

УДК 541.64:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ШЕЙКИ ВТОРОГО ПОРЯДКА
В ПОЛИЭФИРНЫХ ПЛЕНКАХ*Володченков В. А., Керштейн И. М.*

В прямом механическом макроэксперименте продемонстрирована возможность реализации шейки второго порядка в пленке из полиэтилентерефталата. Эта шейка характеризуется невысокими степенями вытяжки (1,25–1,30) и специфической геометрией. Исследована кинетика распространения шейки второго порядка и показано хорошее согласие полученных экспериментальных данных с теоретическим соотношением.

Возможность реализации в полимерных образцах шейки второго (и более высокого) порядка была предсказана теоретически в работе [1] на основании представлений об иерархическом характере структурной организации полимерных сред. По предположению, ориентационной перестройке элементов структуры первого уровня соответствует шейка первого порядка, второго уровня — шейка второго порядка и т. д. Эти довольно естественные с физической точки зрения представления получили значительное распространение и начали фигурировать не только в оригинальных статьях [2], но и в учебной литературе [3]. Вместе с тем непосредственных экспериментальных доказательств существования шеек порядка выше первого в настоящее время явно недостаточно. Описанный в работе [1] качественный эксперимент с образцами из блочного капрона носит иллюстративный характер и не снабжен указанием режимов вытяжки, необходимых для его реализации. В работе [2] воспроизведен этот же эксперимент без каких-либо дополнительных сведений, а полученные здесь данные рентгеновских измерений являются косвенными и кроме того допускают, по нашему мнению, неоднозначную интерпретацию.

Относительно недавняя работа [4] является одной из немногих, посвященных систематизированному исследованию шейки второго порядка. В этой работе наличие шейки второго порядка было зафиксировано на основании довольно трудоемкого статистического анализа геометрии поликапроамидных и полипропиленовых волокон, подвергнутых различным кратностям вытяжки. Полученные результаты подкреплены данными малоуглового рентгеновского рассеяния. Однако и в работе [4] отсутствует непосредственная демонстрация наличия шейки второго порядка на диаграммах растяжения, которые в рассматриваемом случае должны иметь вид, схематически представленный в правой части рис. 1.

Сведения о возможности реализации шейки второго порядка в полиэфирных полимерах, по-видимому, отсутствуют.

С учетом сказанного в данной работе предпринята попытка выявить шейку второго порядка в прямом механическом микроэксперименте на образцах из полиэфирной пленки и количественно исследовать кинетику ее распространения. Отметим попутно, что проблема реализации шейки второго порядка представляет не только чисто научный, но и непосредственно практический интерес, так как при положительном решении вопроса появляется принципиальная возможность проводить более глубокую ориентационную перестройку структуры полимера в промышленных условиях.

На рис. 1 приведена рабочая диаграмма растяжения * начально неориентированного образца ПЭТФ-пленки, обнаруживающая наличие шеек первого и второго порядков. Нижний горизонтальный участок соответствует обычной шейке первого порядка, верхний, менее ярко выраженный, горизонтальный участок — шейке второго порядка **.

Испытания проводились на установке, описанной ранее [5], при комнатной температуре. Скорость перемещения захватов V_1 равнялась 25 $\text{мм}/\text{мин}$. Получить отчетливое проявление шейки второго порядка на диаграмме растяжения удалось благодаря использованию достаточно чувствительного силоизмерительного устройства, а также благодаря специальной предварительной подготовке исходного образца. Эта подготовка состояла в том, что участки образца, попадающие в захваты

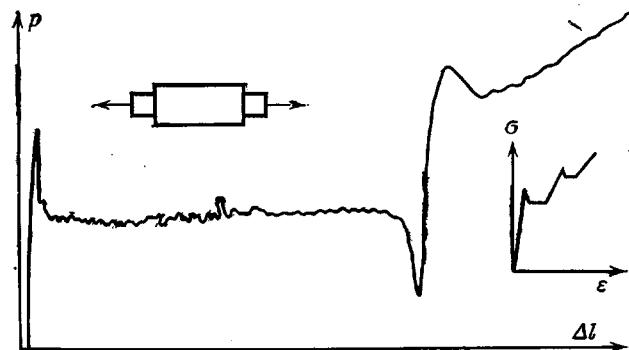


Рис. 1. Рабочая диаграмма растяжения неориентированной ПЭТФ-пленки (слева вверху — эскиз образца, справа внизу — идеализированная диаграмма растяжения)

испытательной установки, прорабатывались до начала основного опыта в шейке первого порядка. Таким образом зажим проводили по уже ориентированному, а следовательно, и упрочненному материалу. Схематический эскиз использовавшегося образца приведен в левой части рис. 1. Если указанную предварительную подготовку образца не проводить, то неизбежное выплазание неориентированного полимера из под захватов, вызванное увеличением действующей на образец нагрузки после полного прохождения шейки первого порядка по базе, «смажет» эффект. Дело в том, что шейка второго порядка характеризуется невысоким коэффициентом вытяжки α^{-1} (конкретные цифры будут приведены ниже), и удлинения, связанные с прохождением материала через эту шейку, оказываются сопоставимыми со «смазывающими» удлинениями, обусловленными выплазанием из-под захватов.

Использование предварительной подготовленных указанным способом образцов позволило достичь хорошей воспроизводимости эксперимента. Однако для количественных измерений более удобным оказался несколько иной способ проведения испытаний. Процесс получения шейки второго порядка по этому способу как бы расчленяется на два этапа: вначале в шейке первого порядка вытягивается неориентированный полимер, а затем полученная заготовка вытягивается в шейке второго порядка. Помимо отмеченных удобств в проведении измерений этот подход позволил также в качестве заготовок непосредственно использовать одноосноориентированную ПЭТФ-пленку, являющуюся полуфабрикатом промышленного процесса.

Методика проведения испытаний в режиме шейки второго порядка при принятом раздельном подходе принципиально не отличается от методики проведения испытаний в режиме шейки первого порядка, подробно описанной в работе [6]. В обсуждаемых ниже экспериментах измерения проводили на образцах в форме полосочек размером $6 \times 60 \text{ мм}$ (по базе). Первый тип образцов вырезали (в направлении начальной вытяжки) из одноосноориентированного пленочного полотна, полученного на промежуточной стадии промышленного процесса. Второй тип образцов вырезали из специальных заготовок, полученных в лабораторных условиях вытяжкой в режиме шейки первого порядка при 75° со скоростью V_1 , равной 25 $\text{мм}/\text{мин}$.

* Нижняя, в данном случае несущественная, часть диаграммы не воспроизведена.

** Наблюдающийся на диаграмме местный спад нагрузки на заключительной стадии прохождения шейки первого порядка («обратный зуб») обусловлен специфической геометрией исходного образца. Явление это носит частный характер и здесь не обсуждается.

Толщина образцов первого типа равнялась 0,07 мм, второго типа 0,1 мм. Вытяжку образцов обоих типов в шейке второго порядка осуществляли при 20, 40 и 60° со скоростями $V_1=25$; 1,5 и 0,1 мм/мин. Эксперимент начинали на скорости 25 мм/мин. После выхода диаграммы сила – удлинение, записываемой в процессе испытания, на выраженный горизонтальный участок скорость вытяжки ступенчато понижалась до 0,1 мм/мин. Затем процедуру повторяли в обратном порядке при ступенчатом повышении скорости вытяжки. Типичный пример рабочей диаграммы при вытяжке образца по изложенной схеме приведен на рис. 2. Опыт проводили при четырех скоростях растяжения. Стрелками отмечены «зачетные» участки диаграмм, использованные при количественной обработке данных эксперимента. В центральной части рисунка дано идеализированное изображение диаграммы.

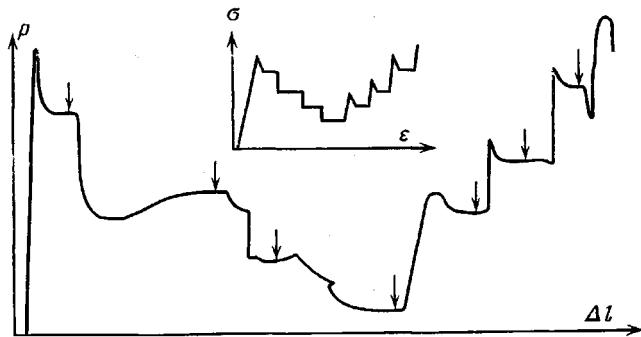


Рис. 2. Рабочая диаграмма вытяжки одноосиориентированной ПЭТФ-пленки в шейке второго порядка при ступенчатом изменении скорости (в центре – идеализированная диаграмма)

Количественную обработку экспериментальных данных проводили на основе полученного в работе [7] кинетического уравнения

$$V = V_* \exp\left(\frac{U - \gamma\sigma_0/\alpha}{kT}\right), \quad (1)$$

где V – скорость распространения шейки по непроработанному материалу; U – энергия активации; γ – «структурно-чувствительный» коэффициент; α – число, обратное коэффициенту вытяжки, характеризующее уровень структурной перестройки исходного материала после прохождения шейки; σ_0 – напряжение вытяжки, отнесенное к начальной площади попечечного сечения образца; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

Входящая в уравнение (1) величина V_* определяется выражением

$$V_* = \frac{AL\alpha}{\sqrt{2} \ln(1/\alpha)} \quad (2)$$

Здесь L – корреляционный масштаб, характеризующий пространственную нелокальность процесса структурной перестройки; A – параметр, имеющий размерность c^{-1} .

Методика определения значений параметров, входящих в уравнения (1) и (2), подробно изложена в работе [6]. Она основана на анализе диаграмм холодной вытяжки $\sigma_0 - \ln V$, которые строятся по диаграммам типа представленной на рис. 2. При этом скорость распространения шейки V вычисляется по формуле

$$V = V_1 / (\alpha^{-1} - 1) \quad (3)$$

На последней формуле следует остановиться несколько подробнее. Если $\alpha^{-1} > 2$, то $V < V_1$, и шейка распространяется относительно медленно, по крайней мере медленнее, чем раздвигаются захваты испытательной установки. Подобная ситуация характерна для шейки первого порядка, хорошо наблюдаемой визуально. Для шеек более высокого порядка, по-ви-

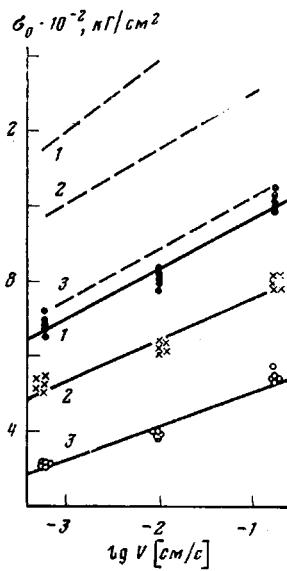


Рис. 3

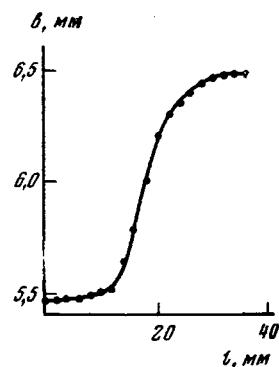


Рис. 4

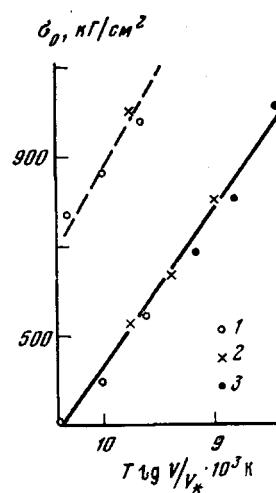


Рис. 5

Рис. 3. Диаграмма холодной вытяжки одноосноориентированной ПЭТФ-пленки. Здесь и на рис. 5: при температуре 20 (1), 40 (2) и 60° (3); сплошная линия — образцы первого типа, штриховая — образцы второго типа

Рис. 4. Профиль шейки второго порядка. Измерения проводили на образце из одноосноориентированной ПЭТФ-пленки

Рис. 5. Инвариантные диаграммы холодной вытяжки одноосноориентированной ПЭТФ-пленки

димому, $\alpha^{-1} < 2$ и, следовательно, $V > V_1$, т. е. шейка распространяется быстрее, чем перемещаются захваты. Быстрое пробегание шейки по образцу, а также весьма незначительные изменения геометрии образца в рассматриваемом случае весьма затрудняют непосредственные визуальные наблюдения. Возможно, именно по этой причине авторы работы [4] вынуждены были прибегнуть к довольно трудоемкому статистическому анализу геометрии волокон.

Прямые измерения показали, что коэффициент вытяжки α^{-1} исследованных образцов в режиме шейки второго порядка практически не зависит от температуры испытаний и равняется 1,2—1,3. В дальнейших расчетах для образцов первого типа принимали $\alpha^{-1}=1,25$, для образцов второго типа — $\alpha^{-1}=1,30$.

На рис. 3 сплошными линиями построены диаграммы холодной вытяжки образцов первого типа, штриховыми линиями — образцов второго типа. При построении использованы данные, относящиеся лишь к левой ветви рабочей диаграммы, полученной при последовательном понижении скорости вытяжки (рис. 2). Значения σ_0 , соответствующие правой ветви диаграммы, как правило, были несколько большими. По-видимому, это обусловлено определенной предориентацией структуры полимера, поскольку правая ветвь рабочей диаграммы относится к участку исходного образца, относительно долгое время находившемуся под нагрузкой до подхода шейки. В целом, однако, отмеченное различие в значениях σ_0 оказывается незначительным, и в первом приближении им можно пренебречь.

Приведенные на рис. 3 экспериментальные данные при всех температурах удовлетворительно аппроксимируются прямыми линиями. Это обстоятельство указывает, вообще говоря, на применимость уравнения (1) для описания кинетики распространения шейки второго порядка. Параметры этого уравнения удобно последовательно вычислять из диаграмм

$\sigma_0 - \lg V$ по следующим формулам:

$$\gamma = kT / (0,43\alpha^{-1} \operatorname{tg} \varphi) \quad (4)$$

$$U = \gamma\alpha^{-1}(\sigma_{01}/T_1 - \sigma_{02}/T_2)(1/T_1 - 1/T_2) \quad (5)$$

$$\lg V_* = \lg V + 0,43(U - \gamma\alpha^{-1}\sigma_0)/kT \quad (6)$$

$$A = (\sqrt{2}\alpha^{-1}V_* \ln \alpha^{-1})/L \quad (7)$$

Здесь $\operatorname{tg} \varphi$ — угловой коэффициент соответствующих прямых на диаграммах $\sigma_0 - \lg V$. Точки (σ_{01}, T_1) и (σ_{02}, T_2) в формуле (5) относятся к двум различным прямым при некотором фиксированном значении $\lg V$. В формуле (6) используются координаты произвольной точки $(\sigma_0, \lg V, T)$ полученных графиков.

На рис. 4 приведены результаты непосредственных измерений ширины образца, вытяжка которого была прекращена до момента полного прохождения шейки второго порядка по всей базе. Образец испытывали в комнатных условиях при скорости раздвигания захватов $V_i = 25 \text{ мм/мин}$. Размеры образца измеряли на микроскопе УИМ-23. На рисунке отчетливо просматривается относительно узкая переходная область от непроработанного материала к проработанному — зона шейки. Наличие подобного рода области можно рассматривать как еще одно прямое доказательство (наряду с диаграммой, представленной на рис. 1) существования шейки второго порядка. Длина шейки, т. е. длина переходной области вдоль оси образца, как следует из рис. 4, равняется $\sim 2 \text{ см}$. Для сравнения уместно заметить, что длина шейки первого порядка значительно меньше $\sim 10^{-2} \text{ см}$ [6]. Другим отличием в геометрии шеек первого и второго порядка является то, что толщина образца после прохождения шейки второго порядка практически не меняется (измерения проводились с точностью до 1 мкм), в то время как изменение толщины при прохождении шейки первого порядка весьма значительно.

Входящий в формулу (7) параметр L в первом приближении может быть принят равным длине шейки*. Учитывая возможность округления значений этого параметра в довольно широких пределах, при расчетах использовали $L = 1 \text{ см}$. Получены следующие значения параметров уравнения (1)**:

Параметр	$\gamma \cdot 10^{-21}, \text{ см}^3$	$U, \text{ ккал/моль}$	$\lg A, \text{ с}^{-1}$
Образец первого типа	0,72	52	29
Образец второго типа	0,58	56	28

Близость значений параметров, вычисленных по результатам испытаний образцов различных типов, свидетельствует о достаточной надежности принятой процедуры обработки опытных данных.

В работе [6] было предложено для общей проверки уравнения (1) перестраивать экспериментальные диаграммы холодной вытяжки в координатах $\sigma_0 - T \lg V/V_*$. Если это уравнение согласуется с опытными данными, то в указанных координатах экспериментальные точки, относящиеся к различным температурам, должны образовывать единую прямую — инвариантную диаграмму холодной вытяжки. Указанная перестройка выполнена на рис. 5 для образцов первого типа. Согласие экспериментальных данных с теорией, как можно видеть, является достаточно отчетливым. Для образцов второго типа наблюдается аналогичная картина (на рис. 5 она воспроизведена не в полном объеме).

Таким образом, выполненное исследование не только непосредственно продемонстрировало факт существования шейки второго порядка в ПЭТФ-пленке, но и подтвердило перспективность использования принятого в ра-

* Подробнее об этом см. в работе [6].

** Вычисления выполнены Е. А. Корженковой.

боте теоретического подхода к анализу процесса холодной вытяжки на втором уровне структурной перестройки.

Институт механики при Московском
государственном университете
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
25 V 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Баренблatt, Прикл. матем. и механика, 28, 1048, 1964.
2. Л. И. Миркин, Механика полимеров, 1965, № 4, 7.
3. П. М. Огibalov, В. А. Ломакин, Б. П. Кишкун, Механика полимеров, Изд-во МГУ, 1975, стр. 38.
4. Е. С. Андронов, Б. Б. Лавров, С. Я. Межирова, Д. В. Фильберт, В. А. Пантаев, Технология химических волокон, Препринты II Международного симпозиума по химическим волокнам, Калинин, ВНИИВПроект, 1977, стр. 50.
5. Г. И. Баренблatt, В. А. Володченков, Д. Я. Павлов, Изв. АН СССР, Механика твердого тела, 1973, № 4, 172.
6. Г. И. Баренблatt, В. А. Володченков, И. М. Керштейн, Д. Я. Павлов, Изв. АН СССР, Механика твердого тела, 1974, № 5, 144.
7. Г. И. Баренблatt, Изв. АН СССР, Механика твердого тела, 1972, № 6, 96.

THE STUDY OF SECOND ORDER NECK IN POLYESTER FILMS

Volodchenkov V. A., Kershstein I. M.

Summary

Within the frameworks of direct mechanical macro-experiment the possibility to realise the second order neck in polyethyleneterephthalate film has been demonstrated. This neck is characterized by not high elongation ratio (1,25—1,30) and a specific geometry. The kinetics of propagation of the second order neck was studied and shown the good agreement of experimental data obtained with the theoretical relationship.
