

05;12

ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ СВАРНЫХ СТЫКОВЫХ ШВОВ ТРУБ ИЗ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

© Л.С.Богдан, Л.С.Марченко, Г.А.Сандул

Институт физики АН Украины,

252650 Киев, Украина

(Поступило в Редакцию 6 февраля 1995 г.)

Методами инфракрасной (ИК) и радиотермолюминесцентной (РТЛ) спектроскопии изучено изменение морфологии сварных стыковых швов труб из саженаполненного полиэтилена в зависимости от условий сварки. Показано, что материал труб в зоне технологического воздействия морфологически неоднороден, а прочность отдельных областей этой зоны существенно зависит от степени кристалличности материала. Показано также, что, подбирая условия сварки, можно добиться существенного увеличения прочности в различных областях сварного шва за счет уменьшения степени кристалличности материала труб в соответствующей области.

Одной из основных проблем, возникающих при использовании сложных наукоемких технологий вообще и сварки полимерных материалов в частности, является идентификация физико-химических процессов, протекающих при каждой в отдельности и совокупности последовательных технологических операций, оценка их влияния на конечный результат и оптимизация.

В настоящей работе изучено влияние операции сварки полимерных труб на процессы структурообразования полимера в области сварного шва. Материал полимерных труб — полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) марки 20506-007, наполненный сажей со степенью наполнения $\sim 3\%$. Сварку труб диаметром 600 мм и толщиной стенки 10 мм проводили стыковым контактным методом с использованием нагревательного инструмента в следующем режиме: температура сварочного инструмента — температура нагрева свариваемых торцов $T_{cb} = 160\text{--}300^\circ$, шаг изменения T_{cb} — $10\text{--}15^\circ$; следующая за этим операция сдавливания торцов труб вдоль их оси, обеспечивающая контакт соединяемых поверхностей на молекулярном уровне, с усилием $P_{cb} = 1.5\text{--}3.5 \text{ кг}/\text{см}^2$, шаг изменения P_{cb} — $0.5 \text{ кг}/\text{см}^2$; время оплавления $t = 60 \text{ с}$. Сварной шов остывал до комнатной температуры на воздухе в естественных условиях закрытого помещения (25°).

В полимере в области действия высоких температуры и давления интенсивно протекает сказывающаяся на прочности сварного шва термоокислительная деструкция. Она сопровождается изменением как химического состава полимера (появление различных карбонильных групп), так и его морфологии (изменение размеров кристаллитов и степени кристалличности). Для изучения этих процессов были выбраны следующие методики: анализ степени кристалличности материала труб проводили по соотношению интенсивности полос, характерных для кристаллических и аморфных областей в спектрах пропускания в ИК области на спектрофотометре UR-20; показателя текучести расплава образцов при 170° на приборе ИИРТ-М по методике, подробно описанной в [1,2]; дифференциально-термический анализ (ДТА) на дивергографе фирмы F.Paulik, J. Paulik, Z. Erdey; измерение спектров радиотермолюминесценции (РТЛ) проводили при дозе облучения образцов γ -квантами ~ 2 Мрад при 77 K с отогревом их в термolumинографе до комнатной температуры со скоростью $7\text{ град}/\text{мин}$; распределение температуры по образцу в ходе сварки, т. е. при нагреве материала трубы, проводили при заданной нагревателем $T_{\text{св}}$ с помощью термопар хромель-копель до сдавливания торцов труб.

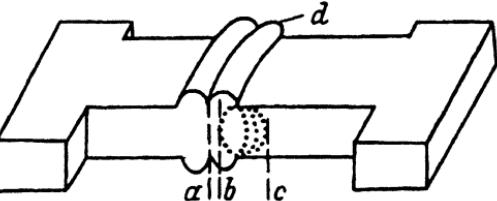
Образцами для спектральных измерений (ИК, РТЛ) служили срезы толщиной 50 мкм (получены с помощью микротома), взятые на определенных расстояниях по обе стороны от центра сварного шва симметрично в плоскости, перпендикулярной оси трубы. Статистика набиралась на 8 образцах, по 2 среза, равноудаленных от оси сварного шва для 4 диаметрально противоположных участков свариваемой трубы.

Условия сварки подбирались эмпирически в расчете на максимальную прочность сварного шва на разрыв, составляющую для ПЭВП $\sim 80\%$ от прочности основного материала, чему соответствует разрушающее напряжение $\sim 3.0 - 3.5 \cdot 10^2\text{ кг}/\text{см}^2$.

Физическое обоснование выбранных параметров сварки следующее. Температура сварки выбирается из соображений оптимизации скорости процесса кристаллизации, протекающего в области расплава торцов труб при изъятии нагревательного инструмента. Как показали электронно-микроскопические исследования [3,4], при $T_{\text{св}} \sim T_{\text{пл}} + (10-30)^{\circ}$ ($T_{\text{пл}} = 137^{\circ}$ [5]) после того, как убран нагревательный инструмент, в области расплава торцов свариваемых труб чрезвычайно интенсивно протекает процесс кристаллизации, а значит, и охлаждение, препятствуя образованию адгезионного соединения. При этом по всей высоте сварного шва образуются трещины, на которых происходит рост транскристаллитных слоев, по которым в свою очередь происходит расслаивание сварного шва при незначительных нагрузках. При температурах $\sim 249^{\circ}$ трещины и транскристаллитные слои не образуются. Дальнейшее же увеличение $T_{\text{св}}$ ($\sim 280^{\circ}$ и более) приводит к сильной термодеструкции полимера, и механические характеристики сварного шва резко ухудшаются. По этой же причине ухудшаются механические характеристики сварных швов при увеличении времени оплавления.

Процесс кристаллизации в области сварного шва является также чрезвычайно чувствительным по отношению к операции сдавливания расплавленных торцов труб. Например, с увеличением "сварочного" давления в области шва увеличивается концентрация сферолитов, ко-

Рис. 1. Схема стандартного образца, используемого в экспериментах на разрыв, со стыковым сварным швом, имеющим затрагиваемые технологическим процессом области сплавления (*a*), проплавления (*ab*), термического влияния (*bc*), грат (*d*).



торые деформируются, способствуя переходу к ламеллярной морфологии. Таким образом, увеличение $P_{\text{св}}$ приводит к уменьшению размеров кристаллических образований и увеличению фактора молекулярной ориентации: при $P_{\text{св}} \sim 3.0 \text{ кг}/\text{см}^2$ практически вся область сварного шва текстурирована. Это ведет к резкому уменьшению предела прочности полимера.

Часть трубы, затрагиваемую технологическим процессом сварки, условно можно разделить на три области, представленные на рис. 1: область сплавления ($\sim 1 \text{ мкм}$), область проплавления ($\sim 1-2 \text{ мм}$), область термического влияния ($\sim 10-20 \text{ мм}$). Прочностные свойства сварных полимерных изделий определяются именно морфологическими характеристиками этих областей, по которым в зависимости от условий сварки и происходит разрушение.

Задача прежде всего состоит в том, чтобы определить зависимость химического состава и морфологии материалов именно в этих областях от условий сварки, а также установить корреляцию между этой зависимостью и прочностью изделия на разрыв в области сварного шва.

С этой целью были измерены ИК спектры пропускания материала трубы в областях сплавления, проплавления и термического влияния при различных условиях сварки в интервале частот, где проявляются маятниковые колебания групп макромолекул полиэтилена, находящихся в аморфной (максимум полосы $\bar{\nu} = 720 \text{ см}^{-1}$) и кристаллической ($\bar{\nu} = 730 \text{ см}^{-1}$) областях [6]. На рис. 2, *a* приведен типичный спектр пропускания материала трубы в области частот вышеуказанного дублета.

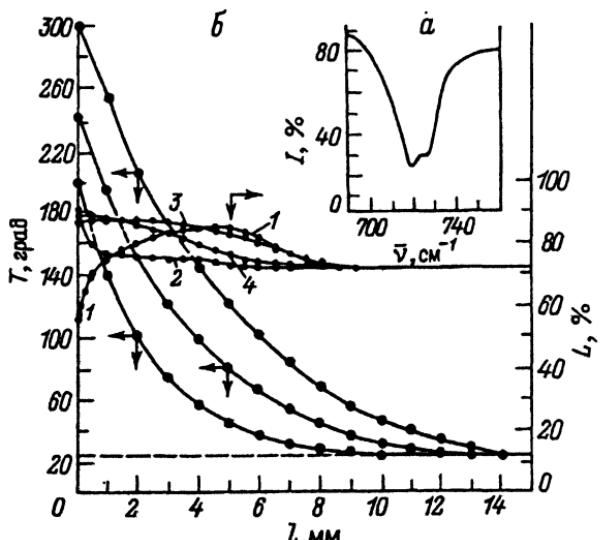


Рис. 2. Типичный ИК спектр (*a*) и изменение степени кристалличности материала труб для образцов из различных областей технологического воздействия с заданным распределением температуры от торцов свариваемых труб к периферии при следующих условиях сварки (*b*).
 $T_{\text{св}}$, град: 1, 4 — 244; 2 — 200, 3 — 280; $P_{\text{св}}$, $\text{кг}/\text{см}^2$: 1-3 — 1.5, 2 — 3.0; t = 60 с.

Осуществив разделение указанных полос, построим графики изменения степени кристалличности $L = I_{\text{кр}}/(I_{\text{кр}} + I_{\text{ам}})$ в зоне сварного шва при наиболее важных с технологической точки зрения условиях сварки (рис. 2,б).

Видно (кривая 1), и это наиболее важно, что при определенном сочетании параметров, характеризующих процесс сварки ($T_{\text{св}} = 244^\circ$, $P_{\text{св}} = 1.5 \text{ кг}/\text{см}^2$, $t = 60 \text{ с}$), можно добиться того, что степень кристалличности материала трубы в области сплавления становится существенно меньше степени кристалличности исходного материала. Однако при этом происходит увеличение степени кристалличности в областях проплавления и термического влияния.

Исходя из общей концепции, согласно которой прочность материала на разрыв в области сварного шва обратно пропорциональна его степени кристалличности в этой области, следует ожидать увеличения прочности на разрыв в области сплавления и уменьшения ее в областях проплавления и термического влияния. В тех случаях, когда степень кристалличности материала наибольшая в областях сплавления (кривые 2, 4), здесь следует ожидать и наименьшей прочности. При $T_{\text{св}} \sim 260-300^\circ$ (кривая 3) высокое значение степени кристалличности материала трубы практически постоянно в областях сплавления, проплавления и частичного термического влияния. Следовательно, уменьшение прочности на разрыв в этих областях равновероятно и будет определяться временем ожидания иных способствующих разрушению факторов. Результаты экспериментов по разрушению материалов на разрыв полностью и однозначно подтверждают этот вывод.

Кроме того, изменение степени кристалличности материала трубы в различных областях технологического воздействия при различных условиях сварки позволяет объяснить различную прочность материала на разрыв в соответствующих областях. Экспериментально же установлено, что разрушения в зоне сварного шва происходит либо в области сплавления, либо вблизи нее в областях проплавления и термического влияния.

Особо следует обратить внимание на кривую 1 (рис. 2,б), из которой следует, что процесс кристаллизации в зоне сварного шва развивается по сложному механизму. Не исключено, что из-за достаточно высокой температуры ($160-240^\circ$) и относительно медленного остывания этой зоны при соответствующем давлении в области проплавления 1-2 мм одновременно с процессом кристаллизации протекает и конкурирующий с ним процесс, препятствующий кристаллизации. Учитывая данные работы [7] и предполагая, что они отражают фундаментальное свойство процесса кристаллизации — компромисс как минимум двух конкурирующих процессов: создание областей кристалличности и их разрушение, можно считать, что процесс кристаллизации представляет собой систему катастроф в классическом метаматическом понимании, когда плавному изменению аргумента (у нас температуры) соответствует внезапное качественное изменение функции (у нас степени кристалличности) [8]. Доминант в таких процессах определяется степенью энергетической устойчивости данной структурной организации. Последняя в свою очередь определяется распределением теплового поля. Процесс разрушения областей кристалличности может происходить, например, по термофлуктуационному (диплатон-

ному) механизму [9]. Таким образом, в областях сплавления и проплавления благодаря специальному распределению тепловых полей при кристаллизации может доминировать процесс разрушения кристаллических областей. Из-за относительно большой толщины исследуемых образцов ($d = 50$ мкм, область кристалличности ~ 0.3 мкм) нет возможности более точно изучить изменения степени кристалличности в указанных областях, где в принципе могут наблюдаваться ее осцилляции, объясняющие все многообразие наблюдаемых фактов в экспериментах "на разрыв". Кроме того, интерпретация ИК спектров "технического" ПЭ чрезвычайно затруднена в связи с одновременным существованием кристаллических и аморфных областей, что определяет появление полос, обусловленных взаимным влиянием этих областей. При строгой интерпретации ИК спектра, например, необходимо учитывать, что полоса с максимумом при $\tilde{\nu} = 720 \text{ см}^{-1}$ связана с наличием как аморфной, так и кристаллической областей [6]. Искажить ИК спектр могут и активированные дефектами кристаллических областей ранее оптически неактивные колебания [6]. Правда, все это не влияет на наши качественные рассуждения и выводы, сделанные на основе определения степени кристалличности по вышеприведенной формуле. Тем более, что на современном этапе решения данной проблемы интерес представляют не столько конкретные значения параметров, характеризующих конкретные материалы и объекты, свариваемые в конкретных условиях, сколько общие закономерности развития физико-химических процессов, определяющих соответствующие изменения в свариваемых полимерных материалах. Но было бы весьма полезным привлечь для исследования этих вопросов иные независимые методы, например метод радиотермолюминесценции (РТЛ), который позволяет получать информацию о релаксационных процессах (P -процессах) в системе.

Одной из специфических особенностей длинноцепочечных полимеров является проявление у них вследствие их гибкости различных форм теплового движения, обусловленных некоторой свободой движения отдельных частей макромолекул. Это и определяет в таких системах существование температурных областей молекулярной релаксации и соответствующих им P -переходов, которые в свою очередь определяют ряд физико-механических свойств полимеров. Возникновение (изменение) различных надмолекулярных образований (ламели, фибрилы, сферолиты и другие морфологические формы) существенно изменяет релаксационные процессы в полимерах. Таким образом, изучение P -процессов (переходов) в полимерах позволяет получить информацию о строении их на молекулярном и надмолекулярном (структура аморфных и кристаллических областей) уровнях, а также об изменениях структуры, например, при термообработке, облучении и т. д.

Согласно [10, 11], в ПЭ наблюдается три основных фундаментальных перехода.

1) γ — сложный переход, который характеризует P -процессы в аморфных областях (локальные движения, обусловленные наличием растворенного в ПЭ кислорода): γ_a ($T(\gamma_a) \sim (-130^\circ)$) и P -переходы, характеризующие P -процессы в дефектных областях (полости, образованные складками, концами и боковыми ответвлениями полимерных цепей) кристаллических структур (приповерхностные области кри-

сталлитов); γ_c ($T(\gamma_c) \sim (-110 - -80^\circ)$), γ_c -переход в свою очередь также имеет сложную структуру, обусловленную P -процессами в различных дефектных областях кристаллических структур.

2) β (стеклование) — сложный переход, обусловленный P -процессами, характеризующими движение сегментов макромолекул (боковые ответвления цепей) в аморфных областях двух типов: β_1 ($T(\beta_1) \sim (-70^\circ)$) и β_2 ($T(\beta_2) \sim (-50^\circ)$).

3) α — сложный переход, обусловленный P -процессами в дефектных областях упорядоченных структур α_1 ($T(\alpha_1) \sim 51^\circ$) и α_2 ($T(\alpha_2) \sim 72^\circ$).

На рис. 3 представлены спектры РТЛ образцов материала трубы (технический саженаполненный ПЭ), взятые из различных зон технологического влияния. Из рисунка следует, что и в данном случае мы наблюдаем те же P -процессы и соответствующие им переходы: γ ($T(\gamma) \sim (-160 - -80^\circ)$); β ($T(\beta) \sim (-70 - -30^\circ)$) и α ($T(\alpha) \sim (50 - 90^\circ)$).

Существующие отличия в спектрах РТЛ данной системы по сравнению с чистым ПЭ определяются в основном тем, что это — наполненный полимер. Так, наполнитель повышает температуру стеклования (ограничение подвижности в аморфных областях), т. е. сдвигает максимум β -перехода в область более высоких температур, что мы и наблюдаем (рис. 3, кривая 1). Кроме того, широкий разброс данных по РТЛ для ПЭ (интенсивность и температура P -перехода) обусловлен

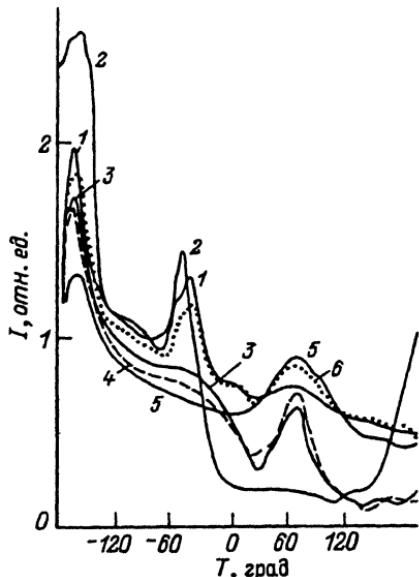


Рис. 3. Спектры РТЛ материала труб образцов из не затрагиваемых технологическим процессом (1); областей сплавления (2); проплавления (3, 4) (< 1мм от центра сварного шва); термического влияния (5) (~4мм), (6); ~7мм при условиях сварки $T_{\text{св}} = 244^\circ$, $P_{\text{св}} = 1.5 \text{ кг}/\text{см}^2$, $t = 60 \text{ с}$.

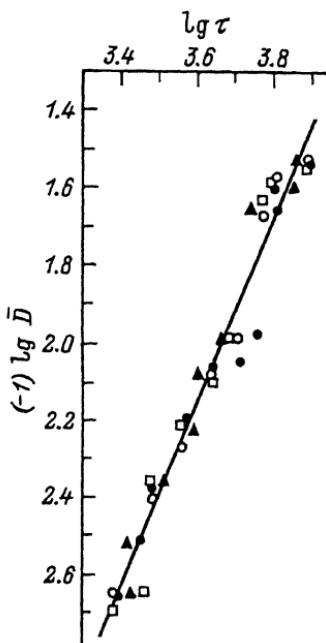


Рис. 4. Логарифмические зависимости скорости сдвига от напряжения сдвига, определяющие показатели текучести расплава для образцов из областей: не затрагиваемых технологическим процессом (○); сплавления (●); проплавления (□) ~1мм от центра сварного шва; термического влияния (▲), ~5мм при условиях сварки $T_{\text{св}} = 244^\circ$, $P_{\text{св}} = 1.5 \text{ кг}/\text{см}^2$, $t = 60 \text{ с}$.

высокой чувствительностью метода к предыстории образца, например температуре и длительности предварительного отжига, скорости нагрева и охлаждения. Последнее обстоятельство существенно влияет на разветвленность макромолекул, структурную неоднородность ПЭ и т. д. Поскольку предыстория объекта исследования не всегда поддается контролю (часто вообще не известна), то метод РТЛ в связи с вышеизложенным следует рассматривать лишь как метод, дополняющий иные исследования. При интерпретации спектров РТЛ необходимо также учитывать и фактор "степени кристалличности": с уменьшением степени кристалличности образца возрастает интенсивность пиков, соответствующих γ_a - и β -переходам ($I(\gamma_a)$, $I(\beta)$), а также происходит понижение температуры стеклования. Реально в наших образцах наблюдают компромисс этих факторов.

Результаты РТЛ исследований (рис. 3) можно обобщить следующим образом.

1. В области сплавления при условиях сварки $T_{\text{св}} = 244^\circ$, $P_{\text{св}} = 1.5 \text{ кг}/\text{см}^2$, $t = 60 \text{ с}$ наблюдаются увеличение $I(\gamma_a)$ и $I(\beta)$, а также значительное уменьшение $I(\alpha)$; максимум β -перехода смещается в область низких температур ($\sim -50^\circ$); начиная со 150° наблюдается резкий рост интенсивности РТЛ, вызванный оксилюминесценцией. Такие изменения спектра РТЛ по отношению к спектру материала трубы, не затронутому технологическим процессом, указывают на существенное уменьшение степени кристалличности в соответствующих областях сварного шва при вышеупомянутых условиях сварки (рис. 3, кривая 2). Кроме того, смещение температуры стеклования в область низких температур указывает на процесс термодеструкции макромолекул ПЭ, а рост оксилюминесценции — на процесс термоокисления. При всех иных условиях сварки наблюдаются уменьшение $I(\gamma_a)$, $I(\beta)$ и рост $I(\alpha)$; максимум β -перехода практически совпадает с таковым для основного материала трубы, что указывает на увеличение степени кристалличности при указанных условиях сварки.

2. В области проплавления и термического влияния при условиях сварки $T_{\text{св}} = 244^\circ$, $P_{\text{св}} = 1.5 \text{ кг}/\text{см}^2$, $t = 60 \text{ с}$ наблюдаются уменьшение $I(\gamma_a)$, $I(\beta)$ и увеличение $I(\alpha)$ (рис. 3, кривые 3-6); максимум β -перехода не смещен; оксилюминесценция вплоть до 200° практически не наблюдается. Эти факты указывают на существенное увеличение степени кристалличности в данной области сварного шва при вышеуказанных условиях сварки. Из рис. 3 также видно, что интенсивность γ -, β - и α -переходов, по которым можно судить о степени кристалличности в областях технологического воздействия, при данных условиях сварки изменяются, проходя через максимум, в зависимости от расстояния от центра сварного шва. При других сочетаниях параметров, характеризующих процесс сварки, в данных областях степень кристалличности лишь увеличивается от периферии к центру сварного шва.

Таким образом, данные РТЛ полностью коррелируют с результатами ИК спектроскопии. Кроме того, они позволяют объяснить уменьшение степени кристалличности в области сплавления при соответствующих условиях сварки как результат протекания процессов термоокисления и термодеструкции, которые препятствуют образованию кристаллитов из-за большого числа дефектов в цепи ПЭВП. В то же время отжиг материала в процессе сварки в областях проплавления и термического влияния при последующем, довольно медленном, охла-

ждении и слабовыраженных процессах окисления и термодеструкции способствует кристаллизации ПЭ. Однако изучение кривых ДТА для образцов из всех трех областей сварного шва по сравнению с основным материалом при условиях сварки, обеспечивающих уменьшение степени кристалличности в области сплавления, не обнаружило практически никаких отличий ни в температуре плавления ($\sim 135\text{--}137^\circ$), ни в температуре начала термоокислительной деструкции ($\sim 180^\circ$). Некоторые отклонения наблюдаются лишь для образцов грата, куда при сварке под давлением выдавливается поверхностный, наиболее окисленный, слой полимера. Практически одинаковыми оказались и показатели текучести расплава образцов из указанных трех областей сварного шва: тангенс угла наклона кривых течения в логарифмических координатах $\lg \bar{D} = f(\lg \tau)$, где \bar{D} — средняя скорость сдвига, τ — напряжение сдвига [2], имеет практически одинаковое значение (рис. 4). Вышеприведенные данные соответственно свидетельствуют о том, что уменьшение степени кристалличности в области сплавления при соответствующих эмпирически подобранных условиях сварки происходит при незначительном окислении и малой деструкции цепей ПЭ в процессе сварки.

Опираясь на данные, полученные в работе, можно сделать следующие выводы.

1. При стыковой сварке ПЭ труб область технологического воздействия существенно морфологически неоднородна (гетерогенна), на что указывают и другие исследования, выполненные на образцах труб различного диаметра с различной толщиной стенки при измерении, например, модуля упругости и т. д. [12].

2. На конкретном примере удалось показать, что, подбирая соответствующим образом условия сварки, можно добиться высокой прочности сварного шва в области сплавления за счет уменьшения степени кристалличности материала труб.

3. Уменьшение степени кристалличности в области сплавления и увеличение ее в областях проплавления и термического влияния, т. е. наличие морфологической неоднородности в зоне сварного шва, указывают на то, что конструктивные особенности нагревательного элемента должны быть таковы, чтобы обеспечить наряду с расплавом торцов труб такое распределение тепловых полей в зоне технологического воздействия, которое в результате отжига позволило бы достичь морфологической однородности материала труб. Эта техническая проблема является в достаточной мере наукоемкой, поскольку затрагивает проблему модификации морфологии полимеров в заданных температурных областях отжига и величин давлений.

Уместно отметить, что сварка полимерных материалов зависит от многих параметров и технологических пауз, характеризующих сам процесс, которые в свою очередь влияют на физико-химические свойства свариваемых материалов. Сложность состоит в том, что области варьирования параметров достаточно малы и могут не перекрываться. В этом случае некоторые параметры становятся антагонистами по отношению к тем или иным изменениям (например, структурным) в свариваемых полимерных материалах, что, естественно, приводит к отрицательному результату. Однако перспективы, открывающиеся в случае решения этой проблемы (протезирование в медицине, транспорт нефти, газа и агрессивных сред, авиастроение и т. д.), и опре-

деленные успехи делают работы в этом направлении и актуальными, и оправданными, несмотря на то, что в настоящее время задач здесь больше, чем способов их решения.

Работа частично была выполнена при содействии Фонда Сороса, грант которого (N UG 239) был присужден Американским физическим обществом.

Список литературы

- [1] Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. М.: Высшая школа, 1988. С. 156–171.
 - [2] Конюх И.В., Виноградов Г.В., Константинов А.А. // Пластические массы. 1963. № 10. С. 45–49.
 - [3] Безрук Л.И. Состояние и перспективы развития сварки и склеивания термопластов. Киев, 1982. С. 87–91.
 - [4] Есауленко Г.Б., Пенчук В.В., Привалко В.П., Безрук Л.И. // Технология и оборудование для сварки и склеивания пластмассовых труб в системах газо- и водоснабжения. Киев, 1985. С. 15–20.
 - [5] Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978. С. 296.
 - [6] Дехант И., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. С. 190–212.
 - [7] Богдан Л.С. // ЖПС. 1980. Т. 32. № 5. С. 937–938.
 - [8] Арнольд В.И. Теория катастроф. М.: Наука, 1990. 128 с.
 - [9] Журков С.Н. // ФТТ. 1983. Т. 25. Вып. 10. С. 3119–3123.
 - [10] Вонсяцкий В.А., Боярский Г.Я. Новые методы исследования полимеров. Киев: Наукова думка, 1975. С. 169–191.
 - [11] Миндиляров Х.Г. Автореф. канд. дис. Казань, 1979. 22 с.
 - [12] Potente H., Reinke M. // Soudage et Techn. Connexes. 1983. Vol. 37. N 3–4. S. 129–136.
-