°C использование экспериментальных значений $\sigma_p = 0.022$ МПа и $\Delta l_p = 0.0112$ мм дает то же значение A . Однаковые значения минимальной "критической" работы для разрушения поверхностных контактов A_{kp} двух различных полимеров дают основания предполагать, что значение A_{kp} слабо зависит от химического строения полимерной цепи.

Сопоставим определенные выше значения работы разрушения поверхностных контактов с работой адгезии, которая совершается при преодолении только сил чистой адгезии между контактирующими поверхностями. Значения поверхностного напряжения для ПС и ПФО составляют соответственно 0.042 [9] и 0.0296 Дж/м² [4]. Значения $W_a = 2\gamma$, следовательно, будут равны 0.084 и 0.059 Дж/м² для контактов ПС–ПС и ПФО–ПФО. Это означает, что минимальные значения работы разрушения на границах раздела ПС–ПС и ПФО–ПФО всего в 1.5–2 раза выше обратимой работы адгезии. Следовательно, причиной, по которой не происходит адгезии при $T < 55^\circ$ и $< 113^\circ$ С, на симметричных границах раздела ПС и ПФО при $t = 2$ мин является достижение уровня работы разрушения, прибли-

жающегося к значениям обратимой работы адгезии. В то самое время это означает, что действия только адгезионных сил недостаточно для сцепления поверхностей. Представляется, что в развитие адгезии вносит вклад диффузия сегментов, возможная даже при очень малых временах и низких температурах контакта в связи с более интенсивной молекулярной подвижностью в поверхностном слое по сравнению с объемом полимера. Благодаря этому становится возможным улучшение молекулярного контакта между начинающими диффундировать сегментами и, как следствие, возрастание сил Ван-дер-Ваальса на границе раздела.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кратковременное залечивание границ раздела аморфных полимеров различного химического строения (ПС–ПС, ПФО–ПФО и ПС–ПФО), проведенное в широком диапазоне температур ниже T_c , позволило установить нижний критический предел прочности 0.02 МПа, при котором все еще сохраняется адгезия на границах раздела. Работа, затрачиваемая на разрушение границ раздела с минимальной прочностью, приближается к обратимой работе адгезии, затрачиваемой на преодоление чисто адгезионных (ван-дер-ваальсовых) сил при разъединении двух поверхностей. Этим объясняется невозможность аутогезии при $T < T_c - 48^\circ$ С и $T < T_c - 103^\circ$ С на симметричных границах раздела ПС и ПФО при $t = 2$ мин.

Автор выражает благодарность The Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada за финансовую поддержку работы и профессору R. E. Prud'homme за гостеприимство и предоставление возможности использования лабораторного оборудования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wool R.P. *Polymer Interfaces: Structure and Strength*. New York: Hanser, 1995.
2. Boiko Yu.M., Prud'homme R.E. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 12. P. 3708.
3. Boiko Yu.M., Prud'homme R.E. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1998. V. 36. № 4. P. 567.
4. Boiko Yu.M., Prud'homme R.E. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 19. P. 6620.
5. Meyers G.F., DeCoven B.M., Seitz J.T. // *Langmuir*. 1992. V. 8. № 9. P. 2330.

6. Kajiyama T., Tanaka K., Takahara A. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 9. P. 3482.
7. Бойко Ю.М., Prud'homme R.E. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С. 451.
8. Бойко Ю.М. // Пласт. массы. 1999. № 2. С. 5.
9. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
10. Feng H., Feng Z., Ruan H., Shen L. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 22. P. 5981.
11. Composto R.J., Kramer E.J., White D.M. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 8. P. 2580.

Minimum Strength of Adhesion between Polymer Surfaces during Short-Time Contact at Low Temperatures

Yu. M. Boiko

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

Abstract—Self-adhesive and adhesive contacts involving PS and poly(phenylene oxide) were studied at relatively low temperatures (below the glass transition temperature T_g) and short times (2 min). The lowest critical contact strength, for which adherence at the polymer interface still exists, is established to be 0.02 MPa. The energy required to break the polymer–polymer contact characterized by minimum strength is comparable to the reversible work of adhesion.