

УДК 678.742:621.791

ВЛИЯНИЕ ФОТОСТАРЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА  
НА ЕГО СПОСОБНОСТЬ К ОБРАЗОВАНИЮ  
АУТОГЕЗИОННОЙ СВЯЗИ ПРИ СВАРКЕ

*В. Л. Вакула, Э. Б. Орлов*

Происходящее при фотостарении полиэтилена образование кислородсодержащих групп [1, 2] приводит к изменению всего комплекса физико-химических свойств полиэтилена (ПЭ). Исследование фотохимического окисления под действием ультрафиолетовых лучей [3, 4] показало, что этот процесс сопровождается сложными изменениями структуры, заканчивающимися в конечном счете деструкцией полимера.

Изменение свойств ПЭ в процессе фотостарения, несомненно, должно сказываться на его способности к образованию аутогезионной связи при сварке. В литературе имеются работы [5, 6], в которых рассматривается влияние старения ПЭ на его свариваемость. В одной из них [5] изучалось влияние солнечной радиации на свариваемость пленок из нестабилизированного ПЭ, в другой [6] — исследована свариваемость стабилизованных пленок ПЭ, подвергнутых длительному атмосферному старению. Ухудшение свариваемости ПЭ, подвергнутого фотостарению в естественных условиях, в обоих случаях связывалось с образованием на поверхности ПЭ сплошного слоя. Однако каких-либо убедительных доказательств в пользу его существования в данных работах не приводилось.

В настоящей работе было предпринято подробное исследование свойств подвергнутых фотостарению пленок ПЭ с целью выявления факторов, влияющих на способность окисленных пленок ПЭ образовывать аутогезионную связь при сварке.

**Экспериментальная часть**

Объектом исследования служили нестабилизированные пленки полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) марки ПЭ-2020. Образцы пленок размером 150 × 110 мм и толщиной 150 мк подвергали в течение различного времени облучению ультрафиолетовым светом ртутно-кварцевой лампы ПРК-2 на расстоянии 15 см от лампы; температура на облучаемой поверхности образцов составляла 80—85°.

Изменения химической структуры полимера, происходящие в процессе фотостарения пленок, оценивали по ИК-спектрам, снятым при помощи спектрофотометра ИКС-14, а также по УФ-спектрам, полученным на спектрофотометре СФ-4. За меру степени окисления пленок условно принимали высоту (%) полосы поглощения с максимумом при 1712 см<sup>-1</sup>, отвечающей колебаниям карбонильной группы (рис. 1). Условную степень окисления рассчитывали с учетом фона поглощения на данной полосе для неокисленного ПЭНП. Специально проведенные исследования показали, что окисление пленки под действием УФ-света происходит не равномерно по всей площади: степень окисления возрастает к центру облучаемых пленок, причем тем сильнее, чем больше продолжительность облучения. Поэтому для дальнейшей работы использовали образцы пленок с предварительно определенной степенью окисления.

Поскольку фотостарение пленок сопровождается тепловым воздействием, можно было предположить, что при этом происходит также изменение ориентации макромолекул в окисляемых пленках. Для определения степени ориентации пленок, подвергнутых фотостарению, на поляризационном микроскопе Польми-А компенсационным методом измеряли при 20° двойное лучепреломление в белом свете ( $\lambda = 550 \text{ мкм}$ ). По полученным данным и графику, приведенному в работе [7], рассчитывали фактор

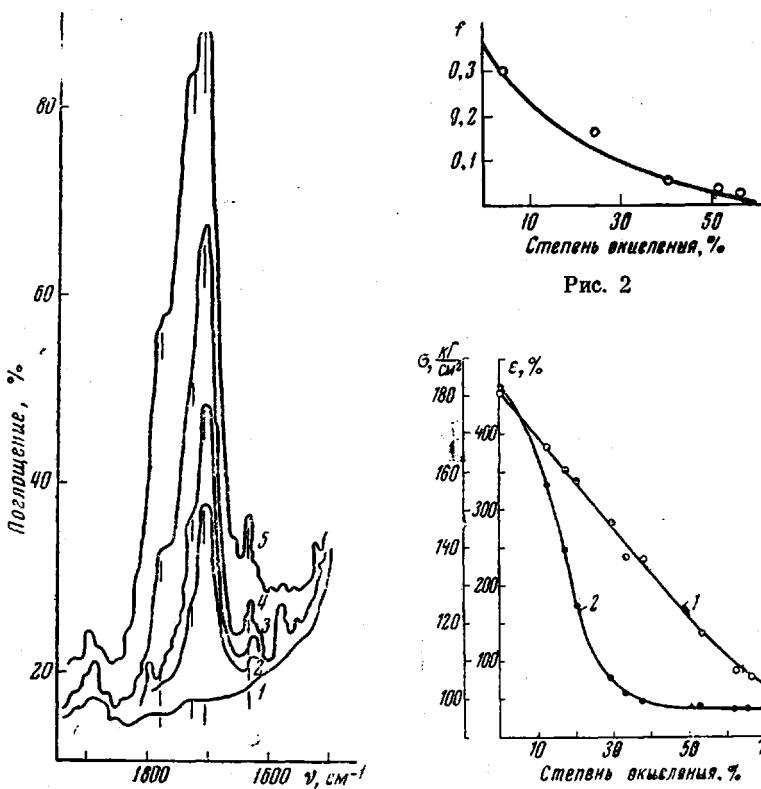


Рис. 1

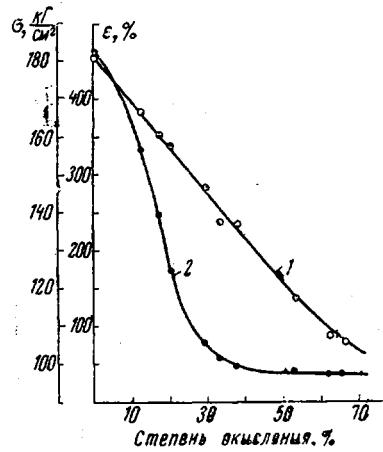


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры поглощения в области валентных колебаний карбонильной группы ( $1500 - 1900 \text{ см}^{-1}$ ) для пленок ПЭНП  
Исходная пленка (1); пленка, подвергнутая фотостарению в течение 3 (2), 6 (3), 11 (4),  
23 час. (5)

Рис. 2. Зависимость фактора ориентации макромолекул в пленках ПЭНП от степени их окисления

Рис. 3. Зависимость предела прочности (1) и относительного удлинения при растяжении (2) пленок ПЭНП от степени их окисления

ориентации. Зависимость фактора ориентации  $f$  макромолекул в пленках ПЭНП от степени их окисления изображена на рис. 2.

Исходные пленки ПЭНП и пленки, подвергнутые фотостарению, испытывали на разрывной машине со скоростью растяжения  $100 \text{ мм/мин}$ . На рис. 3 приведена зависимость предела прочности при растяжении и относительного удлинения пленок.

В работе [8] высказывалось мнение, что лучшие возможности для оценки старения полимеров представляют исследование их поверхностных, а не объемных свойств. С этой целью при помощи известной методики [9] нами была изучена смачиваемость поверхности пленок водой, а также исследованы микрорельеф и структура их поверхности методами профилометрии и электронной микроскопии. Зависимость смачиваемости ( $B = \cos \theta$ ) ПЭНП от степени их окисления приведена на рис. 4.

Профилограммы поверхностей пленок снимали при помощи профилографа-профилометра блочной конструкции завода «Калибр» в двух направлениях — в направлении вытяжки пленки и перпендикулярно к нему. Типичные профилограммы поверхностей неокисленной и окисленных пленок ПЭНП изображены на рис. 5. Микрофотографии поверхностей пленок ПЭНП, окисленных до различной степени, получали на электронном микроскопе Tesla BS242. Примеры фотографий приведены на рис. 6.

Сварку пленок ПЭНП, облученных до одной и той же степени окисления, производили на приспособлении для термоимпульсной сварки по следующему режиму: продолжительность — 40 сек., давление —  $0,8 \text{ кГ/см}^2$ , напряжение  $20-22 \text{ в}, 140^\circ$ . По-

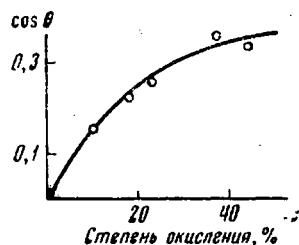


Рис. 4. Зависимость смачиваемости пленок ПЭНП от степени их окисления

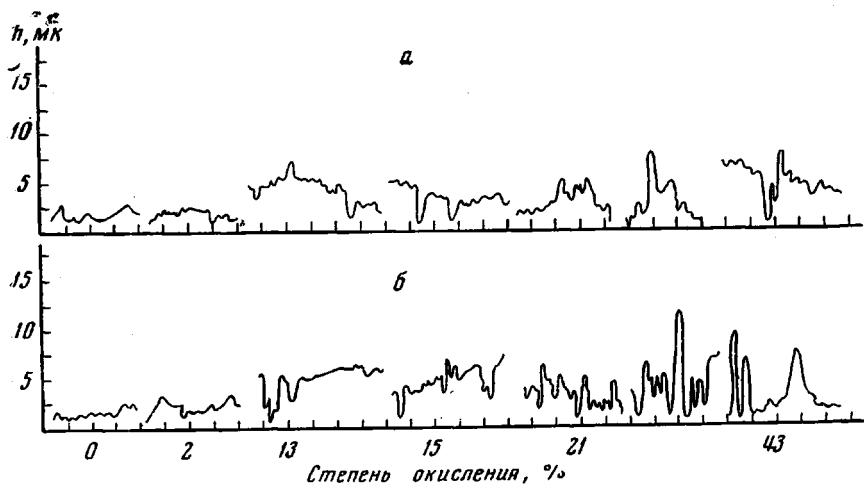


Рис. 5. Типичные профилограммы поверхности пленок ПЭНП, подвергнутых фотостарению до различной степени окисления:  
а — профилограммы, снятые в направлении вытяжки пленки, б — перпендикулярно к нему

лученные сварные соединения испытывали на расслаивание на разрывной машине при скорости деформации 100 мм/мин. Во время испытаний вели наблюдение за характером разрушения сварных соединений. Соединения, полученные из пленок, степень окисления которых составляла примерно 3,0%, разрушались когезионно, по околосшовной зоне, остальные же соединения при испытании расслаивались. Прочность сварных соединений рассчитывали по результатам испытания 6–8 образцов.

Результаты этих испытаний в виде зависимости прочности сварных соединений от степени окисления использованных для их получения пленок приведены на рис. 7.

На поляризационном микроскопе МИН-8 производили также выборочное фотографирование поверхностей, образовавшихся после расслаивания сварных соединений окисленных пленок. Наиболее характерные фотографии для пленок с различной степенью окисления приведены на рис. 8.

#### Обсуждение результатов

Как видно из рис. 7, окисление пленок ПЭНП под действием УФ-света приводит к прогрессивному уменьшению прочности сварных соединений, полученных из облученных пленок. Фотостарение пленок в течение времени, соответствующего окислению примерно до 43 %, приводит к полной потере их свариваемости.

Ухудшение способности пленок ПЭНП к образованию аутогезионных соединений при сварке, несомненно, связано с изменением их свойств при фотостарении. Исследование ИК-спектров поглощения в различных диапазонах длин волн показало, что в процессе фотостарения в полимере образуются карбонильные группы, количество которых возрастает с увеличением степени окисления полимера (рис. 1). При фотостарении наблюдалось также увеличение содержания и других кислородсодержащих групп (карбоксильных и гидроксильных). Об изменении химической структуры полиэтилена свидетельствуют также УФ-спектры поглощения, снятые при использовании света с различной длиной волны.

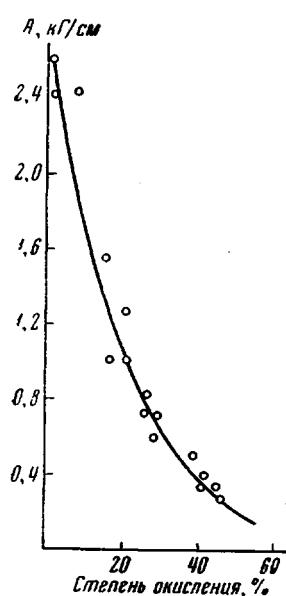


Рис. 7. Зависимость прочности сварных соединений ( $A$ ), подвергнутых фотостарению пленок ПЭНП, от степени их окисления

*К статье В. Л. Вакулы, Э. Б. Орлова*

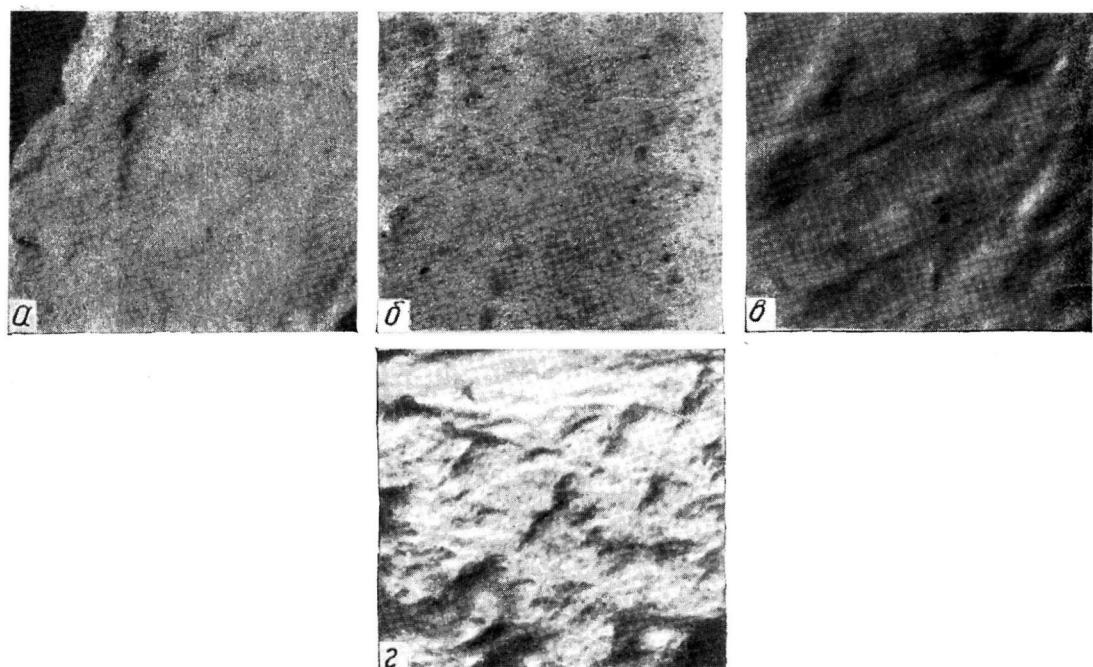


Рис. 6. Электронно-микроскопические фотографии поверхности пленок ПЭНП ( $\times 21\,200$ ):  
α — исходная пленка; β — пленка, окисленная до 13; γ — 18 и δ — 43%

*К статье К. А. Андрианова и др., к стр. 2691*

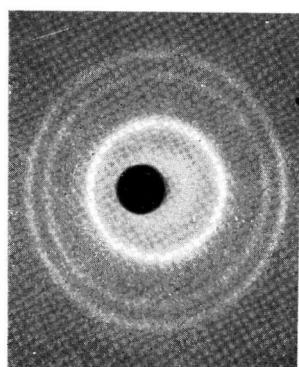


Рис. 4. Рентгенограмма по-  
лидиметилкарбоксицинк-  
локсана с  $n = 215$  при  $-80^\circ$

*К статье В. Л. Вакулы, Э. Б. Орлова*

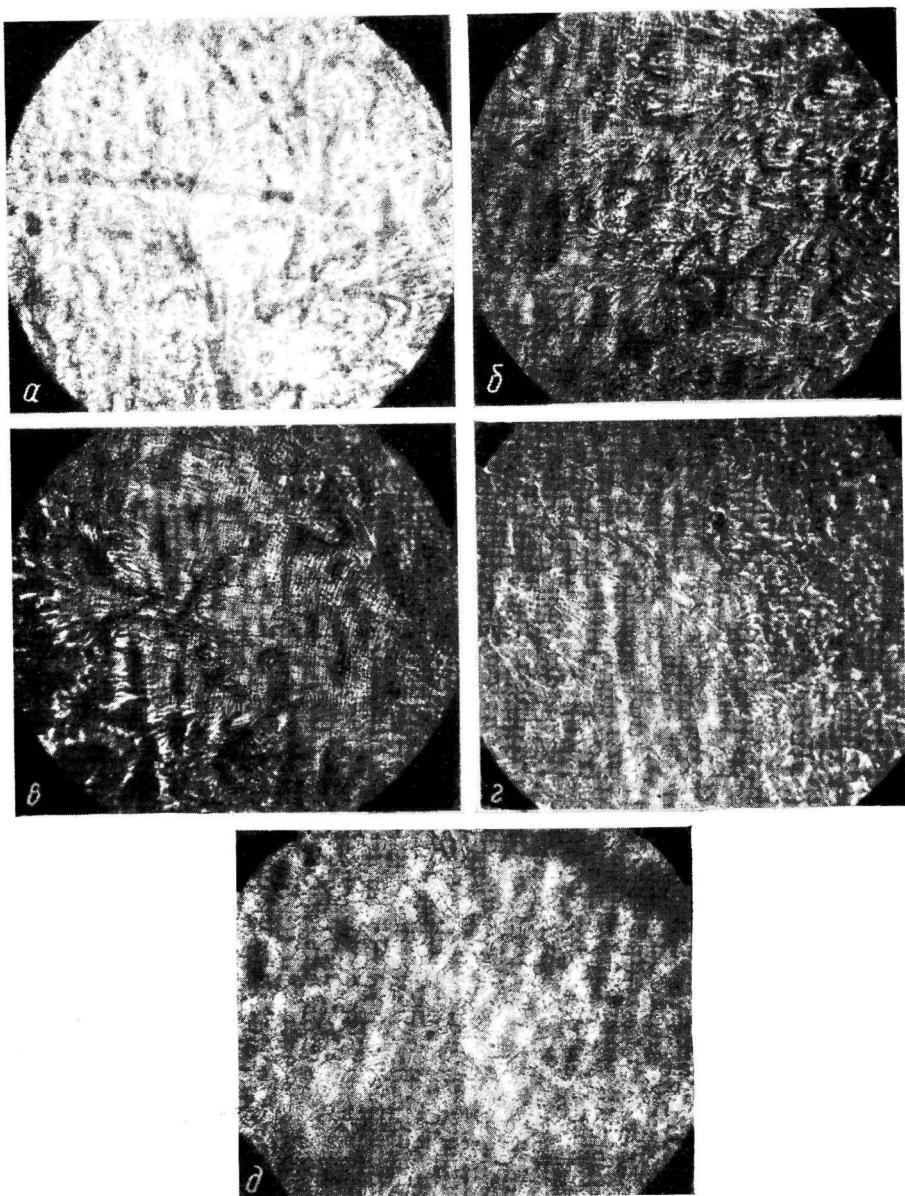


Рис. 8. Микрофотографии поверхностей, полученных после расслаивания сварных соединений, подвергнутых фотостарению пленок ПЭНП ( $\times 300$ )  
а — исходная пленка; б — пленка окисленная до 6; в — 11; г — 20; д — 44%

Фотостарение ПЭНП в условиях эксперимента приводит, в основном, к окислительной деструкции, что подтверждается результатами измерения прочности окисленных пленок (рис. 3). Предел прочности при растяжении и относительное удлинение резко падают с увеличением степени окисления пленок.

В процессе фотостарения пленок ПЭНП происходит также уменьшение степени первоначальной ориентации исходной пленки вплоть до почти полной дезориентации при степенях окисления выше 53% (рис. 2). Эти изменения (деструкция и дезориентация) структуры полимера должны благоприятствовать протеканию диффузионных процессов в зоне сварного шва и с точки зрения общепринятых представлений на механизм сварки [10], казалось бы, должны приводить к улучшению свариваемости окисленных пленок. На отсутствие затруднений для сварки окисленных пленок ПЭНП указывает и тот факт, что температура текучести пленок в процессе окисления изменялась незначительно, и ее значения во всех случаях были ниже использованной температуры сварки (140°).

Таким образом, несмотря на то, что четкая разница в ИК-спектрах исходного и окисленного полиэтилена свидетельствует о глубоких объемных изменениях [1], ухудшение свариваемости пленок ПЭНП, подвергнутых фотостарению, связано, вероятно, с изменением не объемных, а поверхностных свойств полимера. Измерение краевых углов смачивания поверхности окисленных пленок ПЭНП водой показало, что фотостарение пленок повышает их смачиваемость. Улучшение смачиваемости свидетельствует об увеличении содержания кислородсодержащих групп не только в массе полимера, но и на поверхности, что должно способствовать повышению адгезионных свойств окисленного полимера [11–14].

В нашем же случае наблюдается падение прочности аутогезионных (сварных) соединений. Следовательно, наличие активных групп на поверхности приводимых в контакт полимеров само по себе не является достаточным условием для создания прочной адгезионной связи; другое условие заключается в обеспечении необходимой степени подвижности макромолекул, позволяющей им диффундировать по поверхности раздела фаз или через нее.

Профилометрические и электронно-микроскопические исследования поверхности пленок ПЭНП, подвергнутых фотостарению в течение различного времени, показали, что в процессе фотостарения происходят сложные изменения микрорельефа поверхности полимера (рис. 9).

При рассмотрении фотографий, полученных при помощи электронного микроскопа (рис. 6), видно, что гладкая поверхность неокисленной пленки полиэтилена (рис. 6, а) в процессе фотостарения становится все более и более неоднородной: вначале (при малых степенях окисления) на ней появляются ячеистые образования (рис. 6, б), при высоких степенях окисления постепенно переходящие в резко выраженные «бугры» и «впадины» (рис. 6, в и г). После 27 час. фотостарения вся поверхность покрывается глубокими трещинами, простирающимися в направлении первоначальной вытяжки пленки. Наличие большого числа таких трещин создает впечатление «серебрения» поверхности. Совсем недавно аналогичные изменения поверхности пленок полиэтилена, подвергаемых окислению или обработке растворителями, наблюдали и другие авторы [15, 16].

Изучение микрорельефа поверхности окисленных пленок позволяет нам следующим образом описать процесс окисления пленок ПЭНП при их фотостарении и влияние рельефа поверхности пленок на их свариваемость. Как известно [2], окисление полиэтилена представляет цепную реакцию, протекающую по радикальному механизму. Протекание фотохимических реакций, по крайней мере при умеренном окислении, ограничено аморфными областями [1, 12]. Процесс образования радикалов, сопровождающийся разрывом макромолекул, облегчается внутренними напряжениями, возникающими в пленке в процессе ее вытяжки [17]. Деструкция макро-

молекул, происходящая преимущественно в местах концентрации внутренних напряжений (вероятнее всего в аморфной фазе и на границе раздела аморфных участков и кристаллических образований) приводит к резкому уменьшению этих напряжений, а отсюда и к растрескиванию поверхности. Релаксации напряжений способствует местное размягчение и плавление полимера, которое также происходит прежде всего на участках, соответствующих аморфным областям. Изменяющийся при этом микрорельеф поверхности фиксируется путем последующей рекомбинации радикалов с образованием сплошных структур на поверхности пленки.

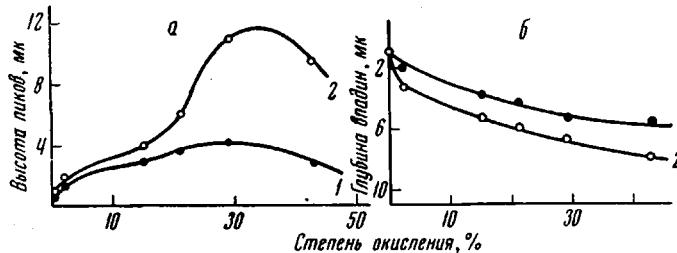


Рис. 9. Зависимость высоты пиков (а) и глубины впадин (б) на поверхности облученных УФ-светом пленок ПЭНП от степени их окисления:

1 — в направлении вытяжки пленки; 2 — в направлении, перпендикулярном направлению вытяжки пленки

Увеличение неоднородности (шероховатости) поверхности под действием УФ-света и ее постепенная фиксация в результате последующего структурирования в конечном счете приводит к образованию сплошной сетки на поверхности полиэтилена. Образующаяся на поверхности ПЭНП сплошная сетка, вероятно, представляет собой структурный барьер, препятствующий диффузии макромолекул через поверхность раздела, а, следовательно, и созданию прочной аутогезионной связи. Одновременное протекание на поверхности окисляющегося полимера процессов деструкции и структурирования позволяет сделать важный вывод о создании при фотостарении пленок мозаичной поверхности. Отдельные участки окисленных пленок, различающиеся по своей топографии, отличаются, по-видимому, и текучими свойствами: на участках, соответствующих аморфным областям, структурирование протекает быстрее, чем на участках, соответствующих кристаллической фазе. Мозаичность поверхности окисленных пленок ПЭНП, приводящая к их локальной текучести, подтверждается видом профилограмм (рис. 5) и электронно-микроскопическими фотографиями (рис. 6). Локальная текучесть окисленного полимера приводит к тому, что связь между соприкасающимися полимерами образуется не по всей поверхности физического контакта, а на тех участках, на которых макромолекулы могут либо дифундировать через поверхность раздела, либо перемещаться по поверхности полимера с образованием адсорбционных связей [18, 19]. Число таких участков непрерывно уменьшается с увеличением степени окисления полимера. Именно этим и объясняется постепенное ухудшение способности подвергнутых фотостарению пленок ПЭНП к образованию аутогезионной связи.

О таком характере формирования аутогезионной связи между подвергнутыми фотостарению пленками ПЭНП свидетельствует вид поверхностей окисленных пленок после расслаивания сварных швов. Если на поверхности неокисленной пленки после расслаивания соединения (рис. 8, а) видны большие участки, на которых происходило плавление полимера и образование аутогезионной связи, то по мере окисления число таких участков и их размеры уменьшаются. В таком же порядке понижается и прочность сварных соединений. Наконец, для сварных соединений пленок, окисленных до

44 %, на поверхности сварных швов после расслаивания наблюдаются мелкозернистые структуры, почти совершенно не способные к течению (рис. 8). Прочность таких соединений минимальна.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность С. С. Воюцкому за интерес, проявленный к работе, и ценные замечания, высказанные при ее обсуждении.

### Выводы

1. Показано, что процесс фотостарения полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) под действием УФ-света сопровождается изменениями его физико-химических свойств, приводящими к ухудшению способности образовывать аутогезионную связь при сварке.

2. Проведенное исследование объемных и поверхностных свойств пленок ПЭНП, подвергнутых фотостарению, показало, что причиной ухудшения их свариваемости являются сложные изменения структуры и микрорельефа поверхности, сопровождающиеся образованием на поверхности сплошной сплошной сетки. Эта поверхностная сетка представляет собой структурный барьер, препятствующий диффузии макромолекул через поверхность раздела. Образование аутогезионной связи между окисленными пленками осуществляется за счет локального течения полимера, обеспечивающего диффузию макромолекул по поверхности раздела или через нее.

Московский институт  
тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
10 VI 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Гольденберг, Л. Н. Пирожная, Г. С. Попова, Л. И. Тарутина, Сб. Молекулярная спектроскопия, Изд-во ЛГУ, 1960, стр. 131.
2. К. Хейвуд, Полиэтилен и родственные полиолефины, изд-во «Мир», 1964, стр. 307.
3. А. А. Качан, А. Г. Сирота, Г. В. Чернявский, В. А. Шубович, Высокомолек. соед., А10, 471, 1968.
4. Ф. Д. Житецкая, Т. С. Бут, Н. Л. Сироткина, М. А. Мягкова, Б. С. Фридман, Н. Н. Васильева, Пласт. массы, 1968, № 3, 14.
5. Н. А. Мелихова, З. П. Косовская, О. А. Котовщикова, С. А. Рейтлингер, Пласт. массы, 1965, № 4, 36.
6. К. И. Зайцев, М. Г. Додин, А. В. Горшков, Автоматич. сварка, 1967, № 8, 59.
7. А. Д. Габараева, М. Ф. Милагин, Н. И. Шишkin, Механика полимеров, 1967, 1105.
8. Н. J. M. Langshaw, Plastics, 25, 40, 1960.
9. И. Н. Путилова, Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии, Госхимиздат, 1961.
10. С. С. Воюцкий, Аутогезия и адгезия высокополимеров, Ростехиздат, 1960.
11. F. J. Bockhoff, E. T. McDonel, J. E. Rutzler, Industr. and Engng Chem., 50, 904, 1958.
12. G. Oster, K. Oster, K. Mogoson, J. Polymer Sci., 34, 671, 1959.
13. А. А. Берлин, С. Ф. Булачева, Ю. Л. Морозов, Пласт. массы, 1962, № 10, 3.
14. Ф. К. Борисова, А. Я. Королев, А. В. Киселев, В. И. Лыгин, И. Н. Соловьёнова, Коллоидн. ж., 28, 792, 1966.
15. В. Я. Кабанов, И. М. Казимирова, А. А. Нестеренко, Викт. И. Спинцый, Высокомолек. соед., Б10, 855, 1968.
16. K. Thinius, E. Schröder, M. Helmstadt, Plaste und Kautschuk, 16, 28, 1969.
17. А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зуев, Окисление каучуков и резин, Госхимиздат, 1957, стр. 140.
18. D. Taylor, J. E. Rutzler, Industr. and Engng Chem., 50, 928, 1958.
19. С. С. Воюцкий, В. Е. Гуль, Чжань-Инь-си, В. Л. Вакула, Высокомолек. соед., 4, 285, 1962.

**PHOTOAGING OF POLYETHYLENE AND ITS ABILITY  
TO AUTOHESIVE BONDING AT WELDING**

***V. L. Vakula, E. B. Orlov***

**Summary**

Worsening of welding characteristics of low density polyethylene (LDPE) films after UV-ageing is probably due to the changes not in the volume but in surface properties of the polymer. As shown by profilometric and electronmicroscopic studies of the LDPE films the microrelief is changed during the photoageing. Degradation of the molecules mainly occurs in the amorphous phase and in boundaries of amorphous and crystalline regions and brings about cracking of the surface. As a result the surface layer turns out to be made of network polymer, which hinders diffusion of the macromolecules through the interphase and thus prevents creation of the strong autohesion joint. Microregions of the oxidized film may differ on the topography and flow behavior. The joint is formed on the certain regions allowing diffusion of the macromolecules. The number of such regions is decreased with the extent of oxidation of the film.

---