

УДК 678.674:539.382.534

ПЕРИОДИЧЕСКИЕ КОЛЕБАНИЯ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА*A. С. Кечекъян, Г. П. Анидианова, В. А. Каргин*

Растяжение полиэтилентерефталата (ПЭТФ) при определенных условиях происходит с периодическими колебаниями напряжения и периодическим появлением поперечных полос по отношению к оси растяжения. Это явление по своей природе тесно связано не только с механикой деформирования, но и с такими структурными превращениями, как кристаллизация и образование шейки. Колебания напряжений и сопровождающие их изменения внешнего вида образца при растяжении ПЭТФ происходят в удобных масштабах времени, размеров и скорости растяжения. Однако, как будет показано ниже, физические явления, связанные с периодическими колебаниями, носят общий характер и обусловлены свойствами, присущими любым полимерным материалам. Поэтому можно полагать, что описываемые ниже наблюдения и выводы в той или иной степени относятся к разнообразным полимерам и имеют значение, выходящее за рамки изучения свойств только ПЭТФ. Этот эффект, по-видимому, ранее не был описан, хотя заметим, что возникновение продольной периодичности разного

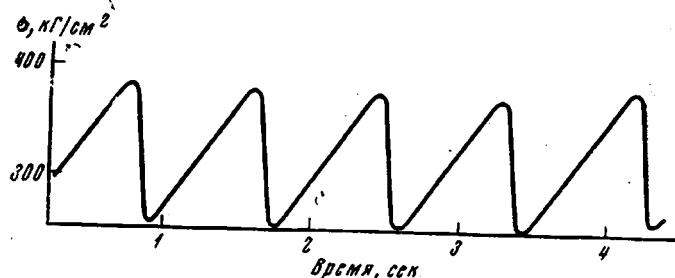


Рис. 1. Временная зависимость напряжений σ в установившемся режиме автоколебаний при растяжении ПЭТФ. Скорость растяжения 43,5 мм/мин (осциллографическая запись)

масштаба при растяжении полимеров описывалось в работах [1—5]. Некоторые сопоставления наблюдений, сделанных в работах [1—5] и в настоящем исследовании, будут даны ниже.

Экспериментальная часть

Опыты проводили на пленочных образцах промышленного ПЭТФ, имеющего следующие характеристики: вязкость 0,5% раствора в трикрезоле 0,29—0,30; молекулярный вес — 20 000—21 000; температура плавления $255 \pm 2^\circ$; плотность $1,34 \text{ г}/\text{см}^3$; кристалличность 4%. Для исследования выбирали образцы пленок толщиной 250—300 μm , из которых вырубали прямоугольные полоски различной длины (от 20 до 400 мм) и шириной 10 мм или стандартные лопатки с длиной рабочей части 10 мм .

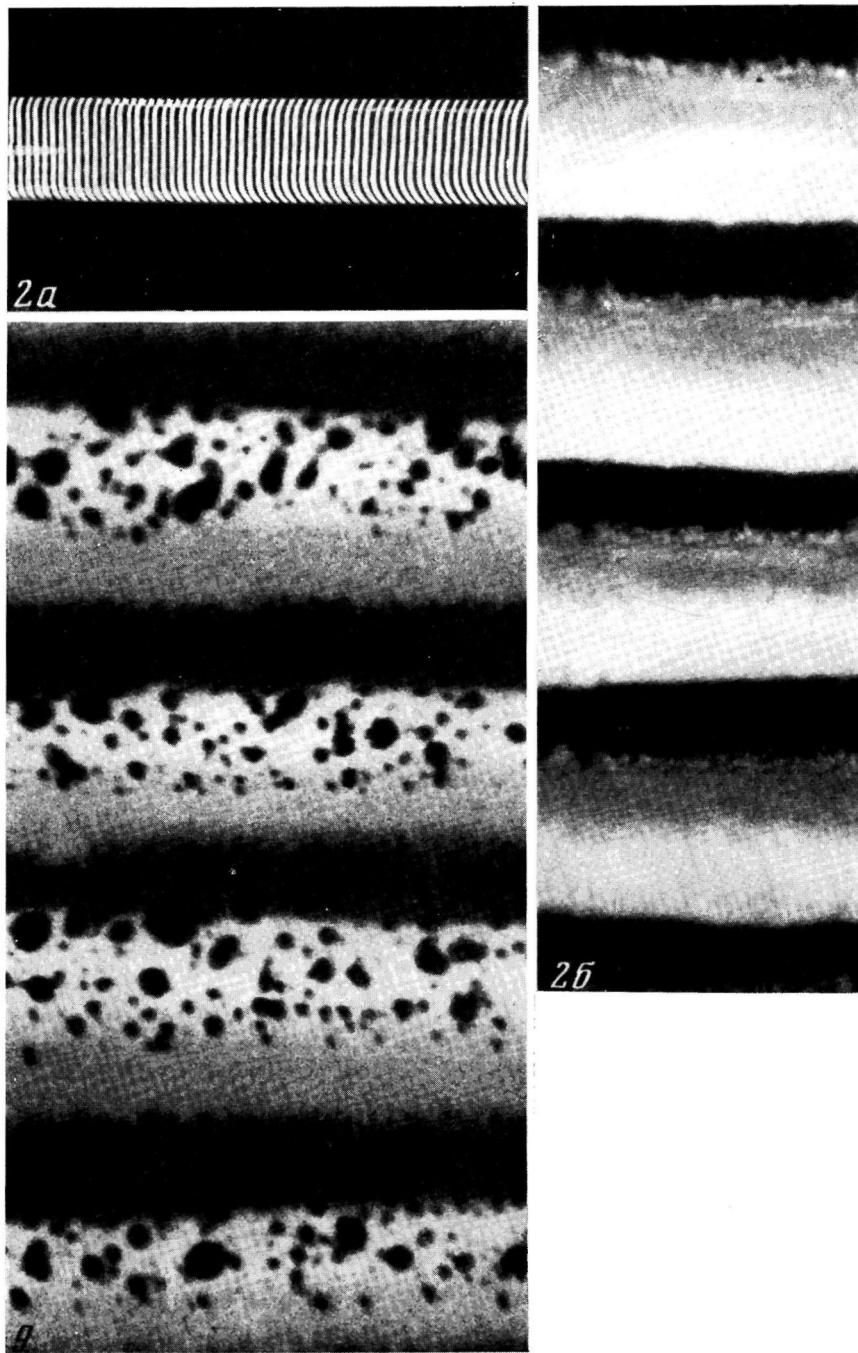


Рис. 2. Микрофотографии деформированного в условиях автоколебаний образца ПЭТФ: *а* — общий вид образца ($\times 1,7$); *б* — несколько отдельных полос при большем увеличении ($\times 38$)

Рис. 9. Микрофотография пленки ПЭТФ, деформированной в автоколебательном режиме с термоиндикатором ($\times 45$)

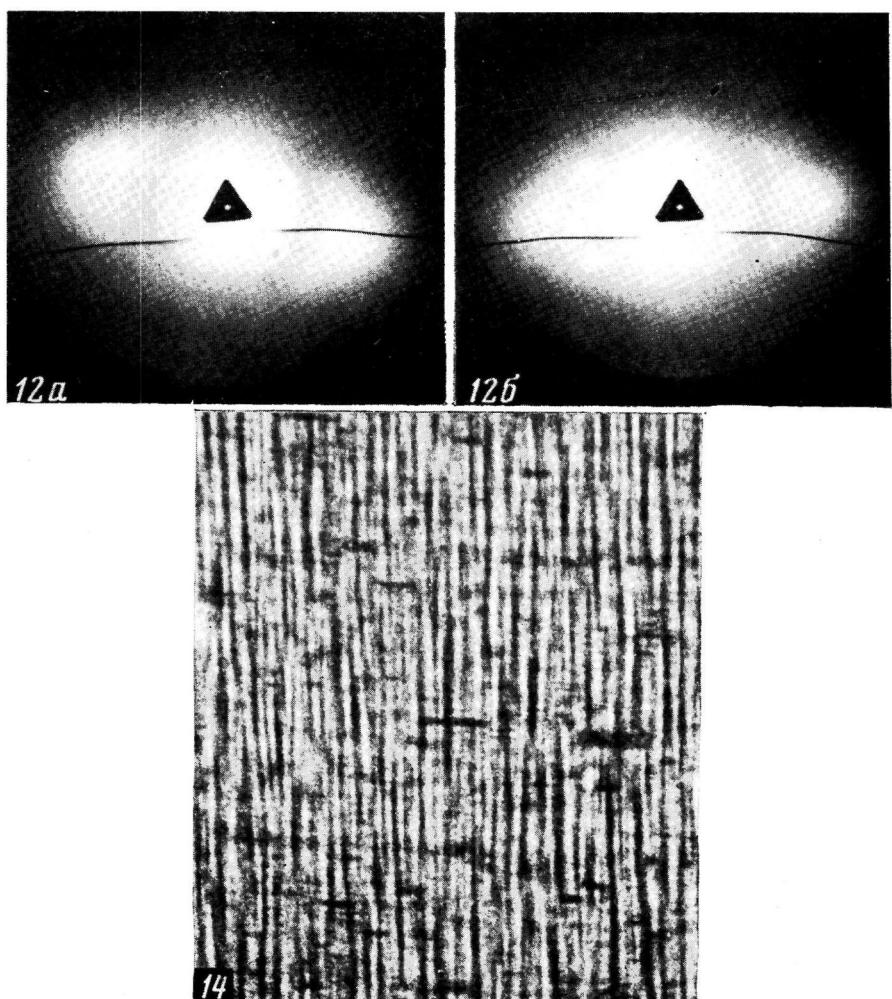


Рис. 12. Рентгенограммы деформированной пленки ПЭТФ, отвечающие прозрачному (а) и непрозрачному (б) участкам

Рис. 14. Микрофотографии поперечной полосатости типа описанной в [1], возникающей в образцах ПЭТФ ($\times 450$)

и шириной 5 мм. Растижение образцов осуществляли в испытательной установке Поляни, в которой один зажим связывается с тензометрическим датчиком усилий, а другой — жестко соединяется с приводной рамой, которая перемещается от привода с заданной постоянной скоростью. Прибор позволяет проводить испытания при скоростях растяжения, изменяющихся ступенями 1:10 в пределах от 0,00435 до 435 мм/мин. Испытания проводили также на разрывной машине FM-1000, на которой возможно плавное изменение скорости от 10 до 90 мм/мин. Изменение усилий во времени фиксируется в зависимости от скорости растяжения или на ленте электронного самопищущего потенциометра ЭПП-09 или на диаграммной ленте шлейфового осциллографа Н-700. Образцы во время испытаний могут термостатироваться на воздухе, в вакууме или в жидкой среде в пределах от 10 до 100°.

Для целей данной работы важно измерение истинной скорости перехода образца в шейку, которая может в общем случае не совпадать со средней скоростью движения зажимов. Эта истинная скорость определяется по относительной скорости раздвижения двух точек, одна из которых расположена слева, а другая — справа от линии, по которой происходит образование шейки, но в непосредственной близости от нее. Для измерения этой скорости была собрана простая схема, состоящая из двух зажимов, в одном из которых была закреплена никромовая проволочка, а в другом — токосъемник. Зажимы укреплялись по обе стороны от границы шейки. Проволочка представляла собой простейший реохорд, на который подавалось постоянное напряжение. Измеряемое напряжение снимали с неподвижного зажима и токосъемника. Это напряжение линейно связано с перемещением фронта шейки, что позволяет следить за скоростью ее образования. Измеряемое напряжение подается на многоканальный шлейфовый осциллограф, причем на другой канал одновременно подается сигнал с тензометрического датчика, измеряющего усилие. Такая схема позволяет сопоставить изменение во времени напряжения со скоростью образования шейки.

Экспериментальные результаты

При определенных условиях деформирования ПЭТФ, границы которых будут установлены ниже, возникают периодические колебания. Об их характере можно судить по рис. 1, на котором представлен типичный пример записи изменений усилий во времени, а на рис. 2 показан внешний вид деформированного образца (рис. 2, а — общий вид пленки со многими периодами, рис. 2, б — типичное изменение внешнего вида образца в течение нескольких периодов в укрупненном масштабе). Рассмотрение внешнего вида образцов показывает, что период складывается из трех четко выраженных участков с определенными границами: I — область, в которой пленка остается прозрачной; II — область резкого побеления (помутнения) шейки, в которой пленка совершенно непрозрачна; III — область, в которой пленка помутнела, но не стала белой. В такой последовательности идут эти области по всей шейке. Границы между I — II и III — I областями очень четкие, а между II — III несколько размытая, хотя не настолько, чтобы ее вообще нельзя было установить.

Описанная картина деформирования наиболее просто наблюдается на образцах, в которых уже имеется шейка или, по крайней мере, ослабленное место, благоприятствующее образованию шейки. Если растягивается «свежий» (недеформированный) однородный образец, то до выхода на режим, отвечающий переходу в шейку (изменение напряжения в пределах $\sigma_{\max} - \sigma_{\min}$ на рис. 3), напряжение должно пройти через максимум (σ_0 на рис. 3). Но в исследуемом случае аморфизованного ПЭТФ при растяжении в области комнатной температуры величина σ_0 очень резко превышает область напряжений $\sigma_{\max} - \sigma_{\min}$. Поэтому, как правило, образец скорее разрывается, чем удается осуществить режим устойчивого растяжения, за исключением очень малых ($< 0,435$ мм/мин) скоростей. Если же в полимере имеется дефектная область, для создания которой вполне достаточно несколько раз перегнуть

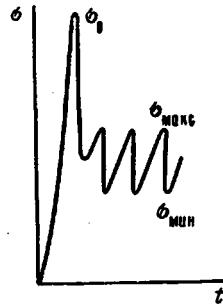


Рис. 3. Схема развития напряжений во времени t при заданной постоянной скорости деформации

(помять) образец в одном и том же месте, то напряжение σ_0 резко снижается, приближаясь к σ_{\max} . А если в образце уже имеется шейка, то $\sigma_0 \approx \sigma_{\max}$ и развитие деформаций приводит в этом случае к устойчивым колебаниям с соответствующими периодическими изменениями внешнего вида образца.

Установим связь между изменениями напряжения σ , скоростью движения фронта шейки и изменением внешнего вида образца во времени t . Из рис. 4 видно, что показанным на рис. 2 трем структурным областям отвечают две области изменения напряжений — сравнительно медленное возрастание напряжения (темпер роста порядка $50 \text{ кГ/см}^2 \cdot \text{сек}$ при скорости

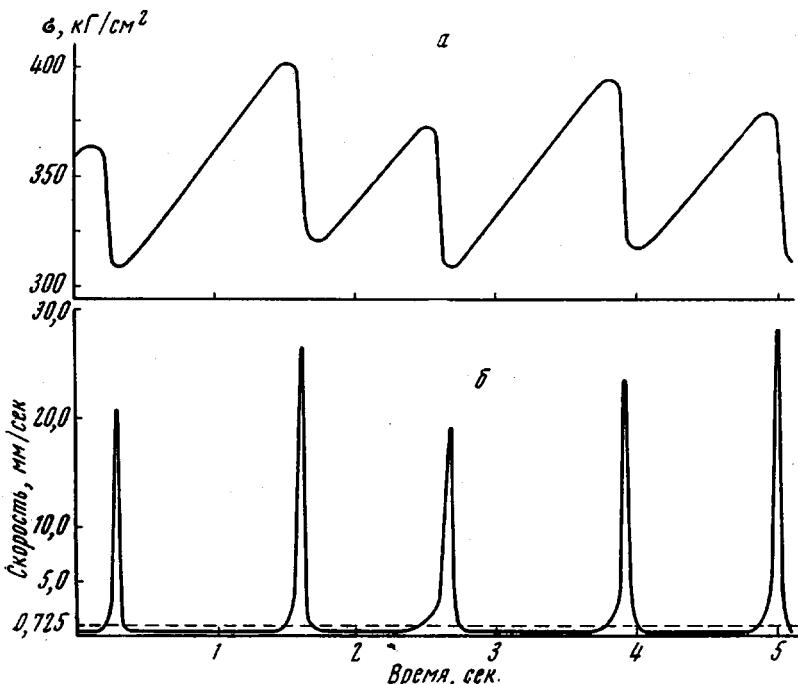


Рис. 4. Изменение напряжений во времени (a) и сопровождающее его изменение истинной скорости деформации в области перехода полимера в шейку (б). Пунктиром показана заданная «средняя» скорость деформации, вычисленная по относительной скорости движения зажимов

растяжения $43,5 \text{ мм/мин}$) и чрезвычайно резкое падение напряжения (темпер падения напряжения не менее чем на порядок выше, чем темп роста). При этом области возрастающих напряжений отвечают очень медленный переход полимера в шейку (рис. 4, б). Так, в рассматриваемом примере при средней скорости растяжения $43,5 \text{ мм/мин}$ скорость образования шейки не превышает 12 мм/мин , т. е., упрощая, можно сказать, что шейка здесь практически не образуется. Образование шейки почти полностью происходит в области падающих напряжений, так что за время, меньшее $0,1 \text{ сек.}$, образуются последовательно все три названные выше области. При этом скорость растяжения очень резко возрастает (см. рис. 4, б), на порядок превышая среднюю скорость растяжения. Поэтому в рассматриваемом примере при возрастании напряжений образуется за цикл $\sim 0,1 \text{ мм}$ длины шейки, а на падающей ветви — до 1 мм . Таким образом, весь цикл, показанный на рис. 2, совершается практически полностью в области падающих напряжений.

Соотношение между характером изменения напряжения, скоростью образования шейки и растяжением — сокращением уже образовавшейся шейки — поясняется схемой на рис. 5. Скорость v_c точки C можно пред-

ставить как скорость движения точки C относительно B ($v_{C/B}$), плюс скорость движения точки B относительно A ($v_{B/A}$) и плюс скорость движения точки A относительно неподвижного зажима ($v_{A/o}$), т. е.

$$v_c = v_{C/B} + v_{B/A} + v_{A/o}$$

Очевидно, что $v_{A/o} \approx 0$, так как исходная часть образца много жестче, чем уже образовавшаяся длинная шейка, и практически не деформируется, поэтому $v_{B/A} = v_B$. Величина $v_c = \text{const}$ и равна заданной скорости движения перемещающегося зажима. Величина $v_{C/B}$ определяет скорость дефор-

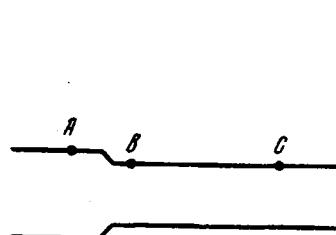


Рис. 5



Рис. 6

Рис. 5. Обозначения точек на образце при измерении относительной скорости образования шейки

Рис. 6. «Двойная» периодичность при автоколебаниях, сопровождающих образование шейки

мации ε уже образовавшейся шейки длиной l , так как $\varepsilon = v_{C/B}/l$. Поэтому можно записать:

$$v_c = v_{B/A} + \varepsilon l = \text{const}$$

Из представленного на рис. 4, б примера видно соотношение между v_c и $v_{B/A}$. В области возрастающих напряжений $v_{B/A} \approx 0$, и поэтому происходит растяжение шейки со скоростью деформации $\varepsilon = v_c/l$. В области падающих напряжений $v_{B/A} \gg v_c$, и поэтому происходит сжатие шейки со скоростью деформации $\varepsilon \approx -v_{B/A}/l$ и образуется новая часть шейки из исходного материала.

В простейшем случае описанные выше колебания можно рассматривать как строго периодические с одинаковой амплитудой и длительностью периодов колебаний и одинаковой формой временной зависимости напряжений. Но по мере увеличения податливости* образца изменение напряжений приобретает несколько более сложный характер и появляется «двойная периодичность», заключающаяся в том, что равные значения напряжения воспроизводятся через один период, а пики напряжений чередуются так, что за очень резким максимумом следует несколько меньший. Такой случай представлен, например, на рис. 6, а. На рис. 1 был показан пример осциллограммы со строго периодическими колебаниями напряжения. Но эти эффекты, по всей вероятности, относятся скорее к деталям явления и обусловлены второстепенными причинами; центральной же проблемой является собственно автоколебательный характер процесса деформирования, представляющий основной интерес для настоящей работы.

Прежде всего установим, при каких условиях возникают описанные периодические колебания. Выше уже указывалось, что явление автоколебаний связано с образованием шейки и может наблюдаться только тогда,

* Под «податливостью» здесь и ниже понимается упругое изменение длины образца, отнесенное к напряжению, вызывающему это изменение; размерность этой величины $\text{см}^3/\text{кг}$. Если длина шейки велика по сравнению с остальной частью образца, то меру податливости можно принимать просто длину уже образовавшейся шейки.

когда выполняются требуемые для этого условия. Очевидно, что если из-за крупности образца разрыв происходит до образования шейки, то периодические колебания никогда не возникают. Очень важную роль играет исходная длина образцов, а также длина уже образовавшейся шейки. Дело в том, что автоколебания возникают только тогда, когда длина уже образовавшейся шейки превышает некоторую критическую величину, характерную для данной скорости растяжения и заданной длины исходного образца. Чем ниже скорость растяжения, тем больше должна быть податливость образца (например, длина предварительно образованной шейки или исходная длина образца) для того, чтобы возникали колебания.

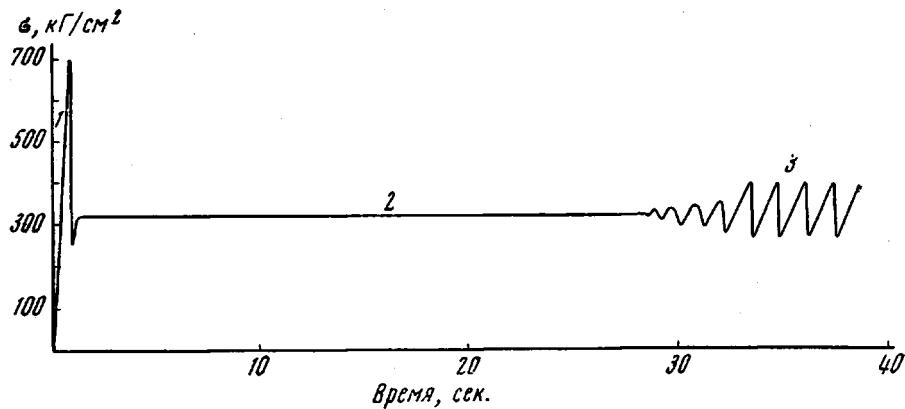


Рис. 7. Реальный характер развития напряжений и возникновения автоколебаний при растяжении образца ПЭТФ с постоянной скоростью

Обычно процесс развивается следующим образом: при некоторой деформации скачком образуется шейка [6] и далее осуществляется стационарный переход в шейку с сохранением постоянного напряжения. На этой стадии процесс образования шейки является устойчивым, поскольку, как показал эксперимент, слабые внешние воздействия (обдувка холодным воздухом, слабые механические воздействия и т. д.) не приводят к появлению незатухающих колебаний. Но по достижении критических условий (в рассматриваемом примере — это критическая длина уже образовавшейся шейки) процесс становится неустойчивым. Поэтому любое слабое случайное воздействие приводит к возникновению периодических колебаний напряжений с отвечающим им периодическим изменением внешнего вида образца. Это очень хорошо видно на рис. 7, где цифрой 1 отмечена область до образования шейки, цифрой 2 — область стационарного перехода в шейку и цифрой 3 — область автоколебаний. Наконец существует такая малая скорость, при которой в реализуемых условиях эксперимента образования колебаний осуществить вообще не удавалось.

Сказанное поясняется рис. 8, на котором нижняя линия определяет критические условия возникновения автоколебаний. Однако и при очень большой податливости автоколебания не возникают, если развивающиеся напряжения превышают предел прочности образца, т. е. $\sigma_0 > \sigma_m$. Это показано на рис. 8, где верхняя линия ограничивает область возникновения автоколебаний, исходя из прочностных характеристик материала. Таким образом, колебания могут возникать лишь в относительно узкой области экспериментальных условий, как это показано для исследованного материала на рис. 8 в виде заштрихованного поля. Совершенно очевидно, что эта область должна получаться различной в зависимости от свойств материала и, по-видимому, от условий эксперимента.

Податливость образца, которая определяет условия возникновения автоколебаний, может быть имитирована податливостью упругого элемента, закрепленного последовательно с образцом. В качестве такого упругого

элемента может выступать, например, пружина датчика, по деформации которой рассчитывают (измеряют) напряжения, действующие в образце. В описанных выше экспериментах использовались очень жесткие силоизмерители, деформацией которых можно вполне пренебречь по сравнению с растяжением образца. Но нами был поставлен модельный опыт, когда податливость образца была недостаточной (по рис. 8) для возникновения автоколебаний, но последовательно с образцом устанавливалась мягкая пружина, так что суммарная податливость (образец плюс пружина) соответствует точке, отмеченной на рис. 8 звездочкой. Эта точка выбрана так, что она попадает в область автоколебательных режимов растяжения. И, действительно, в этом модельном опыте реализовывалась описанная

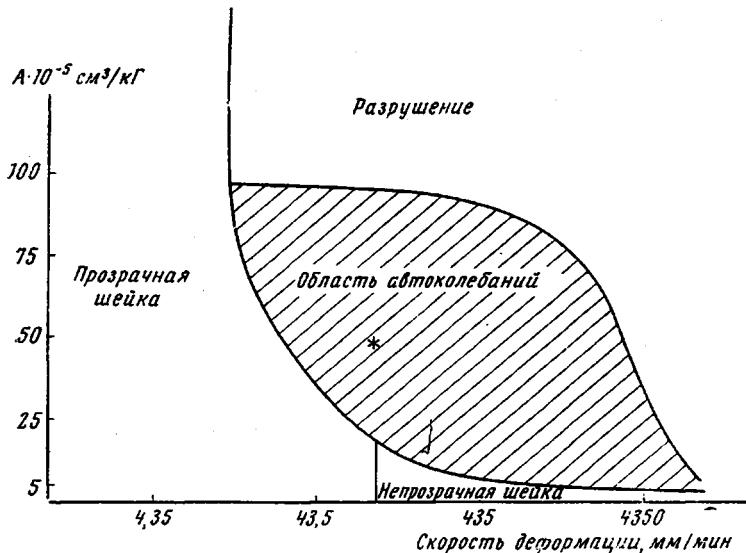


Рис. 8. Области условий деформирования, отвечающие различным режимам растяжения образца ПЭТФ

выше периодичность, в то время как без установки мягкой пружины образец деформировался в режиме стационарного образования шейки. Отсюда ясно, что в образцах с достаточно длинной шейкой, т. е. с высокой податливостью, последняя играет роль мягкой пружины. Она растягивается в период постепенного нарастания напряжений параллельно с весьма незначительным переходом материала в шейку и сокращается в момент резкого спада напряжений и перехода основной части полимера в шейку (см. рис. 4).

Попытаемся теперь выяснить причины возникновения автоколебаний. В качестве возможного механизма этого процесса можно предложить колебания температуры и отвечающее им изменение механических свойств ПЭТФ. Для того, чтобы этот механизм мог действительно реализовываться, следует ожидать повышения температуры на несколько десятков градусов. Обычно полагают, что температура стеклования ПЭТФ близка к 70—80°, как будет показано ниже, довольно резкое изменение свойств исследованного нами образца ПЭТФ начинается приблизительно с 50°. Для того, чтобы оценить истинные температуры образцов в процессе деформирования использовали кристаллы органических соединений, плавящиеся в интересующих нас интервалах температур. Для большего контраста эти кристаллы подкрашивали нигрозином, температуру плавления эвтектики органический кристалл — нигрозин определяли в капилляре обычным способом. Использовали смеси бензотриазола с нигрозином (температура плавления смеси 90°) и бензойной кислоты с нигрозином (температура плавления 110°). Температурные индикаторы наносились в виде пыли на поверх-

ность исследуемых пленок тонким слоем. После завершения процесса растяжения пленку обдували слабым потоком воздуха. При этом те кристаллы, которые плавились и вследствие этого плотно приставали к поверхности пленки, оставались на ней, а не проплавившиеся кристаллы сдувались с образца. Затем пленку фотографировали на черном фоне. Типичный пример полученной таким образом фотографии показан на рис. 9, где темная полоса отвечает прозрачному участку пленки (I на рис. 2), светлая полоса с множеством черных пятен — непрозрачному белому участку образца (II) с сохранившимися на нем расплавившимися кристалликами термоиндикаторов. А серая чистая полоса — помутневшей области

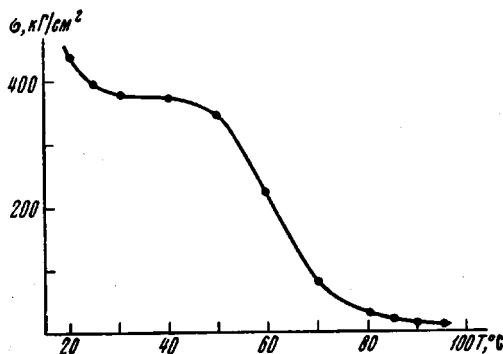


Рис. 10

Рис. 10. Зависимость напряжения стационарного образования шейки при растяжении ПЭТФ от температуры

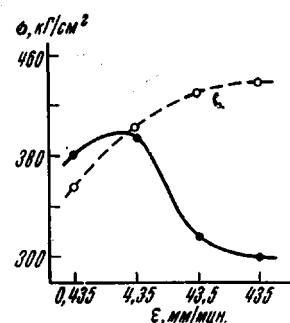


Рис. 11

Рис. 11. Зависимость напряжения образования шейки σ_0 от скорости деформации ε ПЭТФ, измеренная на воздухе (сплошная линия) и в воде (пунктир)

(III на рис. 2), которой завершается цикл. Прямое измерение температуры с помощью меди-константановой термопары дало значение температуры порядка 90° . Таким образом, температура на отдельных участках деформируемого образца может возрастать на многие десятки градусов. При медленных скоростях растяжения этого не происходит. В рассматриваемом примере при скорости растяжения порядка 43.5 мм/мин максимальная температура достигает 90° . При скорости растяжения 435 мм/мин она превышает 110° , а при дальнейшем возрастании скорости максимальная температура достигает 140° . При этом из рис. 9 хорошо видно, что область максимального роста температуры совпадает с непрозрачной резко побелевшей полосой (II). Наиболее высокие температуры развиваются сразу же от границы между прозрачными и непрозрачными областями, причем температура снижается при переходе от II к III области цикла.

Для того чтобы показать, как такое изменение температуры влияет на свойства пленок, на рис. 10 представлена зависимость напряжения, при котором образуется шейка σ_0 от температуры в изотермических условиях, при скорости растяжения 435 мм/мин . В отличие от вышеописанных опытов данные рис. 10 получены при растяжении пленок в воде, что исключило возможность существенного локального разогрева пленки из-за высокой температуропроводности воды по сравнению с воздухом.

Из представленного выше материала ясно, что локальное возрастание температуры связано со скоростью растяжения, а именно, скачок температуры тем больше, чем выше скорость деформации. Поэтому можно ожидать, что повышение скорости растяжения должно сказаться на напряжении, при котором образуется шейка аналогично возрастанию температуры. Это подтверждается прямыми экспериментальными данными, представленными на рис. 11 в виде сплошной линии. При малых скоростях σ_0

возрастает с увеличением скорости, поскольку температурные эффекты здесь еще не играют роли. При дальнейшем повышении скорости растяжения $\sigma_{\text{ш}}$ падает, что аналогично снижению $\sigma_{\text{ш}}$ на предыдущем рис. 10 из-за повышения температуры. То, что этот эффект обусловлен действительно изменениями температуры, а не собственно влиянием скорости растяжения на $\sigma_{\text{ш}}$, доказывается измерением зависимости $\sigma_{\text{ш}}$ от скорости в изотермических условиях. Последнее выполняется при обеспечении хороших условий теплоотвода, что достигается проведением растяжения в воде. Результаты этих измерений показаны на рис. 11 пунктиром. Очевидный контраст между ходом сплошной и пунктирной линиями обусловлен температурным эффектом.

Влияние теплопередачи через окружающую среду можно полностью исключить, если проводить растяжение в глубоком вакууме. Нами проводились такие эксперименты при остаточном давлении $< 10^{-5}$ мм. По мере понижения остаточного давления при сохранении общей картины автоколебательного процесса ширина полос становилась уже, и сами полосы проявлялись еще более резко.

Интересным подтверждением различия в механизме образования «прозрачных» и «побелевших» участков деформируемого образца является изучение усадки пленки при ее нагревании. Опыт показывает, что усаживается только прозрачный участок, а ширина непрозрачных полос не изменяется при нагревании. Это означает, что образование прозрачных участков связано с вынужденно-эластическими деформациями, которые развиваются ниже температуры стеклования полимера, а непрозрачные полосы образуются при пластическом деформировании, которое возможно только при температурах, превышающих температуру стеклования.

Структура прозрачных и непрозрачных участков деформированных образцов ПЭТФ также различна, что проявляется в различной степени ориентации макромолекул в этих областях. Сказанное иллюстрируется рентгенограммами рис. 12.

Таким образом, описанные выше эксперименты показывают, что возникновение автоколебаний при растяжении ПЭТФ действительно связано с локальными скачками температуры образца, которые приводят к существенному изменению механических свойств полимера.

Исходя из изложенных выше экспериментальных фактов, можно представить следующую схему автоколебательного режима образования шейки. При постоянной скорости движения одного из концов образца происходит деформирование наиболее податливой его части. Такой частью является уже образованная достаточно длинная шейка (или мягкая силоизмерительная пружина). Она деформируется упруго, что сопровождается ростом напряжений. Параллельно этому происходит незначительный переход материала в шейку, чем в рассматриваемой приближенной схеме можно пре-небречь. Когда напряжения достигают некоторого предельного (максимального) значения, реализуются условия, определяющие возможность резкого перехода неориентированного материала в шейку. Этот момент аналогичен достижению предела текучести в упруго-пластичных средах. Поэтому по достижении максимума напряжения начинается и интенсивно развивается процесс перехода в шейку. Этому отвечает резкое образование прозрачной полосы в шейке. Очень быстрое деформирование связано с интенсивными тепловыделениями, что приводит к описанному выше локальному скачку температуры. Поэтому переход в шейку фактически происходит неизотермически, и за прозрачной полосой возникает побелевшая полоса. Но скачок температуры приводит к падению напряжения, при котором осуществляется переход в шейку (см. рис. 10 и 11). Этим и определяется взаимосвязь между образованием побелевшей полосы, скачком температуры и падением напряжения. Поскольку напряжения упали, а полимер обладает очень низкой температуропроводностью, скачок температуры носит локальный характер и область, в которой была превышена

температура стеклования, распространяется только на узкую непрозрачную полосу. Затем, из-за того что температура полимсра на некотором расстоянии от области локального разогрева становится ниже температуры стеклования, переход в шейку требует значительно больших напряжений, чем реально существуют в материале. Поэтому образование шейки прекращается, и вновь начинается медленный рост напряжения с упругой деформацией наиболее податливой части образца. Описанный процесс повторяется и становится автоколебательным.

Таким образом, для возникновения периодических колебаний критическими являются следующие факторы: скорость деформации, податливость образца, условия теплопередачи. При очень низкой скорости деформации мала величина $v_{B/A}$, поэтому разогрев недостаточен для перехода

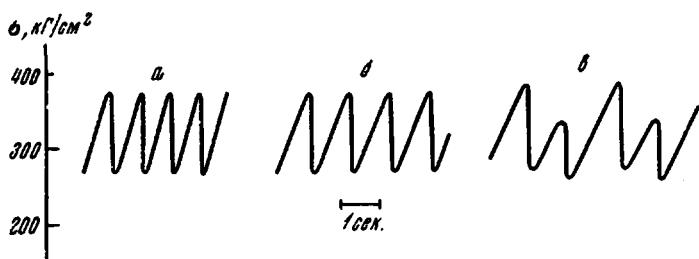


Рис. 13. Изменение частоты и характера автоколебаний по мере развития процесса образования шейки и увеличения податливости образца

Время от начала деформации: а — 1 мин., частые колебания; б — 12 мин. 30 сек., относительно редкие колебания; в — 3 мин. 20 сек., двойная периодичность

через температуру стеклования, и автоколебательный режим невозможен. Чем выше скорость, тем интенсивнее тепловыделения и тем более короткое время требуется для минимально необходимого скачка температуры. Поэтому, начиная с некоторой скорости, появляется возможность периодических колебаний, а с ее повышением частота колебаний возрастает.

Жесткость деформируемой части образца определяет возможность роста напряжений без разрушения образца. Если жесткость очень велика, то возможен либо стационарный процесс со скоростью образования шейки, равной заданной скорости растяжения, либо разрушение образца при росте напряжения. Если же в системе имеется мягкий элемент, то появляется возможность медленного роста напряжений, причем чем мягче этот элемент, тем большее время занимает область возрастания напряжений. Последнее связано с тем, что в упругой области напряжения $\sigma \sim \varepsilon = gt$ и скорость роста напряжений $\sigma \sim v_c / l$. Чем больше l (т. е. чем больше податливость), тем меньше скорость роста напряжений. Наиболее очевидным проявлением этой закономерности является увеличение длительности циклов при колебании по мере растяжения образца. Этот эффект, очевидно, обусловлен увеличением податливости по мере удлинения шейки при развитии деформаций (рис. 13).

Наконец остановимся на роли температуропроводности. Согласно рассмотренной схеме, автоколебания возможны вследствие локальных скачков температуры и резкого изменения свойств полимера при переходе через температуру стеклования. Если устраниить температурный скачок, то автоколебательный процесс развиваться не сможет. Наиболее наглядно это положение подтверждается при проведении растяжения в воде, обеспечивающей интенсивное (по сравнению с воздухом) охлаждение и предотвращающей скачкообразный рост температуры. Действительно, при растяжении ПЭТФ в воде ни при каких условиях не удавалось осуществить автоколебательный процесс. Для устранения периодических колебаний достаточно и более слабого воздействия. Например, колебания обычно сни-

маются при обдувке образца холодным воздухом. Критическим фактором в этом случае обычно становится прочность образца, так как из-за роста напряжений при растяжении уже образовавшейся шейки наступает разрыв пленки. Роль температуропроводности легко иллюстрируется следующим простым опытом. На образец в исходном состоянии в месте, достаточно удаленном от линии перехода в шейку, поперек направления растяжения помещали тонкую полоску фильтровальной бумаги, смоченную водой. Затем начинали процесс в автоколебательном режиме. Переход полимера в шейку происходил периодически, так, как это описано выше, но продолжался только до места расположения полоски. В этом месте неизбежно наступало разрушение образца. Этот опыт наглядно показывает, что при устранении локальных скачков температуры автоколебательный режим образования шейки становится невозможным.

Описанный выше механизм дает лишь общую схему автоколебательного процесса без учета таких деталей, как медленный переход в шейку в области возрастающих напряжений, более сложная структура временной зависимости напряжений, чем это описано выше, и т. д. Эти детали, по-видимому, имеют второстепенный характер и не играют решающей роли.

Обсуждаемое в настоящей работе явление автоколебательного режима образования шейки не следует смешивать с другими описанными в литературе случаями появления периодичности при деформировании. Так, в работе [1] было детально описано образование поперечной полосатости при больших деформациях полипропилена и полиэтилена, предшествующих разрушению образцов. Наблюдавшиеся в этой работе поперечные полосы с величиной периода 1,7—3 мк представляли собой морфологические образования, не связанные по своему происхождению с режимом деформирования. Поэтому ни условия растяжения, ни температура не были для этого явления критическими факторами. Поперечная полосатость такого рода была примерно с той же периодичностью получена нами и для исследуемых образцов ПЭТФ. Однако в этом случае для образования такой периодичности требуются некоторые специальные условия, как правило, более легко ее можно получить при повторной деформации уже растянутого прозрачного участка (1) ПЭТФ в направлении, перпендикулярном оси первоначального растяжения (рис. 14).

Еще более глубокими структурными особенностями строения полимеров обусловлено существование периодичности, разрешаемой на электронно-микроскопическом уровне [2—4], которая связана с размером структурных элементов порядка 150—230 Å. В обоих случаях речь идет прежде всего о периодичности морфологического характера, не связанной с автоколебательным режимом деформирования. Сюда же относится и возникновение периодичности под определенным углом к направлению растяжения [7] вследствие пластического скольжения по направлению действия максимальных касательных напряжений. Все эти эффекты, хотя и приводят к появлению периодичности, но они развиваются одновременно по всему образцу, не связаны с автоколебаниями при растяжении и, таким образом, носят принципиально иной характер, чем периодические колебания, изученные в данной работе.

Менее ясна природа возникновения периодичности, кратко изложенной в работе [5], на примере полиоксипропилена. По некоторым внешним признакам речь идет там о явлении, подобном описанному в настоящей работе. Однако отсутствие детального исследования условий возникновения колебаний и выявления критических факторов этого процесса не позволяет однозначно судить о тождественности или различии эффектов, наблюдавшихся в [5] и описанных выше. Заметим, что в оригинальной работе периодичность связывалась с морфологией полимера, но не с изученным выше тепловым механизмом автоколебательного режима растяжения.

Выводы

1. На примере полиэтилентерефталата обнаружен и исследован автоколебательный режим растяжения полимеров, выражющийся в появлении периодических колебаний напряжений и внешнего вида полимера.

2. Найдены условия возникновения автоколебаний при растяжении и описаны основные закономерности этого режима деформации.

3. Установлено, что автоколебания связаны с эффектом локального разогрева при переходе полимера в шейку. Предложен и исследован механизм колебаний при растяжении.

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

Поступила в редакцию
21 VII 1969

Литература

1. Г. П. Андрианова, Г. Г. Кардаш, А. С. Кечекьян, В. А. Каargin, Высокомолек. соед., A10, 1990, 1968.
2. E. H. Andrews, J. Polymer Sci., A2, 668, 1966.
3. A. Peterlin, K. Sakuragi, Kolloid-Z., 212, 51, 1966.
4. G. A. Basett, A. Keller, Philos-Mag., 9, 817, 1964.
5. В. А. Каargin, Т. И. Соголова, В. М. Рубштейн. Высокомолек. соед., A10, 2017, 1968.
6. Г. П. Андрианова, В. А. Каargin, Высокомолек. соед., A12, 3, 1970.
7. T. Hinton, J. G. Rider, J. Appl. Phys., 39, 4932, 1968.

PERIODICAL VIBRATIONS AT DRAWING OF POLYETHYLENETEREPHTALATE

A. S. Kechek'yan, G. P. Andrianova, V. A. Kargin

Summary

On the example of polyethyleneterephthalate autovibrative regime of drawing of the polymers (vibrations of strain and deformation of the polymer) has been studied. Conditions of rising of the autovibrations and main features of this kind of deformation have been described. Autovibrations are related to effect of local heating transition into the «neck». Mechanism of the vibrations has been discussed.
