

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1976

УДК 541.64:539.3:536.7

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ОБРАЗОВАНИЯ ШЕЙКИ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Г. П. Андрианова, Ю. В. Попов, Б. А. Артюнов

Калориметрическим методом исследованы тепловые эффекты образования шейки при растяжении аморфного кристаллизующегося ПЭТФ в различных условиях. Основное внимание уделено изучению процесса холодной вытяжки полимера и тепловых эффектов, связанных с автоколебательным механизмом растяжения. Показано, что при малых деформациях (не превышающих 1—2%) в области температур, лежащих ниже температуры стеклования T_c полимера, ПЭТФ ведет себя как упругое тело. При растяжении поглощается постоянная тепловая мощность, тепловые эффекты нагрузки и разгрузки полностью совпадают, и заметных проявлений упругого последействия не наблюдается. При больших деформациях (порядка 50%) в этой области температур развивается процесс вынужденно-эластической деформации, и полимер ведет себя подобно идеальному каучуку. Деформация холодной вытяжки развивается по чисто энтропийному механизму, а изменение внутренней энергии в пределах точности эксперимента равно нулю. Показан периодический характер тепловыделений при автоколебательном режиме растяжения ПЭТФ, отвечающий периодическому изменению напряжений, скорости образования шейки и внешнего вида образца.

Хотя образование шейки при растяжении аморфных полимеров ниже температуры стеклования T_c хорошо известно, однако до настоящего времени это явление продолжает привлекать внимание исследователей из-за его своеобразия, практической важности и принципиальной значимости для физики полимеров.

Цель данной работы — исследование процесса образования шейки при холодной вытяжке аморфных кристаллизующихся полимеров на примере застеклованного ПЭТФ калориметрическим методом, в частности, исследование процесса холодной вытяжки и тепловых эффектов, связанных с автоколебательным механизмом растяжения.

Последовательное исследование калориметрических эффектов при деформации полимеров началось после работ Мюллера. Обзор этих работ, а также описание основных экспериментальных схем были даны этим автором в работе [1]. Основные результаты получены Мюллером при использовании газового калориметра, в котором поток тепла, выделяющийся при механических процессах, вызывает изменение температуры и, следовательно, объема газа в измерительной ячейке. Для целей данного исследования более удобна другая измерительная схема, основанная на методике Тиана — Кальве [2], согласно которой измеряются тепловые потоки по вызываемому ими изменению перепада температур на оболочке рабочей камеры. Такой выбор обусловлен тем, что в наших экспериментах возможны изменения объема деформируемого образца вследствие его кристаллизации, и даже в отсутствие этого явления коэффициент Пуассона полимера не равен 0,5. Схема Тиана — Кальве, в отличие от схемы Мюллера, нечувствительна к изменению объема образца. Кроме того, из данных, приведенных в работе [3], следует, что при малых деформациях и коротких временах нагружения прибор Мюллера может использоваться только как устройство, интегрирующее тепловые эффекты, в то время как нас интересовала возможность использования калориметра для непрерывного измерения величины тепловыделений во времени.

Оригинальный вариант калориметра Тиана — Кальве, предназначенный для калориметрического исследования деформации полимеров, был описан Годовским [4].

Этот прибор и был использован как прототип для создания нашей установки, которая в основных чертах соответствует используемому в работе [4]. Поэтому здесь будут указаны лишь специфические особенности использованного прибора, схема которого приведена на рис. 1. Это — прибор дифференциального типа, собранный в медном цилиндрическом блоке диаметром 100 и высотой 100 мм. В двух симметрично расположенных отверстиях находятся датчики теплового потока. Внутренний диаметр измерительной ячейки 6,7 мм. Терmostатирующее устройство позволяет проводить эксперимент в интервале температур 20–120°.

В одной из ячеек калориметра закреплен образец-«свидетель», в другой — рабочий образец, который растягивается с помощью устройства, состоящего из реверсивного электродвигателя, редуктора и фрикционного вариатора, обеспечивающих изменение скорости движения зажима от 0,3 до 100 мм/мин. Усилие, возникающее при растяжении, измеряется с помощью тензодатчиков, наклеенных на упругое

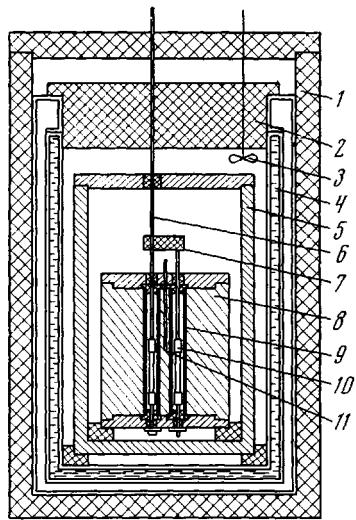


Рис. 1

Рис. 1. Схема микрокалориметра и термостатирующего устройства:
1 — кожух с асбестовой изоляцией, 2 — асбоцементная крышка, 3 — вентилятор, 4 — кольцевая полость, 5 — медный стакан, 6 — тяги, 7 — фторопластовая перемычка, 8 — калориметр, 9 — датчики теплового потока, 10 — зажимы, 11 — хромель-копелевая термопара

Рис. 2. Термограммы упругого нагружения и разгрузки

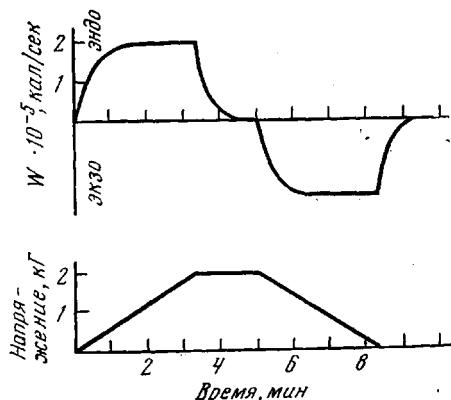


Рис. 2

дюралюминиевое кольцо. Перемещение подвижного зажима измеряется также с помощью тензометрических устройств, одно из которых рассчитано на перемещения до 1,5 мм, другое — до 60 мм. Измеряемые величины записываются на три электронных потенциометра с чувствительностью 1 мв на всю шкалу, причем сигналы с датчиков теплового потока и усилия предварительно подаются на фотоэлектрические усилители

Тарировку датчика усилия производили весовым методом. С помощью изменения коэффициента усиления были получены три предела измерений: 1, 2 и 5 кг. На всех пределах наблюдалась линейность между величиной нагрузки и показаниями потенциометра. Ошибка определения усилия на пределе 1 кг ~2%, на пределе 5 кг — <1%.

Тарировку датчиков перемещения проводили по показаниям индикатора часового типа, включенного последовательно с датчиком. При этом были учтены деформации тяг и датчика усилия. Ошибка в определении перемещения активного зажима для малых деформаций ~3%, для больших — <2%.

Датчики теплового потока тарировали с использованием эффекта Джоуля, с помощью электрического нагревателя, вводимого в измерительную ячейку. Мощность электрического тока, выделяемая нагревателем, измерялась в потенциометрической схеме.

Все основные расчеты были проведены по уравнению Тиана [5]

$$W = K \left[\Delta T + \tau \frac{d\Delta T}{dt} \right], \quad (1)$$

где W — мощность, ΔT — показания потенциометра, t — время, K — константа калориметра, τ — постоянная времени.

Константу прибора K и постоянную времени τ определяли по указаниям, приведенным в [2]. Как показали измерения, величины K и τ практически не зависят от температуры (во всяком случае в диапазоне 20–100°). Константа K не зависит от формы и размеров образцов пленки с нагревателем и изменяется в зависимости от коэффициента усиления от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-7}$ кал·сек $^{-1}$ /мм шкалы. Зависимость τ от размеров и теплофизических характеристик образцов была определена экспериментально. При увеличении массы образцов от 0,02 до 0,2 г значение τ изменялось от 13 до 30 сек., что меньше, чем в описанных ранее работах [4, 5]. Обычно в работе проводили измерения с образцами, для которых τ лежало в пределах от 15 до 20 сек. Столь малая инерционность датчиков позволяла работать в режиме $W=\text{const}$.

Использование уравнения Тиана основано на предположении о термической однородности внутри измерительной ячейки. Для проверки применимости этого предположения для использованного в работе прибора на нагреватель, помещенный в измерительную ячейку, был подан известный тепловой импульс. Затем его величина была рассчитана по измеренной зависимости $\Delta T(t)$. Отклонение расчетной величины W от истинной не превышало 5% даже при весьма кратковременных тепловыделениях продолжительностью до $\tau/2$. При более длительных тепловыделениях ошибка была еще меньше, и суммарная погрешность тепловых измерений не превышала $\pm 5\%$. Большая часть обсуждаемых ниже измерений была выполнена в режиме $d(\Delta T)/dt=0$. При этом точность определения W еще более возрастает.

Для проверки правильности тарировки экспериментальной установки была проведена ее калибровка по тепловым эффектам деформации материалов, которые приближаются к идеально упругим, и термоупругие свойства которых известны. Эта проверка основана на уравнении

$$dQ = \beta T l dZ, \quad (2)$$

предложенном в работе [3] и связывающем тепловой эффект упругой деформации Q , силу Z , коэффициент линейного расширения β , температуру T и длину образца l при одноосной вытяжке в изотермических условиях. Для малых упругих деформаций в области применимости закона Гука нетрудно получить следующее соотношение:

$$\frac{Q}{m} \approx \frac{\beta TE}{\rho} \varepsilon, \quad (3)$$

где ρ – плотность, ε – деформация, m – масса образца, E – модуль упругости.

При вытяжке с постоянной скоростью, когда ε линейно зависит от времени, в процессе упругой деформации, как следует из уравнения (2), должна выделяться постоянная тепловая мощность, т. е. $W=dQ/dt \approx \text{const}$, что и было подтверждено экспериментально (рис. 2).

Ниже приведены результаты калибровки калориметра по упругим тепловым эффектам на изотропной пленке из ПС и фольге из чистых металлов: Ni, Pd и Nb. Сравнивались величины коэффициента линейного теплового расширения, рассчитанные по уравнению (2) с литературными данными. Размеры образцов: длина – 60, ширина – 4,5 мм, толщина для ПС – 0,29, Pd – 0,1, Nb – 0,03, Ni – 0,1 мм. Скорость растяжения 0,3 мм/мин.

$\beta \cdot 10^6$, град $^{-1}$	ПС	Pd	Nb	Ni
Экспериментальные данные	69	11,0	7,0	13,1
Данные [6, 7]	67	11,7	6,25	13,3

Как видно, величины экспериментально определенных значений β отклоняются от литературных данных не более чем на 10%. Был определен также модуль упругости E в линейной области для ПС, равный 215 кГ/мм 2 , что удовлетворительно совпадает со значением, приведенным в [4] – 199 кГ/мм 2 .

Таким образом, проверка показала достаточно высокую точность определения как тепловых, так и механических характеристик процесса деформирования.

Объекты исследования. В качестве основного объекта исследования был выбран ПЭТФ. Опыты проводили на пленочных образцах промышленного ПЭТФ толщиной 270 мкм, полученных формированием из расплава на экструзионной установке с плоско-щелевой головкой, и имеющего следующие характеристики: относительная вязкость 0,5%-ного раствора в трикрезоле 0,29–0,30; ММ $=2,0 \cdot 10^4$; плотность, определенная методом титрования [8], изменялась для разных образцов от 1,337 до 1,340 г/см 3 . По данным рентгеноструктурного анализа кристалличность в этих образцах отсутствовала.

Образцы для испытаний вырубали в виде прямоугольных полосок с длиной 7–15 и шириной 4,6 мм. В опытах по исследованию тепловых эффектов при упругих деформациях длина образцов составляла 60 мм.

Рентгеноструктурные исследования превращений при растяжении ПЭТФ проводили на универсальной установке УРС-60 с использованием СиК α -излучения,

отфильтрованного никелевым фильтром. Использовали фотографический метод регистрации излучения на плоской камере РКСО. В качестве эталона использовали NaCl.

Тепловые эффекты при упругой деформации. При малых деформациях, не превышающих 1–2%, ПЭТФ ведет себя подобно другим стеклообразным полимерам как упругое тело. При этом поглощается постоянная тепловая мощность, тепловые эффекты нагрузки и разгрузки полностью совпадают и заметных проявлений упругого последействия не наблюдается. По тепловым эффектам при упругой деформации может быть определена величина β исследованных образцов. По полученным данным для изотропной аморфной (с плотностью 1,337 г/см³) пленки ПЭТФ $\beta=90$.

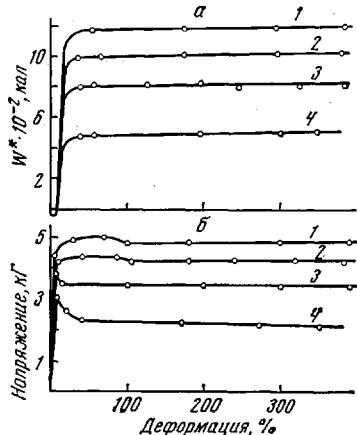


Рис. 3

Рис. 3. Изменения тепловой мощности (а) и напряжения (б) с возрастанием деформации при растяжении ПЭТФ при 27 (1), 46 (2), 57 (3) и 67° (4)

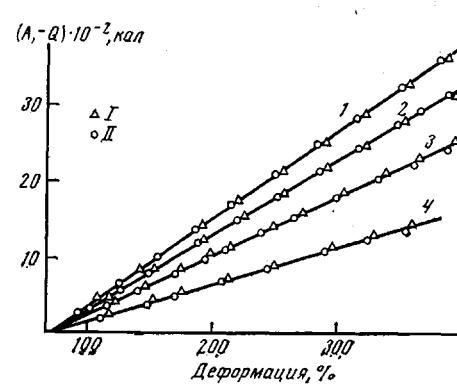


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость работы (I) и теплоты растяжения (II) от деформации ПЭТФ при 27 (1), 46 (2), 57 (3) и 67° (4). Скорость растяжения 10 мм/мин

$\cdot 10^{-6}$ град⁻¹. Поскольку литературные данные по линейному расширению ПЭТФ весьма противоречивы и приводимые значения β изменяются в довольно широких пределах (от $50 \cdot 10^{-6}$ [9] до $(80-160) \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ [10]), можно лишь констатировать, что определенная из наших измерений величина β по порядку величины совпадает с литературными данными. Этим ограничивается интерес к линейной области малых деформаций.

При дальнейшем увеличении степени вытяжки в диапазоне температур 20–67° развивается процесс вынужденно-эластической деформации, сопровождающийся образованием шейки при сохранении строго постоянного напряжения и при постоянной интенсивности тепловыделений (рис. 3). За характеристику интенсивности тепловыделений при построении рисунка принимали величину W^* , которая получается из обычной мощности $W = dQ/dt$ простым преобразованием

$$W^* = \frac{l_0}{v} \frac{dQ}{dt},$$

где l_0 – начальная длина образца, v – скорость вытяжки. Очевидно, что $W^* = \frac{dQ}{d\varepsilon}$ где ε – относительная деформация.

На зависимостях W^* и Z от деформации можно видеть три характерные области: упругой деформации (линейное возрастание Z и эндотермического эффекта), переходной от упругой к вынужденно-эластической деформации и, наконец, вынужденно-эластической деформации. Измерение тепловых эффектов в переходной области весьма сложно, так как вследствие резкого изменения хода зависимости W от Z существенно возрастает ошибка в определении величины теплового эффекта, связанная с инерционностью датчиков теплового потока. Поэтому в настоящей работе, целью которой

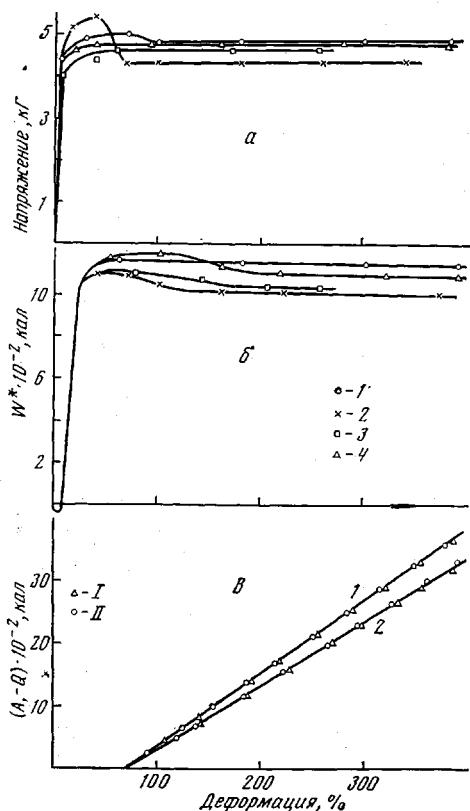


Рис. 5

Рис. 5. Кривые зависимости усилия (а), тепловой мощности (б), работы (I) и теплоты (II) (в) от деформации при 27° и скоростях растяжения ПЭТФ: а - 6 - 10,5 (1), 31,7 (2), 1,03 (3), 3,5 мм/мин (4); б - 10,5 (1), 31,7 мм/мин (2); в - 10,5 (1), 31,7 мм/мин (2)

Рис. 6. Изменение напряжения (а), тепловой мощности (б) и истинной скорости перехода полимера в шейку (в) при различных режимах растяжения ПЭТФ:

1 — стационарный режим растяжения ПЭТФ с формированием прозрачной однородной шейки;
2 — автоколебательный режим с образованием в шейке чередующихся прозрачных и непрозрачных полос; 3 — нестационарный высокоскоростной режим (тепловой), характеризующийся формированием непрозрачной шейки и резко выраженным неустановившимся режимом тепловыделений

было изучение процесса образования шейки, основное внимание было уделено области деформаций, больших 50 %.

По зависимостям W^* и Z от деформации, представленным на рис. 3, были определены величины работы A и теплоты $Q = \int_0^{\epsilon} W^* d\epsilon$. Из рис. 4 видно, что зависимости Q и A от деформации хорошо аппроксимируются прямыми, и во всей области исследованных деформаций расхождение между теплотой и работой не превышает 2–3 %. Это означает, что в указанной области температур ПЭТФ ведет себя подобно идеальному каучуку, и деформация холодной вытяжки развивается по чисто энтропийному механизму, а изменение внутренней энергии в пределах точности эксперимента равно нулю. Это положение сохраняется и при изменении скорости деформации, как это можно видеть на рис. 5. Как видно, и в этом случае величины Q и A весьма близки между собой. Максимальное расхождение

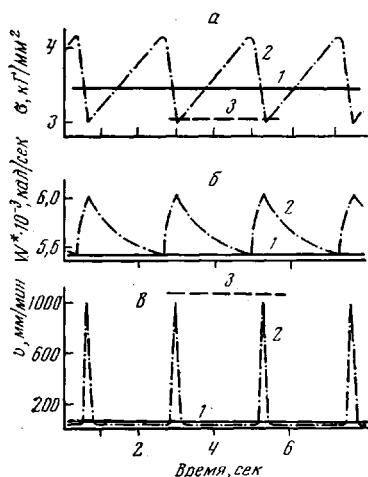


Рис. 6

между ними наблюдается для скорости растяжения 31,7 мм/мин, но даже и в этом случае оно не превышает 5%, что находится практически в пределах точности эксперимента.

Исследование тепловых эффектов при холодной вытяжке ПЭТФ затрагивается в работе [11], где показано, что отношение $A/Q=1,15$. Такое различие между A и Q выходит за пределы ошибок наших измерений и должно было бы обнаруживаться в наших опытах. Однако изложенные выше результаты не подтверждают существования столь значительного различия между величинами теплоты и работы, что, возможно, связано с различной предысторией полимеров перед исследованием.

Неизменность внутренней энергии при холодной вытяжке ПЭТФ указывает на отсутствие фазового перехода в данном процессе. Это подтверждается прямыми рентгеноструктурными исследованиями, показавшими, что ориентированный ниже T_c ПЭТФ обладает только аморфной текстурой, что совпадает с данными работы [12].

Для сравнения поведения аморфного и частично кристаллического полимеров при больших деформациях были исследованы тепловые эффекты при растяжении кристаллического полимера, в качестве которого был выбран изотактический ПП. Исследование в этом случае проводили на пленках ПП толщиной 100–200 мкм, полученных в лабораторных условиях прессованием и содержащих сферолиты размером 10–20 мкм со степенью кристалличности 60% (по данным рентгеноструктурного анализа). При растяжении этого полимера отношение между теплотой и работой составляет 1,10, что также лежит за пределами точности эксперимента. В работе [11] дается для такого полимера величина 1,06. Некоторое расхождение в этих величинах может быть связано с различиями в структуре исходных образцов. Возрастание внутренней энергии при растяжении кристаллических полимеров связано, по всей вероятности, с перестройкой исходной кристаллической структуры и формированием новой, отвечающей ориентированному состоянию.

Тепловые эффекты при автоколебательном режиме образования шейки. Описанный и исследованный в работах [13, 14] автоколебательный механизм образования шейки непосредственно связан с тепловыми эффектами. Поэтому применение калориметрического метода было особенно показательно в этих экспериментах. Для стимуляции такого режима растяжения согласно методике, описанной в [13, 14], последовательно с образцом включается пружина, и растяжение осуществляется со средней скоростью 30 мм/мин. Действительный характер образования шейки, о котором в этих экспериментах можно судить по скорости движения конца образца (но не привода прибора), показан на рис. 6, *a*. Изменение напряжения во времени в этом эксперименте представлено на рис. 6, *a*. Эта часть рисунка вполне аналогична экспериментальным данным, описанным ранее [13, 14]. Новым здесь является рис. 6, *b*, на котором показаны тепловые эффекты, отвечающие автоколебательному механизму образования шейки. Здесь совершенно ясно виден периодический характер такого процесса. При этом очень интенсивный рост тепловыделений наблюдается на участке скачкообразного формирования шейки, происходящего с большой скоростью, что отвечает резкому повышению температуры и, как следствие этого, росту податливости полимера и снижению напряжения. Во время медленной стадии растяжения интенсивность тепловыделений снижается. Из-за высокой скорости процесса положение графика зависимости W^* от t условно, однако несомненным остается полное соответствие всех колебательных явлений, показанных на рис. 6. Следствием этого является тесная связь автоколебательного режима образования шейки с тепловыми эффектами и температурными скачками в зоне перехода неориентированного полимера в ориентированное состояние.

Тепловой механизм растяжения при образовании шейки может реализовываться и без возникновения колебаний, если скорость растяжения

достаточно велика, что показано на рис. 6 для скорости $v=700$ мм/мин. В этом случае σ оказывается постоянным и невысоким и практически совпадает с минимумом зависимости $\sigma(t)$ в автоколебательном режиме растяжения, что отвечает высокой податливости, свойственной повышенной температуре.

Таким образом, по мере повышения скорости растяжения для заданной экспериментальной схемы последовательно реализуются три различных режима образования шейки — практически изотермический при низкой скорости, автоколебательный в определенной области «средних» скоростей и термический при высоких скоростях. В первом режиме усилие растет с повышением скорости, хотя этот рост должен несколько замедляться из-за постепенного возрастания тепловыделений. Затем усилие колеблется между крайними значениями, а при термическом режиме растяжения усилие падает до уровня нижнего предела автоколебательного режима. При некоторых условиях, подробно обсуждавшихся в [13, 14], область автоколебаний исчезает, и возможность образования шейки определяется конкуренцией термических эффектов и условий хрупкого разрушения образца до начала образования шейки.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР
Московский институт химического машиностроения

Поступила в редакцию
11 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. F. H. Müller, A. Engelter, Kolloid-Z., 152, 15, 1957.
2. Э. Кальве, А. Прат, Микрокалориметрия, Изд-во иностр. лит., 1963.
3. L. Morbitzer, G. Hentze, P. Bonnart, Kolloid-Z., 216—217, 137, 1967.
4. Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, В. Ф. Алексеев, Высокомолек. соед., A11, 1181, 1969.
5. Ю. М. Молчанов, Г. А. Молчанова, Механика полимеров, 1970, 579.
6. А. Надаи, Пластичность и разрушение твердых тел, т. 2, «Мир», 1969.
7. Физический энциклопедический словарь, т. 3, «Советская энциклопедия», 1963.
8. Е. С. Хорошая, Г. И. Ковригина, В. И. Алексеенко, Пласт. массы, 1960, № 10, 60.
9. W. Holzmüller, K. Altenburg, Physik der Kunststoffe — Herausgegeb., Berlin, 1961.
10. Saechtling-Zebrowski, Kunststoff — Taschenbuch, München, 1971.
11. Ю. К. Годовский, Диссертация, 1972.
12. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 7, 80, 1965.
13. Г. П. Андрианова, А. С. Кечекьян, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A12, 2424, 1970.
14. G. P. Andrianova, A. S. Kechekyan, V. A. Kargin, J. Polymer Sci., 9, A-2, 1919, 1971.