

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) ХІХ

СОЕДИНЕНИЯ

1970

№ 12

УДК 541.64:53

ИССЛЕДОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ РАСПРОСТРАНЕНИЯ «ШЕЙКИ»

Ю. Б. Закс, М. Л. Лебединская, В. Н. Чалидзе

Изучению распространения «шейки» посвящены работы многих исследователей, важнейшими из которых остаются [1—3]. В последние годы опубликованы экспериментальные факты о деформационных свойствах полимеров и, в частности, о вынужденной эластичности, традиционное объяснение которых, по-видимому, затруднено. Мы имеем в виду изменение структуры полимера при действии ударной волны [4], наблюдение больших деформаций полипропилена при весьма низкой температуре [5] и реализацию вынужденной эластичности при взрывном растяжении поликарбоната [6]. Естественно ожидать, что объяснение этих экспериментальных данных будет связано с предложением новых представлений относительно природы механической деформации полимеров, в частности природы явления распространения шейки. В этом отношении заслуживают внимания представления Каргина с сотр. [4, 5] о том, что за деформацию полимера при высокоскоростном или низкотемпературном воздействии механических усилий ответственны перемещения сравнительно крупных упорядоченных областей надмолекулярной структуры. Такие представления имеют своим основанием как исследование изменений надмолекулярной структуры на различных уровнях при деформации полимера, так и доказанный экспериментально для одного из уровней надмолекулярной упорядоченности факт преимущественной деформации менее упорядоченных областей [7].

Понятие о таких структурных дислокациях не может, разумеется, исчерпать проблему выяснения механизма деформации при взрывных воздействиях или никаких температурах, так как остается неясным механизм деформации менее упорядоченных областей при перемещении более упорядоченных. В [6] высказано предположение, что существенный вклад в кинетику сверхскоростной деформации вносят механо-химические процессы. Обсуждению возможности такого подхода посвящена данная работа.

Излагаемые представления основаны на совместном применении трех известных концепций в науке о полимерах. Мы имеем в виду концепцию Журкова, развитие которой привело к изучению механо-химических явлений при деформации стеклообразных полимеров [8], классическую концепцию зависимости времени релаксации от нагрузки, развитую применительно к явлению вынужденной эластичности Лазуркиным [2] (существенно, что эта концепция применима независимо от конкретных гипотез о модели), и концепцию Баренблатта [3], основанную на аналогии явления распространения шейки с процессами горения.

Гипотеза химической механики. Под химической механикой мы понимаем описание тех механических процессов, которые обусловлены химическими реакциями: диссоциацией молекул, взаимодействием полимерных радикалов с соседними молекулами или иными реагентами. Классические работы в этой области [8, 9 и др.] применительно к определенным классам полимеров и явлений посвящены учету химических изменений

при механическом воздействии и их вкладе в реакцию материала на воздействие. При изучении полимеров в состоянии, отличном от высокоэластического, химическая механика, как правило, ограничивается учетом диссоциации связей в основной цепи. Применительно к деформационным процессам такой подход реализован в [10]. За исключением нескольких замечаний о необходимости учета радикальных реакций [11], химическая диссоциация связи в основной цепи рассматривается исследователями как однократный акт разгрузки. Однако при диссоциации связи образуются «концевые» радикалы, активность которых подтверждается многими работами [12, 13]. Нет никаких оснований считать, что эти радикалы не вступают в реакцию с соседними молекулами.

Можно полагать, что за исключением специальных случаев стабилизации радикалов акт реакции концевого радикала с молекулой приводит к образованию также активного радикала; распределенная по молекулам упругая энергия в ряде случаев содействует протеканию такого цепного процесса; акт реакции радикала с напряженным фрагментом молекулы может приводить к разгрузке этого фрагмента и, наконец, процесс цепной химической разгрузки напряженных фрагментов является основным или существенным в кинетике деформации полимера в состоянии, отличном от высокоэластического. В этом по существу и состоит гипотеза химической механики.

Основной проблемой, определяющей оправданность подхода и состоятельность попыток развития хемомеханической концепции, является установление того факта, что цепной процесс, о котором идет речь, характеризуется длиной цепи, существенно отличной от нуля. Ряд экспериментальных фактов говорит именно за это. Таковы отмеченные в [14] аналогия механо- и термодеструкции ряда полимеров (последняя является цепным процессом); факт несоответствия теоретических и экспериментальных оценок числа актов разгрузки в весьма правдоподобно построенных моделях предельно ориентированных полимеров Чевычелова [10], но особенно уже упомянутые данные о высокой активности полимерных радикалов даже при низких температурах. Вопрос о длине реакционной цепи при реакциях полимерных радикалов в твердом состоянии важен не только для излагаемого хемомеханического подхода в физике деформации полимеров, но и для решения проблемы поиска химических строений макромолекул полимеров, обеспечивающих энергостойкость материала (механо-, термо-, радиационную и т. п. стойкость), так как очевидно, что вопрос о вкладе реакций макрорадикалов в разгрузку напряженных фрагментов полимерной матрицы существен для кинетики любых процессов, связанных с образованием радикалов.

Виды реакций. Из реакций, которые следует учитывать в кинетике механических деформаций, отметим диссоциацию связи в основной цепи с образованием концевых радикалов; реакции концевого радикала с боковым атомом или группой соседней молекулы с образованием «срединного» радикала; спад радикалов, приводящий к диссоциации связи в основной цепи; рекомбинацию радикалов и реакцию радикала с полимерной молекулой по связи в основной цепи (межцепной обмен). Эти основные реакции хорошо изучены [12, 13], за исключением последней; предположение о ее реальности обсуждается, но не доказывается ниже.

Рассмотрение реакций радикалов с механически напряженной матрицей полимера требует учета так называемой механической активации химической связи. Считается, что этот эффект проявляется в снижении энергии активации диссоциации связи [15] и, в силу «искажения равновесных валентных углов» [16], в увеличении химической активности молекулы. (Речь идет об активации связей в основной цепи!) При учете снижения энергии активации диссоциации E_a принято ограничиваться первым приближением по напряжению

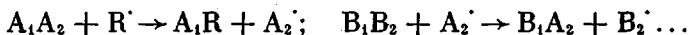
$$E_a = E - \gamma\sigma, \quad (1)$$

где E_a — энергия активации диссоциации связи «ненапряженной» молекулы, γ — коэффициент, который в макроскопической теории считают отражающим также и структурные факторы, σ — напряжение.

В рассмотрении кинетики реакции (с целью получения лишь качественных выводов) будем пользоваться этим приближением, полагая, что и в реакциях, отличных от диссоциации, но затрагивающих связи основной цепи, активационный барьер изменяется указанным в (1) образом.

Уже отмечалось [11], что в кинетике разрушения полимеров необходимо учитывать роль реакции отрыва радикалом бокового атома, приводящей к резкому снижению энергии активации разрыва связи в основной цепи (в β -положении к неспаренному электрону) с последующим распадом образовавшегося «срединного» радикала. Такой процесс, например $R' + R_1 - CH_2 - CH_2 - CH_2 \dots \rightarrow RH + R_1 - CH_2 - CH - CH_2 \dots \rightarrow R_1 + CH_2 = CH - CH_2 \dots$, приводит к деструкции вступившей в реакцию молекулы и образованию концевого радикала, активность которого позволяет предполагать продолжение реакции с соседними молекулами — цепную реакцию механодеструкции, ускоряющую разрушение. Несомненно, такая реакция должна быть учтена и в кинетике деформации, так как известно, что деформирование сопровождается процессами локального разрушения полимерной матрицы.

Укажем на возможность протекания цепной реакции, приводящей к разгрузке напряженных фрагментов без деструкции. Такова реакция межцепного обмена $A_1A_2 + R' \rightarrow A_1R + A_2'$, приводящая к разгрузке напряженного фрагмента A_1A_2 при реакции с ненапряженным полимерным радикалом. Основанием для предположения о реальности такой реакции служат эффект механической активации, повышающий реакционную способность связи, и данные, полученные при изучении реакции передачи цепи с разрывом [17]. В случае напряженных фрагментов $A_1A_2, B_1B_2, C_1C_2 \dots$ реакция с радикалом может продолжаться по схеме



Такую миграцию радикального состояния, приводящую к разгрузке напряженных фрагментов полимерной матрицы, можно назвать движением «химической дислокации», по аналогии с движением дислокации в кристалле.

Конечно, помимо указанных возможны другие реакции и следует ожидать сложной их конкуренции. В рассмотрении кинетики деформации мы, однако, не будем детализировать вида вторичных реакций, полагая достаточным введение в теорию средней длины кинетической цепи реакции разгрузки, т. е. среднего числа фрагментов, разгруженных в результате химических реакций на один первичный радикал.

Во всем изложении мы отвлекаемся от обсуждения возможных окислительных реакций, полагая, что при описании деформационных свойств ими можно пренебречь, что подтверждается, в частности результатами [18].

Кинетика растяжения. Основной задачей химической механики является установление связи кинетики химических процессов с макроскопическими параметрами кинетики деформирования. Решение задачи затруднено сложностью структуры полимерной матрицы и многообразием изменений матрицы в результате деформации.

Матрицу можно представить себе как трехмерную сетку линейных молекул, наличие узлов которой обусловлено межмолекулярным взаимодействием. Отрезки молекул между узлами назовем фрагментами. В то время как в бездефектном кристалле узлом матрицы можно считать каждую физическую точку по цепи молекулы, в аморфной области следует предположить наличие достаточно широкого статистического распределения длин фрагментов, что обуславливает также широкое распределение напряжения на фрагментах при нагружении полимера [19]. Как показали

структурные исследования последних лет, даже в аморфных полимерах реализуется многообразие типов упорядоченности, так что о функциях статистического распределения длин фрагментов и напряжений можно говорить лишь применительно к отдельным участкам матрицы, полагая их однородно упорядоченными.

Учет статистического распределения длин фрагментов существенно усложняет кинетические расчеты, и мы будем говорить лишь о средней длине фрагмента и о среднем напряжении на фрагменте, помня в рассуждениях, что средняя длина фрагмента определяется температурой, степенью упорядоченности, конформационной свободой молекул и другими факторами. Кроме этого, мы будем пренебречь вкладом других (кроме химического) механизмов деформации, не отрицая их роли. Этим не исчерпываются использованные упрощения: мы стремимся к получению качественных выводов для сравнения с экспериментом.

Образование первичных радикалов в нагруженном полимерном стержне характеризуется вероятностью механодиссоциации фрагмента в единицу времени

$$w = A \exp\left(-\frac{E - \gamma f}{kT}\right) \quad (2)$$

(обозначения, помимо традиционных, γf — средняя упругая энергия на нагруженном фрагменте, γ — коэффициент). В слое толщиной b (b — средняя длина нагруженного фрагмента)

радикалов (n — число нагруженных фрагментов, пересекающих сечение), и произойдет $(2v + 1)n w$ актов разгрузки (v — длина цепи реакции разгрузки). Так что скорость реакции разгрузки в стержне длиной l будет

$$\frac{dm}{dt} = (2v + 1)n \frac{l}{b} Ae^{-\frac{E-\gamma f}{kT}} \quad (3)$$

Связь кинетики реакции разгрузки с макроскопическими параметрами (деформацией ϵ , скоростью растяжения D) определяется уравнением (3) и заданием соответствия между деформацией и числом актов разгрузки, которое требуется, чтобы произвести эту деформацию. Характер этого соответствия зависит от состояния матрицы полимера; для малых деформаций можно считать, что деформация пропорциональна числу актов разгрузки ($\epsilon = at$). Из (3) видно, что при некотором значении растягивающей силы может быть достигнута скорость реакции разгрузки, обеспечивающая деформацию с заданной скоростью без дальнейшего увеличения растягивающей силы. Частным случаем такого стационарного режима является деформация при распространении шейки.

Феноменология явления распространения шейки. Явление характеризуется образованием и распространением резкого перепада в сечении растягиваемого полимерного стержня (рис. 1, А), причем наиболее интенсивная деформация происходит именно в переходном слое толщиной Δ , так что вещество из области 1 переходит, деформируясь, в область 2. Деформация (при неизменном объеме [20]) связана с сечениями S_1 и S_2 соотношением $\epsilon = S_1/S_2 - 1$; при растяжении со скоростью D , скорость движения переходного слоя при одностороннем распространении шейки (в ла-

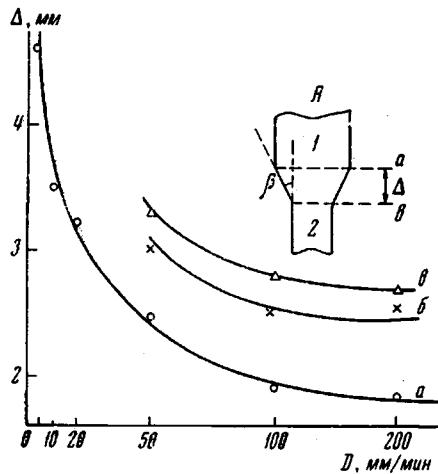


Рис. 1. Зависимость толщины переходного слоя Δ от скорости растяжения (D) (для макролона): необлученный образец (а), облученный в течение 15 (б) и 30 мин. (в). А — геометрия переходного слоя при распространении шейки

в единицу времени образуется $n w$ радикалов (n — число нагруженных фрагментов, пересекающих сечение), и произойдет $(2v + 1)n w$ актов разгрузки (v — длина цепи реакции разгрузки). Так что скорость реакции разгрузки в стержне длиной l будет

$$\frac{dm}{dt} = (2v + 1)n \frac{l}{b} Ae^{-\frac{E-\gamma f}{kT}} \quad (3)$$

Связь кинетики реакции разгрузки с макроскопическими параметрами (деформацией ϵ , скоростью растяжения D) определяется уравнением (3) и заданием соответствия между деформацией и числом актов разгрузки, которое требуется, чтобы произвести эту деформацию. Характер этого соответствия зависит от состояния матрицы полимера; для малых деформаций можно считать, что деформация пропорциональна числу актов разгрузки ($\epsilon = at$). Из (3) видно, что при некотором значении растягивающей силы может быть достигнута скорость реакции разгрузки, обеспечивающая деформацию с заданной скоростью без дальнейшего увеличения растягивающей силы. Частным случаем такого стационарного режима является деформация при распространении шейки.

Феноменология явления распространения шейки. Явление характеризуется образованием и распространением резкого перепада в сечении растягиваемого полимерного стержня (рис. 1, А), причем наиболее интенсивная деформация происходит именно в переходном слое толщиной Δ , так что вещество из области 1 переходит, деформируясь, в область 2. Деформация (при неизменном объеме [20]) связана с сечениями S_1 и S_2 соотношением $\epsilon = S_1/S_2 - 1$; при растяжении со скоростью D , скорость движения переходного слоя при одностороннем распространении шейки (в ла-

бораторной системе координат) $v = \frac{D}{\epsilon}$. Это означает, что время деформации в слое $\tau = \frac{\Delta}{v} = \frac{\Delta\epsilon}{D}$. Наряду с сечением испытывают скачок и другие величины (скорость вещества, температура и др. [2]). Такой локальный, нерасплывающийся перепад параметров процесса естественным образом может быть описан в терминах газодинамического формализма. Баренбллатт [3] впервые отметил плодотворность этого подхода, дав математическую теорию явления распространения шейки по аналогии с теорией нормального распространения пламени. Феноменологическая эта аналогия может быть продолжена. При описании распространения шейки всегда считают, что деформированная и исходная области подвергаются действию постоянной силы вдоль стержня. При малых скоростях растяжения практически так оно и есть. Однако при взрывном растяжении [6] следует учитывать динамику процесса и заменить предположение постоянства силы по длине образца условием сохранения потока импульса вещества; вместе с условиями сохранения потоков массы и энергии получим соотношения, подобные известным в теории ударных волн (в системе координат, в которой переходный слой поконится)

$$\rho_1 a_1 = \rho_2 a_2, \quad F_1 - a_1^2 \rho_1 = F_2 - a_2^2 \rho_2, \quad \psi_1 + \frac{a_1^2}{2} = \psi_2 + \frac{a_2^2}{2}, \quad (4)$$

где $\rho_{1,2}$ — линейная плотность, $a_{1,2}$ и $F_{1,2}$ — скорости и силы для областей 1 и 2, ψ — термодинамический потенциал для энтропии S и растягивающей силы $d\psi = -T dS - \frac{1}{\rho} dF$. Такой подход позволяет в принципе оценить изменение энтропии.

Так как $\frac{\partial^2 f}{\partial (1/\rho)^2} < 0$, следует заключить [22], что энтропия падает при деформации в переходном слое. Это согласуется с известными данными об ориентации полимера в «шейке» [2] и не противоречит второму принципу термодинамики, так как растягиваемый стержень является открытой системой.

Заметим, что здесь и далее схема процесса одномерна. Между тем элементарная оценка показывает, что при больших углах β (рис. 1) сжимающие усилия в сечении a и растягивающие в сечении b могут быть достаточно велики (последние, по-видимому, способствуют расщеплению на волокна при вытяжке некоторых полимеров).

Кинетика деформации в переходном слое. Можно считать, что деформация в переходном слое приводит к более равномерному распределению напряжений на фрагментах, так что упругая энергия в деформированной области распределяется по большему числу фрагментов ($n_1 < n_2$) и средняя нагрузка на фрагменте после деформации меньше ($f_1 > f_2$), при этом $n_1 f_1 = n_2 f_2$ (считаем процесс медленным).

Покажем, что при неравномерном распределении средних напряжений на фрагментах вдоль стержня миграция радикалов, о которой говорилось выше, будет направленной. Действительно, если в точке x (x — координата вдоль стержня) образуется макрорадикал при разгрузке напряженного фрагмента, то следует ожидать, что он успеет сместиться на некоторое расстояние (в среднем δ), прежде чем произведет новый акт разгрузки. Вероятность w_1 того, что радикал, образовавшийся в сечении x , произведет акт разгрузки в сечении $(x + \delta)$, зависит от среднего числа фрагментов в сечении $n(x + \delta)$ и средней нагрузки на фрагменты $f(x + \delta)$, так что $w_1 = n(x + \delta) \exp \frac{\gamma f(x + \delta)}{kT}$. Соответственно вероятность акта разгрузки в сечении $(x - \delta)$

$$w_2 = n(x - \delta) \exp \frac{\gamma f(x - \delta)}{kT}$$

Это дает скорость направленной миграции $v \sim w_1 - w_2$ в первом приближении по δ , равной

$$v(x) = \Phi[f(x)] \delta f'(x), \quad (5)$$

где $\Phi[f(x)]$ — возрастающая функция от $f(x)$. Видим, что при сделанных предположениях направленная миграция радикалов реализуется при

отличном от нуля градиенте среднего напряжения на фрагментах и идет в направлении возрастания напряжения. Предполагая монотонность $f(x)$ при граничных условиях $f_{-\infty} = f_2$, $f_{+\infty} = f_1$, ($f_1 > f_2$), видим, что существует точка максимума производной. В этой точке $f'(x) / x_0 = 1 / \varphi[f(x)]v(x_0)$. Это позволяет оценить ширину Δ пика $f'(x)$, т. е. эффективную ширину слоя, в котором скорость направленной миграции в первом приближении существенно отлична от нуля $f'(x_0) = (f_1 - f_2) / \Delta$, так что

$$\Delta = \delta \frac{\varphi[f(x)]}{v_0} (f_1 - f_2) \quad (6)$$

Направленная миграция должна быть и в случае неравномерности распределения концентрации радикалов по стержню; если в сечении x концентрация радикалов максимальна, то миграция будет направлена в обе стороны от x (неравномерность распределения $f(x)$ нарушит эту симметрию).

Представление о природе явления распространения шейки с точки зрения химической механики основано на вышеизложенном: можно полагать, что образование шейки связано с локальной перегрузкой в некотором сечении стержня, что влечет за собой появление «критической» концентрации радикалов и интенсивной реакции разгрузки, приводящей к деформации и понижению среднего напряжения на фрагментах в области этого сечения. Образуются три зоны, различные по физическому состоянию: деформированная (область 2), исходная (область 1) и переходный слой Δ с повышенной концентрацией радикалов. Направленная миграция радикалов из переходного слоя вдоль стержня в сторону области 1 (рис. 1, A) идет благодаря обоим указанным выше факторам в сторону меньшей концентрации радикалов и в сторону большего среднего напряжения на фрагментах. Следует также предположить, что в самом переходном слое из-за локальных перегрузок происходит генерация радикалов.

Сказанное позволяет сделать основной вывод о возможности экспериментальной проверки состоятельности хемомеханических представлений в физике вынужденной эластичности. Именно, следует ожидать зависимости параметров процесса от режима образования и гибели радикалов.

Методика эксперимента

Эксперимент проводили на поликарбонате марки «макролон» с молекулярным весом исходного материала 34000. В процессе растяжения (со скоростями вплоть до взрывных) молекулярный вес не уменьшался. По данным рентгеноструктурного анализа исходные образцы поликарбоната имели аморфную структуру; в процессе растяжения структура не изменялась. Испытываемые образцы имели форму лопатки (ГОСТ 11262-65). Растяжение до скоростей 500 мм/мин проводили на машине «Истрон», растяжение со скоростью 3,3 м/сек — на копре фирмы Тойя-секи; растяжение со скоростью порядка сотен м/сек — на электровзрывной установке [23] по методике, описанной в работе [6].

Кроме того, был использован полиэтилен высокого и низкого давления. Растяжение полиэтилена при низких температурах проводили на модифицированном приборе фирмы Тойя-секи. Толщину переходного слоя на образцах с шейкой измеряли с помощью оптической трубы с окуляр-микрометром. Разброс значений при измерении одного образца — в пределах 0,1 мм.

Облучение образцов производили УФ-светом лампы СВД-120 на расстоянии 30 см от источника света (с обеих сторон образца). Наличие свободных радикалов в образцах поликарбоната фиксировали с помощью спектрометра ЭПР-2 при комнатной температуре. Вытянутую часть образца помещали в резонатор прибора, причем направление одноосного растяжения было перпендикулярно направлению силовых линий магнитного поля. Зависимость количества образующихся радикалов в образце от скорости растяжения определяли в относительных единицах. Абсолютные концентрации свободных радикалов измеряли сравнением с эталонным образцом дифенилпикрилгидразила.

Скорость гибели радикалов в зависимости от температуры измеряли по методике [24] в лаборатории Института химической физики. Контроль молекулярных весов проводили методом светорассеяния. Введение иминоксильного радикала в полиэтилен проводили по методике [25].

Обсуждение результатов

Толщина переходного слоя Δ является параметром, весьма чувствительным к условиям растяжения и при этом непосредственно характеризующим кинетику деформации. Представляло интерес определить зависимость Δ от скорости растяжения. Логически можно думать (косвенно это следует из (6)), что интенсивность реакции в слое должна увеличиваться с ростом скорости растяжения. Согласно [26], толщина переходного слоя уменьшается со скоростью. Однако замечено [27], что при определенной скорости $\sim 0,2 \text{ см/сек}$ толщина переходного слоя достигает минимальной величины и при дальнейшем увеличении скорости практически не уменьшается (рис. 1, кривая *a*), одновременно деформация достигает определенной величины и не увеличивается со скоростью [27]. В любом случае величина и скорость движения переходного слоя определяют время, за которое успевает произойти деформация; если при возрастании скорости растяжения толщина переходного слоя и деформация остаются постоянными, как было в наших экспериментах, значит время деформации уменьшается обратно пропорционально скорости. При этом, если деформация материала обусловлена таким механизмом разгрузки напряженных фрагментов матрицы, который характеризуется определенными временами релаксации (так что за времена, существенно меньшие характерных для данного материала, деформация не успеет реализоваться), следует предполагать, что увеличение скорости растяжения приведет к увеличению толщины переходного слоя или к уменьшению деформации.

Нами были проведены эксперименты по растяжению полимеров со скоростями порядка сотен м/сек . Хотя метод измерения скоростей [6] при этом таков, что нельзя точно утверждать, что скорость движения конца образца измеряется синхронно с распространением шейки, можно считать, что измеренная скорость близка к истинной скорости растяжения (если только об «истинной скорости растяжения» может идти речь в отношении импульсного процесса).

При растяжении со взрывными скоростями ряд материалов деформируется с образованием шейки (поликарбонат, полиэтилен высокого давления, смеси полиэтилена с полизобутиленом) или разрушается в начальный момент образования шейки (полиэтилен низкого давления, полидекамид). Измерения, проведенные на образцах поликарбоната, показали, что при взрывном растяжении, а равно при растяжении со скоростью $3,3 \text{ м/сек}$ перепад сечений и толщина переходного слоя такие же, как и при растяжении со скоростями порядка 100 мм/мин . Это означает, что время деформации во всем интервале скоростей обратно пропорционально скорости растяжения (рис. 2) и что в наших экспериментах не удалось достигнуть предельной скорости деформации.

Что касается стабилизации размеров переходного слоя [27] (для поликарбоната при скорости $\sim 100 \text{ мм/мин}$, рис. 1, кривая *a*), то можно сказать, что помимо возможной связи с размерами образца (в работе [26] такая стабилизация не наблюдалась при растяжении образцов малого сечения) имеет значение время пребывания образца под нагрузкой в процессе растяжения до образования шейки. Роль предварительного растяжения в уширении переходного слоя иллюстрируется следующим экспериментом. Проводили предварительное растяжение почти до образования «шейки» при скоростях 10 и 200 м/мин , а затем образцы растягивали с переходом полимера в шейку со скоростями в интервале 10 — 200 мм/мин . В случае предварительного растяжения со скоростью 200 мм/мин вели-

чина Δ достигает предельного значения при меньших скоростях растяжения с переходом материала в шейку, чем на кривой a (рис. 1). При предварительном растяжении со скоростью 10 мм/мин последующее растяжение с переходом в «шейку» на больших скоростях не приводит к существенному уменьшению величины Δ по сравнению с величиной на скорости 10 мм/мин. Какова бы ни была причина стабилизации размеров переходного слоя при определенной скорости, естественно ожидать, что этот эффект, отражающий изменение характера зависимости време-

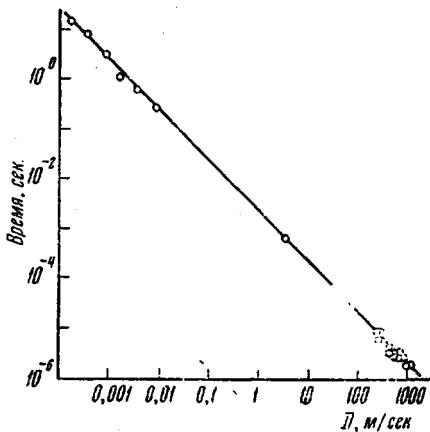


Рис. 2

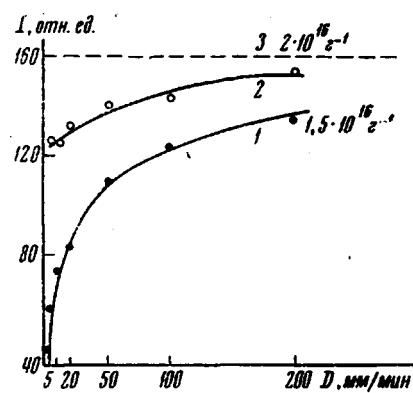


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость времени деформации в переходном слое от скорости растяжения (D)

Рис. 3. Зависимость количества образующихся радикалов от скорости растяжения (D) (для макролона): 1 — необлученные образцы, 2 — облученные в течение 30 мин., 3 — уровень количества радикалов, образующихся в результате фотолиза до растяжения

мени деформации в переходном слое от скорости растяжения, связан с кинетикой процессов, ответственных за деформацию. Есть лишь одно свидетельство этой связи: кинетика накопления свободных радикалов в полимере при деформации с различными скоростями (рис. 3).

При растяжении поликарбоната с переходом полимера в «шейку» при $\sim 20^\circ$ образуются достаточно стабильные радикалы, спектр ЭПР которых представляет собой не очень хорошо разрешенный квадруплет с расщеплением между компонентами 7,1 э, отличный от спектра ЭПР поликарбоната, полученного при низкотемпературном разрушении. Мы определили зависимость количества образующихся радикалов в шейке от скорости растяжения. Абсолютная концентрация радикалов изменяется от 3×10^{15} г^{-1} (при скорости растяжения 10 мм/мин) до $1,8 \times 10^{16}$ г^{-1} (при скорости растяжения 500 мм/мин).

Из рис. 3 (кривая 1) видно, что изменение характера зависимости накопления свободных радикалов в полимере от скорости растяжения происходит в той же области скоростей, что и стабилизация размеров переходного слоя.

Как отмечено выше, кинетика деформации в переходном слое должна зависеть от режима образования и гибели свободных радикалов. На кинетику радикальных реакций можно повлиять введением ингибиторов, ускоряющих гибель радикалов. Казалось бы, уменьшение длины реакционной цепи, приводящее к замедлению химической реакции, повлечет замедление деформации в переходном слое. Однако такой вывод необоснован, ибо неизвестно, как влияет наличие ингибитора на изменение матрицы при предварительном растяжении. Поэтому для нас важен сам факт влияния введенных ингибиторов на кинетику деформации.

В поликарбонате в качестве центров гибели радикалов мы использовали стабильные радикалы, образующиеся при УФ-облучении, выбрав при этом интенсивность и длительность облучения так, чтобы количество радикалов от фотолиза было сравнимо с количеством радикалов, образующихся при растяжении. По методическим соображениям мы не придали значения тому, что излучение проникает не на всю толщину образца: важно было проследить влияние излучения на стабилизацию размеров переходного слоя, зависящих от размеров образца, а при толщине образца, обеспечивающей равномерное проникновение УФ-излучения, толщина переходного слоя стабилизируется (как явствует из [27]) при больших скоростях растяжения и будет столь малой, что измерение использованным методом будет затруднено.

Кривая 2 (рис. 3) показывает, что средняя концентрация радикалов при растяжении облученных (в течение 30 мин.) образцов меньше концентрации в облученных нерастянутых образцах. Этот факт говорит о том, что при растяжении облученных образцов происходит рекомбинация радикалов, образующихся при механодиссоциации с радикалами, возникшими при фотолизе (рис. 3, пунктир). Толщина переходного слоя при растяжении облученных образцов существенно больше необлученных образцов (рис. 1, кривые *a* и *b*). Отметим, что доза облучения была достаточно мала, чтобы не вызвать существенных изменений в материале: изменения таких характеристик, как напряжение и деформация до образования шейки не обнаружено.

В полиэтилен высокого давления вводили стабильный иминоксильный радикал с концентрацией $0,5 - 1,0 \times 10^{17} \text{ г}^{-1}$. Рис. 4 показывает уменьшение толщины переходного слоя в результате введения иминоксильного радикала при растяжении со скоростями от 10 до 90 $\text{мм}/\text{мин}$. Наибольший расход ($\sim 20\%$) иминоксильного радикала в процессе растяжения зафиксирован в шейке (область 2, рис. 1, *A*).

Гипотеза о роли ценных радикальных реакций в кинетике деформации приводит к выводу о зависимости деформационных процессов от времени жизни радикалов и от видов реакций при различных температурах. Механические испытания при низких температурах [28] обнаруживают наличие изломов на кривых температурных зависимостей свойств при характерных для данного материала температурах, именно при температурах размораживания определенных уровней молекулярной подвижности. Этот факт воспринимается исследователями как понятный с точки зрения традиционных представлений о деформации полимеров. Хемомеханический подход позволяет ожидать проявления таких же температурных переходов в силу того, что время жизни радикалов и виды реакций связаны с характером молекулярной подвижности. На рис. 5 приведена температурная зависимость гибели свободных радикалов, полученных при механическом диспергировании полиэтилена низкого давления в жидком азоте. Согласно [24], вплоть до температуры -150° концевые радикалы стабильны;

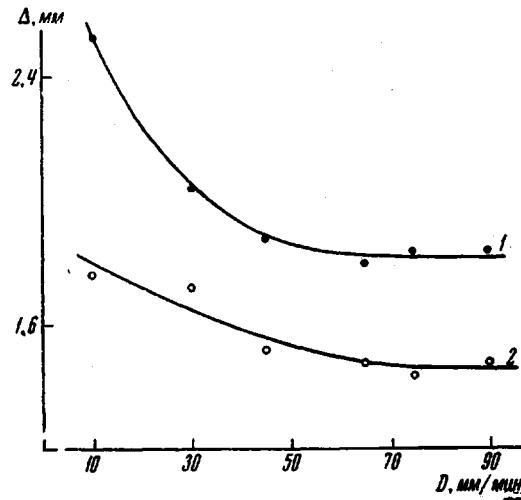


Рис. 4. Зависимость толщины переходного слоя от скорости растяжения (D) для ПЭВД: 1 — ПЭВД, 2 — ПЭВД с добавкой стабильного иминоксильного радикала (концентрация $\sim 10^{17} \text{ г}^{-1}$)

при дальнейшем нагревании, они интенсивно вступают в реакции с молекулами, образуя срединные радикалы, стабильные до -60° . Эти температурные переходы проявляются также в экспериментах [24]. На том же графике приведены результаты эксперимента по растяжению полиэтилена низкого давления при низких температурах; вплоть до -150° материал разрушается с предварительным образованием шейки (в интервале от -150° до -196° результатов нет, а при -196° проявлялось хрупкое разрушение). Из сравнения кривых 1 и 2 (рис. 5) видно, что температурные

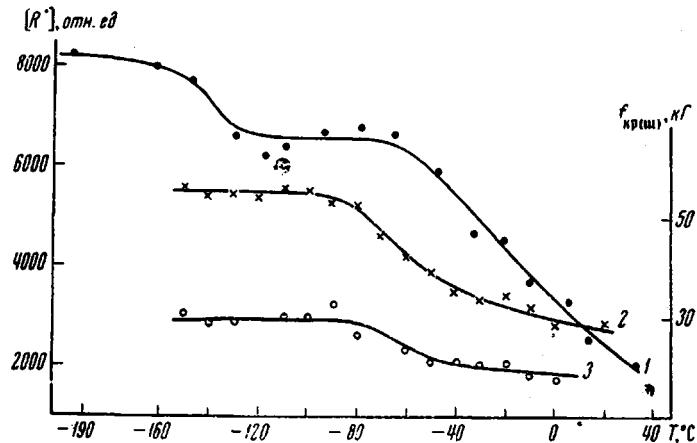


Рис. 5. Изменение концентрации радикалов (образующихся при механодеструкции) от температуры, для ПЭНД (1); зависимость величины максимального напряжения f_{kp} и напряжения в шейке f_w от температуры для ПЭНД (2 и 3)

переходы в процессах гибели радикалов и деформации не совпадают, как этого можно было ожидать по результатам [28]. Такой сдвиг (предполагается, что кривая 2 сравнительно с кривой 1 сдвинута в сторону низких температур) может быть обусловлен тем фактом [29], что при механо-диссоциации молекул образуются возбужденные, «горячие» полимерные радикалы, что увеличивает их реакционноспособность.

Сказанное имеет отношение к проблеме выяснения причин локального нагрева материала в переходном слое [21]. Можно полагать, что выделение тепла в реакционном слое (переходном слое шейки) обусловлено именно тем, что при разгрузке «напряженного» фрагмента образуется возбужденный радикал или, в случае химической дислокации, фрагмент молекулы в возбужденном состоянии. Приведенные экспериментальные данные, по-видимому, можно считать косвенным свидетельством в пользу реальности изложенных в первой части хемомеханических представлений о физике вынужденной эластичности.

Авторы благодарят за плодотворные обсуждения В. В. Ковригу, И. Я. Слонима, Л. М. Романова, П. Ю. Бутягина, Г. И. Баренблата. Практическая помощь И. И. Твердохлебовой, А. Г. Коновалова, В. И. Радцига, А. М. Вассермана и Э. В. Калиновской была весьма важна для авторов.

Выводы

- На основании гипотезы о роли цепных радикальных реакций в кинетике вынужденной эластической деформации изложены теоретические представления о физике явления распространения шейки и показана возможность направленной миграции радикалов.

2. В широком интервале скоростей проведены измерения времени деформации в переходном слое шейки и отмечена связь зависимостей от скорости времени деформации накопления свободных радикалов.

Отмечено влияние введения стабильных свободных радикалов на кинетику деформации в переходном слое.

Научно-исследовательский институт
пластика масс

Поступила в редакцию
26 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Докл. АН СССР, 88, 867, 1953.
2. Ю. С. Лазуркин, Диссертация, 1954.
3. Г. И. Баренблatt, Прикл. механика и математика, 1964, № 6, 1050.
4. В. А. Каргин и др., Высокомолек. соед., А10, 2600, 1968.
5. В. А. Каргин и др., Высокомолек. соед., А9, 267, 1967.
6. В. Н. Чалидзе, Высокомолек. соед., Б11, 765, 1969.
7. А. И. Слудкер, Диссертация, 1969.
8. С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский, Сб. Некоторые проблемы прочности полимеров, Изд-во АН СССР, 1959; Усталость полимеров, Госхимиздат, 1957; Н. Н. Kaush-Bleken von Scheleing, J. Becht, Reol. Acta, 9, 137, 1970.
9. А. Тобольский, Структура и свойства полимеров, изд-во «Химия», 1964; В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Докл. АН СССР, 105, 751, 1955; Г. Л. Слонимский, В. А. Каргин и др., Сб. Старение и утомление каучуков и резин и повышение их стойкости, Госхимиздат, 1955, стр. 100; Г. М. Бартенев, Л. Г. Глухаткина, Высокомолек. соед., А10, 400, 1968.
10. А. Д. Чевычелов, Физика твердого тела, 5, 1935, 1963; Р. J. Vincent, Polymers, 1, 7, 1960; А. Тобольский, Химия и технология полимеров, 1966, № 10, 142; В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Докл. АН СССР, 108, 662, 1956.
11. В. А. Закревский, Э. Е. Томашевский, В. В. Баптизманский, Физика твердого тела, 9, 1435, 1967; С. Н. Журков и др., Высокомолек. соед., 6, 1092, 1964; В. А. Лишневский, Докл. АН СССР, 182, 596, 1968.
12. П. Ю. Бутягин и др., Успехи химии, 38, 593, 1969.
13. В. С. Пудов, А. Л. Бучаченко, Успехи химии, 39, 130, 1970.
14. А. В. Амелин и др., Механика полимеров, 1968, 467.
15. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 441, 450, 1961; 4, 1703, 1962.
16. Н. К. Барамбайм, Механохимия полимеров, Гостехиздат, 1961.
17. Н. С. Ениколопян и др., Успехи химии, 35, 714, 1966.
18. В. Р. Регель и др., Механика полимеров, 1968, 661.
19. В. И. Веттегрен, Диссертация, 1970.
20. Г. А. Отрадина и др., Механика полимеров, 1967, 777.
21. Новые методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, изд-во «Мир», 1966, стр. 341.
22. Л. Ландау, Е. Лившиц, Механика сплошных сред, Гостехиздат, 1944, стр. 179.
23. В. В. Коврига, В. Н. Чалидзе, Механика полимеров, 1969, 919.
24. В. А. Радциг, Диссертация, 1969; S. Naga, S. Shimada, H. Kashiwabara, J. Showa, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1435, 1968.
25. А. М. Вассерман и др., Высокомолек. соед., А10, 1930, 1968.
26. М. П. Носов, В. А. Берестнев, Высокомолек. соед., 5, 1080, 1963.
27. В. В. Коврига и др., Пласт. массы, 1970, № 2, 34.
28. Н. Н. Песчанская, В. А. Степанов, Физика твердого тела, 7, 2962, 1965; E. V. Thompson, J. Polymer Sci., 6, A-2, 433, 1968.
29. П. Ю. Бутягин, Докл. АН СССР, 140, 143, 1961; П. Ю. Бутягин и др., Высокомолек. соед., А10, 2265, 1968.

INVESTIGATION OF DEVELOPMENT OF «NECK» SPREADING

Yu. B. Zaks, M. L. Lebedinskaya, V. N. Chalidze

Summary

The hypothesis about role of chain radical reactions in kinetics of necking deformation of the polymers have been proposed. Some theories on physics of appearance of «neck» spreading have been discussed, and the possibility of directed migration of the radicals have been shown. The time of deformation in transitional layer of «neck» in wide intervals of speed stretch have been measured. The time of deformation in transitional layer of «neck» and concentration of free-radicals depend on the width of stretch. It is noted that stable free-radicals introduced in polymers effected the kinetics of deformation in transitional layer of «neck».