

Технологические особенности ультразвуковой сварки разнородных пластмасс

С.С. ВОЛКОВ, Г.А. БИГУС, А.Л. РЕМИЗОВ

МГТУ им. Н. Э. Баумана, г. Москва, Россия
bauman@bmstu.ru

В работе показана специфика ультразвуковой сварки разнородных термопластов. Предложены технологические приемы, позволяющие компенсировать различия в акустических свойствах свариваемых материалов и, тем самым, получать качественные сварные соединения. Определены четыре стадии механизма образования сварных соединений при ультразвуковой сварке разнородных пластмасс.

Ключевые слова: ультразвуковая сварка, разнородные пластмассы, частота колебаний, амплитуда колебаний волновода, сварочное статическое давление.

The paper shows the specificity of the ultrasonic welding of dissimilar thermoplastics. The proposed processing methods to compensate for differences in the acoustic properties of welded materials and, thus, to obtain high-quality welded joints. Identified four stages of the mechanism of formation of welded connection at ultrasonic welding of dissimilar plastics.

Keywords: ultrasonic welding, dissimilar plastics, the oscillation frequency, the oscillation amplitude of the waveguide, welding static pressure.

Увеличение производительности полимерных материалов по объему и номенклатуре, расширение областей их применения стимулируют развитие исследований, направленных на создание новых технологий изготовления изделий из разнородных пластмасс.

При конструировании изделий из разнородных полимерных материалов необходимо учитывать их физико-механические свойства [1, 2]. В ряде конструкций требуется сочетание различных свойств, которые не могут обеспечить отдельные полимерные материалы, входящие в данное изделие. В ряде случаев возникает необходимость создавать изделия, состоящие из отдельных деталей, выполненных из разных полимерных материалов, комплекс полезных свойств которых удовлетворяет поставленным требованиям [3, 4].

Из-за различия в химическом строении, молекулярной массе, температурных, фазовых переходах и т.п. использование существующих способов сварки не всегда позволяет получать качественное соединение [5].

Технологические особенности ультразвуковой сварки определялись коэффициентом механических потерь, модулем упругости материала, демпфирующими свойствами и температурным интервалом вязкотекучего состояния [6].

Однако, во многих случаях требуется сочетание таких свойств, которые не могут обеспечить отдельно взятые полимерные материалы, например, в специальной одежде – теплостойкость и гигиенические характеристики; в полевой измерительной аппаратуре – температурно- и атмосферостойкость и высокая сопротивляемость ударным нагрузкам и т.п. Совершенствование существующих и разработка новых способов ультразвуковой сварки, позволяющих соединять термопластичные материалы с различными свойствами, является актуальной проблемой [6, 7].

Трудности, с которыми приходится сталкиваться при ультразвуковой сварке разнородных полимерных материалов, можно разделить на две группы: общие – характерные для всех видов сварки пластмасс и специфические – характерные только для ультразвуковой сварки. Очевидно, что разработка технологических приемов сварки разнородных полимерных материалов невозможна без анализа этих трудностей [7].

Основным затруднением, с которым приходится сталкиваться при любом способе сварки разнородных полимерных материалов, является необходимость обеспечения смешения их в переходной зоне от одного полимера к другому. О том, что такая зона смешения существует, свидетельствуют, например, эксперименты, проведенные на кафедре "Технологии

сварки и диагностики" МГТУ им. Н.Э. Баумана по ультразвуковой сварке ударопрочного полистирола (ПСУ) и полиметилметакрилата (ПММА) [6].

При этом была обнаружена значительная зона взаимного проникновения свариваемых полимерных материалов.

Образование в переходной области смесей свариваемых полимеров указывает на то, что одним из критериев свариваемости разнородных полимерных материалов должна являться их совместимость. Под этим термином, как известно, понимают способность полимерных материалов образовывать при конкретных условиях (температуре T , давлении p концентрации C) термодинамически устойчивую систему, состоящую из молекулярно диспергированных компонентов [3]. Кроме того, совместимость можно оценивать плотностью и вязкостью расплавов, наличием в составе молярной доли сополимеров более 50 %, а в ряде случаев – более 80 % идентичных звеньев.

При этом термодинамическую устойчивость оценивают изменением изобарно-изотермического потенциала смеси. Анализ изобарно-изотермического потенциала смеси показывает, что, к сожалению, в большинстве случаев смеси полимеров оказываются термодинамически несовместимыми. Это означает, что такая смесь должна распадаться (расслаиваться) с течением времени, причем эти процессы должны ускоряться под действием внешних эксплуатационных факторов: температуры, напряжения и т.п.

Несмотря на термодинамическую несовместимость, на сварку разнородных полимеров не нужно смотреть слишком пессимистически. Дело в том, что кроме термодинамических подходов следует учитывать и чисто механические процессы перемешивания, которые при надлежащем подборе технических средств можно довести до уровня молекулярного перемешивания. При этом, хотя и будет получаться термодинамически неустойчивая смесь, она окажется пригодной при условии эксплуатации благодаря тому, что изменение характеристик этой смеси, например прочности, за время эксплуатации не превысит допустимых значений. Таким образом, использование только термодинамического подхода к анализу свариваемости разнородных полимерных материалов, как это делается в большинстве литературных источников, явно недостаточно [3, 7].

Как известно, основой механизма перемешивания жидкостей является конвекция [2, 5], заключающаяся в перемещении капель жидкости из одной области в другую. При сварке конвективное смешение происходит за счет деформирования системы и возникающего вследствие деформационного

сдвига течения (сдвиговое течение). Преимуществом ультразвуковой сварки перед другими видами сварки полимерных материалов на данном этапе будет являться то, что при ультразвуковой сварке течение происходит в турбулентном режиме, а при других способах сварки – в ламинарном. Так как в течении должны участвовать обе контактирующие фазы, то процесс смешения будет определяться соотношением значений вязкости расплавов и плотности фаз. Таким образом, несовпадение плотностей и вязкостей расплавов является следующей трудностью при сварке разнородных полимерных материалов.

Наконец, еще одной трудностью, с которой приходится сталкиваться, является разница температур вязкотекучего состояния T_v или плавления кристаллической фазы $T_{пл}$ свариваемых полимерных материалов. В этом случае будет наблюдаться перегрев материала с меньшей T_v или $T_{пл}$. Этот перегрев может происходить до температур, при которых резко возрастает скорость термодеструкции. Кроме того, развивающаяся при смешении деформация сдвига и высокие напряжения сдвига неизбежно приводят к возникновению механохимических эффектов. При этом, если суммарная сила внешнего воздействия, приложенного к молекулярной цепи, окажется больше ее продольной прочности, то полимерная молекула может разорваться. Образующиеся при этом обрывки полимерной цепи будут являться свободными радикалами. Эти свободные радикалы могут участвовать в процессах рекомбинации с образованием полимерной молекулы мало отличающейся от исходной вследствие взаимодействия с молекулами кислорода и других низкомолекулярных веществ. Впервые этот эффект применительно к ультразвуковой сварке был обнаружен для ряда материалов в МГТУ им. Н.Э. Баумана [6].

Во всех этих случаях решающую роль играют силы взаимодействия, которые в свою очередь связаны с вязкостью расплавов. В связи с этим все факторы, увеличивающие вязкость (понижение температуры, повышение гидростатического давления), затрудняют сварку разнородных полимерных материалов.

Механизм образования сварного соединения при ультразвуковой сварке разнородных пластмасс проходит через четыре стадии, что обусловлено природой полимерного материала и технологией ультразвуковой сварки.

На первой стадии материалы в зоне контакта находятся в стеклообразном состоянии, которое характеризуется активацией свариваемых поверхностей за счет повышения энергетического уровня макромолекул, что обусловлено гистерезисными потерями при циклическом деформировании. После перехода материалов на границе раздела в высокоэластичное состояние наступает вторая стадия. Поверхностные слои в контактирующих областях разрушаются и удаляются из зоны сварки в грат при течении расплава. В вязкотекучем состоянии происходит перемешивание макрообъемов свариваемых материалов, обусловленное неравномерным статическим и динамическим давлением по плоскости контакта и "насосным" действием ультразвуковых колебаний. Диффузионные процессы происходят только внутри макрообъемов и на этой стадии не оказывают существенного влияния на механизм образования сварного соединения. После отключения ультразвуковых колебаний наступает третья стадия, протекающая до начала стеклования материала сварного шва. Она характеризуется в первую очередь диффузионными процессами на границах контакта макрообъемов, интенсивность которых падает с уменьшением температуры. На ряду с этим третья стадия характеризуется образованием блок-сополи-

мера в результате комбинаций свободных макро-радикалов от разных материалов и возникновением внутренних напряжений. На этой стадии заканчивается образование сварного соединения, так как четвертая стадия (при температуре окружающей среды), в значительной мере определяющая свойства сварного соединения, зависит от характера кинетики и морфологии образующихся надмолекулярных структур, процесса возникновения и релаксации внутренних напряжений в зоне сварного шва. Такой механизм образования сварного соединения при ультразвуковой, сварке разнородных полимерных материалов служит основанием для создания новых технологических приемов сварки, позволяющих исключить влияние различия физико-механических свойств свариваемых пластмасс.

Технологические приемы (способы) ультразвуковой сварки, позволяющие получать качественные сварные соединения разнородных пластмасс, заключаются в подборе свариваемых пар; определении температуры нагрева, при которой каждый из свариваемых материалов имеет оптимальную текучесть в зоне шва; введении низкомолекулярных добавок (растворителей) в зону сварки полимерных материалов; использовании промежуточных прослоек (прокладок) из сополимеров, имеющих в своем составе мономерные звенья обоих свариваемых полимеров; обеспечении реакции взаимодействия вводимого в зону шва полифункционального вещества с материалом соединяемых поверхностей (химическая сварка); применении контролируемой атмосферы (вакуума).

Подбор свариваемых пар. При конструировании изделий из полимерных материалов необходимо обращать особое внимание на правильный подбор свариваемых пар. В первую очередь эти пары должны быть термодинамически совместимыми. Одним из необходимых условий образования прочного сварного соединения является обеспечение в зоне контакта температур, близких к температурам перехода из высокоэластичного состояния в вязкотекучее или выше температур плавления. Другим, не менее важным фактором, является обеспечение протекания диффузионных и реологических процессов перемешивания, которые возможны при совпадении показателей вязкости расплавов свариваемых материалов. При ультразвуковой сварке разнородных полимерных материалов происходят процессы интенсивного перемешивания макрообъемов расплавов свариваемых материалов, а диффузионные процессы являются сопутствующими и протекают по границам этих макрообъемов. В противном случае даже динамическое воздействие ультразвуковых колебаний не может обеспечить проникновения частиц менее вязкого расплава в область более вязкого. Выбрав за критерии свариваемости при ультразвуковой сварке разнородных материалов соотношение интервалов вязкотекучего состояния (для кристаллических пластмасс – температуру плавления) и показатели вязкости расплавов при этих температурах, пары подобранных материалов можно разделить на четыре группы. При этом показателем качества сварного соединения являлась относительная прочность сварного соединения.

В первую группу входят пары материалов, хорошо свариваемых между собой ультразвуковой сваркой: полистирол с полиметилметакрилатом и полиэтилен с полипропиленом. У данных материалов совпадают интервалы вязкотекучего состояния (для второй пары – плавления) и незначительно расходятся показатели вязкости при этих температурах.

Во вторую группу входят пары материалов, удовлетворительно свариваемых между собой ультразвуковой сваркой. У этих материалов при незначительных отклонениях в значе-

ниях показателей вязкости расплавов не совпадали температурные интервалы вязкотекучего состояния. К этой группе относятся полистирол с поликарбонатом, полиметилметакрилат с поликарбонатом, поликарбонат с полиамидом.

К третьей группе относятся пары материалов, неудовлетворительно свариваемых между собой ультразвуковой сваркой. У этих материалов совпадают значения температурных интервалов вязкотекучего состояния, но показатели вязкости расплавов в этих интервалах значительно отличаются. Сварное соединение образуется в основном за счет диффузионных процессов, но время пребывания при температурах, когда они могут протекать, незначительное. К этой группе относятся полиэтилен с поливинилхлоридом.

В четвертую группу входят пары материалов, которые не удавалось сварить ультразвуковой сваркой. У этих материалов не совпадали оба выбранных критерия подбора, например полиамид с поливинилхлоридом.

Подбор температур нагрева. Подбор температуры сварки разнородных полимеров следует производить по оптимальным режимам сварки более низкоплавкого из них. В этом случае определяют интервал температур, в котором соединяемые полимеры наиболее активны к реакции объемного взаимодействия между собой. Температуру реакции подбирают для каждой свариваемой пары полимерных материалов так, чтобы скорости реакции были примерно равными. Для создания в зоне контакта свариваемых пар температурного поля, при котором оба материала могли бы вступить в процессы объемного взаимодействия, было предложено изменить начальную температуру одного из свариваемых материалов на величину, компенсирующую различие в температуре перехода в вязкотекучее состояние и скорости прироста температуры.

Для полимерных материалов, способных обеспечивать плоскую упаковку макромолекулярных образований при их соединении в вязкотекучем состоянии, эффективен способ ультразвуковой сварки с подогревом свариваемых поверхностей. Нагрев полимеров, имеющих разные температуры плавления, можно производить при помощи нагревателей с регулируемой температурой на каждой из его поверхностей. Глубина проплавления при этом регулируется по времени нагрева полимерных материалов.

Введение растворителей. Критерием, обуславливающим получение качественного сварного соединения между разнородными пластмассами, является соотношение вязкости расплавов в температурном интервале вязкотекучего состояния. В случаях, когда свариваемые полимерные материалы имеют большую разницу вязкости расплава, предложено проводить ультразвуковую сварку с помощью растворителей. В работах, проведенных в МГТУ им. Н. Э. Баумана [6] показано, что такой способ дает хорошие результаты при сварке полистирола с полиамидом, поликарбоната с полиамидом и др.

Применение растворителей для сварки известно давно [3]. С помощью растворителя снижают в полимере на границе контакта при сварке межмолекулярное взаимодействие, облегчая диффузию молекул. Этот метод сварки возможен в случае, когда соединяемый полимер находится в аморфном состоянии, а следовательно, может быть переведен в стадию высокой степени набухания. Сварка с помощью растворителя возможна и в случае частично кристаллического полимера, содержащего значительный объем аморфной фазы, в которую могут диффундировать молекулы аморфного полимера, находящегося в набухом состоянии и совмещающегося с аморфной фазой кристаллического полимера [6, 7].

Этот способ сварки характеризуется длительным временем выдержки после отключения ультразвуковых колебаний.

Использование прослоек. В работе [8] показано, что при ультразвуковой сварке совместимых полимерных материалов следует использовать промежуточный слой из сополимеров, содержащих преимущественно неполярные или слабо полярные звенья обоих соединяемых полимеров. При значительной разнице свойств используют несколько слоев прослоек из сополимеров, образующих как бы переходные фазы, обеспечивающие плавное изменение химического строения и свойств полимеров в переходной зоне от одного полимера к другому [7, 8].

При этом звенья, присущие макромолекулам одного из соединений полимеров, постепенно заменяются в сополимерах промежуточных слоев звеньями макромолекул другого полимера. В результате на каждой границе можно обеспечить плотное молекулярное соединение однотипных звеньев и прочность, сравнимую с прочностью соединяемых полимеров. Значительное количество полимерных материалов имеет определенное процентное соотношение однотипных или близких по составу звеньев, которые при сварке могут образовывать прочное соединение. Поэтому условием образования качественного сварного соединения с применением промежуточного слоя из набора сополимеров считается наличие в зоне контакта молярной доли чужеродных звеньев не более 25 % [6]. Например, соединение полиэтиленовой пленки с пленками полистирола, поливинилацетата и поливинилового спирта можно осуществлять с использованием прослоек из сополимера этилена с виниловым спиртом и сополимера этилена с винилацетатом при содержании в них молярной доли звеньев этилена не менее 80 %. Возможен также набор пакетов сополимеров этилена с последовательным замещением звеньев этилена звеньями свариваемого с полиэтиленом полимерного материала.

Химическая ультразвуковая сварка. Предусматривает введение в зону сварки полифункционального вещества, способного одновременно вступать в химическую реакцию взаимодействия с макромолекулами обоих соединяемых полимеров. На выбор реагента влияют типы функциональных групп рассматриваемых полимеров, которые способны к реакции соединения в процессе сварки. Необходимыми условиями осуществления реакции взаимодействия являются правильный выбор присадочного реагента, достаточно активного к функциональным группам свариваемых полимерных материалов, сближение компонентов на расстояние, достаточное для протекания реакции, определение интервала температур, при котором соединяемые полимеры наиболее активны к реакции взаимодействия с присадочным реагентом [3, 6].

Химическая ультразвуковая сварка предпочтительна, когда необходимо снизить температурные деформации сварного шва, обеспечить стойкость соединений путем воздействия тепла и растворителей [6].

Ультразвуковая сварка в контролируемой атмосфере. Для сварки полимерных материалов, таких как поликарбонат (ПК) с АБС-пластиком, сополимер стирола с полиметилметакрилатом (ПММА) и сополимер тетрафторэтилена (ТФЭ) с винилиденфторидом (ВФ), имеющих разные температуры плавления, различную молекулярную массу, аморфную и частично кристаллическую структуру, можно применять ультразвуковую сварку в контролируемой атмосфере (в вакууме), позволяющую исключить взаимодействие полимеров с окружающей средой, приводящее к термоокислительной деструкции и изменению физико-механических свойств свариваемых термопластов [6, 7].

Ультразвуковая сварка в вакууме по сравнению со сваркой в атмосфере обеспечивает следующие преимущества:

- отсутствие продуктов термоокислительной деструкции, несмотря на перегрев деталей, имеющих меньшую температуру вязкотекучего состояния T_v или температуру плавления кристаллической фазы $T_{пл}$;
- значительное снижение вязкости расплава за счет уменьшения гидростатического давления. Это в свою очередь будет способствовать протеканию процессов рекомбинации и образованию блок- и привитых полимеров в переходной зоне от одного полимера к другому. Кроме того, снижение вязкости расплава приведет к лучшему перемешиванию полимерных материалов в зоне соединения за счет увеличения турбулентности течения;
- значительное увеличение коэффициента молекулярной диффузии, сопровождающееся образованием блок-сополимеров и, как следствие, увеличение прочности сварного соединения и отсутствие изменений физико-механических свойств свариваемых термопластов.

Проведенные эксперименты показали, что прочность данных сварных соединений зависит от степени разрежения в сварочной камере: при ее увеличении относительная прочность сварного соединения увеличивается. При достижении разрежения равного 0,133 Па она составляет 80–90 % прочности основного материала за счет снижения влияния процессов окисления и термодеструкции. Дальнейшее увеличение степени разрежения позволяет увеличить прочность сварных соединений еще на 2–4 %, однако производительность при этом резко снижается. Исследования структурных превращений полимеров при ультразвуковой сварке в вакууме показали, что свойства сварных соединений не только сохраняются, но и улучшаются. В частности, в процессе исследования молекулярно-массовых характеристик полимеров с применением гель-проникающей хроматографии установлено, что при ультразвуковой сварке в вакууме в поликарбонате (ПК) и АБС-пластике молекулярно-массовые характеристики не претерпевают значительных изменений, т.е. сохраняется исходная структура материала, а молекулярная масса увеличивается – происходит реакция рекомбинации, что способствует улучшению физико-механических свойств разнородных полимерных материалов.

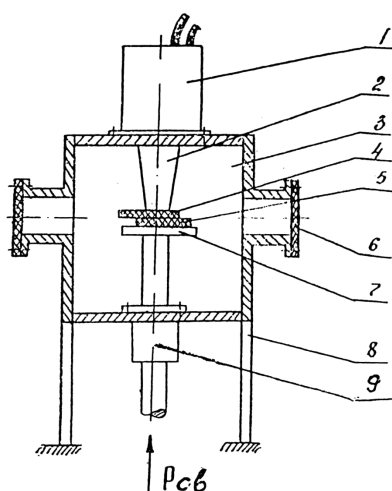


Рис. 1. Принципиальная схема ультразвуковой установки для сварки полимерных материалов в контролируемой атмосфере: 1 - магнитострикционный преобразователь; 2 - волновод; 3 - камера; 4, 5 - свариваемые изделия; 6 - смотровое окно; 7 - стол-опора; 8 - станина-рама; 9 - механизм сварочного давления.

В лаборатории ультразвуковой сварки и резки полимерных материалов МГТУ им. Н.Э. Баумана спроектирована и изготовлена опытная экспериментальная вакуумная установка для сварки разнородных полимерных материалов (Рис. 1).

Отличительной чертой ультразвуковой сварки разнородных материалов в вакуумной установке является сжатие свариваемых деталей с противоположной стороны ввода ультразвуковых колебаний с помощью механизма сжатия. Данный механизм может быть пневматическим, пружинным или с электроприводом. Предлагаемая схема позволяет варьировать сварочное давление в широких пределах с тем, чтобы изменять создаваемое напряжение.

Выводы

1. Наиболее значительное влияние на глубину взаимного проникновения (проплавления) материалов при ультразвуковой сварке разнородных пластмасс оказывает соотношение показателей вязкости расплавов свариваемых материалов и их свойств.
2. Разработанные технологические приемы (способы) позволяют получать качественные сварные соединения разнородных пластмасс.
3. Процессы на макроуровне (тепловая диффузия, образование новых химических связей) в значительной степени обуславливают прочность после сварки разнородных пластмасс, а реологические процессы на макроуровне – прочность при длительной эксплуатации сварных изделий.
4. При ультразвуковой сварке в вакууме при разрежении в камере 0,133 Па разнородные полимерные материалы не претерпевают структурных изменений, т.е. сохраняется исходная структура полимера, которая обеспечивает прочность сварного соединения, равную 80–90 % прочности основного материала.

Литература

1. Каменев Е.И., Мясников Г.Д., Платонов М.П. Применение пластических масс: - Л.: Химия, 1985. 448с.
2. Гуль В.Е., Акутин М.С. Основы переработки пластмасс. - М.: Химия, 1985. 399 с.
3. Комаров Л.В. Способы соединения деталей из пластических масс. М., Химия, 1979. 286 с.
4. Справочник-словарь по сварке и склеиванию пластмасс / Г.Н.Кораб, А.Н. Шестопал, В.Г.Комаров и др. / Под ред. Б.Е.Патона. Киев: Наукова думка, 1988. 160с.
5. Справочник по сварке и склеиванию пластмасс / А. Н. Шестопал, Ю. С. Васильев, Э. А. Минеев и др.; Под общ. ред. Н Шестопала. Киев: Техника. 1986. 192 с.
6. Волков С. С. Сварка и склеивание полимерных материалов: Учебное пособие для ВУЗов. М.: Химия, 2001. 376 с.
7. Мозговой И.В. Основы технологии ультразвуковой сварки полимеров: Учеб. пособие. Красноярск: - Изд-во Красноярского государственного университета, 1991.
8. Волков С.С., Гаранин И.Н., Холопов Ю.В. Ультразвуковая сварка разнородных пластмасс с применением термопластичной прокладки и влияние шероховатости поверхностей на свариваемость // Сварочное производство. 1996. № 11. С. 19-20.