

## СШИВАНИЕ ТЕФЛОНА И ДРУГИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЛОКАЛИЗОВАННЫМ ДЕЙСТВИЕМ НЕЙТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

**И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Б. Г. Дзантхиев,  
Е. В. Егоров**

Получившее за последнее время широкое распространение использование ионизирующих излучений для спшивания полимерных материалов, привитой полимеризации, вулканизации и других подобных процессов модификации высокомолекулярных соединений, обладает тем существенным недостатком, что часто сопровождается нежелательной радиационной деструкцией облучаемых материалов.

Для уменьшения роли вредных деструкционных процессов необходимо локализовать действие ионизирующего излучения вблизи подлежащих спшиванию поверхностей. Нами разработан простой способ подобной локализации, осуществляемый при облучении спиваемых материалов тепловыми нейтронами, основанный на обработке подлежащих спшиванию поверхностей соединениями бора и лития.

В 1948 г. Дэвидсон и Гейб [1] применили соединения бора для интенсификации воздействия нейtronов при вулканизации каучука. Однако предложенный нами ранее [2] и подробно обсуждаемый здесь способ существенно отличается от описанного в [1] тем, что в данном случае речь идет о локализации воздействия излучения вблизи поверхности, тогда как Дэвидсон и Гейб вводили соединения бора в виде гомогенных добавок, увеличивая лишь равномерно распределенную во всем объеме дозу.

Приведем основные количественные характеристики локализации действия нейтронного излучения на примере использования борных добавок. В этом случае в каждом акте поглощения теплового нейтрона  $B^{10}$  ( $n, \alpha$ )  $Li^7$  ( $\sigma \approx 3800$  барн) испускаются  $\alpha$ -частица с энергией  $1,5 M\text{eV}$  (пробег  $l = 1,0 \text{ mg/cm}^2$ ) и ядро отдачи  $Li^7$  с энергией  $0,8 M\text{eV}$  (пробег  $\sim 0,5 \text{ mg/cm}^2$ ). Таким образом, при расположении бесконечно тонкого слоя на поверхности раздела спиваемых материалов по обе стороны возникает эффективно облучаемый слой общей толщиной  $2l = 2,0 \text{ mg/cm}^2$ .

Для простоты будем считать, что энергия  $\alpha$ -частиц и ядер отдачи распределена по толщине этого слоя равномерно (что близко к истине для  $\alpha$ -частиц, поскольку максимум брэгговской кривой для них расположен близ  $1 M\text{eV}$ ). На самом же деле энерговыделение в прилегающих к поверхности раздела слоях по  $0,5 \text{ mg/cm}^2$  в каждую сторону составляет  $\sim 150\%$ , а в последующих слоях по  $0,5 \text{ mg/cm}^2$  —  $50\%$  от усредненного значения. При расчете энергии излучения, выделяемой в спиваемых материалах, следует иметь в виду, что часть этой энергии поглощается самими борсодержащими добавками.

При полной толщине борсодержащего слоя  $H$  спиваемые материалы получают энергию ионизации лишь с некоторой эффективной толщиной  $h$ , равной  $h = H(1 - 1/2 H/l)$  при  $0 < H < l$  и  $h = 1/2 l$  при  $H \geqslant l = 1,0 \text{ mg/cm}^2$ .

Таким образом, оптимальная толщина борсодержащего слоя равняется пробегу  $\alpha$ -частиц ( $1,0 \text{ mg/cm}^2$ ). Увеличение толщины сверх этой идет

лишь во вред, ибо приводит к самоэкранировке борсодержащего слоя, бесполезному выделению в нем энергии и уменьшению механической прочности спшивания.

Некоторому потоку  $P$   $1/\text{см}^2$  тепловых нейтронов отвечает равномерно распределенная по объему облучаемого полимера доза  $10^{-6} \cdot P$  **рентген**. При оптимальной толщине борсодержащего слоя ( $1,0 \text{ мг}/\text{см}^2$ ) происходит «полезное» поглощение  $12 \cdot \omega_{B^{10}}$  % тепловых нейтронов ( $\omega_{B^{10}}$  — весовая доля  $B^{10}$  в слое), так что среднее выделение энергии близ спшиваемых поверхностей составляет  $130 \cdot P \cdot \omega_{B^{10}} \text{ Мэв/г}$  или  $D_S = 2,5 \cdot 10^{-12} \cdot P \cdot \omega_{B^{10}} \text{ мегарентген}$ .

Коэффициент локализации  $L$ , определяемый как отношение доз в поверхностном слое и в объеме, в рассматриваемом оптимальном случае равняется  $L = 2500 \cdot \omega_{B^{10}}$ .

В наших основных опытах был использован необогащенный  $B^{10}$  борный ангидрид, так что  $\omega_{B^{10}} = 0,063$  и  $L \approx 160$ . Используя изложенные принципы, мы осуществили локализованное радиационное спшивание пар следующих полимерных материалов: тефлон — полистирол, тефлон — полиметилметакрилат, полиэтилен — полистирол, полиэтилен — полиметилметакрилат, полистирол — полиметилметакрилат.

Подлежащие спшиванию изделия выдерживали перед облучением в растворах бор- или литийсодержащих соединений. В основной серии опытов применяли раствор  $B_2O_3$  в смеси метилового спирта и диэтилового эфира. Выдерживание в таком растворе приводило к некоторому набуханию образцов из полистирола и полиметилметакрилата, сопровождавшемуся внедрением бора или лития в поверхностный слой. Тефлон и полиэтилен при такой обработке не набухали и, видимо, именно по этой причине не удалось добиться непосредственного спшивания указанным способом пар тефлон — тефлон, тефлон — полиэтилен и полиэтилен — полиэтилен. Облучение потоком тепловых нейтронов ( $P \approx 4 \cdot 10^{12} \text{ н}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ ) производили на реакторе ИРТ-1000. Несколько пар облучаемых цилиндров (после притирки отшлифованных спшиваемых поверхностей) располагали одна над другой в виде стопок в полиэтиленовых цилиндрических контейнерах и придавливали определенным поворотом винтовой пробки контейнера. В ряде случаев между спшиваемыми парами помещали золотые фольги для относительного мониторирования потока тепловых нейтронов. Концентрацию бора в поверхностном слое определяли фотометрически по поглощению ( $\lambda = 620 \text{ мкм}$  [3]) и она равнялась  $1-12 \text{ мг}/\text{см}^2$  (большие концентрации брали для проверки положения оптимума).

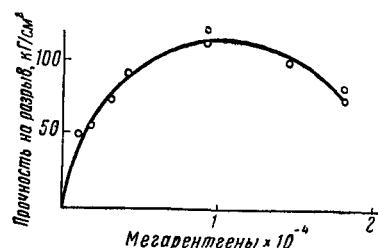
В опытах, посвященных исследованию зависимости прочности спшивания от дозы излучения, мы не считали целесообразным ограничиться дозами, недостаточными для объемной деструкции полимера, и доводили объемную дозу до  $10^8$  **рентген**. Хотя легкость и прочность спшивания пары тефлон — полистирол сильно уступала другим системам (особенно парам полистирол — полиметилметакрилат), именно эту пару ввиду ее практического интереса мы исследовали наиболее подробно.

Общий характер зависимости прочности спшивания на разрыв (в  $\text{kГ}/\text{см}^2$ ) для пары тефлон — полистирол от дозы в поверхностном слое изображен на рисунке. Уже при объемных дозах  $\lesssim 10^7$  **рентген** прочность спшивания достигает  $50 \text{ кГ}/\text{см}^2$ ; наибольшие значения прочности (при объемных дозах  $\lesssim 10^8$  **рентген**) составляли  $120 \text{ кГ}/\text{см}^2$ . При увеличении количества бора сверх оптимального прочность спшивания заметно падает.

Остановимся на возможном механизме осуществляющего спшивания. Можно предположить, в частности, чисто термическую «точечную сварку» полимеров в случае чрезвычайно сильных локальных разогревов в поверхностном слое. Легко видеть, что для реакции  $B^{10}(n, \alpha)Li^7$  максимальный разогрев вдоль треков  $\Delta T_m = 3,5 \cdot 10^{-10}/\pi r^2$  град, где  $r$  — эффективный радиус разогретого объема, а теплоемкость принята равной  $0,25 \text{ кал}/\text{г}\cdot\text{град}$  (тефлон). По совокупности имеющихся данных о «радиа-

ционных повреждениях» (см., например, [4]), можно считать, что  $r \lesssim 10^{-6}$  см, так что  $\Delta T_m \gtrsim 100^\circ$ . Трудно, однако, точно сказать, насколько меньше, чем  $10^{-6}$  см может быть радиус микрообъема, разогретого продуктами ядерного расщепления, и насколько, соответственно, его разогрев может превышать указанную цифру в  $100^\circ$ . Не исключена возможность и столь больших локальных разогревов, когда само понятие какой-то установившейся температуры становится применимо с существенными ограничениями. Пока мы не можем однозначно подтвердить или опровергнуть механизм «точечной» сварки сшиваемых изделий.

Зависимость прочности сшивания на разрыв для пары тефлон — полистирол от дозы в поверхностном слое при постоянной концентрации  $B_2O_3$  ( $2 \text{ мг/см}^2$ )



Другая оценка основана на предположении о равномерном распределении энергии, выделяющейся при захвате тепловых нейтронов, во всем поверхностном слое общей (в обе стороны) толщиной  $2 \cdot 1 \text{ мг/см}^2 = 1,3 \cdot 10^{-3}$  см. Тогда при потоке нейтронов  $\bar{P} \sim 4 \cdot 10^{12} \text{ н/см}^2 \cdot \text{сек}$  скорость тепловыделения, усредненная по толщине поверхностного слоя, равняется  $q \approx 2,0 \text{ кал/см}^3 \cdot \text{сек}$ . Поскольку коэффициент теплопроводности тефлона  $\lambda = 6 \cdot 10^{-4} \text{ кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$ , получаем  $\text{grad } T = -(q/\lambda) Z \approx 2 \text{ град/см}$ . Ясно поэтому, что равномерный разогрев вблизи сшиваемых поверхностей не превышает немногих градусов. Между тем, при выдерживании сшиваемых изделий (в таких же условиях, как и при облучении) в термостате при  $60-80^\circ$  никакого сшивания не наблюдалось.

В принципе возможны и некоторые оценки, основанные на модельном предположении о том, что сшивание обусловлено замыканием С — С-связей двух полимеров (прочность связи  $3 \text{ эв}$ ) и что при определении прочности сшивания на разрыв производится разрыв этих связей. Подобные оценки, конечно, не могут претендовать на количественное описание истинной физической картины. Это ясно уже из того обстоятельства, что при испытании на разрывную прочность никогда не происходит одновременного разрыва всех связей. Кроме того, для точного осуществления таких оценок следовало бы знать распределение бора по глубине полимера вблизи сшиваемых поверхностей.

Альтернативным объяснением осуществляемого в наших опытах сшивания полимеров локализованным действием излучений представляется взаимное проникновение молекул полимеров в поверхностном слое. Как указывалось в [5, 6], кроме мало существенного в наших условиях термического ускорения диффузии имеет место еще более сильное специфическое радиационное ускорение ее. Исследование подобного ускорения диффузии в условиях огромной плотности ионизации при локализованном действии излучения представляет самостоятельный интерес. Не исключено к тому же, что наличие интенсивной диффузии резко ослабляет радиационную деструкцию, которая не проявлялась в поверхностных слоях сшиваемых полимеров даже при локальных дозах порядка  $10^{12}$  рентген.

В заключение надо отметить, что при использовании полистирола и полиметилметакрилата (обработанных растворами соединений бора или лития) в качестве промежуточных прокладок и облучений таких трехслойных систем тепловыми нейтронами нам удалось обеспечить сшивание тефлона и полиэтилена как друг с другом, так и с другими неполимерными материалами [7].

### Выводы

1. Осуществлено локализованное радиационное спшивание полимеров тепловыми нейтронами, основанное на обработке спиляемых поверхностей соединениями лития или бора. Спшиты следующие полимерные пары: тefлон — полистирол, тefлон — полиметилметакрилат, полистирол — полиметилметакрилат, полиэтилен — полистирол, полиэтилен — полиметилметакрилат. Прочность спшивания на разрыв для пары тefлон — полистирол достигает значения в  $120 \text{ кГ/см}^2$ , для других пар — еще выше.

Эффективность способа характеризуется величиной коэффициента локализации действия излучения, равного отношению дозы, выделяемой в поверхностном спиляемом слое, к дозе в объеме.

2. Найден характер зависимости прочности спшивания на разрыв для пары тefлон — полистирол от дозы в поверхностном слое.

3. Обсуждены возможные механизмы спшивания и приведены некоторые количественные оценки.

4. При использовании в качестве промежуточных прокладок полистирольных пленок, содержащих соединения лития или бора, удалось осуществить трехслойное спшивание полиэтилена и тefлона как друг с другом, так и другими полимерными и неполимерными материалами.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
17 V 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Davidson, J. Geib, J. Appl. Phys., 19, 427, 1948.
2. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Б. Г. Дзантиев, Авт. свид. СССР № 129015, 1.8.1959.
3. И. У. Мартынченко, А. М. Бондаренко, Ж. аналит. химии, 12, 495, 1957.
4. F. Seitz, I. Kochler, Solid State Physics, vol. 2, New York, 1956.
5. М. А. Мокульский, Ю. С. Лазуркин, М. Б. Фивейский, В. И. Козин, Докл. АН СССР, 125, 1007, 1959.
6. Н. С. Тихомирова, Ю. М. Малинский, В. Л. Карпов, Докл. АН СССР, 130, 1081, 1960.
7. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Б. Г. Дзантиев, Е. В. Егоров. Авт. свид. СССР по заявке 656825/23 от 3.3.1960.

### THE WELDING OF TEFLON AND OTHER POLYMERIC MATERIALS BY THE LOCALIZED ACTION OF NEUTRON RADIATION

*I. M. Barkalov, V. I. Goldanskii, B. G. Dzantiev, E. V. Egorov*

#### S u m m a r y

The welding of materials by irradiation with heat neutrons has been effected according to a method in which the ionizing radiation is localized with the aid of boron and lithium compounds applied to the surfaces subjected to the welding process. The efficiency of the method is characterized by the coefficient of localization of the radiation effect, equal to the ratio of the dose emitted in the surface layer to that emitted in the bulk.

The radiation welding of the following pairs of polymers has been carried out: teflon — polystyrene, teflon — polymethylmethacrylate, polystyrene — polymethylmethacrylate, polyethylene — polystyrene and polyethylene — polymethylmethacrylate.

The tensile strength of the function for the teflon—polystyrene pair attains a value of  $120 \text{ kg/cm}^2$ . Possible mechanisms of the welding reaction have been discussed and some quantitative evaluations have been presented.

By using as intermediate layer polystyrene films containing lithium or boron compounds, three layer welding of polyethylene and teflon was achieved, both with each other, as well as with other polymeric and non-polymeric materials.