

УДК 541.64:539.3

САМОСЦЕПЛЕНИЕ НЕКРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ И КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2003 г. Ю. М. Бойко

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

Поступила в редакцию 02.10.2002 г.

Принята в печать 08.04.2003 г.

Пленки кристаллизующегося (ПЭТФ) и некристаллизующихся аморфных полимеров (ПС и полифениленоксид – ПФО) приведены в контакт внахлестку выше и ниже температуры стеклования полимера в объеме T_c для изучения процесса залечивания симметричных границ раздела ПЭТФ–ПЭТФ, ПС–ПС и ПФО–ПФО. Полнота залечивания границ раздела оценена по прочности на сдвиг σ полученных аутогезионных соединений, которая измерена при комнатной температуре. Значения σ , развивающиеся после контакта ПФО с ПФО и ПС с ПС по крайней мере на один десятичный порядок превосходят значения σ после контакта ПЭТФ с ПЭТФ при температуре залечивания (или контакта), равноудаленной от T_c . Проанализированы причины низкой молекулярной подвижности в аморфном ПЭТФ, делающей невозможным полное залечивание границы раздела ПЭТФ–ПЭТФ.

ВВЕДЕНИЕ

Адгезия полимеров является одной из важных областей физики полимеров. Частным случаем адгезии, который и рассматривается в настоящей работе, является аутогезия [1], т.е. процесс сцепления при контакте двух образцов одного и того же полимера, которое назовем самосцеплением. Процесс самосцепления полимера с одинаковой ММ обычно отождествляется с залечиванием симметричной границы раздела [2]. Оценка степени завершенности этого процесса практически важна, так как для получения качественного полимерного изделия из гранул или порошков необходимо полное залечивание зон контакта между всеми частицами.

При полном залечивании границы раздела в зоне первоначального контакта восстанавливается взаимопроникающая сетка межмолекулярных зацеплений, характерная для объема полимера (блочного образца). Для этого требуется диффузия макромолекулы через границу раздела в направлении, перпендикулярном плоскости границы раздела, на глубину $X_\infty = 0.8R_n$ [2], где R_n – радиус инерции макромолекулы, имеющей форму статистического клубка. Начиная с этого момента механические свойства в зоне контакта и в лю-

бом сечении объема полимера становятся эквивалентными (прочность σ_∞).

Одним из наиболее распространенных методов оценки самосцепления или полноты залечивания границы раздела является измерение прочности в зоне первоначального контакта σ , так как значение σ прямо пропорционально глубине диффузии сегментов X через границу раздела в направлении, перпендикулярном границе раздела [2]

$$\frac{X}{X_\infty} = \frac{\sigma}{\sigma_\infty} \quad (1)$$

Полное залечивание симметричных границ раздела некристаллизующихся ПС и ПММА (выход значения σ на плато $\sigma = \sigma_\infty$) достигается уже через несколько часов при температурах залечивания $T_3 \sim T_c + 10^\circ\text{C}$ [3, 4]. По аналогии можно было бы ожидать полного залечивания симметричной границы раздела аморфного кристаллизующегося полимера при близких температурах и временах залечивания t_3 . Действительно, температура холодной кристаллизации $T_{x,k}$, являющаяся верхним пределом проведения этого процесса, обычно выше T_c на 20–30°C, что позволяет проводить залечивание границы раздела кристаллизующегося полимера в аморфном состоянии при $T_c \leq T_3 \leq T_c + 20^\circ\text{C}$.

E-mail: yuri.boiko@pop.ioffe.rssi.ru (Бойко Юрий Михайлович).

Однако вопреки ожиданиям залечивание симметричной границы раздела (контакт внахлестку) типичного аморфного кристаллизующегося полимера (ПЭТФ) при $T_3 \leq T_{x,k}$ приводило к низкой прочности при сдвиге в зоне контакта σ [5]. Так, максимальное значение σ порядка 0.3 МПа, измеренное при комнатной температуре ($< T_3$) и достигаемое для границы раздела аморфный ПЭТФ–аморфный ПЭТФ при $T_3 = T_c + 13^\circ\text{C}$ [5], оказалось более чем на десятичный порядок ниже значения $\sigma_\infty = 7.2$ МПа для полностью залеченной (при $T_3 = T_c + 13^\circ\text{C}$) границы раздела атактический (некристаллизующийся) ПС–атактический ПС [3], также определенной для контакта внахлестку. Низкие максимально достижимые значения прочности при сдвиге $\sigma \leq 0.7$ МПа для этой же геометрии контакта наблюдались для другого кристаллизующегося полимера – полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) после залечивания симметричной границы раздела аморфный ПЭЭК–аморфный ПЭЭК при $T_3 \leq T_c + 17^\circ\text{C}$ [6].

Значения прочности блочных образцов указанных полимеров являются величиной одного порядка. В частности, значения прочности при растяжении для аморфных ПС, полифениленоксида (ПФО) и ПЭТФ соответственно составляют 43 [7], 62 [7] и 52 МПа [8]. Следовательно, ожидаемые значения σ_∞ для полностью залеченных симметричных границ раздела этих полимеров также близки. Однако максимально достижимые значения σ для симметричных границ раздела аморфных кристаллизующихся полимеров по крайней мере на один десятичный порядок меньше значения $\sigma_\infty = 7.2$ МПа для аморфного ПС при аналогичной геометрии контакта и условиях испытаний. Это свидетельствует о невозможности полного залечивания симметричных границ раздела кристаллизующихся полимеров в аморфном состоянии. В соответствии с соотношением (1) такая низкая прочность для аморфных границ раздела ПЭТФ–ПЭТФ и ПЭЭК–ПЭЭК указывает на то, что глубина диффузии сегментов X для этих полимеров составляет не более 10% от значения $0.8R_n$. Следовательно, молекулярная подвижность на поверхности и границах раздела некристаллизующихся полимеров значительно интенсивнее, чем в аморфных кристаллизующихся полимерах.

Для лучшего понимания причин существенно различающейся молекулярной подвижности в аморфных полимерах двух типов и невозможности полного залечивания симметричных границ раздела кристаллизующихся полимеров в аморфном состоянии в данной работе сопоставляется эволюция прочности сдвига после самосцепления поверхностей некристаллизующихся полимеров (ПС и ПФО) и аморфного ПЭТФ. Повышенная молекулярная подвижность на поверхности [9] и ее сохранение на начальных стадиях залечивания границ раздела аморфных полимеров [5, 7, 10], в том числе кристаллизующихся [5], может приводить к кристаллизации в зоне контакта поверхностей аморфного ПЭТФ при $T_3 < T_{x,k}$ объема образца. С учетом влияния этого фактора на развитие прочности в данной работе проведена оценка наиболее низкой температуры, при которой возможна кристаллизация в зоне контакта поверхностей аморфного ПЭТФ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ПЭТФ с $M_\eta = 15 \times 10^3$ и аморфные ПС ($M_w = 23 \times 10^4$, $M_w/M_n = 2.84$, $T_c = 103^\circ\text{C}$) и ПФО ($M_w = 44 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.91$, $T_c = 216^\circ\text{C}$).

Гранулы ПЭТФ прессовали при 280°C с последующей закалкой расплава в воде с тающим льдом. Часть полученных таким образом аморфных пленок ($T_c = 81^\circ\text{C}$) подвергали кристаллизации при 180°C в течение 10 мин. Пленки ПС и ПФО получали экструзией расплава. Толщина пленок составляла около 100 мкм.

Пленки длиной 50 и шириной 5 мм приводили попарно в контакт внахлестку на площади $5 \times 5 \text{ mm}^2$ и помещали в пресс на период времени t_3 от 2 мин до 24 ч под небольшим давлением (0.8 МПа) для залечивания границ раздела (формирования аутогезионных соединений) ПФО–ПФО, ПС–ПС и ПЭТФ–ПЭТФ соответственно при $90^\circ\text{C} \leq T_3 \leq 193^\circ\text{C}$, $55^\circ\text{C} \leq T_3 \leq 90^\circ\text{C}$ и $64^\circ\text{C} \leq T_3 \leq 108^\circ\text{C}$. Преимуществом контакта внахлестку является большее значение усилия, регистрируемое при последующих механических испытаниях [11], так как в данном случае вся зона контакта одновременно сопротивляется внешней нагрузке. Это важно при адгезионных экспериментах ниже T_c . В частности, формирование перечисленных вы-

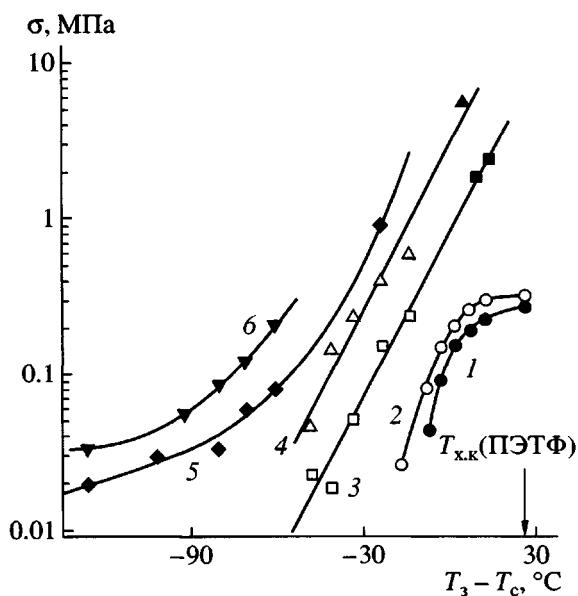


Рис. 1. Прочность при сдвиге при комнатной температуре в зависимости от температуры залечивания, приведенной к T_c , для аморфных границ раздела ПЭТФ–ПЭТФ (1, 2) (с использованием значений σ из работы [5]), ПС–ПС (3, 4) (при $T_3 > T_c$ использованы значения σ из работы [3], которые обозначены темными точками) и ПФО–ПФО (5, 6). $t_3 = 5$ мин (1), 15 ч (2), 2 мин (3), 24 ч (4, 6) и 10 мин (5).

ше соединений при аналогичных условиях в образцах, предназначенных для испытаний на разрыв, не позволяло надежно зарегистрировать очень низкие значения разрывной нагрузки.

К свободным концам сформированных аутогезионных соединений при комнатной температуре прикладывали растягивающую нагрузку, что приводило к деформированию в моде сдвига в зоне соединения двух пленок, вплоть до разрушения соединения в зоне первоначального контакта. Прочность при сдвиге определяли общепринятым путем [12]: делением нагрузки при разрушении на площадь начального контакта 25 mm^2 без учета неоднородности распределения напряжений вдоль зоны контакта. Более подробно методика эксперимента описана в работах [5, 7, 10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены значения прочности при сдвиге, измеренной при комнатной температуре, в зависимости от температуры контакта поверхностей аморфных полимеров, приведенной к T_c

для корректного сопоставления. Для каждой из симметричных границ раздела ПС–ПС, ПФО–ПФО и ПЭТФ–ПЭТФ рассматриваются малые (минуты) и большие времена контакта (или залечивания) (десятки часов). Как видно, наибольшие значения σ при одинаковых значениях $T_3 - T_c$ и близких значениях t_3 наблюдаются для границы раздела ПФО–ПФО, а наименьшие – для границы раздела ПЭТФ–ПЭТФ. При этом рост прочности для границы раздела ПФО–ПФО с повышением температуры контакта происходит наиболее резко. Для границы раздела ПС–ПС зависимости $\lg \sigma - (T_3 - T_c)$ носят линейный характер (при $T_3 > T_c$ использованы данные работы [3], полученные для аутогезионных соединений внахлестку высокомолекулярного ПС с молекулярными характеристиками, близкими к использованному нами ПС: $M_n = 143 \times 10^3$, $M_w = 262 \times 10^3$). Для границы раздела ПЭТФ–ПЭТФ рост значения $\lg \sigma$ с повышением T_3 носит затухающий характер при двух значениях времени залечивания с выходом на плато $\sigma = 0.32 \text{ МПа}$ для $t_3 = 15$ ч при $T_3 \geq T_c + 13^\circ\text{C}$. При этом повышение температуры залечивания от $T_c + 13^\circ\text{C}$ до $T_c + 27^\circ\text{C}$ при $t_3 = 15$ ч не приводит к увеличению прочности и сопровождается холодной кристаллизацией в объеме полимера [5]. Как следует из рис. 1, величины σ для границы раздела ПС–ПС при малых и больших временах на один десятичный порядок выше значений σ для ПЭТФ–ПЭТФ после залечивания при одной и той же температуре по отношению к T_c .

На рис. 2 показана кинетика роста прочности для границы раздела ПЭТФ–ПЭТФ при $T_3 = T_c + 27^\circ\text{C}$ (108°C). Как видно, увеличение прочности прекращается при $t_3 \geq 30$ мин. Начиная с $t_3 = 30$ мин наблюдается холодная кристаллизация в объеме ПЭТФ (PCA) [5]. Такое поведение, с одной стороны, указывает на негативную роль кристаллизации в процессе залечивания границы раздела ПЭТФ (диффузия сегментов блокируется), а с другой – на чувствительность процесса залечивания границы раздела аморфного ПЭТФ к кристаллизации ПЭТФ в объеме и на границе раздела происходит при близких температурно-временных условиях.

Зависимости $\sigma - t_3$ для границ раздела аморфный ПЭТФ–аморфный ПЭТФ и аморфный

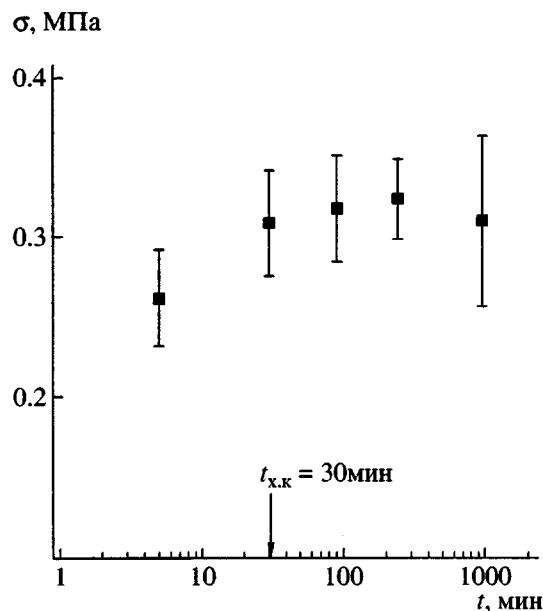


Рис. 2. Прочность при сдвиге границы раздела ПЭТФ–ПЭТФ при комнатной температуре в зависимости от времени залечивания (контакт изначально аморфных пленок) при $T_3 = 108^\circ\text{C}$.

ПЭТФ–криスタллический ПЭТФ после их залечивания при 74°C приведены на рис. 3. Причины сцепления ПЭТФ при $T_3 < T_c$ подробно обсуждались в работе [5]. Как следует из данных рис. 3, прочность при сдвиге для симметричной границы раздела аморфного ПЭТФ выше значений σ для границы раздела аморфный ПЭТФ–кристаллический ПЭТФ. Однако разница между величинами σ для двух границ раздела не превышает 20–25% в то время как значение прочности для границы раздела кристаллический ПЭТФ–кристаллический ПЭТФ после залечивания при 74°C более чем на десятичный порядок ниже. Так как зависимость прочности от времени (физического) залечивания границ раздела обычно выражается в виде $\sigma = (t_3)^\alpha$, где $\alpha \leq 1/2$ [2], из данных рис. 3 можно определить скорость роста прочности по углу наклона α . Как видно, скорость роста прочности при сдвиге α для двух границ раздела постоянна (характер зависимостей линейный) и практически совпадает по величине (для границ раздела аморфный ПЭТФ–аморфный ПЭТФ и аморфный ПЭТФ–кристаллический ПЭТФ значение α соответственно составляет 0.125 и 0.117). Следовательно, эволюция прочности на этих двух границах раздела определяется одним и тем же процес-

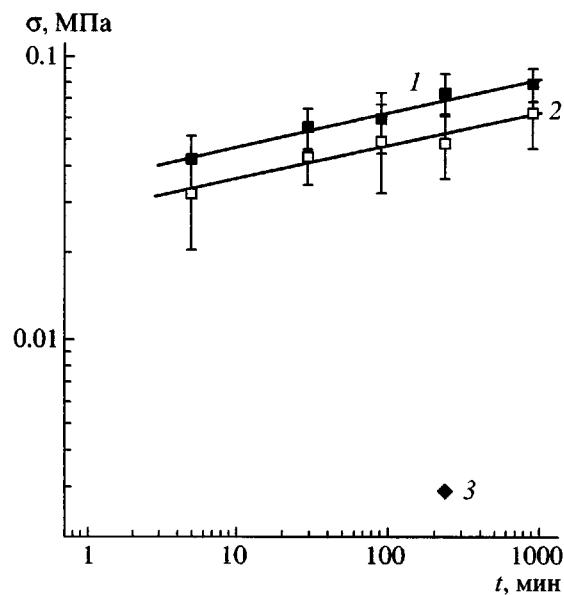


Рис. 3. Зависимость прочности при сдвиге при комнатной температуре от времени залечивания в двойных логарифмических координатах при $T_3 = 74^\circ\text{C}$ для границ раздела ПЭТФ: аморфный–аморфный (1), аморфный–кристаллический ($K = 27\%$) (2), кристаллический–кристаллический ($K = 27\%$) (3) (с использованием значений σ из работы [5]). Сплошные линии соответствуют результатам линейного регрессионного анализа. $\alpha = 0.125$ (1) и 0.117 (2).

сом – диффузией сегментов цепей аморфного ПЭТФ.

Данные рис. 3 указывают на то, что при температуре 74°C ($T_c - 7^\circ\text{C}$) при $t \leq 15$ ч кристаллизации слоя аморфного ПЭТФ, примыкающего к границе раздела, не происходит. В противном случае следовало бы ожидать значений прочности для границы раздела аморфный ПЭТФ–кристаллический ПЭТФ, близких по величине к прочности для границы раздела кристаллический ПЭТФ–кристаллический ПЭТФ. Действительно, кристаллиты кристаллического ПЭТФ в качестве зародышей могут инициировать кристаллизацию в аморфном ПЭТФ. Это предположение подтверждается отсутствием областей трехмерного порядка на поверхности аморфного ПЭТФ после отжига в области T_c в течение нескольких суток, несмотря на формирование упорядоченных доменов (областей ближнего порядка) размером 50–100 Å [13].

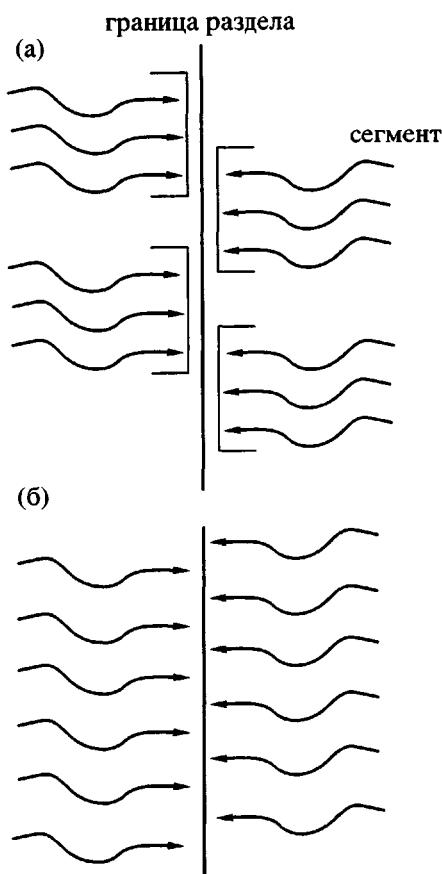


Рис. 4. Схематичное представление процесса диффузии сегментов через границу раздела кристаллизующегося (синхронное кооперативное движение нескольких сегментов) (а) и некристаллизующегося аморфного полимера (индивидуальное движение сегментов) (б).

ДИСКУССИЯ

Hayes и др. [14] изучали кристаллизацию аморфных пленок ПЭТФ толщиной 150 нм в поверхностном слое глубиной около 5 нм (фотоэлектронная спектроскопия) и в объеме образца (ИК-спектроскопия) по кинетике роста числа транс-конформеров в гликолевых группах цепи. Было показано, что отжиг при 90°C в течение 2 ч не вызывает конформационных изменений ни на поверхности, ни в объеме; гоши-транс-переход реализовывался за 30 мин на поверхности и более чем за 2 ч в объеме при 95°C, а также за 15 мин на поверхности и 30 мин в объеме при 110°C. Эти результаты подтверждают высказанное выше предположение о близости температурно-временных условий кристаллизации ПЭТФ на поверхности и в объеме, хотя, как ожидалось,

кристаллизация поверхности происходила несколько быстрее. Отметим, что время завершения кристаллизации ПЭТФ в объеме 30 мин при 110°C в работе [14] хорошо согласуется с результатами работы [5] по кристаллизации ПЭТФ с $M_n = 15 \times 10^3$ при 108°C: во временному диапазоне 30 мин $\leq t \leq 15$ ч кристалличность не изменялась и составляла около 32% (данные ДСК).

Оценим величину возможного снижения $T_{x,k}$ на поверхности ПЭТФ по снижению на поверхности T_c . В работе [5] было показано, что самоцепление аморфного ПЭТФ наблюдается после залечивания при $T_3 \geq T_c - 17^\circ\text{C}$. Если принять наиболее низкую температуру, при которой происходит аутогезия, за T_c на поверхности $T_{c,p}$, то значение $T_{c,p}$ для ПЭТФ будет на $\sim 17^\circ\text{C}$ ниже T_c объема этого же образца. Предполагая аналогичное снижение значения $T_{x,k}$ на поверхности ПЭТФ (на $\sim 17^\circ\text{C}$) по сравнению с $T_{x,k}$ в объеме полимера (108°C [5]), кристаллизация в поверхностном слое ПЭТФ ожидается при температурах не ниже 91°C . Это значение температуры хорошо коррелирует с $T_{x,k} = 95^\circ\text{C}$ из работы [14]. На основании проведенного анализа можно сделать вывод, что низкие значения прочности сдвига при $T_3 < 95^\circ\text{C}$ для границы раздела аморфный ПЭТФ–аморфный ПЭТФ, указывающие на малую глубину диффузии сегментов (порядка нескольких ангстрем в случае максимальной прочности 0.3 МПа [5]), и затухающий характер ее роста (рис. 1) не могут быть объяснены кристаллизацией на границе раздела.

Одна из основных причин низкой подвижности молекул в ПЭТФ состоит в высоком значении энергии межмолекулярной когезии $E_k = 62$ кДж/моль (для сравнения, значение для ПС $E_k = 35$ кДж/моль) [15], связанное с диполь–дипольным взаимодействием. Его результатом является более компактная упаковка молекул в аморфном ПЭТФ (плотность $\rho = 1.34$ г/см³), чем в ПС ($\rho = 1.05$ г/см³). Сильное межмолекулярное взаимодействие в ПЭТФ предполагает ярче выраженный кооперативный характер движения сегментов при $T_3 > T_c$, который наряду с наличием областей ближнего порядка неблагоприятен для встречного перемещения сегментов через границу раздела. Действительно, кооперативная (синхронная) диффузия нескольких сегментов через границу раздела (рис. 4а) существенно увеличивает вероятность блокирования встречного перемещения по срав-

нению с диффузией индивидуальных сегментов (рис. 4б).

Для преодоления физического взаимодействия между сегментами молекул ПЭТФ, нарушения ближнего порядка и перехода диффузии на механизм “индивидуального перемещения сегментов” (рис. 4б) требуется более интенсивное микроброуновское движение, чем в случае ПС. Следовательно, если полное залечивание симметричной границы раздела некристаллизующегося полимера осуществимо при $T_3 \sim T_c + 10^\circ\text{C}$, то в случае аморфного кристаллизующегося полимера завершение этого процесса требует более высокой температуры. Однако дальнейшее повышение температуры до наступления кристаллизации возможно лишь на $10\text{--}20^\circ\text{C}$ (до $T_3 \sim T_c + 20^\circ\text{C}$, $T_3 \sim T_c + 30^\circ\text{C}$), что недостаточно. По-видимому, при размораживании трансляционного движения сегментов кристаллизующегося полимера происходит формирование областей ближнего порядка, что термодинамически благоприятно, так как облегчает последующую кристаллизацию, но затрудняет диффузию через границу раздела. Справедливость такого предположения подтверждается торможением молекулярной подвижности, наблюдавшейся в процессе отжига аморфного ПЭТФ выше T_c (при 90°C) (уширение синглетной линии ЯМР) [16]. В то же время более слабое физическое взаимодействие между молекулами некристаллизующегося полимера позволяет ослабить межмолекулярное взаимодействие в мере, достаточной для диффузии сегментов через границу раздела преимущественно индивидуально (рис. 4б), при более низких температурах.

Из аргументов, приведенных в данной работе, можно сделать вывод, что низкая прочность для границы раздела аморфный ПЭТФ–аморфный ПЭТФ, обусловленная малой глубиной диффузии, и невозможность ее полного залечивания при $T_c < T_3 < T_{\text{хк}}$ связаны не с кристаллизацией в зоне контакта, а с кооперативным характером поступательного перемещения сегментов через границу раздела и формированием областей ближнего порядка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Воюцкий С.С.* Аутогезия и адгезия высокополимеров. М.: Ростехиздат, 1960.
2. *Wool R.P.* Polymer Interfaces: Structure and Strength. New York: Hanser Press, 1995.
3. *Kline D.B., Wool R.P.* // Polym. Eng. Sci. 1988. V. 28. № 1. P.52.
4. *Jud K., Kausch H.H., Williams J.G.* // J. Mater. Sci. 1981. V. 16. № 1. P. 204.
5. *Boiko Yu.M., Guerin G., Marikhin V.A., Prud'homme R.E.* // Polymer. 2001. V. 42. № 21. P. 8695.
6. *Cho B.-R., Kardos J.L.* // J. Appl. Polym. Sci. 1995. V. 56. P. 1435.
7. *Boiko Yu.M., Prud'homme R.E.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 19. P. 6620.
8. *Гуль В.Е.* Структура и прочность полимеров. М.: Химия, 1971.
9. *Kajiyama T., Tanaka K., Takahara A.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 9. P. 3482.
10. *Boiko Yu.M., Prud'homme R.E.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 12. P. 3708.
11. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering / Ed. by Kroshwitz J.I. New York: Wiley, 1985. V. 1.
12. *Wu S.* Polymer Interface and Adhesion. New York: Marcel Dekker, 1982.
13. *Yeh G.S.Y., Geil P.H.* // J. Macromol. Sci. B. 1967. V. 1. № 2. P. 235.
14. *Hayes N.W., Beamson G., Clark D.T., Law D.S.-L., Raval R.* // Surface and Interface Analysis. 1996. V. 24. № 10. P. 723.
15. *Van Krevelen D.V.* Properties of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1997.
16. *Митченко Ю.И., Грибанов С.А., Дъячков А.Н., Айзенштейн Э.М.* // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 7. С. 1497.

Self-Bonding of Noncrystallizable and Crystallizable Amorphous Polymers

Yu. M. Boiko

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

Abstract—To study the healing processes on symmetric interfaces in PET–PET, polystyrene(PS)–PS, and PPO–PPO systems, the films of crystallizable (PET) and noncrystallizable amorphous polymers [PS and poly(phenylene oxide) (PPO)] were brought into contact in an overlapping mode at temperatures below and above the bulk glass transition temperature T_g . The completeness of healing of interfacial boundaries was estimated in terms of the shear strength σ of self-adhesive joints as measured at room temperature. Upon contacts of PPO with PPO and PS with PS, the resultant σ values appear to be, at least, one order of magnitude higher than the corresponding σ values for PET–PET contacts at the healing temperature (or the contact temperature), which is equidistant from the glass transition temperature T_g . The reasons for the low molecular mobility in an amorphous PET, which makes impossible a complete healing of the PET–PET interface, are analyzed.