

УДК 678.01:53

К ТЕОРИИ ОБРАЗОВАНИЯ ШЕЙКИ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ
ПОЛИМЕРОВ

Г. П. Андрианова, В. А. Кагин

Образование шейки при растяжении полимеров представляет собой экспериментально хорошо известное и очень своеобразное явление, которое давно привлекало к себе внимание многочисленных исследователей. Особенно важны в этом отношении работы [1—3], в которых детально изучены основные закономерности этого явления и высказан ряд теоретических положений. Центральным моментом здесь является выяснение условий, при которых начинается переход полимерного материала в шейку. Именно этот вопрос и сейчас является предметом длительной дискуссии. В ранних работах [1] высказывалось предположение о том, что образование шейки связано с рекристаллизацией. Так, предполагалось, что в случае кристаллических полимеров образование шейки становится возможным тогда, когда под действием напряжений температура плавления кристаллов снизится до температуры, при которой проводится эксперимент. Позднее, в связи с изучением образования шейки при вынужденно-эластических деформациях аморфных полимеров [2], это положение обсуждалось на том основании, что закономерности образования шейки одинаковы для обоих типов полимеров как аморфных, так и кристаллических. В дальнейшем в наших работах [4, 5] опытами, проведенными при очень низких температурах, лежащих намного ниже температуры стеклования кристаллического полимера, было доказано, что образование шейки и в кристаллических полимерах в определенных условиях может происходить на надмолекулярном уровне без разрушения исходной кристаллической структуры материала.

Цель настоящей работы — развитие представления о том, что образование шейки в полимере может быть связано с переходом, происходящим в материале в определенных условиях деформирования при заданной температуре.

Представления о том, что развитие больших деформаций, связанных с образованием в полимерах шейки, сопровождается переходом, весьма на-глядны, ибо наиболее характерной и отчетливо фиксируемой различными методами особенностью механизма образования шейки является скачкообразное превращение неориентированного материала в ориентированный. Такое превращение может происходить на самых различных уровнях, одним крайним случаем из которых является образование макрошейки, охватывающей весь образец, и возможно приводящее к аморфизации исходного материала, т. е. к истинному фазовому переходу. Другим крайним случаем является ориентация материала на надмолекулярном уровне, как это, например, наблюдалось нами в случае низкотемпературной деформации полипропилена [5]. При этом не происходит аморфизации полимера и молекулярной ориентации вещества, однако внешние черты фазового перехода сохраняются и в этом случае, поскольку можно заметить отчетливо фиксируемый переход неориентированного материала в материал, ориентированный на надмолекулярном уровне в пределах отдельных

сферолитов. Таким образом, в случае кристаллических полимеров образование шейки всегда протекает через резкий переход от одного состояния материала к другому. Это положение полностью сохраняет свою силу применительно к аморфным полимерам. При их деформации также осуществляется резкий переход от исходного к ориентированному материалу.

Существование резкого изменения структуры материала типа фазового перехода независимо от того, происходит ли он на молекулярном или надмолекулярном уровне, является необходимым условием образования шейки. Это общее положение, равно справедливое как для аморфных, так и для кристаллических полимеров, заставляет связывать условие образования шейки с температурным переходом, который осуществляется в материале под действием приложенного напряжения или вследствие развившейся деформации, если эти величины достигнут некоторых критических значений.

Важной особенностью процесса образования шейки является зависимость этого явления от скорости деформирования, поэтому естественно объяснить образование шейки структурным переходом, осложненным всегда присущими полимерам релаксационными явлениями. В качестве такого перехода можно рассмотреть процесс стеклование — расстекловывание. Тогда рассмотренный выше механизм перехода неориентированного материала в ориентированный, вне зависимости от того, происходит ли этот переход в микрообъемах или в виде макрошейки, следует связывать с расстекловыванием соответствующих объемов материала. Для рассматриваемого в настоящей работе процесса существенно, что температура стеклования (и расстекловывания) резко зависит от условий эксперимента, что, впрочем, присуще природе релаксационных переходов.

Таким образом, центральным предположением, на основании которого ниже количественно разбираются условия образования шейки, являются положения о том, что переход в шейку является резким переходом из неориентированного материала в ориентированный, причем этот переход становится возможным только вследствие расстекловывания микро- или макрообъемов деформируемого материала; расстекловывание становится возможным вследствие резкой зависимости температуры релаксационного перехода от условий деформирования. Вероятно, высказанные выше соображения в полной мере относятся как к аморфным, так и к кристаллическим полимерам, однако количественное рассмотрение проще проводить применительно к более простому случаю аморфных полимеров. Применительно к кристаллическим полимерам все высказанные выше положения также остаются вполне справедливыми, однако сложность и многообразие их морфологических форм и появление вследствие этого распределенной температуры перехода [5] затрудняет однозначную трактовку явления образования в них шейки.

Это затруднение связано с тем, «что образование и развитие шейки можно рассматривать как ступенчатое превращение одной кристаллической фазы в другую», причем «возможность... неравновесных состояний кристаллической системы дополнительно осложняет эту... картину фазовых превращений» [6].

Здесь уместно сослаться на работу [2], в которой высказываются возражения против предположения о связи начала образования шейки с понижением температуры перехода. Однако Лазуркин, ссылаясь на Александрова, справедливо указывает, что важным фактором, определяющим формирование шейки, является уменьшение времени релаксации под действием напряжений. Возможность совершения релаксационного перехода, в частности стеклования, сама по себе связана с соотношением времени релаксации системы и временной шкалой эксперимента. Поэтому понижение времени релаксации под действием напряжения естественно трактовать и как эквивалентное этому снижение температуры релаксационного перехода (стеклования). Поэтому мы видим в работе Лазуркина подтверж-

дение нашего более общего предположения о том, что образование шейки (по крайней мере, в аморфных полимерах) связано с влиянием напряжений на температуру релаксационного перехода.

Наиболее критическим моментом при таком подходе к проблеме образования шейки является физический механизм, обуславливающий возможность понижения температуры перехода под действием напряжений до температуры, при которой проводится эксперимент. Мы предполагаем, что этот физический механизм связан с концепцией свободного объема в полимере [7]. Основные предположения, которыми мы будем пользоваться ниже, состоят в следующем.

1. Температура стеклования T_c характеризуется определенным постоянным значением относительного свободного объема f_c вне зависимости от того, достигается ли это значение f_c изменением температуры или под действием приложенных напряжений. Численно f_c можно принять равным, скажем, 0,025 [8]. Такое понимание T_c является достаточно общепризнанным (см., например, [9]).

2. Изменение свободного объема при понижении температуры происходит не только при $T > T_{c_0}$ (T_{c_0} — значение T_c в отсутствие напряжений), но и при $T < T_{c_0}$ до некоторой температуры, которую естественно связать с температурой хрупкости полимера T_x . Тогда под T_x следует понимать такую температуру, при которой относительный свободный объем f уменьшается до нуля. В случае кристаллических полимеров, T_x совпадает с нижним пределом распределенной температуры стеклования [5], т. е. в интервале температур от T_{c_0} до T_x происходит уменьшение относительного объема f от f_c до нуля. Предположение о продолжающемся ниже T_{c_0} уменьшении f встречается в ряде работ (см. [10]), и, на наш взгляд, вполне правильно, так как позволяет логично объяснить природу характерной для полимеров физической точки температуры хрупкости.

3. Изменение объема образца при его деформации ниже T_{c_0} полностью представляет собой рост его свободного объема.

4. Шейка в образце при $T < T_{c_0}$ образуется тогда, когда температура стеклования сравняется с температурой, при которой проводится эксперимент. Согласно этому предположению, в высокоэластическом состоянии, т. е. при $T > T_{c_0}$, шейка образуется как бы при сколь угодно малых напряжениях; физически это означает, что деформация происходит без образования шейки. Однако в случае кристаллических полимеров образование шейки при деформировании их выше T_c становится возможным либо через фазовый переход типа плавления [1], либо путем скачкообразного преобразования надмолекулярной структуры полимера [5]. Это предположение, в сущности, очень близко к идею Баренблатта относительно резкой зависимости скорости перехода исходного неориентированного вещества в ориентированное (в шейке) от напряжения [3]. В нашем предположении эта идея физически конкретизируется, так как полагается, что эта резкая зависимость обусловлена переходом через температуру стеклования.

Таким образом, рассмотрение, предлагаемое в настоящей работе, требует вычисления относительного изменения объема образца при деформировании и изменения свободного объема (п. 3), затем установления связи между относительным свободным объемом и T_c (пп. 1 и 2) и записи условия образования шейки (п. 4), основанного на связи между деформацией образца и T_c . В соответствии с этой программой проведены вычисления.

Согласно п. 2, температурную зависимость относительного свободного объема при $T < T_{c_0}$ запишем следующим образом:

$$f = f_c - \alpha_f (T_{c_0} - T), \quad (1)$$

где α_f — термический коэффициент расширения свободного объема, который при $T < T_{c_0}$ может быть равен, а может и отличаться от соответствую-

щей величины, определяемой в теории свободного объема для $T > T_{c_0}$. Здесь это несущественно.

Введем, согласно определению, T_x , как такую температуру, при которой $f = 0$. Тогда после несложных преобразований получим:

$$f = \frac{T - T_x}{T_{c_0} - T_x} f_c. \quad (2)$$

При растяжении образца до относительной деформации ε происходит его сжатие, величина которого определяется коэффициентом Пуассона μ . Для нас существенно, что при $T < T_x$, $\mu < 0,5$, т. е. при растяжении происходит изменение объема. Простейший расчет показывает, что относительное изменение объема цилиндрического образца при этом выражается следующим образом:

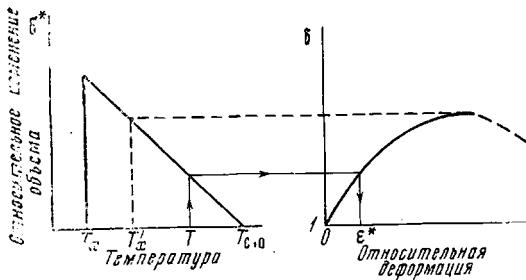


Рис. 1. Зависимости относительного изменения объема δ^* от температуры T по формуле (7) (слева) и δ от относительной деформации — по формуле (3) (справа). Стрелками показан пример расчета ε^* при некоторой температуре T . Пунктиром показано предельное значение T_x' , ниже которой образование шейки становится невозможным

$$\delta = 1 + \varepsilon(1 - 2\mu) - \varepsilon^2(2 - \mu)\mu + \mu^2\varepsilon^3, \quad (3)$$

где δ — отношение объемов деформируемого и исходного образцов. В этой формуле кубическим членом можно пренебречь по сравнению с остальными ввиду его малости, а квадратичным нельзя уже при $\varepsilon > 0,1$. Однако при малых деформациях величина ε , требуемая для достижения некоторого заданного изменения объема, легко вычисляется как

$$\varepsilon = \frac{\delta - 1}{1 - 2\mu} \quad (4)$$

Если при температуре эксперимента относительный свободный объем составлял f , то в результате деформации, согласно предположению п. 4, он увеличивается и достигает значения $\frac{f + \delta - 1}{\delta}$. Условие образования шейки, согласно п. 3, записывается следующим образом:

$$\frac{f + \delta^* - 1}{\delta^*} = f_c. \quad (5)$$

Здесь δ^* означает такое относительное изменение объема при деформировании, при котором эффективная температура стеклования снижается до температуры эксперимента, и f становится равным 0,025 или

$$\delta^* = \frac{1 - f}{1 - f_c}. \quad (6)$$

Заменяя f в формуле [6], согласно выражению [2], получим:

$$\delta^* = \frac{1 - \left(\frac{T - T_x}{T_{c_0} - T_x} \right) f_c}{1 - f_c}. \quad (7)$$

Совместное решение уравнений (3) и (7) относительно ε при заданной температуре T дает искомое значение деформации ε^* , при которой происходит образование шейки. Иллюстрацией к решению этих уравнений

является рис. 1 (область за максимумом кривой в правой части рисунка не представляет физического интереса).

При малых деформациях ε^* легко находится из формул (4) и (7):

$$\varepsilon^* = \frac{f_c}{1 - f_c} \cdot \frac{1}{1 - 2\mu} \frac{T_{c_0} - T}{T_{c_0} - T_x} \quad (8)$$

Заметим, что положение кривой в правой части рис. 1 зависит от значения μ ; чем выше μ , тем ниже лежит кривая. Отсюда ясно, что образование шейки возможно не во всем диапазоне температур $T_{c_0} - T_x$, а лишь при температурах от T_{c_0} до T_x' ($T_x' > T_x$), где значение температуры T_x определяется по высоте максимума кривой в правой части рис. 1, как это показано пунктиром.

Таким образом, изложенные выше соображения говорят о том, что определяющую роль при образовании шейки играют скорее критические деформации ε^* , чем напряжения σ^* . Во всяком случае, при данной температуре вне зависимости от скорости нагружения образование шейки должно начаться при постоянном значении ε^* , а величина σ^* может зависеть от скорости деформации. Тогда, если полагать, что на первом участке деформационной кривой (до возникновения шейки) зависимость $\sigma(\varepsilon)$ подчиняется закону Гука, то напряжение σ^* с изменением скорости нагружения должно меняться так же, как модуль упругости (рис. 2). С понижением температуры меняется (возрастает) и ε^* , причем здесь зависимость носит плавленный характер; ε^* возрастает быстрее, чем изменяется температура. Изменение напряжения σ^* с температурой определяется влиянием температуры на ε^* и модуль упругости. Все эти выводы качественно подтверждаются известными экспериментальными данными.

Для количественного определения значений ε^* и σ^* необходимо знать основные физико-химические параметры конкретного материала — температуру стеклования в отсутствие напряжений T_{c_0} , температуру хрупкости T_x , коэффициент Пуассона μ , величину модуля упругости (для разных температур и скоростей деформаций). Параметр f_c для широкого круга материалов может быть принят постоянным [8, 9].

Для того, чтобы проиллюстрировать порядок численных оценок, получающихся при изложенном выше подходе, обработаем в соответствии с полученными формулами типичные экспериментальные данные из числа приводимых Лазуркиным [2]. В качестве примера возьмем деформационные кривые, относящиеся к бутадиеновому каучуку СКБ (рис. 19 работы [2]). Реальные деформационные кривые отличаются от идеализированных наличием более или менее резко выраженного максимума. За критические параметры σ^* и ε^* будем брать значения напряжений и относительных деформаций, относящиеся к точке максимума. Для выбранного примера $T_{c_0} = -43^\circ$ (приводится в оригинальной работе). В соответствии со скажанным выше, примем, что $f_c = 0,025$. Наибольший произвол связан с выбором T_x . За T_x примем такую температуру, при которой, согласно данным оригинальной работы, наблюдается хрупкий разрыв (-121°). Результаты расчетов ε^* для двух значений $\mu = 0,35$ и $0,45$ приведены на рис. 3, а. Там же указаны экспериментальные значения ε^* . Как видно, расчетные данные дают правильные оценки реально наблюдаемым значениям. При количественном сопоставлении теории с экспериментальными «точками» следует иметь в виду, что прямые на рис. 3, а проведены при условии

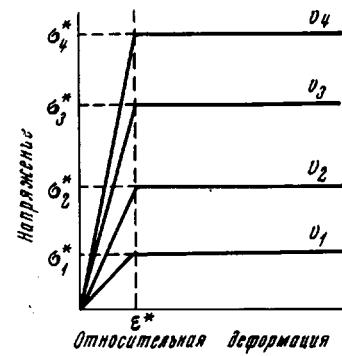


Рис. 2. Влияние скорости деформации на критические значения σ^* и ε^*

$\mu = \text{const}$. В действительности при изменении температуры коэффициент Пуассона не остается постоянным, а при приближении к T_c , $\mu \rightarrow 0,5$. Поэтому в точной теории следует учесть зависимость $\mu(T)$, что мы сделать не можем из-за отсутствия конкретных данных. Сопоставление эксперимента с теорией показывает, что действительно, если принять что при повышении температуры μ , увеличивается с $\sim 0,3$ до $0,5$, можно легко добиться полного соответствия теории с экспериментом.

Что касается σ^* , то значение модуля упругости мы можем брать только из тех же деформационных кривых, поэтому хорошее согласие расчетных и экспериментальных значений ϵ^* автоматически означает, что такое же согласие будет наблюдаться в отношении значений σ^* .

На наш взгляд, представляет интерес следующий факт. Если, согласно полученным формулам, обработать экспериментальные данные работы [2], относящиеся к случаю деформации без образования шейки, то расчетные значения ϵ^* и σ^* оказываются относящимися к той точке кривой, в которой происходит резкое снижение модуля упругости, т. е. наблюдается изменение наклона деформационной кривой (см., например, рис. 3б работы [2] для

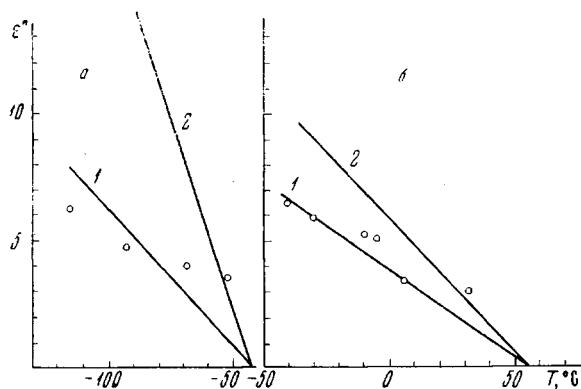


Рис. 3. Температурная зависимость критической деформации ϵ^* (по экспериментальным данным работы [2]) для бутадиенового каучука (а) и пластифицированной нитроцеллюлозы (деформация развивается без образования шейки) (б). Сплошные линии проведены в соответствии с теорией для различных постоянных значений μ : 1 — 0,35; 2 — 0,45 (а); 1 — 0,35; 2 — 0,40 (б)

пластифицированной нитроцеллюлозы). Относящиеся сюда экспериментальные и расчетные значения ϵ^* представлены на рис. 3, б, причем принималось, что $T_c = 55^\circ$, $T_x = -62^\circ$, и расчет проводился для двух значений $\mu = 0,35$ и $0,4$. Можно предположить, что и в этом случае при ϵ^* с точки зрения образования достаточного свободного объема создаются условия перехода в шейку, но из-за очень высокой жесткости макромолекул нитроцеллюлозы образование шейки реализоваться не может, а достижение критического свободного объема, эквивалентное достижению условий стеклования, приводит лишь к довольно резкому падению модуля упругости.

Выводы

Предложена теория образования шейки при растяжении полимеров ниже их равновесной температуры стеклования, основанная на предположении о том, что под действием напряжений снижается температура стеклования, и шейка образуется тогда, когда эффективная температура стеклования достигнет температуры, при которой проводится эксперимент. Рассмотрение ведется в терминах теории свободного объема.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
11 I 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каargin, Г. Н. Соголова, Докл. АН СССР, 88, 867, 1953; Ж. физ. химии, 27, 1039, 1208, 1213, 1325, 1953.
2. Ю. С. Лазуркин, Диссертация, 1954.
3. Г. И. Баренблatt, Прикл. математика и механика, 28, 1048, 1964.
4. Г. Г. Кардаш, Г. П. Андрианова, Н. Ф. Бакеев, В. А. Каargin, Высокомолек. соед., 7, 1670, 1965.
5. В. А. Каargin, Г. П. Андрианова, Г. Г. Кардаш, Высокомолек. соед., A9, 267, 1967.
6. В. А. Каargin, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967, стр. 159.
7. А. К. Doolittle, J. Appl. Phys., 22, 1471, 1951; 23, 236, 1952.
8. M. L. Williams, R. E. Landel, J. D. Ferry, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3701, 1955.
9. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 249.
10. A. A. Miller, J. Polymer Sci., A1, 1857, 1865, 1963; A2, 1095, 1964.

ON THE THEORY OF NECKING ON TENSION OF POLYMERS

G. P. Andrianova, **[V. A. Kargin]**

Summary

The new conception of neck formation on tension of glassy polymers is discussed. This conception is based on ideas of free volume theory. It is suggested that increase of volume, taking place during tension of glassy polymers give rise to increase of free volume. Then the necking begins as relative free volume of polymer becomes equal to free volume corresponding to the universal value of free volume on glass transition (0,025). The theoretical estimations are confirmed with some experimental data.
