

УДК 678.742:621.791

**ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОГО СПИВАНИЯ
ПОЛИЭТИЛЕНА НА ЕГО СПОСОБНОСТЬ К ОБРАЗОВАНИЮ
АУТОГЕЗИОННОЙ СВЯЗИ ПРИ СВАРКЕ**

***Л. В. Вакула, В. И. Мишустин, В. М. Горчакова,
С. С. Волоцкий***

Структурирование полимеров под действием ионизирующих излучений [1, 2] оказывает сильное влияние на способность полимеров к образованию аутогезионной связи при сварке. В работе [3] отмечалась полная потеря свариваемости пленок полиэтилена, подвергнутых действию γ -радиации на воздухе в пределах доз от 6 до 12 $Mрад$. Ухудшение аутогезионной и адгезионной способности наблюдалось в работах [4, 5] также для систем, структурированных в результате вулканизации.

Кристалличность полимера, как известно, также затрудняет образование аутогезионной связи при сварке, очевидно вследствие того, что в кристаллах отсутствует макроброуновское и сильно ограничено микроброуновское движение молекул.

Несмотря на то, что влияние структуры или кристалличности на аутогезию полимеров имеет большое практическое значение, полная ясность в этом вопросе отсутствует. Положение усложняется еще и тем, что на

Таблица 1

Свойства пленок ПЭНП, примененных для получения сварных соединений

Доза облучения, $Mрад$	Содержание гель-фракции, %	Температура текучести, °C	Температура плавления, °C	Степень кристалличности пленок, %	
				исходных	прогретых при 160° в течение 60 сек.
0	0,62	105	113	58,4	56,0
1	2,33	107	113	57,3	55,7
5	34,20	185	113	57,2	55,4
20	78,20	192	113	56,8	55,2
50	88,10	204	113	56,3	55,1

сварку и прочность полученного соединения влияет как спшивание молекул полимера при облучении или вулканизации, так и изменения структуры, которые претерпевает полимер в самом процессе сварки.

Выяснению влияния указанных факторов на аутогезионную способность полимеров и прочность их сварных соединений и посвящена данная работа.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны пленки полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) толщиной $100 \pm 10 \text{ мк}$. Молекулярный вес исходного полиэтилена, определенный вискозиметрическим методом, составлял 34 700; степень кристалличности, рассчитанная по плотности пленки, равнялась 58,4%.

Облучение пленок ПЭНП производили в вакууме при комнатной температуре на кобальтовом источнике γ -излучения. Радиационное облучение в вакууме позволяет повысить эффективность сшивания, а также избежать деструкции полимера, возможной при облучении на воздухе [6].

Для получения пленок с различными степенями сшивания образцы подвергали облучению дозами 1, 5, 20 и 50 Мрад. О степени сшивания облученных пленок судили по количеству нерастворимого остатка (гель-фракции), содержание которого определяли по методике, описанной в [7].

Данные определения нерастворимого остатка в ПЭНП после облучения приведены в табл. 1. В этой же таблице содержатся значения температур текучести исследованных пленок, которые определяли термомеханическим методом на универсальном приборе для исследования температурных характеристик полимеров [8].

По термограммам, полученным на пирометре Курнакова, определяли температуру плавления облученных пленок. В качестве эталонного вещества применяли прокаленную окись алюминия. Скорость нагрева образцов составляла 4,5 град/мин. Кроме того, для исходных пленок и пленок, прогретых в сварочном приспособлении при 160° в течение 60 сек. под давлением в $0,3 \text{ кГ/см}^2$, титрационным методом [9] была определена плотность и по полученным значениям рассчитана степень кристалличности исходных и прогретых пленок, значения которой также приведены в табл. 1.

Увеличение содержания гель-фракции и возрастание температуры текучести полимера по мере повышения дозы облучения, несомненно, свидетельствуют о структурировании полимера.

Резкое повышение температуры текучести пленок, облученных дозой в 5 и больше Мрад, указывает на образование сплошной сетки. Интересно отметить, что это значение хорошо согласуется с теоретическим значением дозы (4,6 Мрад), необходимым для перевода полимера соответствующего молекулярного веса в нетекущее состояние. Теоретическое значение дозы было рассчитано по формуле, приведенной в [10].

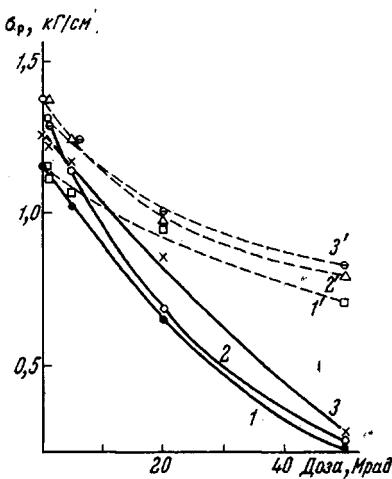


Рис. 1. Зависимость предела прочности при расслаивании σ_p сварных соединений двух облученных пленок (1–3) и необлученных пленок (1'–3') от дозы облучения при продолжительности сварки 60 сек. и температуре: 1 – 120; 2 – 140; 3 – 180°

Таблица 2

Релаксационные характеристики исходных пленок ПЭНП и полимера сварного шва

Доза облучения, Мрад	Исходная пленка		Полимер сварного шва	
	R, %	τ , сек.	R, %	τ , сек.
0	37,8	60	40,5	30
1	37,5	60	38,5	60
5	34,0	300	34,2	120
20	27,1	3600	34,2	120
50	24,4	7200	31,7	300

Исследуемые пленки ПЭНП сваривали в направлении, перпендикулярном направлению первоначальной вытяжки, на специальном приспособлении для тепловой контактной сварки [11] при 120, 140 и 180°. Продолжительность сварки составляла 60 сек., давление при сварке – $0,3 \text{ кГ/см}^2$.

Сварку пленок осуществляли по двум вариантам: вариант I – сварка двух облученных одной и той же дозой пленок; вариант II – сварка необлученных пленок с пленками, облученными различными дозами.

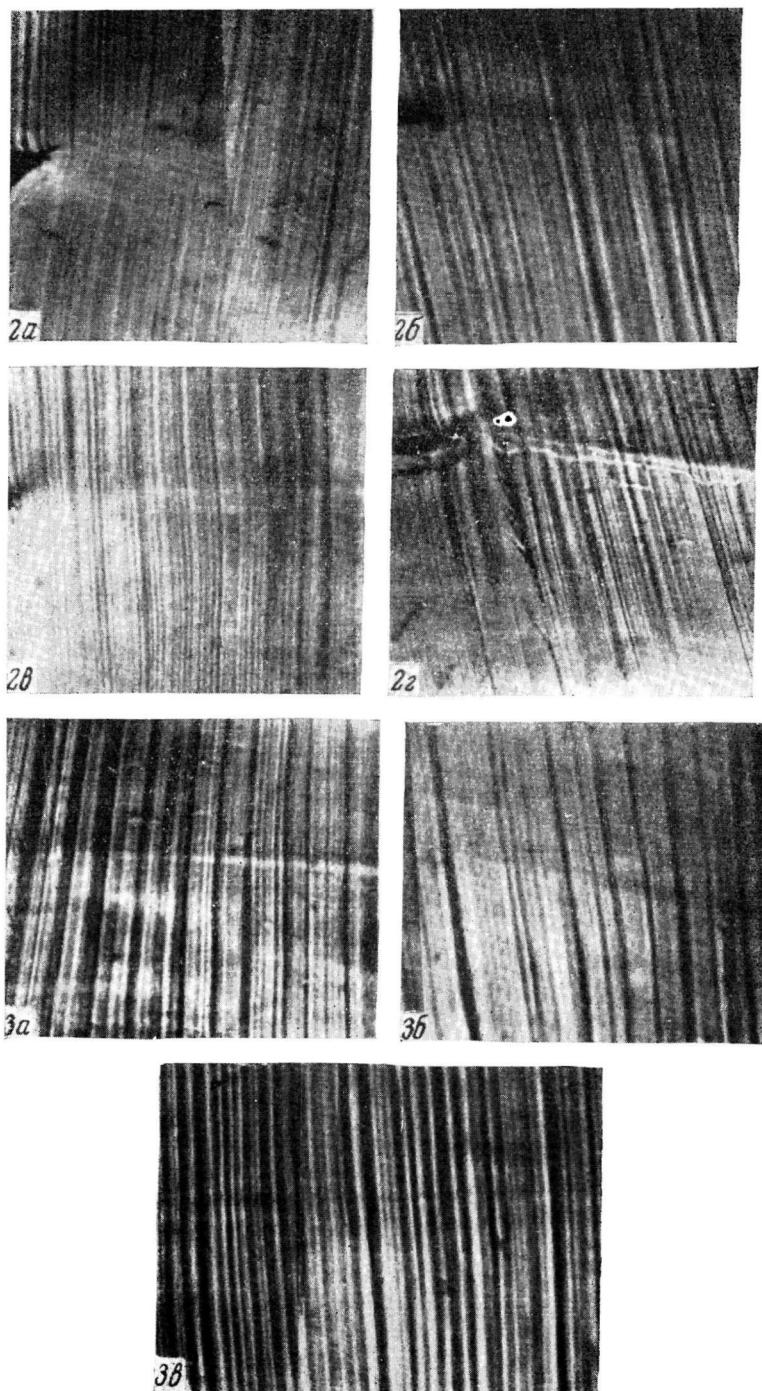


Рис. 2. Микрофотографии зоны сварного шва необлученной пленки ПЭНП и пленок, облученных в различных дозах ($\times 270$). Режим сварки: 140° ; $t = 60$ сек.; $p = 0,3 \text{ кГ/см}^2$. Доза облучения, $M\text{рад}$: а — 1; б — 5; в — 20; г — 50

Рис. 3. Микрофотографии зоны сварного шва необлученной пленки ПЭНП и пленки, облученной дозой в 5 $M\text{рад}$ ($\times 270$). Давление при сварке $p = 0,3 \text{ кГ/см}^2$, продолжительность — 60 сек., температура: а — 120; б — 140; в — 180°

Полученные сварные соединения испытывали на расслаивание на разрывной машине РМИ-60 со скоростью раздвижения зажимов 100 мм/мин. Результаты этих испытаний приведены на рис. 1 в виде зависимости прочности сварных соединений от дозы облучения пленок.

При испытании образцов наблюдали за характером разрушения сварных соединений. Образцы, сваренные из необлученных пленок, а также с применением пленок, облученных дозами в 1 и 5 Мрад, разрушались когезионно с обрывом одной из пленок в околовшовной зоне, остальные же образцы при испытании расслаивались.

Для оценки монолитности соединений, полученных при различных режимах сварки по варианту II, при помощи микроскопа Польмия А фирмы Цейсс были получены микрофотографии сварных швов этих соединений. Некоторые из фотографий приведены на рис. 2 и 3 (см. вклейку к стр. 51).

С целью исследования изменений свойств полимера в процессе сварки были определены также прочностные и релаксационные характеристики исходных (необлученных и облученных) пленок ПЭНП и полимера сварного шва, полученного из двух облученных пленок при 160°, продолжительности контакта — 60 сек и давления — 0,3 кГ/см². С этой целью из сварного шва соединений (ширины 8 мм) вырезали образцы шириной 5 мм и длиной 20 мм, которые затем испытывали на растяжение на динамометре Поляни при комнатной температуре и скорости раздвижения зажимов 4 мм/мин. Параллельно при тех же условиях снимали кривые: нагрузка σ — удлинение ϵ для исходных пленок. Расчет значений предела прочности при растяжении производили на начальное поперечное сечение образцов. Результаты этих испытаний приведены на рис. 4.

Рис. 4. Зависимость предела прочности σ при растяжении (1, 2) и относительного удлинения ϵ (1', 2') пленки ПЭНП (1) и полимера сварного шва (2) от дозы облучения

Релаксационные характеристики исходных пленок и полимера их сварных швов получали путем исследования релаксации напряжения образцов, растянутых на 50% от своей первоначальной длины. Максимальная продолжительность релаксации составляла 2 часа. Пример релаксационных кривых для пленки ПЭНП, облученной дозой в 5 Мрад, приведен на рис. 5. По данным этих испытаний рассчитывали относительную релаксацию напряжения $R =$

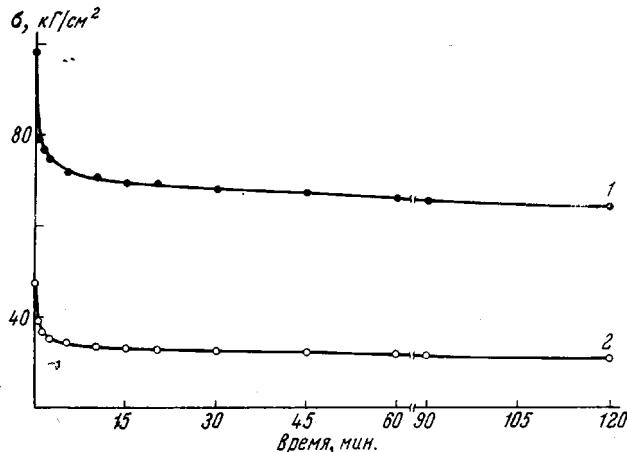


Рис. 5. Кривые релаксации напряжения для исходной пленки ПЭНП, облученной дозой в 5 Мрад (1), и полимера сварного шва этой же пленки (2)

$= (\sigma_0 - \sigma_t) / \sigma_0$, где σ_0 — начальное напряжение, σ_t — напряжение через 2 часа [12], а также условное время релаксации, τ — время, которое напряжение в образце уменьшается на 25% от первоначального значения. Результаты этих расчетов сведены в табл. 2.

Обсуждение результатов

Аутогезия при сварке двух облученных пленок. Облучение ПЭНП γ -лучами приводит к ухудшению его аутогезии при повышенных температурах. Это видно из данных, представленных на рис. 1.

Полимер, облученный малой дозой (1 Mrad), практически полностью сохраняет способность к образованию аутогезионной связи при сварке. Прочность сварных соединений, полученных из этих пленок при оптимальных режимах сварки, почти не изменялась по сравнению с прочностью сварных соединений необлученных пленок. Согласно данным [2], облучение ПЭНП малыми дозами приводит даже к некоторому повышению его прочности в результате увеличения среднего молекулярного веса, не сопровождающегося сплавлением полимера. Такой полимер, сохранив способность к плавлению, образует монолитные сварные соединения, разрушающиеся при испытании когезионно.

Повышение дозы облучения до $5-10 \text{ Mrad}$ несколько ухудшает способность полиэтилена образовывать аутогезионную связь при сварке. Однако прочность сварных соединений при этом заметно возрастает с повышением температуры сварки, и лишь при облучении сравнительно высокими дозами (50 Mrad) аутогезионная способность пленок ПЭНП падает резко — примерно до 20% от прочности сварных соединений необлученных пленок.

Ухудшение аутогезии пленок ПЭНП при облучении обусловлено структурированием полиэтилена, приводящим к снижению диффузионной способности макромолекул [13—15]. Возникает, однако, вопрос, каким образом полимеры, значения температур текучести которых намного превышают значения примененных в работе температур сварки, все же образуют достаточно прочные аутогезионные соединения. Неясно также, почему прочность сварных соединений таких пленок повышается с увеличением температуры сварки. Причина этих несоответствий, вероятно, кроется в том, что температуры текучести, определенные термомеханическим методом для облученных пленок, отвечают не плавлению кристаллической фазы, а обусловлены степенью поперечного сплавления полимера. Как видно из табл. 1, температура плавления полиэтилена, определенная методом дифференциального термического анализа, при облучении в исследованном диапазоне доз не изменяется, что хорошо согласуется с полученными ранее данными Чарлзби [2] и Ки [16]. Поэтому облученный полиэтилен, несмотря на почти полную потерю текучести, сохраняет свою способность сплавляться в процессе сварки. Естественно, что это плавление происходит с сохранением формы образца.

Независимость температуры плавления от дозы облучения свидетельствует о том, что структурирование полиэтилена при его облучении происходит, в основном, в аморфной фазе [2, 17]. Наличие кристаллических и аморфных областей в облученном полиэтилене приводит к созданию мозаичной поверхности, представляющей, очевидно, сплошную сетку, в которую вкраплены отдельные кристаллические области.

Мозаичный характер поверхности облученного полиэтилена, по-видимому, сохраняется и в условиях сварки. Следовательно, образование аутогезионной связи и повышение ее прочности с увеличением температуры сварки обусловлено главным образом плавлением кристаллических областей полимера.

В местах контакта расплавленных кристаллических областей возможно протекание взаимной диффузии макромолекул соприкасающихся образцов полимера. В местах же контакта спицых аморфных участков и расплавленных кристаллических областей возможна либо диффузия отдельных сегментов макромолекул расплава в спицые участки на небольшую глубину, либо чисто адсорбционное взаимодействие. Такой характер установления аутогезионной связи обуславливает, в частности, расслаивание сварных соединений при испытании.

Естественно, что прочность сварного соединения в данном случае будет определяться не величиной поверхностного взаимодействия, которое к тому же не поддается количественной оценке, а когезионной прочностью полимера в местах «сращивания». Изменение когезионной прочности полиэтилена в процессе сварки будет рассмотрено нами позднее.

Таким образом, при рассмотрении влияния радиационного облучения на аутогезионную способность полиэтилена (равно как, очевидно, и любого другого кристаллического полимера, спивающегося под действием γ-излучения) следует учитывать не только наличие поперечных связей, но и кристалличность полимера. Роль этих двух факторов, по-видимому, может быть различной в зависимости от дозы облучения полимера и условий его сварки.

Аутогезия при сварке облученной и необлученной пленок ПЭНП. Из рис. 1 видно, что, как и в случае аутогезии двух облученных пленок, прочность сварных соединений облученных и необлученных пленок падает по мере увеличения дозы облучения одной из свариваемых пленок. Следует, однако, отметить, что прочность данных сварных соединений, за исключением соединений пленок, облученных малыми дозами (до 1 Мрад), выше прочности сварных соединений двух облученных пленок.

Ухудшение свариваемости облученных различными дозами пленок ПЭНП с необлученными так же, как и в случае аутогезии облученных пленок, объясняется спшиванием молекул¹ полиэтилена при действии радиации.

Проведенное микроскопическое исследование срезов сварных соединений показало, что монолитный сварной шов образуется лишь в случае соединений пленок, облученных дозой в 1 Мрад (рис. 2, а). Взаимной диффузии молекул в зоне контакта этих пленок способствует отсутствие сплошной сетки. Сварные соединения, полученные с использованием таких пленок, разрушаются когезионно. Для сварных соединений пленок, облученных большими дозами (до 50 Мрад), граница контакта сохраняется и становится все более и более резкой по мере увеличения дозы облучения (рис. 2, б—г). Разрушение таких соединений происходит путем расслаивания двух сваренных пленок. Из представленных на рис. 3 микрофотографий сварных швов пленок, облученных дозой в 5 Мрад, видно, что граница раздела между пленками становится все менее заметной с увеличением температуры сварки. Полному слиянию контактирующих поверхностей в данном случае, очевидно, препятствует наличие в полимере пространственной сетки. Прочность сварных соединений при этом также повышается, причем расслаивание соединений при температуре сварки 120° переходит в когезионное разрушение при температурах сварки 140 и 180°.

Повышение прочности сварных соединений облученных и необлученных пленок по сравнению с прочностью сварных соединений двух облученных пленок можно объяснить следующим. Во-первых, использование необлученной пленки вместо одной из облученных облегчает протекание микрореологических процессов в зоне контакта [18, 19] вследствие меньшей вязкости исходного необлученного полимера, что, в свою очередь, приводит к повышению площади фактического контакта между свариваемыми пленками. Во-вторых, отсутствие поперечных связей в одной из пленок создает более благоприятные условия для протекания взаимной диффузии на участках контакта плавящихся в условиях сварки кристаллических областей облученного полиэтилена с необлученными, а отсюда, и для повышения прочности сварных соединений. Реологические свойства расплава необлученного ПЭНП и глубина диффузии макромолекул в зоне контакта в этом случае, очевидно, мало изменяются при повышении температуры сварки от 120 до 180°, что и обусловливает сравнительно слабую зависимость прочности сварных соединений облученной и необлученной пленок от температуры сварки.

Изменение свойств облученного полиэтилена в процессе сварки. Проведенное исследование прочностных и релаксационных свойств исходных необлученной и облученной пленок и полимера сварного шва показало, что свойства полиэтилена в процессе сварки резко изменяются. Из сравнения кривых 1 и 2 для исходных пленок и полимера сварного шва, приведенных на рис. 4, видно, что прочность полимера, подвергнутого тепловому воздействию в условиях сварки, значительно ниже прочности соответствующего исходного полимера. Следует также отметить, что если прочность исходного полимера практически не зависела от дозы облучения, то прочность того же материала, подвергнутого термообработке по режиму сварки, проявляла заметную тенденцию к понижению с увеличением дозы облучения.

После сварки также резко изменяются релаксационные характеристики всех использованных в работе пленок ПЭНП (табл. 2), что вызвано сужением спектра времен релаксации в процессе сварки и ускорением релаксационных процессов в термообработанных полимерах.

Такое изменение свойств полимера после сварки можно объяснить совместным влиянием спшивания и кристалличности исходного полимера на кинетику его вторичной кристаллизации, происходящей во время охлаждения при сварке. Возникающие при облучении поперечные связи служат причиной того, что расплавленные при нагревании кристаллы полимера не восстанавливаются полностью в процессе охлаждения вследствие растягивающих напряжений, налагаемых поперечными связями. Восстановлению первичной кристаллической структуры мешают также разветвления макромолекул, образующиеся в процессе облучения [2]. Все это снижает степень кристалличности полимера, подвергнутого сварке (табл. 1), а отсюда, и его прочность*. Уменьшение степени кристалличности полиэтилена в процессе сварки наблюдалось и ранее [20]. В процессе сварки возможно также изменение надмолекулярных структур [21].

Все это позволяет заключить, что низкие значения прочности сварных соединений (ни в одном случае не достигающие прочности исходного полимера) обусловлены падением физико-механических свойств полимера, связанным с изменением его физической структуры в процессе сварки.

Выводы

1. Облучение полиэтилена низкой плотности γ -лучами в диапазоне доз от 1 до 50 Мрад ухудшает его способность к образованию аутогезионной связи при сварке.

2. Наблюдаемое ухудшение аутогезионных свойств облученного ПЭНП связано со спшиванием его молекул при облучении, понижающим диффузионную способность макромолекул.

3. Использование необлученной пленки вместо одной из облученных повышает прочность сварных соединений вследствие улучшения условий протекания микрореологических процессов на границе раздела и диффузии макромолекул в зоне контакта.

4. Показано, что аутогезия и адгезия радиационно-спитого полиэтилена зависит как от степени структурирования полимера, так и от степени его кристалличности.

5. Показано, что причиной уменьшения прочности сварных соединений облученных пленок ПЭНП является ухудшение прочностных и релаксационных свойств полимера в процессе сварки, связанное с изменением физической структуры полимера в процессе сварки.

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

Поступила в редакцию
9 X 1969

* Рассчитанные по результатам определения плотности значения степени кристалличности являются, очевидно, сильно заниженными, так как на них может сильно сказываться увеличение плотности полимера вследствие образования сетки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. С. Никитина, Е. В. Журавская, А. С. Кузьминский, Действие ионизирующих излучений на полимеры, Госхимиздат, 1959.
2. А. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры. Изд-во иностр. лит., 1962.
3. Н. А. Мелихова, З. П. Косовова, О. А. Котовщика, С. А. Рейтлингер, Пласт. массы, 1965, № 4, 36.
4. С. С. Воюцкий, Б. В. Штарх, Коллоидн. ж., 16, 3, 1954.
5. В. Г. Раевский, С. С. Воюцкий, Высокомолек. соед., 5, 108, 1963.
6. А. А. Качан, А. Г. Сирота, Г. В. Чернявский, В. А. Шрубович, Высокомолек. соед., А10, 47, 1968.
7. А. А. Донцов, Диссертация, 1962.
8. И. Ф. Кайминь, Пласт. массы, 1966, № 9, 62.
9. Е. С. Хорошая, Г. И. Ковригина, В. И. Алексеенко, Заводск. лаб., 28, 206, 1962.
10. E. J. Lawton, J. S. Balwit, A. M. Bueche, Industr. and Engng Chem., 46, 1703, 1954.
11. В. И. Мишустин, В. Л. Вакула, С. С. Воюцкий, Пласт. массы, 1969, № 10, 33.
12. С. С. Воюцкий, В. И. Алексеенко, Л. Е. Каилинина, Коллоидн. ж., 20, 20, 1958.
13. R. Waggeg, G. Skirrow, J. Polymer Sci., 3, 549, 1948.
14. A. Aitken, R. Barrer, Trans. Faraday Soc., 51, 116, 1955.
15. Н. С. Тихомирова, Ю. М. Малинский, Б. Л. Карпов, Высокомолек. соед., 2, 220, 230, 1335, 1960.
16. Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, изд-во «Мир», 1966, стр. 337.
17. А. Г. Сирота, Модификация структуры и свойств полиолефинов, изд-во «Химия», 1969, стр. 93.
18. В. Е. Гуль, Л. Л. Кудряшова, Сб. Адгезия полимеров, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 134.
19. В. Е. Гуль, Л. Л. Фомина, Высокомолек. соед., 7, 45, 1965.
20. Э. Б. Орлов, В. Л. Вакула, Высокомолек. соед., Б12, 119, 1970.
21. Л. Н. Мацюк, Ю. М. Колобов, Л. М. Павлов, Пласт. массы, 1967, № 9, 51.

THE EFFECT OF RADIATION CROSSLINKING OF POLYETHYLENE ON THE FORMATION OF AUTOHESION WELDING JOINTS

*V. L. Vakula, V. I. Mishustin, V. M. Gorchakova,
S. S. Voyutskii*

Summary

Irradiation of low density polyethylene (LDP) with γ -rays (1–50 Mrad) decreases its ability to form autohesion joint at welding due to structuration hindering diffusion of the macromolecules. Using one of the films nonirradiated increases the strength of the joint due to better conditions for the microrheological processes on the contact zone. The reason of the lower strength of the welding joints of the nonirradiated LDP films is in change of the polymer properties in course of welding (mainly decrease of crystallinity).
