

ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ МИКРОТРЕЩИН В НАПРЯЖЁННЫХ ПОЛИМЕРАХ МЕТОДОМ ИКС

ВЕЛИЕВ С.И.

Азербайджанский Институт Учителей, г. Гянджа

В работе установлено, что обнаруженный методом инфракрасной спектроскопии процесс накопления концевых групп макромолекул играет важную роль в механизме разрушения полимера. При объединении концов разорванных макромолекул образуются разрывы сплошности тела, то есть субмикротрещины, которые являются основными причинами разрушения полимера.

Данная работа является частью систематического исследования в области кинетической теории прочности твёрдых тел [1]. Эта теория рассматривает напряженные межатомные связи под действием тепловых флуктуаций. В основу теории положена экспериментально установленная зависимость между временем разрушения под нагрузкой (τ), приложенным напряжением (σ) и абсолютной температурой (T).

Зависимость между этими величинами подчиняется уравнению:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}} \quad (1)$$

где U_0 – энергия разрыва межатомной связи, τ_0 – период тепловых колебаний атомов, γ – коэффициент, связанный с перенапряжением на разрываемых связях, k – постоянная Больцмана.

Для полимеров кинетический процесс разрушения происходит на ряд стадий:

1. Деформация межатомных связей в цепных молекулах с механической нагрузкой. При этом начальная энергия связи U_0 уменьшается на $\gamma\sigma$.
2. Разрыв возбужденных деформированных связей тепловыми флуктуациями.
3. Зарожденные микроскопических трещин и объединения их в более крупные, которые и завершают процесс разрыва тела.

Реальность перечисленных стадий разрушения была подтверждена прямыми опытами с помощью методов: инфракрасной спектроскопии [2], электронного парамагнитного резонанса, масс – спектрометрии и рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами.

Целью настоящей работы было выяснить соотношение между концентрацией разорванных химических связей и числом образующихся под нагрузкой субмикротрещин. Изучение такой связи может дать информацию о механизме зарождения субмикротрещин, которые играют решающую роль при разрыве полимера.

Разорванные химические связи подсчитывались по интенсивности характеристических полос поглощения в инфракрасном спектре. Число и размеры микротрещин, генерируемых механической нагрузкой, определялись методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами.

Опыты проводились на ориентированных полимерах: полиэтилене, полипропилене и поликапроамиде.

Тонкие пластины из этих материалов подвергались воздействию растягивающей нагрузки и служили объектами для определения концентрации разорванных химических связей и числа образовавшихся микротрещин.

При деформации и разрушении полимеров в них образуются макрорадикалы, которые возникают при разрыве цепных молекул. Химически активные макрорадикалы легко взаимодействуют с соседними молекулами с растворенным, в полимере

кислородом и быстро гибнет. В результате в полимере возникают новые стабильные химические группы, концентрация которых оказывается достаточно высокой. Эти группы обнаруживаются в инфракрасном спектре по изменению интенсивности характеристических полос поглощения [3].

Для иллюстрации на рисунке показаны изменения в спектре полиэтилена низкого давления, подвергнутого одноосному растяжению.

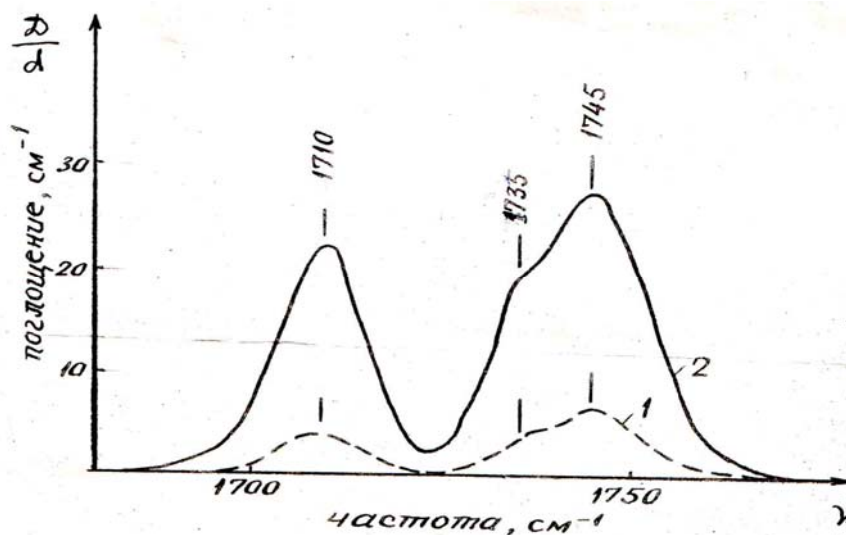


Рис.

Как видно из рисунка, поглощение в области, частот 1710см^{-1} , 1735см^{-1} и 1745см^{-1} которые связаны с присутствием в полимере концевых групп: $\text{R}-\text{C}^{\text{O}}_{\text{OH}}$ (кислоты) $\text{R}-\text{C}^{\text{O}}_{\text{H}}$ (альдегиды) и $\text{R}-\text{C}^{\text{O}}_{\text{OR}}$ (эфирные) значительно возрастает под действием нагрузки. ($\sigma = 40\text{kg}/\text{мм}^2$, $t = 60\text{мм}$). На основе закона Ламберта – Бера можно вычислить концентрацию концевых групп, образовавшихся в результате трансформации макрорадикалов.

В таблице 1 даны результаты подсчета концентрации концевых групп в полиэтилене для исходного образца, и после пребывания его под нагрузкой в атмосферных условиях.

Таблица 1.

Частота ν , см^{-1}	Концевая группа	До нагрузки $\times 10^{18}\text{см}^{-3}$	После нагрузки $\times 10^{18}\text{см}^{-3}$	Концентрация вновь образовавшихся групп $\times 10^{18}\text{см}^{-3}$
1710	$\text{R}-\text{C}^{\text{O}}_{\text{OH}}$	2, 2	3, 4	1, 2
1735	$\text{R}-\text{C}^{\text{O}}_{\text{H}}$	13, 4	20, 6	7, 2
1745	$\text{R}-\text{C}^{\text{O}}_{\text{OR}}$	40, 4	60	19, 6

Таким образом, используя, метода инфракрасной спектроскопии, мы попытались установить связь между разрывами полимерных молекул и трещинообразованием. Другими, словами, можно полагать, что новые концевые стабильные группы которые образовались под действием механической напряжением, объединяется между собой и при этом возникают в полимере субмикротрещины. Существование субмикротрещин в нагруженном полимере было доказано методом малоуглового рассеяния. Этот метод с успехом применяется для обнаружения и изучения субмикротрещин в деформированных полимерах [3].

С этой целью были сопоставлены закономерности накопления субмикротрещин при фиксированном времени и переменном нагрузке. Оказалось, что кривые накопления субмикротрещин качественно подобны накоплению концевых групп.

Чтобы, убедиться в том, что имеется связь между концентраций разорванных связей, образовавшихся под нагрузкой и числом субмикротрещин, проводились сравнения на трёх ориентированных полимерах: полиэтилене низкого давления, (пнд) полипропилене (ПП) и поликапроамиде (капрон). Полученные данные сведены в таблице 2.

Таблица 2

Полимер	$C_p, \text{см}^{-3}$	$N_{\text{тр}} \text{см}^{-3}$	$D, \text{А}^0$	$C_1 = \frac{C_r}{N_{\text{ор}}}$	$C_2 = \frac{S_{\text{ор}}}{S_{\text{мол}}}$
Капрон (растяж. 30%)	$2,7 \cdot 10^{19}$	$9 \cdot 10^{16}$	90	$3 \cdot 10^2$	$3,3 \cdot 10^2$
Полипропилен (растяж. 30 %)	$1,4 \cdot 10^{18}$	$5 \cdot 10^{14}$	320	$2,8 \cdot 10^3$	$2,6 \cdot 10^3$
Полиэтилен (растяж 15 %)	$0,6 \cdot 10^{19}$	$6 \cdot 10^{14}$	400	$1 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^4$

В первых трёх колонках, даны найденные экспериментально величины: концентрации разорванных связей (C_p), концентрации микротрещин (N_p) и диаметр (D) дископодобных микротрещин.

Величина $C_1 = \frac{C_r}{N_r}$ позволяет нам вычислить число разрывов на один микротрещину. Так как, полагается что все новые концевые группы (т.е разрывы связей) сосредоточены только в трещинах, Наконец, в последней колонке приведены расчетные числа параллельно ориентированных полимерных цепей (C_2), проходящих через площадь субмикротрещины ($C_{\text{тр}} = \frac{\pi D^2}{4}$). $S_{\text{мол}}$ - площадь поперечного сечения молекулы.

Как видно, для этих полимеров величина C_2 , рассчитанная по структурным данным и C_1 , определенная методом инфракрасной спектроскопии, достаточно хорошо совпадают между собой. Эти данные показывают, что субмикротрещины действительно образуются путем разрыва полимерных цепей.

Таким образом, обнаруженный методом инфракрасной спектроскопии процесс накопления концевых групп макромолекул играет важную роль в механизме разрушения полимера. А именно, при объединении концов разорванных макромолекул образуются разрывы сплошности тела – субмикротрещины. Другими словами, с их помощью происходит переход от процесса разрыва на уровне отдельных молекул к разрушению полимера на молекулярном уровне порядка сотен и тысяч ангстрем.

1. Zhurkov S.N., Int.Ionrn. Fracture Mech., I, 311, 1965.
2. Журков С.Н. , Веттегрень В. И. и др. Физ. тверд. тела, т.290,1969.
3. Журков С. Н., Новак И. И. ,Веттегрень В. И. Докл. АН СССР, т.157,с.1431, 1964.

POLİMERLƏRDƏ MEXANİKİ TƏSİR NƏTİCƏSİNDƏ ƏMƏLƏ GƏLƏN SUBMİKROYARIQLARIN İQS ÜSULU İLƏ ÖYRƏNİLMƏSİ

VƏLİYEV S. İ.

Bu işdə infraqırmızı spetroskopiya üsulu ilə makromolekulların sonlu qruplarının toplanması müəyyən edilmişdir. Qırılmış makromolekulların sonlu qruplarının birləşməsi nəticəsində cismin bütövlüyü pozulur, yəni submikroyarıqlar əmələ gəlir ki, bu da öz növbəsində polimerin dağılmasında əsas səbəbdir.

STUDYING OF MICROCRACKS FORMATION IN STRAINED POLYMERS BY THE IR METHOD

VELIYEV S.I.

In work it is established, that process of accumulation trailer groups of macromolecules found out by a method of infra-red spectroscopy plays the important role in the mechanism of polymer destruction. At association the ends of the broken off macromolecules the ruptures of bodies continuity are formed, that is submicroscopic cracks which are principal causes of polymer destruction.