

УДК 541.64:539.3

АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНОЕ РАСПРОСТРАНЕНИЕ ШЕЙКИ В РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИМЕРАХ

© 2003 г. С. Л. Баженов*, Ю. А. Родионова**, А. С. Кечекьян*

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

**Московский педагогический государственный университет
119992 Москва, М. Пироговская ул., 1

Поступила в редакцию 24.12.2002 г.
Принята в печать 28.01.2003 г.

Обнаружено автоколебательное распространение шейки в ПЭВП и изотактическом ПП. Автоколебательное распространение шейки в полимерах носит общий характер и наблюдается в ПЭТФ, ПА-6, ПВХ, синдиотактическом и изотактическом ПП, ПЭВП. Кристаллизация полимеров не является обязательным условием, определяющим возможность возникновения колебаний. Критическая податливость (длина образца), при которой появляются колебания, зависит от типа полимера. В некоторых случаях обнаружены весьма сложные режимы колебаний, причина появления которых не вполне ясна.

ВВЕДЕНИЕ

При растяжении металла в области гелиевых температур Portevin и LeChatelier [1] обнаружили возникновение пластического деформирования металла, при котором медленное деформирование материала чередовалось с резким ускорением процесса течения. В полимерах похожее поведение наблюдали в работах [2, 3]. В работе [4] показано, что автоколебательное распространение шейки в аморфном ПЭТФ сопровождается периодическим разогревом узкой зоны на границе шейки и упругой части образца, в которой локализовано пластическое деформирование полимера. С скачок температуры на фронте шейки достигал 95–140°C, так что в результате разогрева температура переходной зоны превышала температуру стеклования ПЭТФ (~75°C).

Предложено два объяснения механических и тепловых колебаний при распространении шейки. Согласно первому, при удлинении образца совершается механическая работа, которая выделяется в виде тепла в переходной зоне между шейкой и неориентированной областью [4]. Как следствие, переходная зона разогревается, что при некоторых условиях может приводить к появ-

лению неустойчивого распространения шейки [5, 6]. Второе объяснение автоколебаний в ПЭТФ связывает его с кристаллизацией в переходной зоне [7–9].

Цель настоящей работы состоит в исследовании степени общности автоколебательного распространения шейки в полимерах. Для этого изучали растяжение различных полимеров, как кристаллизующихся, так и аморфных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Испытывали плоские образцы, приготовленные из изотактического ПП, полиамида-6 (ПА-6), ПВХ, ПЭВП, а также аморфного ПЭТФ. Образцы имели вид прямоугольных полосок шириной 5 мм и длиной 20–50 мм. Перед растяжением образец несколько раз перегибали по толщине для инициации образования шейки в его рабочей части.

Растяжение образцов осуществляли в универсальной испытательной машине “Autograph” фирмы “Shimadzu”, снабженной компьютером для регистрации результатов измерений. Частота опроса составляла 20 с⁻¹. Растягивающее напряжение рассчитывали на исходное недеформированное

E-mail: Bazhenov@ispn.ru (Баженов Сергей Леонидович).



Рис. 1. Схема испытания образца (1) с пружиной (2).

сечение образца. Растворение проводили при комнатной температуре в термокамере для избежания случайного обдува образца.

Согласно работе [4], колебания силы в ПЭТФ появляются, если длина образца превышает некоторое критическое значение. В процессе роста шейки течение материала приводит к увеличению длины и запасенной упругой энергии образца. Чтобы моделировать растворение очень длинных образцов, к ним последовательно присоединяли пружину, как схематически показано на рис. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ

На рис. 2 приведен характер колебаний напряжения при растворении образца ПА-6, соединенного с пружиной податливостью 0.6 мм/Н. Податливостью D называют коэффициент пропорциональности между удлинением образца ΔL и приложенной силой F ($\Delta L = DF$). В отсутствие пружины податливость упругого образца длиной L равна $D = L/ES$, где E – модуль упругости материала и S – поперечное сечение образца. Таким образом, податливость образца пропорциональна его длине. Податливость, равную 0.6 мм/Н, образец ПА-6, соответствующий рис. 2, имел бы

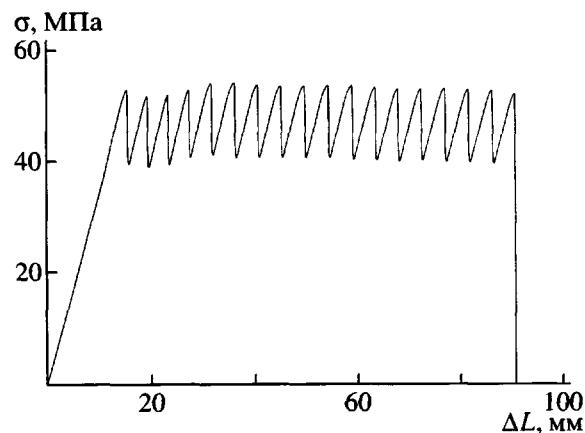


Рис. 2. Диаграмма растворения ПА-6. Начальная длина образца 20 мм, толщина 0.2 мм, ширина 5 мм, скорость растворения 50 мм/мин. Образец испытывался с пружиной податливостью 0.6 мм/Н.

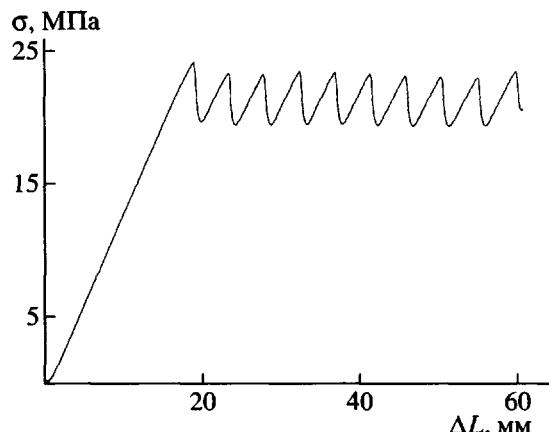


Рис. 3. Диаграмма растворения ПП. Начальная длина образца 10 мм, толщина образца 0.03 мм, ширина 5 мм, температура испытания 23°C, скорость растворения 200 мм/мин, податливость пружины 9 мм/Н.

при длине ~400 мм. Ранее колебания при растворении ПА-6 наблюдались в работе [2].

На рис. 3 дана диаграмма напряжение–удлинение образца изотактического ПП, испытываемого с пружиной податливостью 9 мм/Н. Как видно, рост шейки происходит в колебательном режиме. В синдиотактическом ПП колебания наблюдали и ранее [10], однако в обычном изотактическом ПП они описывались здесь впервые. Для образца ПП без пружины податливость, равная 9 мм/Н, соответствует длине образца ~900 мм. Образцы такой длины испытываются крайне редко, вслед-

ствие чего в обычном изотактическом ПП колебания ранее не наблюдали.

Диаграмма колебаний образца ПЭВП, испытываемого с пружиной податливостью 2 мм/Н, представлена на рис. 4. Без пружины испытываемый образец имел бы такую податливость при длине ~7 м. Автоколебания при растяжении ПЭ описаны впервые.

Диаграмма растяжения ПВХ, на которой видны колебания небольшой амплитуды, приведена на рис. 5а. Отметим, что колебания в ПВХ были описаны Л.М. Ярышевой с соавторами [11]. Более детальный анализ этой диаграммы (рис. 5б) показывает, что на фоне колебаний с периодом ~3.5 с наблюдаются мелкие колебания, частота которых в ~15 раз выше. Общий эффект выглядит как независимое наложение колебаний двух типов. Это позволяет предположить, что колебания указанных типов определяются различными механизмами. Колебания такого вида, как показано на рис. 5б, описаны впервые.

На рис. 6а приведена диаграмма растяжения образца ПЭТФ, растягиваемого со скоростью 30 мм/мин. При удлинении на $\Delta L \sim 60$ мм появляются регулярные периодические колебания. При удлинении $\Delta L \sim 80$ мм характер колебаний меняется. Они остаются периодическими, однако характер изменения напряжения в каждом периоде становится сложным. Максимальное напряжение в первом периоде колебания (рис. 6б) мало, затем оно постепенно возрастает в ряду от первого до четвертого цикла, после чего амплитуда вновь становится малой. Дальнейшее увеличение длины образца привело к еще одному переходу от “четвертых” к “тройным” колебаниям (рис. 6в).

Вид шейки образца ПЭТФ в просвечивающем оптическом микроскопе в области “четвертых” колебаний на рис. 6б представлен на рис. 7а. Увеличенное изображение шейки дано на рис. 7б. Стрелкой показано направление распространения шейки. Темные полосы соответствуют областям 1–2–3–4 на рис. 6б, т.е. областям с повышенной скоростью распространения шейки. Фотография подтверждает сложный характер колебаний. Отметим, что впервые “двойные” колебания в ПЭТФ описаны в работе [4]. Явление такого рода В.И. Арнольд связал с “удвоением” периода, и его причину он объяснил потерей устойчивости предельного цикла колебаний [12].

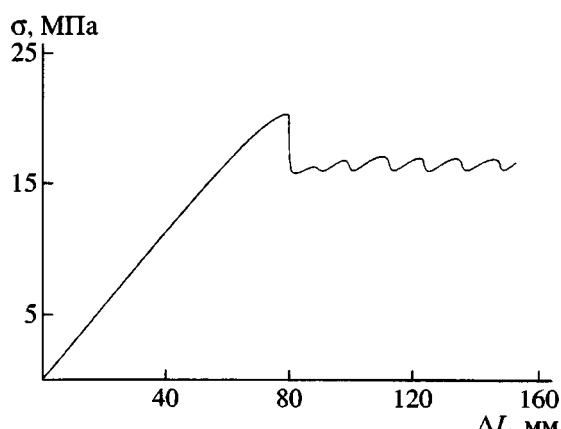


Рис. 4. Диаграмма растяжения ПЭВП. Начальная длина образца 10 мм, толщина 0.34 мм, ширина 5 мм, скорость растяжения 80 мм/мин, податливость пружины 2 мм/Н.

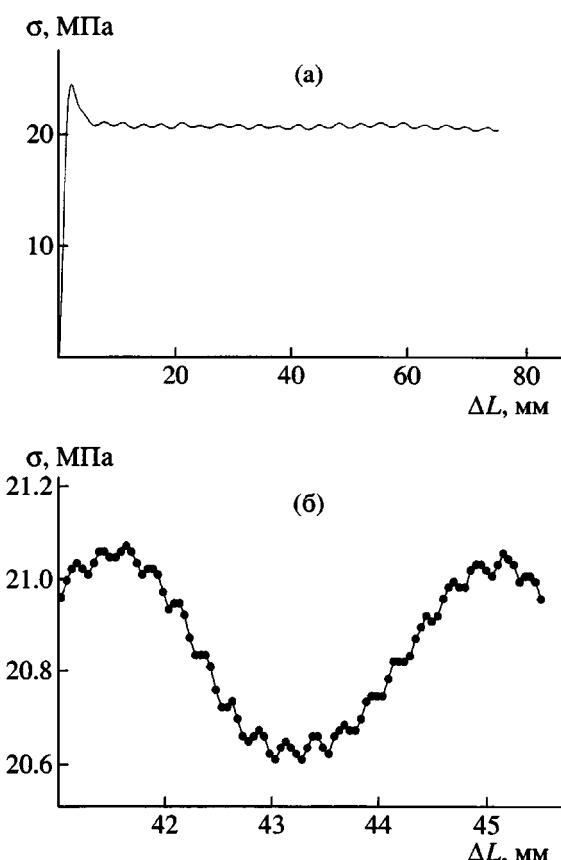


Рис. 5. Диаграмма растяжения ПВХ (а) и изменение напряжения в пределах одного периода колебаний (б). Начальная длина образца 30 мм, толщина 0.9 мм, ширина 5 мм, скорость растяжения 40 мм/мин.

Приведенные на рис. 6 и 7 данные показывают, что потеря устойчивости предельного цикла может приводить не только к удвоению

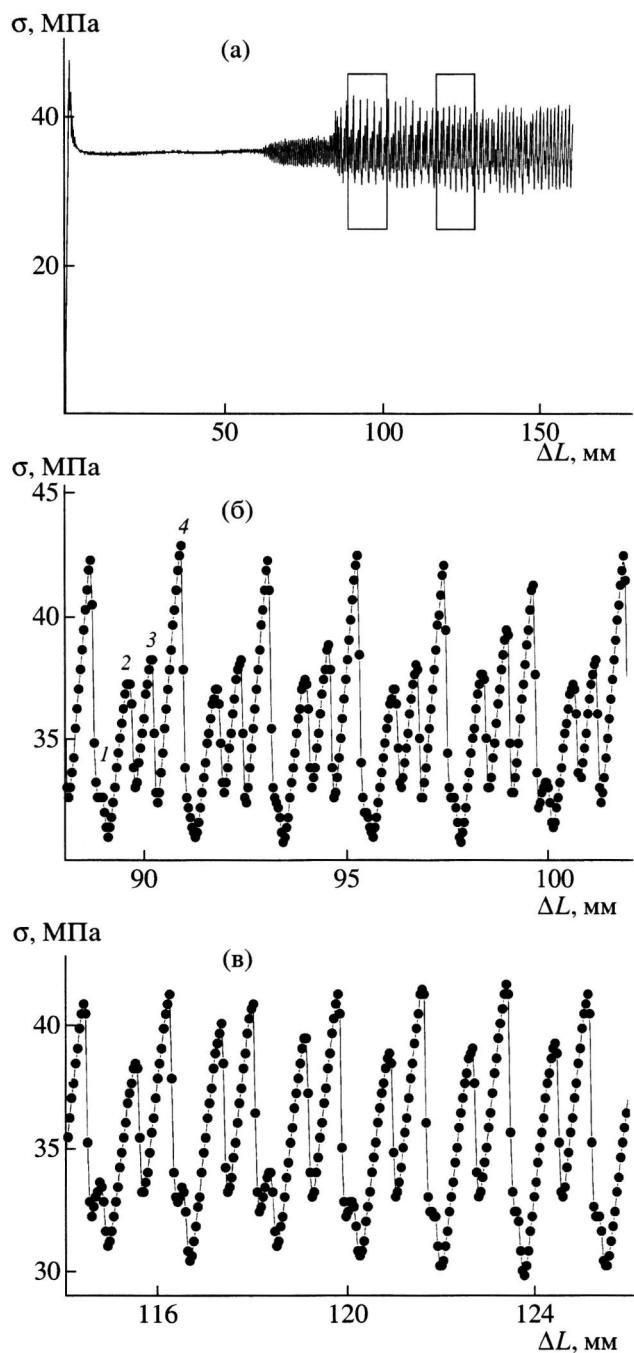


Рис. 6. Диаграмма растяжения ПЭТФ (а), б и в – увеличение областей, отмеченных на рис. б а) прямоугольниками. Начальная длина образца 50 мм, толщина 0.25 мм, ширина 5 мм, скорость растяжения 50 мм/мин.

периода, но и к колебаниям более сложного характера. “Тройные” колебания (рис. бв) не могут быть связаны с удвоением периода, и, следовательно, потеря устойчивости предельного цикла может иметь более сложный характер, чем просто удвоение. Наблюдаемые

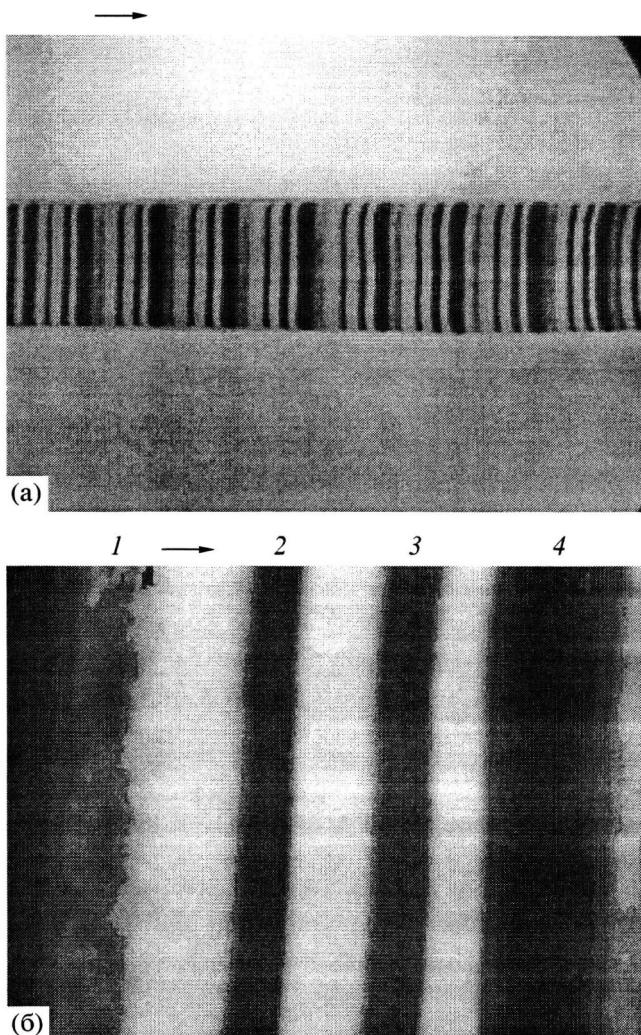


Рис. 7. Шейка ПЭТФ в просвечивающем оптическом микроскопе в области, соответствующей рис. бб. Стрелкой показано направление распространения шейки. 1, 2, 3, 4 – области, соответствующие пикам на рис. бб.

колебания авторы предлагают назвать “биениями”.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе показано, что колебательный характер распространения шейки наблюдается при растяжении целого ряда полимеров. Это свидетельствует об общем характере рассматриваемого явления. Однако автоколебания возникают лишь при выполнении двух условий – скорость растяжения должна быть выше некоторого значения (20–200 мм/мин), а длина образцов должна превышать некоторое критическое значение. В ПА-6, ПП и ПЭВП кри-

тическая длина образца сравнительно велика, поэтому в указанных полимерах колебания наблюдать довольно сложно. Наиболее легко колебания возбуждаются в ПЭТФ, вследствие чего сложилось мнение, что колебания являются специфичной особенностью данного полимера.

Несмотря на общий характер явления, колебания в различных полимерах имеют свою специфику. В частности, в некоторых полимерах они появляются при довольно высокой податливости. Причина разного значения критической податливости в различных полимерах неясна.

ПЭВП и ПП имеют полукристаллическую структуру, и при вытяжке их степень кристалличности значительно увеличиваться не может. Колебания наблюдаются также в аморфном ПВХ, не способном к кристаллизации, причем для их возбуждения не требуется пружина. Это позволяет сделать вывод, что кристаллизация не имеет определяющего значения для появления автоколебаний.

Кроме того, колебания в ПЭВП и ПП появляются при температуре, превышающей температуру стеклования данных полимеров. Это позволяет сделать вывод, что переход через температуру стеклования не является необходимым условием возникновения колебаний.

Таким образом, возникновение автоколебаний не обязательно связано с кристаллизацией полимеров при переходе в шейке. В настоящей работе колебания обнаружены при растяжении ПЭВП и изотактического ПП. Это позволяет считать, что автоколебания характерны для всех полимеров, деформирующихся с образованием шейки. Кри-

тическая податливость (длина), при которой появляются колебания, зависит от типа полимера. В некоторых случаях наблюдаются весьма сложные режимы колебаний, причина появления которых пока неясна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Portevin A., LeChatelier F. // Trans. Am. Soc. for Steel Treating. 1924. V. 5. P. 457.
2. Hookway D.C. // J. Textile Institute. 1958. V. 49. P. 292.
3. Roth W., Schroth R. // Faserforsch. und Textiltechn. 1960. V. 11. P. 312.
4. Кечекъян А.С., Андрианова Г.П., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 11. С. 2424.
5. Баренблatt Г.И. // Механика твердого тела. 1970. № 5. С. 121.
6. Баженов С.Л., Кечекъян А.С. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 1. С. 63.
7. Pakula T., Fischer E.W. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. P. 1705.
8. Нарисава И. Прочность полимерных материалов. М.: Химия, 1987.
9. Godovsky Y.K. Thermophysical Properties of Polymers. Berlin: Springer-Verlag, 1993. P. 227.
10. Ebener H., Pleuger B., Peterman J. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 71. P. 813.
11. Ярышева Л.М., Пазухина Л.Ю., Сточес Р.Н., Заварова Т.Е., Бакеев Н.Ф., Козлов П.В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2156.
12. Арнольд В.И. Дополнительные главы теории обыкновенных дифференциальных уравнений. М.: Наука, 1978.

Self-Oscillation Neck Propagation in Various Polymers

S. L. Bazhenov*, Yu. A. Rodionova**, and A. S. Kechek'yan*

*Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia

**Moscow State Pedagogical University,
ul. Malaya Pirogovskaya 1, Moscow, 119992 Russia

Abstract—In a HDPE and isotactic PP, neck propagation shows a well-pronounced self-oscillation character. Self-oscillation neck propagation in polymers is found to be a general tendency which is observed for PET, PA-6, PVC, syndiotactic and isotactic PPs, and HDPE. The development of self-oscillations is not necessarily provided by crystallization of polymers. Critical compliance (the length of the test sample), at which oscillations arise, depends on the type of polymer. In some cases, rather complex self-oscillation regimes are observed; the nature of this behavior is still unclear.