

Выводы

Показано, что увеличение кристалличности теломеров винилхлорида, наряду с повышением молекулярного веса, является фактором, повышающим термическую стабильность теломеров.

Поступила в редакцию
6 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Г. А. Разуваев, Е. Н. Зильберман, В. И. Зегельман, С. В. Светозарский, Э. Г. Померанцева, Докл. АН СССР, 170, 1092, 1966.
- В. И. Зегельман, М. Н. Шлыкова, С. В. Светозарский, Е. Н. Зильберман, Высокомолек. соед., А10, 114, 1968.
- В. И. Зегельман, Н. А. Окладнов, Е. Н. Зильберман, Высокомолек. соед., А10, 1319, 1968.
- N. Wartman, Industr. and Engng Chem., 47, 1013, 1955.
- Д. Н. Борт, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., Б9, 899, 1967; Д. Н. Борт, В. И. Зегельман, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А10, 1292, 1968.
- A. Guyot, M. Velt, P. Q. Tho, J. Appl. Polymer Sci., 12, 639, 1968.

УДК 678.01:53:678.742

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИЭТИЛЕНА В ПРОЦЕССЕ СВАРКИ

Э. Б. Орлов, В. Л. Вакула

В литературе [1] имеются указания на то, что структура исходного свариваемого полимера должна резко отличаться от структуры полимера в зоне сварного шва. Различие структуры полимера до и после сварки, вероятно, приводит к тому, что прочность сварных соединений, полученных даже при оптимальных режимах, обеспечивающих полное плавление полимера в зоне сварного шва, практически никогда не достигает прочности исходного полимера. Действительно, в работах [2, 3] было показано, что структура полимера после плавления и последующего охлаждения отличается от структуры исходного материала. В работе [4] изменение структуры полимера исследовали непосредственно в процессе сварки. В результате было обнаружено, что аутогезионная способность (свариваемость) полиэтиленовых пленок с различной надмолекулярной структурой во многом обусловлена изменениями структуры полимера при тепловом воздействии. Однако авторы [4] ограничились лишь микроскопическим исследованием изменений надмолекулярной структуры полиэтилена при сварке. Между тем весьма интересно с теоретической и практической точек зрения было провести более широкие исследования происходящих при сварке изменений структуры полимера, связывая эти изменения с прочностью сварных соединений. Такое исследование авторы и попытались провести в данной работе.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования был использован ряд промышленных пленок полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), имеющего различные индексы расплава. Толщина пленок колебалась от 60 до 350 мк. Индекс расплава полимеров определяли при помощи микровискозиметра МВ-2 по методике, описанной в [5]. Сварку пленок производили термоимпульсным методом на аппарате НИАТ при температуре — 160°, давлении — 0,8 кГ/см² и скорости сварки — 4 м/мин. Полученные образцы сварных соединений испытывали на расслаивание со скоростью 100 мм/мин. Одновременно определяли когезионную прочность исходных пленок в направлении, параллельном ориентации пленок и перпендикулярно к нему.

Для оценки изменений структуры ПЭНП, происходящих в процессе сварки, образцы для исследований вырезали непосредственно из зоны сварного шва соединений, сваренных по указанному выше режиму. Для этих образцов и образцов исходных пленок определяли молекулярный вес и плотность. Структуру исходных полимеров и полимера в зоне сварного шва исследовали также методами рентгеноструктурного анализа, микрофотометрии и световой микроскопии. Молекулярный вес

ПЭНП определяли по вязкости его растворов в *m*-ксилоле и рассчитывали по формуле: $[\eta] = 1,35 \cdot 10^{-3} M^{0.63}$ [6].

Плотность исходного полимера и сварных швов определяли усовершенствованным титрационным экспресс-методом [7]. Полученные значения плотности использовали для расчета степени кристалличности по формуле

$$X = \frac{d_k(d - d_a)}{d(d_k - d_a)},$$

где d_k — плотность полностью кристаллического полиэтилена — 1 г/см³, d_a — плотность полностью аморфного полиэтилена — 0,78 г/см³, d — экспериментальное значение плотности [8]. Рентгенограммы исходного полимера и полимера сварного шва получали на рентгеновской установке УРС-70 с медным анодом и никелевым фильтром при помощи рентгеновской камеры РКСО. При съемке поддерживали напряжение в 40 кВ, силу тока — 14 мА, расстояние от образца до плоской кассеты с пленкой составляло 39,9 см, время экспозиции полимера — 17—20 час. Рентгенограммы микрофотометрировали на микрофотометре МФ-4. Микрофотографии со сколов исходного полимера и полимера сварного шва, замороженных в жидким азотом, снимали на металлографическом микроскопе МИМ-8М при увеличении в 200 раз.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлена зависимость прочности сварных соединений пленок ПЭНП от индекса расплава для соединений, полученных путем сварки как в направлении ориентации пленок (кривая 1), так и перпендикулярно к нему (кривая 2). Как видно из рисунка, прочность сварных соединений понижается (особенно заметно в случае сварки параллельно направлению ориентации пленок) с увеличением индекса расплава, т. е. с понижением молекулярного веса.

Снижение прочности сварных соединений с уменьшением молекулярного

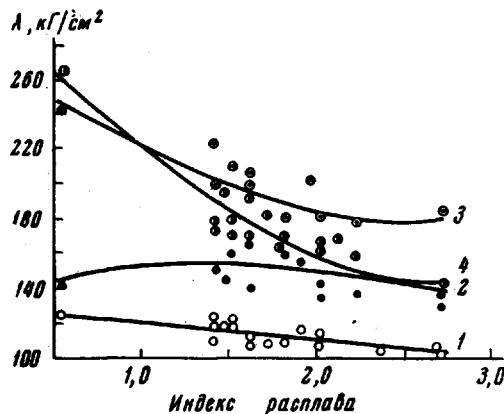


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость прочности сварных соединений исходных пленок ПЭНП от индекса расплава:

1 — прочность соединений, полученных путем сварки в направлении ориентации пленок; 2 — в направлении, перпендикулярном ориентации пленок; 3 — прочность исходных пленок в направлении ориентации пленок; 4 — в направлении, перпендикулярном ориентации пленки; A — предел прочности при растяжении

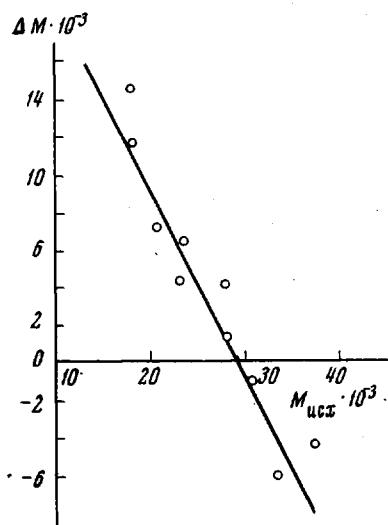


Рис. 2

Рис. 2. Изменение молекулярного веса ПЭНП в процессе сварки

веса полимеров нисколько не противоречит наблюдавшемуся ранее [9, 10] падению аутогезионной или адгезионной прочности с увеличением молекулярного веса, поскольку в экспериментах этих авторов разрушение склеек происходило по первоначальной границе раздела. Исследованные нами сварные соединения разрушались когезионно, путем обрыва одной из пленок в окколошовной зоне. Естественно, что прочность сварных соединений в

таком случае определяется когезионной прочностью полимера. Действительно, определение когезионной прочности исходных пленок ПЭНП показало, что когезионная прочность свариваемых пленок изменяется в зависимости от индекса расплава таким же образом, как и прочность сварных соединений. Это можно видеть из сравнения кривых 1 и 3, 2 и 4 на рис. 1. Характерно, однако, что прочность сварных соединений во всех случаях была ниже когезионной прочности свариваемых пленок. Уже одно это, очевидно, свидетельствует о том, что в процессе сварки полного восстановления структуры в зоне сварного шва не происходит и что полимер в зоне сварного шва после сварки имеет иную структуру, чем исходный полимер. Эти изменения структуры полимера, конечно, захватывают и окколошовную зону, подвергающуюся в процессе сварки интенсивным температурным воздействиям.

С целью выяснения причин этих изменений был определен молекулярный вес исходных образцов ПЭНП и полимера сварного шва тех же образцов. Результаты этих экспериментов изображены на рис. 2, на котором по оси абсцисс отложены значения молекулярного веса исходных пленок ПЭНП ($M_{исх}$), а по оси ординат — разность между молекулярным весом исходных пленок (до сварки) и сварных швов этих пленок (ΔM). Таким образом, положительные значения ΔM соответствуют процессам структурирования, а отрицательные — процессам деструкции. Из этого рисунка видно, что во время сварки в свариваемом материале идут сложные процессы, направленность которых зависит от величины молекулярного веса исходного полимера. Для полимеров с молекулярным весом примерно до 30 000 преобладают процессы структурирования, а для полимеров с большим молекулярным весом — процессы деструкции. Эти процессы являются следствием образования и рекомбинации полимерных радикалов в процессе сварки. Исходя из этого, казалось, можно было бы сделать вывод о том, что образование сварного шва происходит, в основном, в результате протекания радикальных процессов. Такая точка зрения высказывалась ранее Слонимским и Рыловым с сотр. при исследовании процесса прессования монолитных образцов из порошкообразных полимеров [11] и Глуде — при исследовании образования аутогезионной связи в процессе совместной деформации образцов полиэтилена сжатием [12]. Однако, если бы это было так, то в соответствии с данными рис. 2, прочность сварных соединений с понижением молекулярного веса не падала бы, а, наоборот, возрастала. Кроме того, на кривой зависимости прочности сварных соединений от индекса расплава (молекулярного веса) в этом случае наблюдался бы максимум. Отсутствие подобных зависимостей свидетельствует о том, что изменения химической структуры полимера в зоне сварного шва и окколошовной зоне не оказывают решающего влияния на прочность сварных соединений полимерных пленок. Протекание радикальных процессов вероятнее всего сказывается на кинетике образования монолитного сварного шва, а не на прочности сварного соединения. Однако для однозначного ответа на этот вопрос требуется проведение специальных экспериментов. Необходимо также указать, что при рассмотрении роли радикальных процессов в образовании аутогезионной связи не следует противопоставлять эти процессы процессам диффузии,

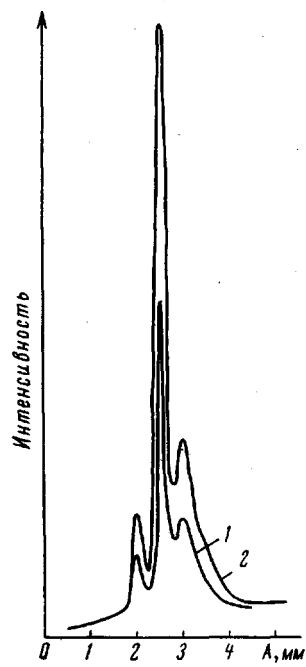


Рис. 3. Кривые интенсивности поглощения рентгенограмм исходного полиэтилена (2) и сварного шва (1); A — расстояние от начала пленки

поскольку протекание в зоне сварки процессов деструкции и структурирования не исключает образования монолитного сварного шва в результате диффузии макромолекул [13].

Исследование плотности полимера показало, что плотность полимера в сварном шве по сравнению с плотностью исходного материала уменьшается. Разность между плотностью исходного материала и плотностью полимера сварного шва для различных марок ПЭНП составляла 0,0027 — 0,0032, а в отдельных случаях даже 0,0074 — 0,0116. Рассчитанная по значениям

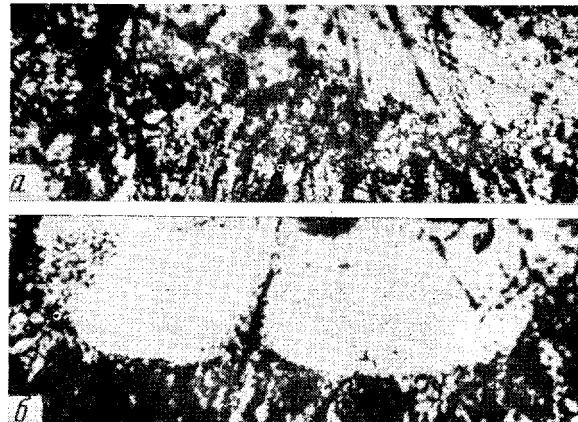


Рис. 4. Микрофотографии со сколов пленок полиэтилена, замороженных в жидком азоте ($\times 200$): *а* — исходный материал; *б* — сварной шов

плотности степень кристалличности составляла: в исходном полимере — 60—65 %, в сварном шве — 58—59 %.

Уменьшение степени кристалличности подтверждается данными рентгеноструктурного анализа. На рис. 3 представлены кривые интенсивности поглощения рентгенограмм образцов исходного нестабилизированного ПЭНП и сварного шва этого же образца. Несколько меньшее снижение степени кристалличности наблюдалось и для стабилизированного ПЭНП. Уменьшение плотности полимера в сварном шве и данные рентгеноструктурного анализа позволяют заключить, что в процессе сварки происходит увеличение содержания аморфной фазы в зоне сварного шва.

Аморфизация полимера в процессе сварки сопровождалась изменениями надмолекулярной структуры полимера. Эти изменения хорошо видны на фотографиях со сколов образцов стабилизированной пленки ПЭНП в жидким азоте (рис. 4). Отдельные кристаллические образования, присутствующие в исходном материале, совершенно исчезали после сварки.

Таким образом, результаты проведенного исследования позволяют заключить, что пониженные значения прочности сварных соединений отражают прежде всего изменения физической, а не химической структуры полимера в процессе сварки.

Выводы

1. По данным измерения плотности, рентгеноструктурного анализа и микрофотографиям со сколов установлено, что структура полимера после сварки отличается от структуры исходного полимера. Это свидетельствует о том, что в процессе плавления и последующего охлаждения полимера полного восстановления первоначальной структуры полимера в зоне сварного шва не происходит.

2. Показано, что в процессе сварки ПЭНП различного молекулярного веса протекают процессы деструкции и структурирования, однако их влияние на прочность сварных соединений не является решающим. Понижение прочности сварных соединений определяется, в основном, изменениями физической структуры полимера в процессе сварки.

3. Установлено, что с увеличением индекса расплава прочность соединений, полученных путем сварки как в направлении ориентации пленки, так и перпендикулярно к нему, падает.

Институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
6 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Б. Тростянская, Г. В. Комаров, В. А. Шишкин, Сварка пластмасс, изд-во «Машиностроение», 1967, стр. 19.
2. В. А. Кагин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Докл. АН СССР, 156, 1156, 1964.
3. М. И. Калякина, И. В. Майорова, З. Я. Берестнева, В. А. Кагин, Высокомолек. соед., Б10, 284, 1968.
4. Л. Н. Мацик, Ю. М. Колобков, Л. М. Павлов, Пласт. массы, 1967, № 9, 51.
5. И. В. Конюх, Г. В. Виноградов, А. А. Константинов, Пласт. массы, 1963, № 10, 45.
6. В. С. Шифрина, И. П. Самосатский, Полиэтилен, Госхимиздат, 1961.
7. Е. С. Хорошая, Г. И. Ковригина, В. И. Алексеенко, Заводск. лаб., 28, 205, 1962.
8. Ч. Байн, Сб. Волокна из синтетических полимеров, под ред. Р. Хилла, Изд-во иностр. лит., 1957.
9. В. Л. Вакула, Хэ Юнь-дзуй, В. Е. Гуль, С. С. Воюцкий. Высокомолек. соед., 2, 636, 1960.
10. Р. М. Васенин, В. К. Громов, В. Л. Вакула, С. С. Воюцкий, Сб. Адгезия полимеров, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 52.
11. С. А. Аржаков, Е. Е. Рылов, Г. Л. Слонимский, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., 5, 1513, 1963.
12. Р. К. Глуде, Механика полимеров, 1968, 656.
13. С. С. Воюцкий, Аутогезия и адгезия высокополимеров, Ростехиздат, 1960.

УДК 66.095.264:678.744

О СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРИМЕТИЛСИЛИЛМЕТАКРИЛАТА БУТИЛЛИТИЕМ

Д. Н. Андреев, В. Н. Красулина, Н. В. Михайлова,
Т. И. Некрасова, А. В. Новоселова,
Г. С. Смирнова

Первые попытки осуществить стереоспецифическую полимеризацию триметилспилилметакрилата $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCOC(CH}_3)=\text{CH}_2$ (ТМСМ) под действием анионных катализаторов были предприняты Цурута и Фурукава, которые сообщили [1, 2], что в присутствии фенилмагнийбромида и комплексных катализаторов — стронцийцинк-тетраэтила и кальцийцинк-тетраэтила при $-78 - -70^\circ$ в растворах в толуоле им удалось с выходами 7—56% получить политриметилсилилметакрилат (ПТМСМ). Опыты с бутиллитием дали негативный результат.

На рентгенограммах полиметакриловой кислоты (ПМАК), полученной гидролизом ПТМСМ, были обнаружены только диффузные рефлексы, свидетельствовавшие об аморфной структуре ПМАК. Сопоставление же ИК-спектров ПМАК со спектрами изо- и атактической ПМАК, приготовленных обычными приемами, выявило заметное различие в области 1490—1540 и 950 cm^{-1} в спектрах синтезированных и атактической ПМАК. Эти результаты дали упомянутым авторам основание высказать предположение, что ПМАК, полученные гидролизом синтезированных ПТМСМ, обладают структурой, близкой к изотактической.

Проведенные нами эксперименты показали, однако, что ТМСМ легко полимеризуется под действием бутиллития в различных растворителях, образуя, как это видно из таблицы, с высокими выходами (90—100%)