

Выводы

1. Результаты исследований послужили основой для разработки износостойких металлокерамических покрытий, получаемых плазменным методом, на основе окиси алюминия с участием нитридов металлов VI группы и позволили определить наиболее перспективные композиции покрытий в широком диапазоне изменений концентраций исходных компонентов и оптимизировать их составы.

2. Полученные в работе данные использованы при проведении натуральных испытаний в условиях ОАО «Северсталь г. Череповец и ОАО «ЗСМК» г. Новокузнецк», которые показали 7-кратное увеличение срока службы кислородной фурмы, упрочнённой по нитридо-плазменной технологии.

Список литературы

1. Патент №2200208 «Способ нанесения плазменного покрытия» Самарцев В.П., Белюк С.И., Панин В.Е., Заборовский В.М., Гальченко Н.К. по заявке №2001111192/02. Выдан 10 марта 2003г.

УДК 667.017.42

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА С ПОМОЩЬЮ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Васильева В. В., Цобкалло Е. С., Мархин В. А.*

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

** Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, РАН*

ests@sutd.ru

Известно, что частично-кристаллические полимеры являются сложными гетерогенными системами. В то время как кристаллические области в них могут быть хорошо охарактеризованы с помощью различных структурных методов, изучение строения аморфных областей крайне затруднено из-за сложности их организации. Но именно строение аморфных прослоек определяет многие физико-механические свойства ориентированных полимеров. Поэтому поиск методов, позволяющих определить строение аморфных областей, является актуальной задачей.

Одним из эффективных способов исследования ориентированной структуры полимера является низкочастотная Рамановская спектроскопия [1-4]. Рамановская полоса низкой частоты, или продольная акустическая мода (ПАМ), является результатом продольных колебаний всех транс-последовательностей молекулярной цепи полимера. Анализ подобного спектра позволяет получить уникальную информацию не только о существовании выпрямленных сегментов молекул (ВСМ) с длиной (L) от единиц до сотен нм, но также находить весовую функцию распределения ВСМ по длинам G_{MW} в исследуемых образцах. Цель данной работы состоит в изучении с помощью метода низкочастотной рамановской спектроскопии влияния молекулярной массы и кратности

вытяжки полиэтиленовых нитей на формирование структуры ориентированного полимера.

Образцы и методы исследования.

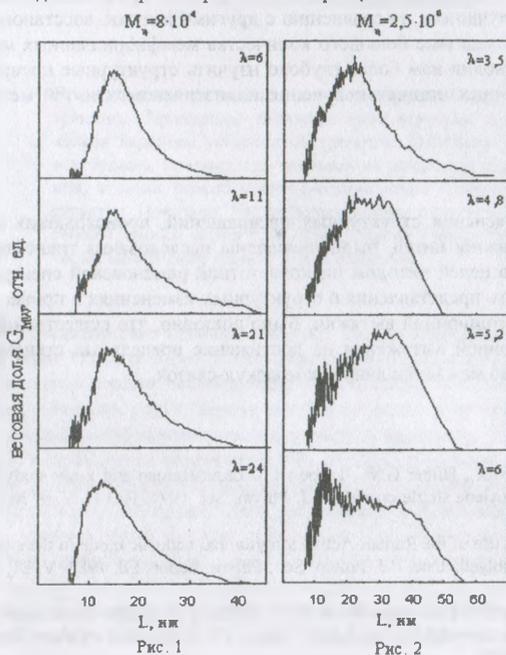
Исследовались ориентированные пленки ПЭВП молекулярной массы $M = 80 \cdot 10^3$ (ПЭ-1) и $M = 2,5 \cdot 10^6$ (ПЭ-2). Исходные пленки толщиной около 100 мкм получали горячим прессованием (175°C, 150 атм) из гранул (ПЭ-1) и реакторного порошка (ПЭ-2) с закалкой в ледяной воде. Пленки нарезали на полоски шириной 1 мм и длиной несколько сантиметров и затем растягивали методом зонной ориентации [5] до различных степеней вытяжки.

Низкочастотные Раман-спектры регистрировались в интервале частот от 5 см^{-1} до 20 см^{-1} на тройном монохроматоре Spex Model Ramalog 5. В качестве источника света использовали He-Ne лазер (632,8 нм, 50 мВ). Время записи КР спектра составляло около 6 минут.

Экспериментальная часть

Из сравнения распределений ВСМ по длинам у нитей, полученных из расплава и отличающихся кратностью вытяжки видно, что различия в структурной организации

этих нитей проявляются в особенностях распределений $G_{MW}(L)$ (рис. 1, 2). Максимум распределений L_{max} для нити ПЭ-1, полученной из низкомолекулярного полиэтилена (рис. 1), находится около 15 нм и соответствует длине кристаллита [6]. Таким образом, у нити ПЭ-1 основная часть ВСМ с длиной $L_{\text{max}} \approx 15 \text{ нм}$ расположена в кристаллитах микрофибрилл. В отличие от ПЭ-1, у высокомолекулярного полиэтилена ПЭ-2 (рис. 2) максимум распределения ВСМ по длинам $L_{\text{max}} \approx 22 \text{ нм}$ не совпадает с величиной продольного размера кристаллита ($l_{\text{кр}} = 18 \text{ нм}$). Это различие объясняется наклонным расположением выпрямленных молекул в кристаллитах, что подтверждено рентгеноструктурными данными [6]. Дальнейшая вытяжка приводит к увеличению пере-



коса кристаллитов, вследствие чего наблюдается смещение максимума распределения $G_{MW}(L)$ в область больших длин.

Для образцов ПЭ-1 и ПЭ-2, имеющих различные степени вытяжки, в распределениях $G_{MW}(L)$, также наблюдаются "короткие" ВСМ с длиной $L = 7-8$ нм, меньшей, чем длина кристаллита. Такие сегменты, не оказывающие значительного влияния на механические свойства нитей, могут быть расположены внутри кристаллита и связаны со структурными дефектами.

Особый интерес для получения нитей с высокими характеристиками механических свойств представляют "длинные" ВСМ, т.е. молекулы с размером больше, чем $l_{кр}$. Как следует из распределений $G_{MW}(L)$ для нити ПЭ-1 (рис. 1), величина наиболее длинных ВСМ составляет около 36 нм и близка по значению к величине двойного большого периода $2D$. Известно [6], что количество межфибриллярных молекул-связок в ориентированных нитях, полученных из расплава низкомолекулярного ПЭ, незначительно, поэтому "длинные" ВСМ могут быть отнесены к внутрифибриллярным проходным молекулам-связкам, длина которых может составлять $l_{кр} + l_s; D + l_{кр}$ и $2D$. Для нити ПЭ-2, полученной из расплава высокомолекулярного ПЭ, основная часть в распределениях ВСМ по длинам также, как и для ПЭ-1, имеет длину, близкую к величине двойного большого периода. Появление "длинного хвоста" до 55 нм на правой стороне распределения (рис. 2) вызвано существованием ВСМ, которые могут быть обусловлены большим количеством межфибриллярных молекул-связок в нити ПЭ-2, препятствующим межфибриллярному скольжению и достижению больших степеней вытяжки. "Длинные" ВСМ могут быть включены не только в межфибриллярные молекулы-связки, но и во внутрифибриллярные проходные молекулы. Полученные результаты находятся в полном соответствии с результатами механических испытаний [7], из которых следует, что пленочная нить ПЭ-2 обладает лучшими, по сравнению с другими нитями, восстановительными свойствами именно вследствие большого количества межфибриллярных молекул-связок. Такой подход позволил нам более глубоко изучить структурные превращения, происходящие на различных стадиях получения полиэтиленовых нитей методом термовытягивания.

Заключение

В данной работе для объяснения структурных превращений, происходящих на различных этапах термовытягивания нитей, были проведены исследования трансформации выпрямленных сегментов цепей методом низкочастотной рамановской спектроскопии, что позволило расширить представления о структурных изменениях в процессе получения нитей методом ориентационной вытяжки. Было показано, что существенное влияние на процесс ориентационной вытяжки и на достижение предельных степеней ориентации оказывает количество межфибриллярных молекул-связок.

Список литературы

1. Peterlin A., Olf H.G., Peticolas W.L., Hilber G.W., Lippert I.L. Laser-Raman and x-ray study of the two-phase structure of polyethylene single crystals. // J. Polym. Sci. 1971. Part B. V. 9, № 8. P. 583-589.
2. Glotin M., Mandelkern L. On the use of the Raman-Active longitudinal acoustic mode in the study of crystallite size distribution in polyethylene. // J. Polym. Sci.; Polym. Letters Ed. 1983. V. 21, № 10. P. 807-811.
3. Snyder R.G., Krause S.J., Scherer J.R. Determination of the distribution of straight-chain segment length in crystalline polyethylene from the Raman LAM-1 band. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1978. V. 16, № 9. P. 1593-1609.

4. Wang L.L., Porter R.S., Stidham H.D., Hsu S.I. Raman spectroscopic characteristic of the morphology of polyethylene reactor powder. // *Macromolecules*. 1991. V. 24, № 18. P. 5535-5538.
5. Марихин В.А. Структурные основы высокой прочности и жесткости частично-кристаллических полимеров: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Л., ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1991, 445 с.
6. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977. 240 с.
7. Васильева В.В. Структурные превращения и характеристики механических свойств при ориентационном вытягивании полиэтиленовых нитей: Дис. ... к. т. н. СПб, СПГУТД, 2004, 183 с.

УДК 620.178.3

ДЕФОРМАЦИОННАЯ СТРУКТУРА ВБЛИЗИ ВЕРШИНЫ УСТАЛОСТНОЙ ТРЕЩИНЫ СМЕШАННОГО ТИПА (I+II)

Кибиткина В. В., Плешанов В. С., Лебедева Н. А., Панин В. Е.

*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия,
vvk@ispms.tsc.ru*

Предложен алгоритм анализа деформационной структуры вблизи вершины усталостной трещины. Приведены типичные поля векторов необратимых смещений, измеренные вблизи вершины усталостной трещины. На основе сравнения этих полей смещений с векторными полями, полученными из уравнений линейной упругой механики разрушения, показан способ идентификации моды трещины и различие их деформационных структур. Показано, что деформационная структура вблизи вершины реальной усталостной трещины может быть представлена в виде совокупности мод I и II, каждая из которых может быть полной и/или неполной.

Большинство изделий работает при циклических напряжениях ниже предела текучести. Однако, в результате накопления повреждений в материале, происходит формирование и развитие несплошностей, которые, в конечном итоге, приводят к разрушению. Скорость роста трещин зависит от свойств материала, в частности от порогового значения коэффициента интенсивности напряжений (КИН) и его критического значения, а также от геометрии изделия (образца) и условий нагружения. Развитие усталости всегда сопровождается необратимой деформацией на разных масштабных уровнях. Пластическая деформация перед вершиной усталостной трещины играет особую роль.

Сравнительно недавно в России (г.Томск) был разработан опико-телевизионный метод, позволяющий измерять (вычислять) смещения участков поверхности материала на основе обработки оптических изображений, последовательно зафиксированных в процессе его нагружения [1,2]. Результатом измерения является поле векторов необратимых смещений элементарных участков исследуемой поверхности $\vec{u}(x,y)$. Термин "поле смещений" по своему смыслу приближается к понятию "смещения точек поверхности" [1], когда размер элементарного участка стремится к нулю. На основе математи-