

О СВАРИВАНИИ ЖЕСТКИХ ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

II. ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ

Н. А. Гришин, С. С. Волоцкий

В предыдущем сообщении [1] нами было рассмотрено влияние условий сварки на сваривание жестких термопластических полимеров и обсужден механизм сваривания. В данной работе рассмотрено влияние на сваривание свойств термопластиков и приведены некоторые дополнительные данные, подтверждающие диффузионную природу этого процесса. Способ сварки и определение прочности сваривания в настоящей работе оставались теми же, что и в предыдущем сообщении. Сварку проводили в течение 15 мин. при давлении $40 \text{ кГ}/\text{см}^2$.

Влияние полярности полимера. Для опытов этой серии были использованы образцы полиметилметакрилата и образцы двух сополимеров метилметакрилата с метакриловой кислотой, причем в образце 2 содержание полярного компонента было больше, чем в случае образца 1.

Результаты определения прочности сваривания указанных образцов в зависимости от температуры сваривания приведены в виде кривых на рис. 1. Как можно видеть, с увеличением содержания в полимере метакриловой кислоты кривые сдвигаются в сторону более высоких температур, что, очевидно, связано с уменьшением гибкости макромолекул и повышением температур стеклования и течения полимера.

Данные, приведенные на рис. 1, представлены в несколько ином виде на рис. 2. В последнем случае на оси ординат откладывали не абсолютные значения прочности сваривания σ , а отношение этой прочности к когезионной прочности материала σ_k , т. е. σ/σ_k . Такой способ выражения результатов позволяет более наглядно выявить связь между полярностью полиметилметакрилата и его способностью к свариванию. Для сравнения на диаграмме приведены кривые и для других полимеров — полистирола и поливинилхлорида.

Как видно из рис. 2, в температурной области высокогоэластичности кривые, характеризующие относительную прочность сваривания от температуры, в случае полиметилметакрилата и сополимеров располагаются тем ниже, чем выше полярность полимера. Такое относительное расположение, конечно, объясняется тем, что с увеличением полярности затрудняется тепловое движение участков молекул, в результате чего понижается прочность сваривания. Существенно, что в области температур, отвечающих вязкому течению, разница в величинах относительных прочностей уменьшается, но порядок расположения кривых остается прежним.

Кривая относительной прочности сваривания в случае полистирола достигает предельных значений уже при сравнительно низкой температуре — при 110° . Это указывает на резкое возрастание подвижности макромолекул этого полимера с температурой. Следует заметить, что у полистирола интервал высокогоэластичности выражен вообще значительно слабее, чем у полиметилметакрилата.

Относительная прочность сваривания поливинилхлорида достигает высоких значений только при температурах, отвечающих вязкотекучему состоянию полимера. Это указывает на плохую взаимодиффузию сегментов молекул поливинилхлорида при температурах, отвечающих высокоэластическому состоянию. Последнее, очевидно, связано либо с малой гибкостью молекул этого полимера, либо с наличием у них боковых ответвлений, мешающих диффузии сегментов [2].

Одним из главных положений адсорбционной теории адгезии является увеличение прочности сцепления с возрастанием полярности полимеров. Таким образом, в случае приложимости этой теории к явлению сваривания термопластиков наибольшее увеличение прочности должно было бы наблюдаться при сварке материала с наибольшим содержанием полярного компонента. На самом деле, как мы видели, имеет место обратная зависимость. Этот факт свидетельствует против возможности применения адсорбционной теории при сваривании термопластиков. Наоборот, приведенные данные о влиянии полярности на сваривание хорошо согласуются с данными Воюцкого и Штарх [3] о влиянии увеличения количества полярного компонента (нитрила акриловой кислоты) на аутогезию бутадиенитрильных сополимеров и с толкованием этих данных с позиций диффузионной теории аутогезии.

Влияние содержания пластификатора. На рис. 3 приведены результаты определения относительной прочности сваривания чистого полиметилметакрилата и полиметилметакрилата, пластифицированного 6 и 15% дибутилфталата в зависимости от температуры сваривания. Можно видеть, что с повышением содержания пластификатора относительная прочность сваривания в интервале температур высокоЭластичности резко возрастает. В интервале температур, соответствующих вязкотекучему состоянию, значения относительных прочностей сваривания мало зависят от содержания пластификатора и для всех полимеров близки друг к другу.

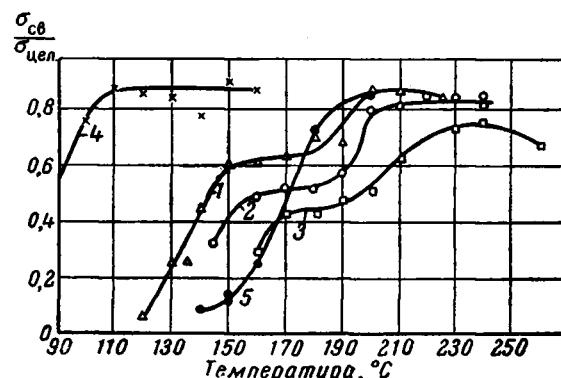


Рис. 2. Зависимость относительной прочности сваривания различных полимеров от температуры сварки:

1 — чистый полиметилметакрилат; 2 — сополимер 1; 3 — сополимер 2; 4 — полистирол; 5 — поливинилхлорид

Чем больше полиметилметакрилат содержит пластификатора, тем больше кривые сдвинуты влево. Это, конечно, связано с падением вязкости системы и уменьшением взаимодействия между полярными группами макромолекул вследствие присутствия в их среде молекул пластификатора, что способствует самодиффузии и восстановлению структуры в зоне сварочного шва. Одновременно наблюдается и вырождение участка кривой,

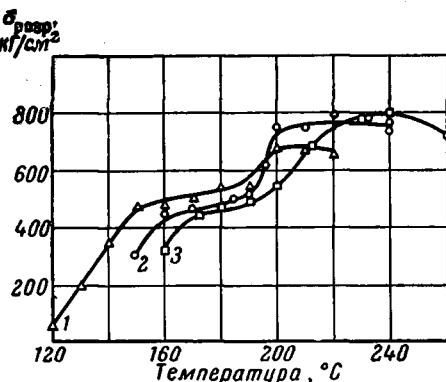


Рис. 1. Зависимость прочности сваривания сополимеров метилметакрилата и метакриловой кислоты от температуры сварки:

1 — чистый полиметилметакрилат; 2 — сополимер 1; 3 — сополимер 2

отвечающего высокоэластическому состоянию. В случае полиметилметакрилата, пластифицированного 15% дибутилфталата, он исчезает вовсе. Очевидно, в полиметилметакрилате, содержащем большое количество пластификатора, за 15 мин. сваривания при достаточно высокой температуре в зоне сварного шва успевает в основном восстановиться структура, характерная для объема полимера.

Интересно, что в работе Вуюцкого и Замазий [4], исследовавших влияние дибутилфталата на аутогезию неполярного полизобутилена, наблюдалась в общем прямо противоположная картина: пластификация не повышала, а понижала аутогезию. Однако в той же работе авторы, на основании общих соображений, высказали предположение, что пластификация полярных полимеров должна увеличивать их аутогезию.

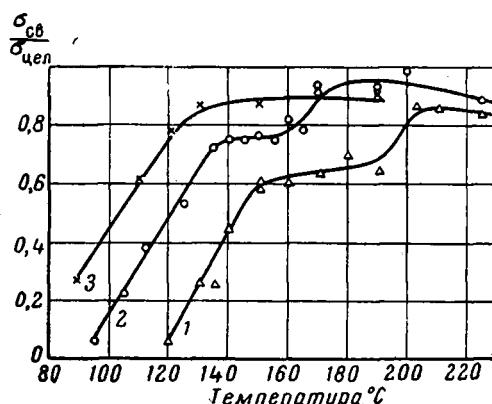


Рис. 3. Зависимость относительной прочности сваривания полиметилметакрилата, пластифицированного различными количествами дибутилфталата, от температуры сварки:

1 — чистый полиметилметакрилат; 2 — полиметилметакрилат, пластифицированный 6% дибутилфталата; 3 — то же, 15% дибутилфталата

сообразным определить прочность сваривания образцов термопластиков с различно ориентированными по отношению к плоскости сваривания макромолекулами. С этой целью были проведены опыты по свариванию одноосно ориентированных образцов полиметилметакрилата, пластифицированного 6% дибутилфталата, и полистирола. Ориентацию осуществляли путем предварительной вытяжки заготовок, нагретых до 125°, в одном направлении на 100%, т. е. вдвое, и фиксацией этой деформации охлаждением растянутых заготовок.

Сваривали таким образом, что у одних пар заготовок плоскость сваривания была параллельной направлению ориентации макромолекул (образцы I), у других — перпендикулярной этому направлению (образцы II) (направление оси растяжения образцов при разрыве относительно направления ориентации макромолекул, очевидно, было прямо противоположным).

Оптическими исследованиями при помощи поляризованного света¹ было установлено, что при сваривании в интервале температур, отвечающих высокоэластическому состоянию полимера, исходная ориентация макромолекул в зоне сварного шва практически полностью сохраняется; при температурах же, соответствующих вязкотекучему состоянию, в значительной мере происходит дезориентация макромолекул.

Результаты опытов по установлению зависимости прочности сваривания от температуры для образцов полиметилметакрилата приведены в виде кривых на рис. 4.

Из рис. 4 следует, что в интервале температур сваривания, соответствующих высокоэластичному состоянию полиметилметакрилата, прочность сваривания у образцов I в несколько раз выше, чем у образцов II. Это следует объяснить тем, что в случае образцов I, у которых молекулы ориентированы параллельно плоскости сварного шва, переплетение сегментов макромолекул происходит легко, в то время как в случае образцов II, когда молекулы ориентированы перпендикулярно плоскости сварного шва, диффузия сегментов в направлении ориентации весьма затруднена.

¹ Проведены совместно с Лазаревой.

При температурах сваривания, отвечающих вязкотекучему состоянию полимера, картина меняется на обратную — прочность образцов II становится более высокой, чем образцов I. Это явление можно объяснить, исходя из когезионной прочности, которая у образцов II значительно выше, чем у образцов I (соответственно 1000 кГ/см^2 и 500 кГ/см^2). При высоких температурах диффундируют уже не только сегменты, но и макромолекулы в целом; это и приводит к тому, что прочность сваривания прибли-

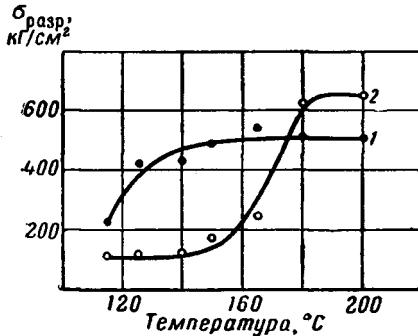


Рис. 4

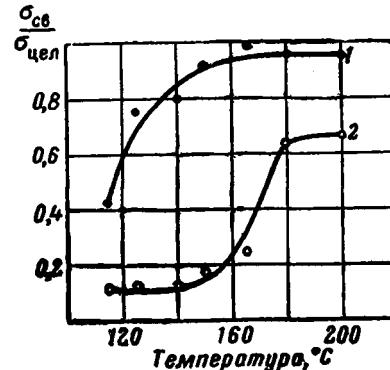


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость прочности сваривания пластифицированного полиметилметакрилата от температуры при различной ориентации макромолекул к плоскости сварного шва.

1 — молекулы ориентированы параллельно плоскости сварного шва (образцы I); 2 — перпендикулярно плоскости сварного шва (образцы II)

Рис. 5. Зависимость относительной прочности сваривания пластифицированного полиметилметакрилата от температуры при различной ориентации макромолекул к плоскости сварного шва. Обозначения кривых см. рис. 4.

жается к когезионной прочности неориентированного материала (700 кГ/см^2). Однако некоторая ориентация молекул в зоне шва все же остается. В результате при сварке в вязкотекучем состоянии прочность образцов II с макромолекулами, ориентированными перпендикулярно плоскости сваривания, все же выше, чем прочность образцов I, с молекулами, ориентированными параллельно.

Весьма характерно, что в случае сваривания при температурах, отвечающих вязкотекучему состоянию полимера, образцы II разрушаются при разрыве по плоскости сваривания, а образцы I, наоборот, всегда по целому материалу, хотя и при меньших разрушающих нагрузках. Такое различие в поведении объясняется тем, что в случае образцов II зона сварного шва, благодаря уменьшению степени ориентации молекул, расположенных во всем образце параллельно направлению растяжения, является наиболее слабым участком образца. В случае образцов I зона сварного шва, наоборот, имеет большую прочность по сравнению с другими участками образца благодаря уменьшению ориентации цепей, ориентированных во всем образце перпендикулярно направлению растяжения.

Данные, приведенные на рис. 4, представлены в несколько ином виде на рис. 5: на этой диаграмме на оси ординат отложена не абсолютная прочность сваривания, а отношение прочности сваривания к когезионной прочности материала в направлении растяжения образца. Как можно видеть, при таком способе выражения результатов относительная прочность сваривания образцов II остается ниже относительной прочности сваривания образцов I и в интервале температур, отвечающих вязкотекучему состоянию полиметилметакрилата. Опыты по свариванию заготовок полистирола с макромолекулами, различно ориентированными к плоскости сваривания, дали аналогичные результаты. При

сравнительно низких температурах сваривания, отвечающих высокоэластичному состоянию полистирола, образцы I были прочнее образцов II.

Найденные закономерности для полиметилметакрилата можно было бы попытаться истолковать с позиций адсорбционной теории адгезии, а именно предположить, что при сваривании в области сравнительно низких температур полярные группы на границе раздела легче вступают во взаимодействие в случае образцов I, чем в случае образцов II. Однако этому предположению противоречит то обстоятельство, что аналогичная зависимость была найдена и для полистирола, в молекулах которого полярные группы отсутствуют.

Влияние ориентации на прочность сваривания соединений полиметилметакрилата

Температура сваривания, °С	Прочность, кГ/см ²	
	до ориентации	после ориентации
200	600	860
135	425	620

Помимо исследования влияния предварительной ориентации на прочность сварных соединений, изучалось влияние ориентации уже сваренных образцов пластифицированного полиметилметакрилата на их прочность. С этой целью заготовки, сваренные при температурах высокоэластичности и вязкого течения, растягивали при 125° перпендикулярно плоскости сварки на 80% и эту вытяжку фиксировали охлаждением. Затем из заготовок готовили образцы, которые испытывали на растяжении по нормали к плоскости сварки. Одновременно испытывали образцы, вырезанные из сваренных заготовок до их вытяжки. Полученные данные приведены в таблице.

Как видно из таблицы, в результате ориентации прочность возрастает до значений, превышающих когезионную прочность неориентированного материала, равную 700 кГ/см². Исходя из современных представлений о механизме ориентационного упрочнения, такое увеличение прочности нельзя объяснить с позиции адсорбционной теории, трактующей адгезию как чисто поверхностное явление.

Тот факт, что сварное соединение подвергается ориентационному упрочнению, как и исходный материал, является убедительным доказательством того, что аутогезионная связь обусловливается не поверхностными явлениями, а, напротив, создается в результате диффузионного исчезновения первоначальной поверхности раздела.

Сваривание термопластиков различной природы. Для расширения и обобщения представлений о диффузионном механизме сваривания жестких термопластических материалов было интересно исследовать сваривание друг с другом полимеров различной природы. Можно было предполагать, что в этом случае прочность сваривания, так же как и адгезия полимеров, обладающих высокой эластичностью [5, 6], в значительной степени должна обуславливаться совместимостью обоих компонентов.

С целью проверки правильности этого предположения была определена зависимость прочности сваривания от температуры сварки для таких пар материалов, как пластифицированный шестью процентами дибутилфталата полиметилметакрилат — полистирол и тот же пластифицированный полиметилметакрилат — поливинилхлорид. Сварку производили обычным способом, продолжительность ее составляла 15 мин.; давление при сварке равнялось 40 кГ/см².

На рис. 6 представлена зависимость прочности сваривания от температуры для полистирола, для пластифицированного полиметилметакрилата и для пары полистирол — пластифицированный полиметилметакрилат. Как можно видеть, значения прочности сварки для пары полистирол — пластифицированный полиметилметакрилат при температурах сваривания выше 120° лежат между значениями прочности сваривания для полиметилметакрилата и для полистирола. Наоборот, при более низких

температурах сваривания значения прочности сварки в случае разнородных полимеров лежат ниже значений прочности сваривания для каждого полимера, составляющего пару. Такое явление, возможно, объясняется тем, что пластифицированный полиметилметакрилат и полистирол при температурах выше 120° совмещаются, в то время как при более низких температурах эти полимеры, сильно различающиеся по полярности, вероятно несовместимы.

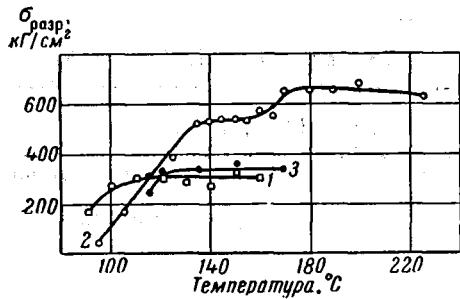


Рис. 6. Зависимость прочности сваривания полистирола и пластифицированного полиметилметакрилата от температуры сварки:

1 — полистирол — полистирол; 2 — полиметилметакрилат — полиметилметакрилат; 3 — полистирол — полиметилметакрилат

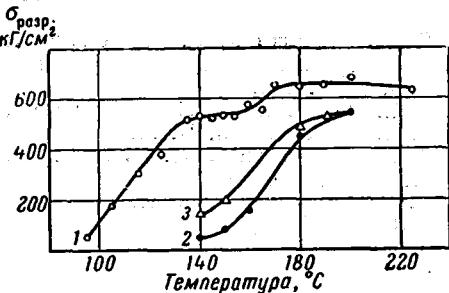


Рис. 7. Зависимость прочности сваривания поливинилхлорида и пластифицированного полиметилметакрилата от температуры сварки:

1 — полиметилметакрилат — полиметилметакрилат; 2 — поливинилхлорид — поливинилхлорид; 3 — поливинилхлорид — полиметилметакрилат

Кривые, представляющие зависимость прочности сваривания от температуры, при которой проводился процесс для поливинилхлорида, для пластифицированного полиметилметакрилата и для пары поливинилхлорид—пластифицированный метилметакрилат, приведены на рис. 7. В этом случае прочность сваривания разнородных полимеров при всех испытанных температурах лежит между прочностями сваривания каждого компонента, составляющего пару. Причина этого, вероятно, кроется в том, что оба компонента близки друг к другу по полярности и, следовательно, совместимы при всех температурах сварки.

Выводы

1. При всех прочих равных условиях с увеличением полярности термопластика прочность сваривания понижается. Это объясняется тем, что с увеличением полярности термопластика уменьшается гибкость макромолекул и затрудняется их тепловое движение, вследствие чего ухудшается самодиффузия цепей полимера.

2. С повышением содержания пластификатора в полярном термопластике прочность сваривания в общем возрастает, очевидно, за счет облегчения самодиффузии макромолекул и их звеньев.

3. Ориентация макромолекул термопластика сильнейшим образом влияет на прочность сваривания. При этом в случае сваривания при температурах, отвечающих высокоэластическому состоянию полимера, ориентация цепей параллельно плоскости сварного шва приводит к значительно большей прочности сваривания.

4. На прочность сваривания термопластиков различной природы влияет совместимость этих термопластиков друг с другом. Это хорошо согласуется с влиянием совместимости на адгезию полимеров друг к другу.

5. Явления, наблюдающиеся при сваривании термопластиков различной полярности и различной степени пластификации, термопластиков, молекулы которых по-разному ориентированы к плоскости сварного

шва, а также термопластиков различной природы, хорошо объясняются с точки зрения диффузионной теории аутогезии и адгезии и не могут быть удовлетворительно интерпретированы с позиций адсорбционной теории адгезии.

Поступила в редакцию
26 VII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Гришин, С. С. Вояцкий, Высокомолек. соед., 1, 1778, 1959.
2. Р. О. Powers, Synthetic Resins and Rubbers, N. Y., J. Wiley and Sons, 1944, стр. 134.
3. С. С. Вояцкий, Б. В. Штарх, Коллоидн. ж., 16, 3, 1954.
4. С. С. Вояцкий, В. М. Замазий, Коллоидн. ж., 15, 407, 1953.
5. С. С. Вояцкий, А. И. Шаповалова, А. П. Писаренко, Докл. АН СССР, 105, 1000, 1955.
6. Б. В. Дерягин, С. К. Жеребков, А. И. Медведева, Коллоидн. ж., 18, 4, 1956.

ON THE WELDING OF RIGID THERMOPLASTIC HIGH POLYMERS.

II. EFFECT OF THE POLYMER PROPERTIES ON THE WELD

N. A. Grishin, S. S. Voyutskii

S u m m a r y

It has been shown that with increase in the polarity of organic glasses their welding strength decreases owing to impairment of self-diffusion of the polymer chains. In general the strength of the weld has been found to increase with increasing plasticizer content evidently owing to facilitation of the self-diffusion of the macromolecules and their segments. On welding in the high elasticity temperature range the macromolecules are oriented perpendicularly to the plane of the welding seam which leads to considerable fall in strength of the latter because of the hinderance to self-diffusion of the macromolecular segments in the direction of the orientation.