

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ АУТОГЕЗИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ

© 2002 г. Ю. М. Бойко

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

Поступила в редакцию 05.11.2001 г.

Принята в печать 15.04.2002 г.

Пленки аморфных ПС и поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида (ПФО) приведены в симметричный контакт внахлестку ниже температуры стеклования T_c (при $T \leq T_c - 23^\circ\text{C}$) в диапазоне давлений $p = 0.02$ – 60 МПа и времен t от 2 мин до 24 ч. Прочность при сдвиге σ и кажущийся модуль сдвига E_c на границе раздела полученных аутогезионных соединений ПС–ПС и ПФО–ПФО измерены при комнатной температуре. Выявлен различный характер влияния давления на прочность и модуль сдвига для соединения ПС–ПС. В целом, с повышением давления рост прочности происходил интенсивнее, чем увеличение модуля сдвига. Более того, в ряде случаев заметное повышение прочности сопровождалось неизменностью или даже уменьшением E_c . Рост значения σ на границах раздела ПС–ПС и ПФО–ПФО при $T < T_c - 40^\circ\text{C}$ составлял более одного десятичного порядка при увеличении давления в 13–50 раз. Результаты исследования указывают на то, что из двух эффектов, вызываемых повышением давления до 60 МПа, – эффектов возрастания T_c и реализации пластического течения – последний, возможный при $T > T_c$ (на границе раздела), доминирует.

ВВЕДЕНИЕ

Начальной стадией залечивания границ раздела полимер – полимер является установление физического контакта между поверхностями (смачивание). Так как поверхность любого полимерного тела не является идеально гладкой и ровной, для обеспечения хорошего контакта к границе раздела необходимо приложить давление p . Уже небольшого давления порядка 0.1 МПа достаточно для идеальной “подгонки” друг к другу контактирующих плоских поверхностей при температурах T выше температуры стеклования T_c [1–4]. Это связано с высококоэластическим состоянием поверхностей при $T > T_c$, обеспечивающим быстрое деформирование в местах наилучшего контакта вплоть до установления физического контакта вдоль всей границы раздела [2, 3]. Затем следует диффузия сегментов с одной стороны границы раздела на другую, где при определенной длине сегмента возможно установление межмолекулярных за-

цеплений, способных эффективно сопротивляться механической нагрузке [1–3]. В таких случаях принято говорить о “физическом залечивании” границы раздела.

Взаимопроникновение сегментов двух контактирующих поверхностей возможно и при пластическом течении, т.е. когда сегменты проскальзывают относительно друг друга во встречном направлении под действием давления. Такой процесс, как и взаимодиффузия, может быть реализован выше T_c . Возрастание вклада пластического течения при повышении давления сопровождается уменьшением коэффициента диффузии, связанным с уменьшением свободного объема и повышением T_c (на 15–30°С при росте давления на 100 МПа [2, 5]). В связи с этим целью настоящей работы является оценка вклада диффузии и пластического течения в процесс залечивания границы раздела.

В предыдущих работах [6–8] была показана возможность развития достаточно прочного сцепления при контакте некристаллизующихся [6, 7] (и, в меньшей степени, кристаллизующихся [8]) аморф-

E-mail: Yuri.Boiko@pop.ioffe.rssi.ru (Бойко Юрий Михайлович).

ных полимеров при $T < T_c$. Такое поведение было объяснено повышенной молекулярной подвижностью (или, другими словами, снижением T_c) на свободной поверхности и на границе раздела и возможностью (достаточно ограниченной) диффузии сегментов на глубину порядка 5–10 Å [8, 9].

Так как пластическое течение полимера реализуется выше T_c , дополнительным аргументом в пользу низкой температуры стеклования на поверхности полимера $T_{\text{сп}}$ могло бы служить увеличение прочности границы раздела с повышением давления при $T_{\text{сп}} < T < T_c$. Действительно, при идеальном (на молекулярном уровне) контакте двух идентичных стеклообразных поверхностей (т.е. когда массоперенос через границу раздела исключен) рост давления не может привести к развитию прочности сцепления выше обратимой работы когезии W_k , которая обусловлена только ван-дер-ваальсовым взаимодействием при отсутствии в молекуле полимера сильно полярных групп или групп, способных к образованию водородных связей. Следовательно, увеличение прочности границы раздела с ростом давления при $T < T_c$, а также тот факт, что энергия разрушения границы раздела заметно превышает значение W_k , может свидетельствовать о взаимопроникновении сегментов в зоне контакта за счет пластического течения. Для проверки этой гипотезы в данной работе проведено залечивание симметричных границ раздела ПС–ПС и ПФО–ПФО при $T < T_c$ в диапазоне давлений 0.02–60 МПа и измерены их прочность при сдвиге σ и кажущийся модуль сдвига E_c .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали экструзионные пленки аморфных атактического ПС ($M_w = 23 \times 10^4$, $M_w/M_n = 2.84$, $T_c = 103^\circ\text{C}$) и поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида (ПФО) ($M_w = 44 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.91$, $T_c = 216^\circ\text{C}$) толщиной 100 мкм и шириной 5 мм. Пленки приводили в контакт внахлестку на площади $5 \times 5 \text{ mm}^2$ и помещали в пресс, предварительно разогретый до выбранной температуры залечивания 60–80°C для границы раздела ПС–ПС и 100–146°C – для ПФО–ПФО. Давление контакта p , которое варьировали от 0.02 до 60 МПа, по окончании процедуры залечивания зоны контакта снимали после охлаждения плит пресса до комнатной температуры; охлаждение осуществлялось водой, циркулирующей в манжетах пресса. Кажущийся модуль сдвига E_c определяли путем вычленения деформации сдвига из общей деформации адгезионного соединения по методике [10]. Прочность соединений σ и E_c измеряли при комнатной температуре. По-

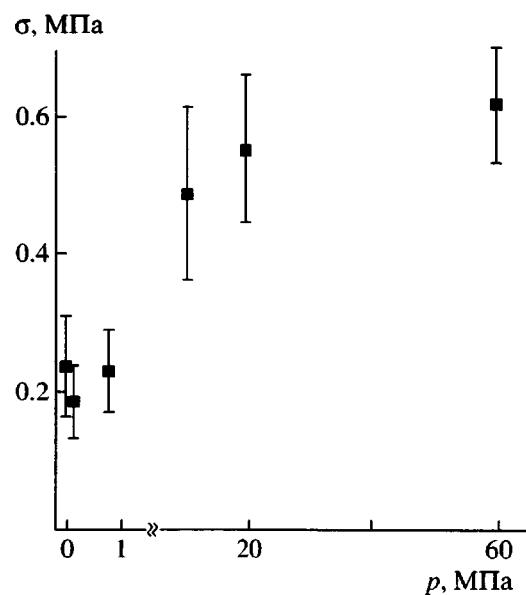


Рис. 1. Зависимость сдвиговой прочности границы раздела ПС–ПС, измеренной при комнатной температуре, от давления залечивания. Условия залечивания: $T = 80^\circ\text{C}$ и $t = 30$ мин.

дробнее методика экспериментов описана в работах [6, 7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена зависимость прочности аутогезионного соединения ПС–ПС σ от давления в зоне контакта при формировании этого соединения. Формирование соединения при $T = 80^\circ\text{C}$ ($T_c - 23^\circ\text{C}$) во всех случаях проводилось в течение 30 мин. Как видно, при $p < 1$ МПа значение σ практически не зависит от давления. При $p > 1$ МПа наблюдается заметный рост прочности с повышением давления. В частности, значение $\sigma = 0.6$ МПа при $p = 60$ МПа в 3 раза выше значений σ при $p < 1$ МПа.

Зависимость модуля сдвига границы раздела ПС–ПС от давления приведена на рис. 2. Как видно, E_c возрастает в 2 раза с увеличением давления в исследованном диапазоне p , т.е. менее интенсивно, чем σ . В то же время, с повышением p от 0.8 до 10 МПа происходит уменьшение значения E_c на 20%. Сопоставляя данные рис. 1 и 2, отметим различный характер изменения E_c и σ с ростом p при $p < 1$ МПа: E_c увеличивается на 60%, в то время как σ не изменяется.

Рассмотрим кинетику роста σ и E_c для границы раздела ПС–ПС при трех значениях p . На рис. 3 приведены значения σ для границы раздела ПС–ПС после залечивания при $T = 80^\circ\text{C}$ при $p = 0.02$,

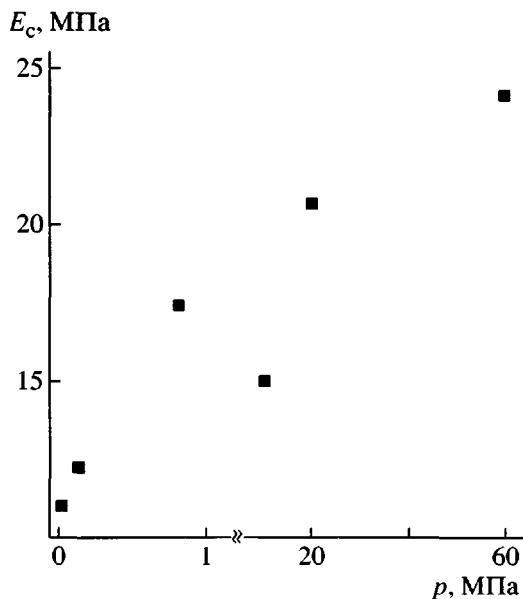


Рис. 2. Зависимость кажущегося модуля сдвига от давления залечивания для границы раздела ПС–ПС. Условия залечивания и измерений те же, что на рис. 1.

0.8 и 10 МПа. Рассмотрена зависимость σ от $t^{1/4}$ для выяснения соответствия кинетики роста σ диффузионному механизму [2]. Как видно, экспериментальные точки для $p \leq 0.8$ МПа (за исключением точки при $t = 2$ мин и $p = 0.02$ МПа) укладываются на одну прямую. Это означает, что в данном случае давление не влияет на скорость роста прочности и ее значение. Скорость повышения σ (угол наклона кривой $\sigma - t^{1/4}$) при $p = 10$ МПа в 1.8 раза больше, чем при $p \leq 0.8$ МПа.

На рис. 4 приведены значения E_c для границы раздела ПС–ПС при трех значениях p в зависимости от времени залечивания. Как видно, при $p = 0.02$ МПа E_c возрастает с увеличением t и затем выходит на плато с $E_c \sim 15$ МПа. При $p = 0.8$ МПа наблюдается повышение E_c с временем во всем диапазоне времен. Отметим, что значения E_c при $p = 0.8$ МПа в ~1.5 раза больше соответствующих значений E_c при $p = 0.02$ МПа. Дальнейший рост давления до $p = 10$ МПа приводит к уменьшению E_c , которое при этом становится не зависящим от времени и находится на уровне 15 МПа – максимального значения E_c при $p = 0.02$ МПа.

В табл. 1 приведены значения σ для границы раздела ПС–ПС после кратковременного (2 мин) воздействия давления. Как видно, прочность после контакта при $T = 60^\circ\text{C}$ возрастает от 0.02 до 0.23 МПа (на десятичный порядок) при повышении p от 0.8 до 40 МПа (в 50 раз). Кроме того, дан-

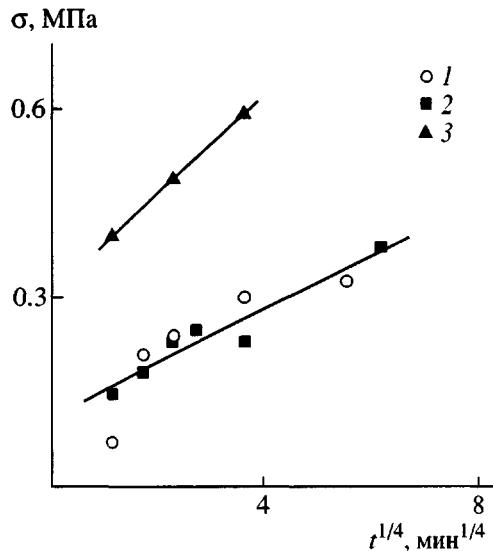


Рис. 3. Зависимость прочности границы раздела ПС–ПС, измеренной при комнатной температуре, от времени залечивания в степени $1/4$. Условия залечивания: $T = 80^\circ\text{C}$, $p = 0.02$ (1), 0.8 (2) и 10 МПа (3).

ные табл. 1 показывают, что одно и то же значение $\sigma = 0.23$ МПа может быть достигнуто как при $p = 40$ МПа и $T = 60^\circ\text{C}$, так и при $p = 0.8$ МПа и $T = 90^\circ\text{C}$. Следовательно, если при формировании

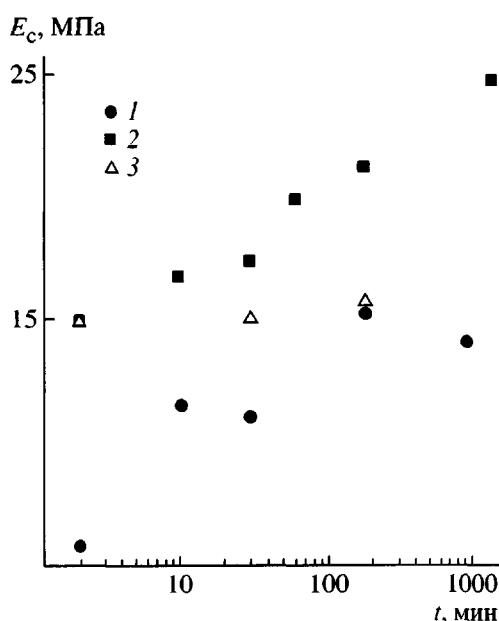


Рис. 4. Зависимость кажущегося модуля сдвига границы раздела ПС–ПС, измеренного при комнатной температуре, от времени залечивания. Условия залечивания: $T = 80^\circ\text{C}$, $p = 0.02$ (1), 0.8 (2) и 10 МПа (3).

адгезионного контакта необходимо снижение температуры, потеря прочности может быть компенсирована повышением давления.

В табл. 2 даны значения σ и E_c для границы раздела ПФО–ПФО. Как видно, при $T = 100\text{--}113^\circ\text{C}$ ($< T_c - 100^\circ\text{C}$) прочность возрастает от 0.03 до 0.12 МПа (в 4 раза) при повышении давления от 0.8 до 20 МПа. При этом E_c увеличивается только в 2 раза. При температурах около 140°C ($\leq T_c - 70^\circ\text{C}$) рост прочности при аналогичном повышении давления является более сильным: он превышает десятичный порядок (от 0.07 до 0.93 МПа).

Различная реакция прочности и модуля сдвига границ раздела ПС–ПС и ПФО–ПФО на давление подтверждает предположение [11] о том, что эти два показателя контролируются различными молекулярными факторами.

Минимальное значение прочности 0.02 МПа для соединения ПС–ПС (табл. 1) близко к величине W_k , затрачиваемой только на преодоление вандерваальсовых сил при разъединении контактирующих поверхностей [12]. Действительно, диффузия сегментов через границу раздела ПС–ПС за 2 мин при $T = T_c - 41^\circ\text{C}$ ($p = 0.8$ МПа) представляется маловероятной. Поэтому возрастание прочности соединения ПС–ПС на десятичный порядок (от 0.02 до 0.23 МПа) с повышением давления от 0.8 до 40 МПа при $T = \text{const}$ и $t = \text{const}$ может быть обусловлено массопереносом, не связанным с регулярной (не зависящей от внешнего давления) диффузии сегментов.

В изученных условиях ($T \leq 80^\circ\text{C}$) высокомолекулярный ПС в объеме находится в стеклообразном состоянии ($T_c \geq 100^\circ\text{C}$) и характеризуется низким значением податливости при сдвиге $J \leq 8 \times 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$ [13]. Так как $J \times E = 1$, где E – релаксационный модуль, при $T \leq 80^\circ\text{C}$ значение $E \geq 1.25$ ГПа. Из этого следует, что действия давления 0.06 ГПа (максимальное давление, использованное в данной работе) в рассматриваемых условиях явно недостаточно для пластического деформирования ПС в объеме. Это подтверждается сохранением исходной геометрии при формировании соединений ПС–ПС и ПФО–ПФО в исследованном диапазоне давлений и температур. Однако, если справедливо утверждение о более низкой T_c в поверхностном слое (на глубине нескольких нанометров [14]), то пластическое течение в зоне контакта двух поверхностей представляется возможным и при $T < T_c$, если значение T удовлетворяет условию $T > T_{\text{ср}}$, где $T_{\text{ср}}$ – температура стеклования на границе раздела. Следовательно, наблюдаемый рост прочности с повышением давления мо-

Таблица 1. Прочность границы раздела ПС–ПС в зависимости от условий ее залечивания

$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{мин}$	$p, \text{МПа}$	$\sigma, \text{МПа}$
60	2	40	0.23
62	2	0.8	0.02
90	2	0.8	0.23

Таблица 2. Механические свойства границы раздела ПФО–ПФО в зависимости от условий ее залечивания

$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{мин}$	$p, \text{МПа}$	$E_c, \text{МПа}$	$\sigma, \text{МПа}$
100	120	20	28.6	0.12
113	180	0.8	12.9	0.03
140	120	20	–	0.93
146	180	0.8	16.5	0.07

жет быть связан с пластическим течением в зоне контакта.

При малых давлениях $p \leq 0.8$ МПа, обычно используемых при залечивании границ раздела полимеров выше T_c [2, 3], массоперенос через границу раздела обеспечивается регулярной диффузией сегментов со степенным законом $t^{1/4}$. По этому же механизму (линейно с $t^{1/4}$) развивается прочность соединения ПС–ПС при давлениях $0.02 \text{ МПа} \leq p \leq 0.8 \text{ МПа}$ (рис. 3). Если значения $\sigma \gg 0.02$ МПа при $p \leq 0.8$ МПа обеспечиваются регулярной (достаточно ограниченной) диффузией сегментов [6, 7], то прирост σ для соединений, сформированных при $p \geq 10$ МПа при одних и тех же температурно-временных условиях, может быть обусловлен пластическим течением. В таком случае вклад последнего в максимальное значение прочности 0.61 МПа для соединения ПС–ПС, сформированного при $p = 60$ МПа ($T = 80^\circ\text{C}$, $t = 30$ мин), может составлять около 2/3, если принять, что вклад регулярной диффузии сегментов (при $p \leq 0.8$ МПа) при $T = 80^\circ\text{C}$ и $t = 30$ мин равен 0.23 МПа (рис. 1). При более низких температурах ($T = T_c - 41^\circ\text{C}$ для ПС и $T = T_c - 70^\circ\text{C}$ для ПФО) аналогичная оценка указывает на то, что вклад пластического течения в значение прочности может превышать 90% (табл. 1 и 2).

Таким образом, из двух возможных эффектов, обусловленных ростом давления до 60 МПа, эффектов повышения T_c с соответствующим замед-

лением диффузии сегментов и реализации пластического течения в тонком слое на границе раздела (при $T > T_{\text{ср}}$) – последний доминирует. Обнаруженная позитивная роль давления в заличивании границ раздела аморфных полимеров при $T < T_c$ может быть использована при заличивании трещин и крейзов при $T < T_c$ и при повышенном давлении, так как в этом температурном диапазоне, в отличие от диапазона $T > T_c$, обеспечивается сохранение исходной геометрии и формы изделий.

Из двух исследованных полимеров повышение давления сильнее сказывается на прочности контакта ПФО–ПФО. Так, достижение более высокого значения прочности соединения ПФО–ПФО $\sigma = 0.93$ МПа происходит при более низкой по отношению к T_c температуре $T = T_c - 76^\circ\text{C}$ по сравнению с соединением ПС–ПС ($T = T_c - 23^\circ\text{C}$) при достижении значений $\sigma \leq 0.6$ МПа. Такое поведение может быть связано с ярче выраженной пластичностью ПФО, который характеризуется большим удлинением при разрыве при комнатной температуре (24%), чем ПС (3.5%) [7].

В заключение автор выражает свою искреннюю благодарность профессору R.E. Prud'homme (университет Лаваля, г. Квебек) за гостеприимство и возможность использования лабораторного оборудования, a the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada – за финансовую поддержку работы (NATO Science Fellowship).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вояцкий С.С. Аутогезия и адгезия высокополимеров. М.: Ростехиздат, 1960.
2. Wool R.P. Polymer Interfaces: Structure and Strength. New York: Hanser Press, 1995.
3. Kausch H.-H. Polymer Fracture. Berlin: Springer, 1987.
4. Wu S. Polymer Interface and Adhesion. New York: Marcel Dekker, 1982.
5. Гольдман А.Я. Объемное деформирование пластмасс. Л.: Машиностроение, 1984.
6. Boiko Y.M., Prud'homme R.E. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 12. P. 3708.
7. Boiko Y.M., Prud'homme R.E. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 19. P. 6620.
8. Boiko Y.M., Guerin G., Marikhin V.A., Prud'homme R.E. // Polymer. 2001. V. 42. № 21. P. 8695.
9. Бойко Ю.М. // Механика композит. материалов (в печати).
10. Бойко Ю.М. // Пласт. массы. 1999. № 2. С. 5.
11. Boiko Y.M., Prud'homme R.E. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. № 4. P. 825.
12. Бойко Ю.М. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 3. С. 542.
13. Schwarzl F.R. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. New York: Wiley, 1987. V. 17.
14. Kajiyama T., Tanaka K., Takahara A. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 9. P. 3482.

Effect of Pressure on the Mechanical Properties of Polymeric Autoadhesive Joints Bonded Below the Glass Transition Temperature

Yu. M. Boiko

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

Abstract—Films of amorphous PS and poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) were bonded in symmetrical lap-shear joint geometry below the glass transition temperature T_g (at $T \leq T_g - 23^\circ\text{C}$) over the pressure range of $p = 0.02$ –60 MPa and a time interval of 2 min to 24 h. The shear strength σ and the apparent shear modulus E_{sh} at the interface of the autoadhesive PS–PS and PPO–PPO joints obtained were measured at room temperature. Different characters of the pressure effect on the strength and shear modulus were revealed for the PS–PS joint. In general, the strength increased to a greater extent than the shear modulus with the increasing pressure. Moreover, considerable enhancement of the strength was accompanied by invariability and even a decrease in E_{sh} in some cases. An increment in the σ value at the PS–PS and PPO–PPO interfaces at $T < T_g - 40^\circ\text{C}$ was more than an order of magnitude as the pressure increased by a factor of 13–50. The results obtained indicate that, of the two effects caused by the pressure rise to 60 MPa, T_g elevation and realization of plastic flow, the latter consequence attainable at $T > T_g$ (at the interface) prevails.