

Разрыв молекул при разрушении адгезионного соединения между двумя образцами полимера

© Ю.М. Бойко, Р.И. Мамалимов, В.И. Веттегрень

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: yuri.boiko@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 29 января 2013 г.)

С помощью метода ИК Фурье-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения исследованы поверхности, образовавшиеся после разрушения соединений двух образцов полистирола (PS). Адгезионная связь между образцами была создана путем их прижатия друг к другу и выдержке в течение 1 часа под давлением 0.8 МПа при температуре 80°C, которая на ~23°C ниже температуры стеклования PS. Установлено, что после разрушения на поверхностях увеличивается концентрация концов молекул, которые образовались при разрыве углерод-углеродных связей в скелете молекул PS.

1. Введение

Как известно [1,2], линейные полимеры состоят из длинных цепных молекул, в которых число атомов в цепи может превышать 10^5 , а ее длина — $30 \mu\text{m}$. Интенсивное движение таких макромолекул начинается лишь при определенной температуре (T) — температуре стеклования (T_g) [1,2]. И если два полимерных образца выдерживать в контакте при $T \geq T_g$ в течение нескольких минут или часов, то полимерные молекулы „переползают“ из одного образца в другой, что приводит к образованию прочной адгезионной связи между образцами [3–5].

В цикле работ [6–12], проведенных за последние 15 лет, было показано, что достаточно прочное сцепление между аморфными полимерами развивается и после выдерживания их в контакте в течение вышеуказанной длительности при температурах, которые на несколько десятков градусов ниже T_g . Было высказано предположение, что и в этом случае происходит взаимное проникновение макромолекул через зону контакта образцов.

С целью проверки реалистичности данного молекулярного механизма сцепления между аморфными полимерами при $T < T_g$ в настоящей работе использован метод ИК Фурье-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy — ATR-FTIR), так как с его помощью может быть идентифицировано образование новых концов молекул после их разрыва.

2. Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был выбран аморфный высокомолекулярный полистирол (PS). Он построен путем чередования мономерных звеньев, строение которых имеет вид: $-(\text{H}_2)\text{C}-\text{C}(\text{HPh})-$, где H и Ph — „боковые“ по отношению к углеродной цепи атом водорода и ароматическая группа C_6H_5 .

Температура T_g исследованного PS, измеренная методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе DSC-4 (Perkin Elmer) при скорости нагревания $10^\circ\text{C}/\text{min}$, составляла 103°C .

Образцы имели вид параллелепипедов толщиной $\sim 100 \mu\text{m}$, шириной 1 см и длиной 4 см. Чтобы сформировать адгезионные соединения, два образца PS выдерживались в контакте в прессе Carver под давлением 0.8 МПа при температуре 80°C в течение 1 ч. Сформированные вышеописанным способом адгезионные соединения PS–PS разрушались путем расслаивания при комнатной температуре.

Чтобы получить спектры поглощения поверхностного слоя образцов до и после разрушения адгезионного соединения, они прижимались к призме KRS-5, помещенной в приставку ATR-8000 (Shimadzu Corporation). Приставку с образцом устанавливали в кюветное отделение Фурье-спектрометра IR Prestige-21. Инфракрасные спектры ATR записывались с разрешением 2cm^{-1} в неполяризованном свете. Угол падения света на образец $\theta = 45^\circ$ превышал критический угол (42°) полного внутреннего отражения на границе раздела KRS-5–PS. В этих условиях амплитуда электрического вектора света уменьшается экспоненциально от поверхности PS в глубь образца. Толщина d , на которой она уменьшается в $e \approx 2.7$ (основание натуральных логарифмов) раз, а интенсивность света — в $e^2 \approx 8$ раз, рассчитывалась по известной формуле [13–15]

$$d = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \left[\sin^2 \theta - (n_2/n_1)^2 \right]^{1/2}}, \quad (1)$$

где λ — длина волны, $n_1 = 2.4$ и $n_2 = 1.6$ (в диапазоне волновых чисел $\nu = 1600\text{--}1800 \text{cm}^{-1}$) — показатели преломления призмы и образца PS соответственно. Величина d , рассчитанная по этой формуле, составила $\sim 1.6\text{--}1.7 \mu\text{m}$. При расчете концентрации (C) образовавшихся после разрушения концевых группировок по

формуле (3) (см. ниже) величина C делилась на число отражений луча в призме, составлявшее 20.

Чтобы минимизировать искажения спектров, вызванные атмосферной влагой, через приставку продували сухой воздух.

В методе ATR-FTIR значительные искажения могут возникать из-за несовершенного контакта между образцом и призмой, вызванного наличием неровностей на поверхности образца. С течением времени неровности деформируются, и качество контакта растет. Это приводит к росту интенсивности всех полос в спектрах ATR-FTIR. Чтобы нивелировать влияние этого эффекта, измеренную оптическую плотность D при волновом числе ν делили на оптическую плотность D_{1604} в максимуме полосы $\nu = 1604 \text{ cm}^{-1}$, приписанную колебаниям бензольного кольца [16]. Ее оптическая плотность при разрывах полимерных молекул практически не изменяется и может быть использована для контроля качества контакта.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость величины отношения D/D_{1604} от волнового числа ν для поверхностных слоев пленки PS до и после разрушения адгезионного соединения PS–PS в различные моменты времени. Как видно, после разрушения величина отношения D/D_{1604} в области волновых чисел $1620\text{--}1770 \text{ cm}^{-1}$ растет. В этой области волновых чисел расположен ряд сильно перекрывающихся полос поглощения. Чтобы их разделить, сначала из значений D/D_{1604} , измеренных в различные моменты времени t после разрушения, вычитали величину этого же отношения в спектре образца исходного PS. Результаты этой процедуры представлены на рис. 2 для $t = 1, 30$ и 50 min . В полученных таким

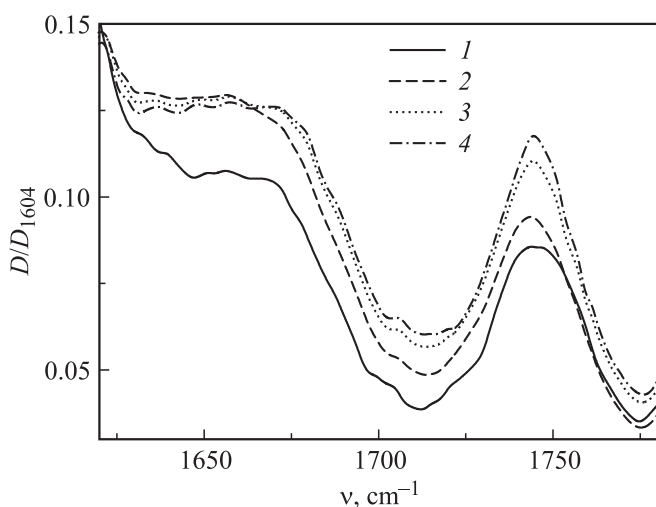


Рис. 1. Фрагмент спектра ATR-FTIR в диапазоне $\nu = 1600\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$ до (1) и после разрыва (2–4) через 1 min (2), 30 min (3) и 50 min (4).

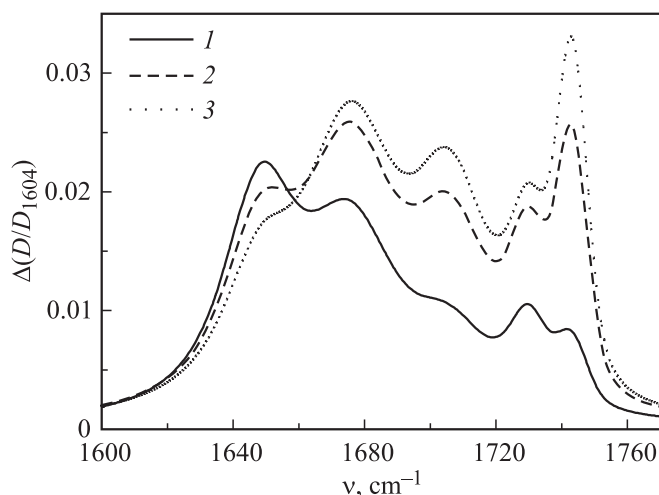


Рис. 2. Дифференциальные спектры ATR-FTIR, полученные путем вычитания спектров PS после и до разрушения через 1 min (1), 30 min (2) и 50 min (3).

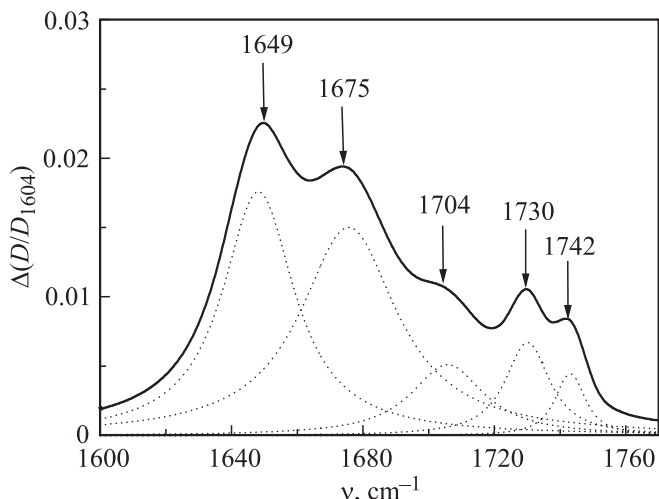


Рис. 3. Разложение дифференциального спектра ATR-FTIR разрушенного PS при $t = 1 \text{ min}$ (сплошная линия) на составляющие его дисперсионные полосы (показаны пунктиром).

способом дифференциальных спектров наблюдается 5 сильно перекрывающихся максимумов. Известно, что полосы в спектре полимеров имеют дисперсионную форму [17–19]

$$D(\nu) = \frac{D_0 \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}{(\nu_0 - \nu)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}, \quad (2)$$

где D_0 — значение оптической плотности в максимуме полосы, а Γ — ее ширина (на половине D_0).

В рамках этих представлений спектры были разложены на составляющие их полосы (пример такого разложения показан на рис. 3) и определены волновые числа их максимумов. Они приведены в таблице. Согласно

Волновые числа максимумов полос, приписанных [20–22] валентным колебаниям связей С=С и С=О на концах молекул PS, и концентрация новых концов, образовавшихся при разрушении адгезионного соединения PS–PS

Соединение	ν , cm^{-1}	$C_v \times 10^{-19}$, cm^{-3}
$R(Ph)C=CH_2$	1649	2.24
$R(Ph)C=O$	1675	~ 0.1
$R(OH)C=O$	1704	0.07
$R(H)C=O$	1730	0.38
$R(OR)C=O$	1742	0.10
Сумма	–	~ 2.89

литературным данным [20–22], эти полосы приписаны валентным колебаниям С=С или С=О связей, входящих в состав молекулярных группировок, расположенных на концах макромолекулы PS. Этот результат является прямым доказательством проникновения молекул PS через зону контакта PS–PS при температурах на $\sim 20^\circ\text{C}$ ниже T_g . Он свидетельствует о справедливости предположения, высказанного в работах [6–12], о достаточно высокой подвижности длинных линейных макромолекул аморфных полимеров при температурах на несколько десятков градусов ниже T_g , приводящей к их взаимному проникновению через зону контакта полимер–полимер и формированию взаимопроникающей структуры, разрушение которой при последующем приложении механической нагрузки сопровождается разрывами полимерных молекул.

По значениям пиковой интенсивности оптической плотности полос рассчитывали концентрации C молекулярных группировок, образовавшихся в результате разрушения (указаны в таблице), при использовании формулы

$$C = \Delta Ds / kd, \quad (3)$$

где ΔD — величина оптической плотности из разностного спектра, k — молярный коэффициент поглощения, s — поправочный коэффициент, учитывающий возможное улучшение контакта между образцом и призмой при увеличении t и равный отношению оптических плотностей в моменты времени $t = 50 \text{ min}$ и t для полосы $\nu = 1604 \text{ cm}^{-1}$. Необходимые для этих целей значения k были взяты из работ [17–19]. Результаты проведенных расчетов величины C приведены в таблице. Видно, что концентрация концевых группировок, содержащих С=С связи, заметно (в 4 раза) превосходит суммарную концентрацию всех остальных группировок, включающих С=О связи. Это означает, что при разрушении в первую очередь образуются группировки $R(Ph)C=CH_2$.

Возможны два основных способа образования концевых группировок в PS. 1 — при разрушении берега трещин разогреваются, что ведет к термодеструкции PS; 2 — при разрушении молекулы PS разрываются под действием механического напряжения. Спектры ATR-FTIR после термодеструкции PS исследовались в рабо-

тах [22–24]. Было установлено, что с течением времени наблюдается рост интенсивности полос, соответствующих только группировкам, содержащим кислород. В отличие от результатов, полученных в настоящей работе, образования группировок $R(Ph)C=CH_2$ не наблюдалось. По этой причине контролирование процесса разрушения адгезионных соединений PS–PS при $T < T_g$ процессом термодеструкции представляется маловероятным.

Оценим число разрывов, приходящихся в среднем на одну макромолекулу PS. Как следует из таблицы, суммарная концентрация группировок в объеме вещества C_v через 1 min после разрушения составляет $\sim 2.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Тогда суммарная концентрация группировок в массе вещества $C_m = C_v / \rho$, где ρ — плотность (для PS $\rho = 1.05 \text{ g/cm}^3$ [1]), составит $C_m \approx 2.8 \times 10^{19} \text{ g}^{-1}$. Число макромолекул N в массе вещества m составляет $N = mN_A / M$, где N_A и M — число Авогадро и молекулярная масса соответственно. Следовательно, в 1 g исследованного PS до разрушения, имеющего $M = 81 \times 10^3 \text{ g/mol}$, содержится $N \approx 10^{19}$ макромолекул. С учетом того, что при каждом разрыве цепи образуются две новые концевые группировки, среднее число разрывов (f), приходящихся на одну цепь, составит $f = C_m / 2N$.

Предположим, что градиент концентрации разрывов в исследуемом слое толщиной $\sim 1.6 \mu\text{m}$ отсутствует. Тогда использование полученных выше величин $C_m = 2.7 \times 10^{19} \text{ g}^{-1}$ и $N = 10^{19} \text{ g}^{-1}$ дает значение $f \approx 1-2$, что представляется разумной величиной. Это значение f , усредненное по всей глубине слоя, анализируемого при использовании метода ATR-FTIR, является минимальным.

Альтернативной оценкой величины f является отнесение концентрации образованных при разрушении новых концевых групп к толщине слоя, который соответствует глубине взаимной диффузии (X), обеспечивающей прочное сцепление между полимерами при $T < T_g$ ($X \approx 2-3 \text{ nm}$) [10,12]. В этом случае, значение f будет максимальным и составит $f \approx 10^3$. Реализация подобного сценария механизма разрушения означает, что каждая из молекул исследованного PS (состоящая из 800 чередующихся звеньев) должна была бы полностью распастись на мономеры, что представляется маловероятным. Следовательно, данная оценка величины f является явно завышенной.

Действительно, в работах [8,25] было выявлено, что на поверхности разрушенных адгезионных соединений PS–PS наблюдаются неоднородности высотой субмикронного размера. Это дает оценку числа разрывов каждой молекулы $f \approx 10$.

Таким образом, взаимная диффузия полимерных цепей при $T < T_g$ позволяет установить достаточно сильное межмолекулярное взаимодействие в зоне контакта, благодаря которому механическая нагрузка может передаваться на глубину, превосходящую на два порядка глубину диффузии.

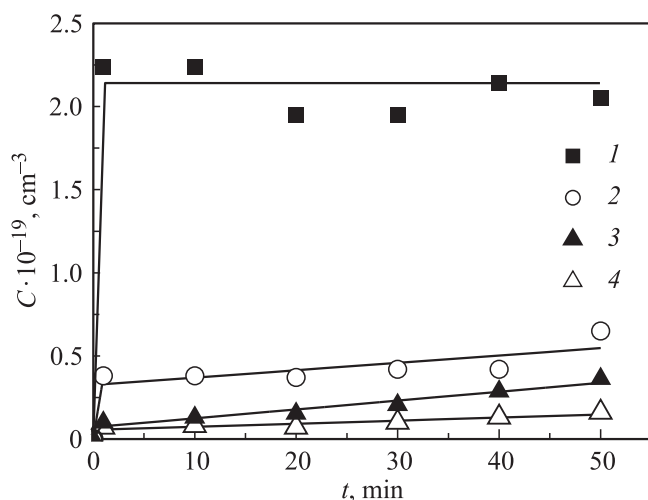


Рис. 4. Зависимость концентрации концов цепей, содержащих двойные связи $C=C$ (1) и молекулярные группировки $H-C=O$ (2), $RO-C=O$ (3), $HO-C=O$ (4), от времени, прошедшего с момента разрушения зоны контакта PS–PS.

На рис. 4 показаны временные зависимости концентрации различных концов молекул PS после разрушения адгезионного соединения. Видно, что концентрация концов $R(Ph)C=CH_2$ практически неизменна. В то же время концентрация концов, содержащих $C=O$ связи, растет. Последний эффект, вероятно, обусловлен окислением ювенильной поверхности PS, образовавшейся после разрушения адгезионного соединения.

4. Заключение

При использовании метода ATR-FTIR обнаружено, что разрушение адгезионного соединения PS–PS, сформированного путем выдерживания в контакте двух образцов PS при температуре на $\sim 20^\circ\text{C}$ ниже температуры стеклования, сопровождается разрывами полимерных молекул, проникших через зону контакта.

Список литературы

- [1] D.W. van Krevelen. Properties of polymers: their correlation with chemical structure. 3rd ed. Elsevier, Amsterdam (1997). 875 p.
- [2] R.N. Haward, R.J. Young. The physics of glassy polymers. 2nd ed. Chapman & Hall, L. (1997). 508 p.
- [3] С.С. Воюцкий. Аутогезия и адгезия высокополимеров. Ростехиздат, М. (1960). 244 с.
- [4] S. Wu. Polymer interface and adhesion. Marcel Dekker, N.Y. (1982). 630 p.
- [5] R.P. Wool. Polymer Interfaces: Structure and Strength. Hanser Press, N.Y. (1995). 494 p.
- [6] Yu.M. Boiko, R.E. Prud'homme. Macromolecules **30**, 3708 (1997).
- [7] Yu.M. Boiko, G. Guérin, V.A. Marikhin, R.E. Prud'homme. Polymer **42**, 8695 (2001).
- [8] Yu.M. Boiko, R.E. Prud'homme. J. Macromol. Sci. Part B, Phys. **44**, 413 (2005).
- [9] Yu.M. Boiko. J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. **48**, 2012 (2010).
- [10] Yu.M. Boiko. Colloid Polym. Sci. **289**, 1847 (2011).
- [11] Yu.M. Boiko. Macromol. Symp. **316**, 71 (2012).
- [12] Yu.M. Boiko. Colloid Polym. Sci. **290**, 1201 (2012).
- [13] J. Fahrenort. J. Spectrochimica Acta **17**, 698 (1961).
- [14] N.J. Harrick. J. Chem. Phys. Solids **8**, 106 (1959).
- [15] В.И. Веттегрень, В.А. Кособукин. Опт. и спектр. **31**, 589 (1971).
- [16] C.H. Choi, M. Kertesz. J. Phys. Chem. A. **101**, 3823 (1997).
- [17] V.I. Vettegren, L.S. Titenkov, S.V. Bronnikov. J. Thermal Analysis **38**, 1031 (1992).
- [18] В.И. Веттегрень, В.Б. Кулик. Высокомоляр. соед. А **51**, 1411 (2009).
- [19] I.P. Ipatova, A.A. Maradudin, R.F. Wallis. Phys. Rev. **155**, 882 (1967).
- [20] F.M. Rugg, T.T. Smith, R.C. Bacon. J. Polym. Sci. **13**, 535 (1954).
- [21] B. Smith Infrared spectra interpretation. CRC press LLC, N.Y. (1999). 265 p.
- [22] L.D. Esposito, J.L. Koenig. Polym. Eng. Sci. **18**, 162 (1979).
- [23] R.A. Spurr, B.M. Hanking, J.W. Rowen. J. Polym. Sci. **37**, 431 (1959).
- [24] B. Mailhot, J.-L. Gardette. Macromolecules **25**, 4119 (1992).
- [25] Yu.M. Boiko, R.E. Prud'homme. Mechanics of Composite Materials. **34**, 473 (1998).