

УДК 541.64:546.212

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА АУТОГЕЗИЮ ПОЛИЭФИРА

© 2002 г. Ю. М. Бойко

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

Поступила в редакцию 19.02.2002 г.

Принята в печать 08.04.2002 г.

Пленки аморфного и частично кристаллического полиэтилентерефталата приводили в контакт в области температуры стеклования T_c в среде атмосферного воздуха или в присутствии воды в зоне контакта. Измеряли прочность на сдвиг полученных аутогезионных соединений аморфный ПЭТФ–аморфный ПЭТФ и кристаллический ПЭТФ–кристаллический ПЭТФ при комнатной температуре. Присутствие воды в зоне контакта не приводит к уменьшению прочности соединений, а в ряде случаев ведет к ее трехкратному росту. Обсуждаются причины увеличения прочности сцепления поверхностей ПЭТФ в присутствии воды.

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что ПЭТФ является умеренно гигроскопичным полимером. При этом поглощение влаги из атмосферного воздуха или при прямом контакте с водой даже при достаточно высоких температурах ($T > T_c$) не вызывает ухудшения механических показателей ПЭТФ [1]. Например, выдержка волокна ПЭТФ в воде при 94°C в течение 5 ч вызывает потерю прочности на 0.4%, а при 100°C в течение 1 ч – всего лишь на 0.1% [1]. Действительно, гидролитическая деструкция обнаруживается лишь при более высоких температурах (даже при $T = 130^\circ\text{C}$ потеря массы ПЭТФ за 24 ч составляет только 0.1% [2]). Однако поглощенная влага может оказывать влияние на подвижность сегментов цепей на поверхности [3] и в объеме этого полимера [4, 5]. Как правило, подвижность сегментов ПЭТФ повышается из-за пластифицирующего действия поглощенной воды [3–5], хотя высказывались предположения о снижении подвижности сегментов вследствие образования водородных связей между молекулами воды и карбоксильными группами молекулы полиэфира [3].

Для лучшего понимания влияния воды на молекулярную подвижность в поверхностном слое ПЭТФ, обуславливающей изменение адгезионных характеристик полимера, в данной работе проведено сопоставление прочности “сухих” (сформиро-

ванных в среде атмосферного воздуха) и “мокрых” (сформированных в прямом контакте с водой) аутогезионных соединений аморфного и кристаллического ПЭТФ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ПЭТФ с $M_\eta = 1.5 \times 10^4$. Аморфные пленки толщиной ~100 мкм ($T_c = 81^\circ\text{C}$ по данным ДСК при скорости нагревания 20 град/мин) получали быстрой закалкой расплава (280°C) в воде с тающим льдом. Для приготовления частично кристаллического образца со степенью кристалличности 27% ($T_c = 100^\circ\text{C}$ по положению пика модуля потерь при частоте 3.5 Гц), аморфные пленки подвергали холодной кристаллизации при 180°C в течение 10 мин. Для формирования “сухих” аутогезионных соединений аморфный ПЭТФ–аморфный ПЭТФ (при температурах $T_\phi = 74$ и 84°C) и кристаллический ПЭТФ–кристаллический ПЭТФ (при $T_\phi = 90^\circ\text{C}$) пленки шириной 0.5 и длиной 5 см приводили в контакт внахлестку на площади 5 × 5 мм² в атмосфере воздуха. Ячейку с 10 такими контактами помещали в пресс, предварительно разогретый до выбранной температуры формирования соединения, после чего к зоне контакта прикладывали небольшое давление (0.4 МПа). В другой серии экспериментов (формирование “мокрых” соединений) прежде чем привести две пленки в контакт, на поверхность нижней пленки наносили каплю воды, что обеспечивало полное смачивание водой зоны контакта двух пленок. Время кон-

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

такта пленок в прессе во всех случаях составляло 30 мин. Измеряли прочность на сдвиг в зоне контакта при комнатной температуре. Экспериментальные процедуры описаны в работах [6, 7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны значения прочности сдвига в зоне контакта аутогезионных соединений аморфного и кристаллического ПЭТФ, измеренные при комнатной температуре ($<T_f$), в зависимости от температуры формирования соединения. Как видно, присутствие воды в зоне контакта при $T_f = 74^\circ\text{C}$ приводит к повышению прочности соединения аморфный ПЭТФ–аморфный ПЭТФ от 0.056 до 0.18 МПа (в 3.2 раза). Последнее значение соответствует значению прочности этого же соединения, сформированного при более высокой температуре $T_f = 84^\circ\text{C}$, для которого значения прочности "сухого" и "мокрого" контактов практически совпадают. Для соединений кристаллический ПЭТФ–кристаллический ПЭТФ, сформированных при $T_f = 90^\circ\text{C}$, прочность "мокрого" контакта 0.047 МПа превышает прочность "сухого" контакта 0.014 МПа в 3.4 раза. Первое значение близко к прочности, достигаемой после контакта кристаллического ПЭТФ с кристаллическим ПЭТФ при заметно более высокой температуре $T_f = 130^\circ\text{C}$.

Таким образом, данные по адгезионной прочности аморфного и частично кристаллического ПЭТФ указывают на то, что для изученных условий формирования соединений присутствие воды в зоне контакта благоприятно для достижения более высоких значений прочности. Сцепление поверхностей полимеров в области T_c обеспечивается диффузией сегментов через зону контакта (границу раздела). Поэтому трехкратный рост прочности контакта аморфного ПЭТФ при $T_f = 74^\circ\text{C}$ и кристаллического ПЭТФ при $T_f = 90^\circ\text{C}$ в присутствии воды может быть объяснено большей глубиной диффузии, подразумевающей более высокую подвижность сегментов в неупорядоченных областях.

"Сухие" аутогезионные контакты ПЭТФ характеризуются низкой прочностью сдвига (~0.3 МПа), достигаемой в аморфном состоянии при $T_f > T_c$ [6]. Для сравнения: прочность сдвига при самосцеплении некристаллизующегося ПС более чем в 20 раз выше (7.2 МПа [8]). Низкие значения прочности свидетельствуют о медленном встречном перемещении сегментов ПЭТФ через границу раздела. Частично такое поведение связано с их диполь–дипольным взаимодействием [6]. Если в зоне контакта присутствуют молекулы воды, они могут образовывать водородные связи с полярными группами молекул ПЭТФ и блокиро-

вать последние. В таком случае молекулы воды будут препятствовать диполь–дипольному взаимодействию между сегментами ПЭТФ, что может облегчать их встречное проскальзывание относительно друг друга.

Дополнительный вклад в повышение сегментальной подвижности ПЭТФ на границе раздела может вносить термодинамически обусловленная конформационная перестройка сегментов ПЭТФ при контакте с водой, в результате которой гидрофильные сложноэфирные группы мигрируют к границе раздела, а гидрофобные алифатические и ароматические группы – в обратном направлении [3]. В этом случае вода инициирует процесс сегментального движения, которое может служить "толчком" для поступательного перемещения сегментов через зону контакта.

Слабое влияние воды на развитие прочности соединений аморфного ПЭТФ при $T_f = 84^\circ\text{C}$ ($T_c + 3^\circ\text{C}$) по сравнению с ее влиянием при более низкой температуре $T_f = T_c - 7^\circ\text{C}$ может быть объяснено ускорением диффузии небольших молекул воды от зоны контакта двух поверхностей в объем полимера. Дополнительным благоприятным фактором ускорения диффузии молекул воды может являться резкое возрастание доли свободного объема при $T \geq T_c$ из-за интенсивного микроброуновского кооперативного движения сегментов.

Таким образом, присутствие воды в зоне контакта поверхностей ПЭТФ не оказывается нега-

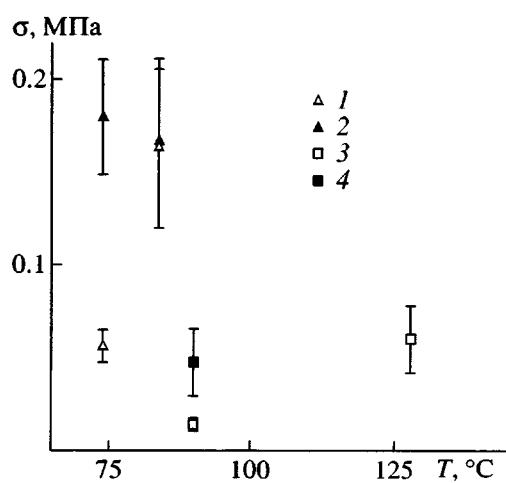


Рис. 1. Зависимость прочности сдвига от температуры формирования соединений аморфный ПЭТФ–аморфный ПЭТФ (1, 2) и кристаллический ПЭТФ–кристаллический ПЭТФ (3, 4), сформированных в среде атмосферного воздуха (1, 3) и в контакте с водой (2, 4).

тивным образом на их сцеплении, а в ряде случаев приводит к заметному росту прочности сцепления по сравнению с прочностью контактов, сформированных в среде атмосферного воздуха.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Петухов Б.В.* Полиэфирные волокна. М.: Химия, 1976.
2. *Miyagi A., Wunderlich B.* // *J. Polym. Sci. A-2.* 1972. V. 10. № 11. P. 2073.
3. *Vergelati C., Pervuelz A., Vovelle L., Romero M.A., Holl Y.* // *Polymer.* 1994. V. 35. № 2. P. 262.
4. *Toda T., Yoshida H., Fukunishi K.* // *Polymer.* 1995. V. 36. № 4. P. 699.
5. *Sun N., Yang J., Shen D.* // *Polymer.* 1999. V. 40. № 23. P. 6619.
6. *Boiko Yu.M., Guerin G., Marikhin V.A., Prud'homme R.E.* // *Polymer.* 2001. V. 42. № 21. P. 8695.
7. *Бойко Ю.М., Prud'homme R.E.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С. 451.
8. *Kline D.B., Wool R.P.* // *Polym. Eng. Sci.* 1988. V. 28. № 1. P. 52.

Effect of Water on Autoadhesion of a Polyester

Yu. M. Boiko

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

Abstract—The films of amorphous and semicrystalline poly(ethylene terephthalate) were brought into contact in the region of the glass transition temperature T_g in air or in the presence of water in the contact zone. The shear strength of the resulting amorphous PET–amorphous PET and crystalline PET–crystalline PET autoadhesive joints was measured at room temperature. It was shown that the presence of water in the contact zone does not result in a decrease in the joint strength; moreover, in some instances, this value increases by a factor of three. The reasons for increasing the adhesive strength of PET surfaces in the presence of water are discussed.