

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:539.3

#### ОСОБЕННОСТИ РАЗВИТИЯ ШЕЙКИ В ПОЛИМЕРАХ

Темнов О. В.

Многие полимеры обладают естественным механизмом закрепления преимущественной ориентации, реализующимся в процессе распространения шейки.

Несмотря на многочисленные приложения, интерпретация этого явления остается неопределенной. Так, наряду с традиционными представлениями о том, что структура материала в шейке является гомогенной и не зависит от режима вытяжки, имеются данные о решающем влиянии условий деформирования как на кинематику процесса, так и на кинетику превращений при трансформации материала в шейку. Об этом свидетельствуют следующие экспериментальные факты, полученные при исследовании шейки в полиолефинах [1–3].

1. Деформация материального элемента среды после перехода в шейку определяется условиями деформирования: с увеличением скорости растяжения относительное сужение и степень вытяжки растут, шейка становится более рельефной.

2. Образование шейки сопровождается увеличением объемной деформации, что свидетельствует о разрыхлении материала, с ростом скорости этот процесс идет интенсивнее – в полиолефинах дилатация может достигать 40–50%.

3. Наблюдаются два механизма формирования шейки, сказывающиеся на кинематике этого процесса: при больших скоростях вытяжки разрастание шейки происходит только вследствие переноса материала из широкой части образца, а при малых – также и за счет деформации уже трансформированного материала.

Многочисленные указывают на то, что обязательным атрибутом процессов деформации и разрушения являются нарушения сплошности, сказывающиеся на объемной деформации материала. При их множественном распространении в застеклованных полимерах и относительных удлинениях до 10% дилатация имеет тот же порядок и является монотонной функцией деформации, что дает основания определить механизм деформации как кавитационный [4].

Использование прямых физических методов позволяет сделать вывод о том, что эффект макродилатации обусловлен интенсивным «крейзообразованием», причем «крейзу можно представить как пещеру с соединенными между собой сталактитами и сталагмитами» [5]. Хотя присутствие таких дефектов в деформированных полимерах установлено давно [6], многообразные проявления их кинетики до сих пор вызывают интерес.

При хрупком разрушении стеклообразных полимеров, происходящем на фоне малых деформаций, крейзообразование непосредственно предшествует разрыву. Если внешние условия способствуют развитию больших вынужденных деформаций, процесс крейзообразования имеет место

только на начальной стадии вытяжки. Дальнейшая трансформация микротрещин осуществляется путем вытяжки микрошек, связывающих противоположные берега крейз [7]. Реализация этого механизма должна сопровождаться увеличением объема микропор и соответственно сказываться на макроскопической плотности. Такая схема дает возможность выявить причину резкого «утонения» образца. Действительно, особенностью начального этапа разрушения является наличие сети поперечных микротрещин с множественными микрофибриллярными спшивками. По мере дальнейшей микродеформации происходит вытягивание их из основной среды, в результате чего поры развиваются в направлении вытяжки, переходя в направленные полости. Жесткость материала в поперечном направлении падает, и в определенный момент он теряет устойчивость — происходит «схлопывание» пустот, приводящее на макроуровне к спонтанному уменьшению поперечных размеров вытягиваемых образцов — явлению «шейки». В работах [8, 9] движущими силами этого процесса названы силы химической природы, приводящие к «слипанию (коагуляции)» фибрill. В реальной ситуации, видимо, происходит наложение указанных механизмов.

Обратимся к физической интерпретации рассматриваемого перехода. Широкое распространение нашла точка зрения, согласно которой данное явление рассматривается как «фазовое превращение одной кристаллической структуры в другую» [10]. Если принять эту концепцию, то переход должен наблюдаться и в квазистатических условиях. Однако при замедлении вытяжки внешние проявления, характерные для шейки, постепенно нивелируются: менее выраженной становится сама шейка, снижается и практически исчезает пик текучести, соответствующий ему начальный участок однородной деформации становится все более протяженным и достигает сотни процентов.

В работах [11, 12] развиваются соображения, в соответствии с которыми распространение шейки поддерживается благодаря стационарной тензодиффузии — переносу ориентированного вещества под действием градиента напряжения. Предполагается, что плотность материала при трансформации в шейку не меняется. При этом же предположении проведена экспериментальная проверка полученных соотношений [13]. По указанным данным шейка имеет стабильные размеры независимо от режима вытяжки.

Однако, как уже отмечалось, наблюдается существенная зависимость этого процесса от скорости растяжения: при ее изменении преобразуются как геометрические размеры шейки, так и структура материала в ней. Кроме того, деформация образца, связанная с распространением в нем шейки, является обратимой и в значительной степени исчезает при его нагревании после разгрузки [4, 8, 9, 14].

Совокупность приведенных фактов указывает на то, что обсуждаемый процесс неустойчив и определяется характером внешнего возмущения, т. е. шейка возникает в результате неравновесных условий деформирования.

Основные события разыгрываются в зонах схода шейки — здесь локализуются процессы, обеспечивающие в «заторможенных» условиях развитие больших деформаций. Они реализуются за счет образования крейз. Эти процессы приводят к разрыхлению полимера. Появляющаяся неплотность микроструктуры обусловливает излишek свободного объема, благодаря чему становятся возможными большие деформации [8, 9]. Чем выше степень неравновесности, тем эффективнее работает данный механизм, сильнее падение плотности и, как результат, интенсивнее «схлопывание» пустот, что вызывает возникновение более рельефной шейки. Преимущественно механический характер указанного перехода в этих условиях является, видимо, причиной того, что, несмотря на ориентационное упорядочение, плотность материала в шейке оказывается существенно ниже исходной.

В зоне схода шейки разрыхление структуры полимера должно быть еще более значительным, чем в трансформированной его части. При больших скоростях растяжения процесс становится неустойчивым — происходит срыв в зоне сужения, приводящий к разрушению образца. Образно выражаясь, имеет место «турбулентный» режим течения. В пользу этого свидетельствует и то обстоятельство, что он устанавливается не сразу, а с определенной задержкой, во время которой реализуются переходные процессы, выражающиеся в неоднородном распределении плотности на начальных этапах деформирования [1, 2].

С понижением скорости вытяжки крейзообразование проходит не столь интенсивно, менее выраженной становится сама шейка, более заметную роль играют традиционные механизмы деформации, свойственные высокоэластичным материалам, продолжающие работать и после перехода в шейку. Таким образом, термодинамическая трактовка является решающей при построении модели развития шейки [15].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вакуленко А. А., Журавлев В. П., Темнов О. В. В кн.: Исследования по упругости и пластичности. Л.: ЛГУ, 1976, вып. 11, с. 37.
2. Беляев В. М., Горбачев Б. Н., Темнов О. В. В кн.: Проблемы механики деформируемого твердого тела. Л.: ЛГУ, 1982, вып. 14, с. 101.
3. Темнов О. В. В кн: Вопросы механики строительных конструкций и материалов. Л.: Ленинград. инж-строит. ин-т, 1984, с. 145.
4. Бакнелл К. Б. Ударопрочные пластики. Л.: Химия, 1981, с. 327.
5. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979, с. 440.
6. Бессонов М. И., Кувшинский Е. В. Физика твердого тела, 1961, т. 3, с. 607.
7. Peterlin A. Paper Presented at the Material Science Seminar of the American Society Metallurgist. Research Triangle Institute, Preprint № 385, 1973, p. 11.
8. Волынский А. Л., Луковкин Г. М., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 785.
9. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1984, с. 190.
10. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М.: Химия, 1967, с. 232.
11. Баренблatt Г. И. Прикл. математика и механика, 1964, т. 28, вып. 6, с. 1048.
12. Баренблatt Г. И. Механика твердого тела, 1972, № 6, с. 96.
13. Баренблatt Г. И., Володченков В. А., Павлов Д. Я. Механика твердого тела, 1973, № 4, с. 172.
14. Каппацио Дж., Гибсон А. Г., Уорд И. М. В кн.: Сверхвысокомодульные полимеры/Под ред. Чиффери А., Уорда И. Л.: Химия, 1983, с. 12.
15. Вакуленко А. А., Темнов О. В. Докл. АН ССРР, 1984, т. 278, № 6, с. 1326.

Ленинградский государственный  
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
18.VII.1985

УДК 541(515+64)

#### ИОН-РАДИКАЛЬНЫЕ СОЛИ 7,7,8,8-ТЕТРАЦИАНХИНОДИМЕТАНА НА ОСНОВЕ ПРОТОНИРОВАННЫХ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

Варакина Е. Н., Мостовой Р. М., Пебалк Д. В.,  
Гитина Р. М., Котов Б. В., Праведников А. Н.

Полимерные ион-радикальные соли 7,7,8,8-тетрацианхинодиметана (ТЦХМ) обладают в ряде случаев низким удельным сопротивлением  $\rho$ , растворимы и образуют при достаточно высокой ММ поликатиона пленки и покрытия на подложках [1]. Известные методы их синтеза, однако, достаточно сложны и многостадийны, поэтому актуальной представляется