

УДК 541.64:539.3

О РОЛИ ПОРООБРАЗОВАНИЯ В АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНОМ РАСПРОСТРАНЕНИИ ШЕЙКИ В ПОЛИЭТИЛЕНРЕФТАЛАТЕ¹

© 2005 г. А. С. Кечекян*, Ю. А. Родионова**, С. Л. Баженов*

*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 27.01.2004 г.

Принята в печать 22.09.2004 г.

Существует два режима автоколебательного распространения шейки в аморфном ПЭТФ. Первый связан с образованием пор, которые предположительно снижают теплопроводность и способствуют быстрому разогреву зоны перехода неориентированного полимера в шейку. Поры появляются, если при растяжении и сжатии полимера образуются полосы сдвига. Второй режим колебаний наблюдается при отсутствии пор. В этом случае разогрев полимера и снижение напряжения происходят значительно медленнее, и для возбуждения автоколебаний образец необходимо нагружать с помощью последовательно соединенной пружины (при обычных длинах образцов). Отжиг ПЭТФ в воде подавляет появление полос сдвига, что приводит к изменению режима колебаний.

ВВЕДЕНИЕ

При растяжении металла в области криогенных температур Portevin и LeChatelier [1] обнаружили периодическое чередование стадий медленного и быстрого пластического деформирования металла. В полимерах похожее поведение, состоящее в периодическом ускорении фронта шейки, наблюдали в работах [2, 3]. Скачкообразное распространение шейки в ПЭТФ сопровождается периодическим разогревом узкой зоны между шейкой и неориентированной частью образца, где локализовано пластическое деформирование полимера [4]. При растяжении в области комнатных температур вследствие локального разогрева максимальные значения температуры в этой зоне достигают 120–140°C, что значительно пре-восходит температуру стеклования ПЭТФ (~70°C). Разогрев полимера объясняют тем, что при удлинении образца совершается механическая работа, которая практически целиком переходит в тепло [5].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32764).

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

Согласно работе [4], колебания появляются лишь при достижении некоторой критической длины образца. При большой начальной длине они возникают сразу после образования шейки. При малой начальной длине образца шейка вначале распространяется с постоянной скоростью, а затем происходят колебания. В этом случае последовательное соединение с образцом мягкой пружины инициирует колебания сразу после образования шейки. Первая попытка ответа на вопрос, почему для возникновения колебаний образец должен иметь достаточную длину, была предпринята Баренблаттом [6]. Он предложил модель, согласно которой переход полимера в шейку происходит в узкой зоне, длина которой предполагалась не зависящей от растягивающего напряжения и температуры. В рамках этой модели были проанализированы уравнения, описывающие изменение температуры и напряжения. Показано, что при достижении некоторой критической податливости (длины) образца их решение становится неустойчивым, и появляются колебания [6].

Аналитическое выражение для критической податливости было выведено в работе [7]. При очень большой податливости критерий возникновения колебаний упрощается и сводится к очевидному условию механической неустойчивости

(критерию Давиденкова) $d\sigma/dv < 0$, где σ – нижний предел текучести, v – скорость растяжения [8].

Проверка теории показала, что она принципиально расходится с экспериментом. В частности, режим возбуждения колебаний в ПЭТФ является жестким. Иными словами, малые отклонения (напряжения или температуры) от положения равновесия затухают, а большие отклонения приводят к возбуждению колебаний. Однако еще более неожиданным оказалось наличие колебаний при высоких скоростях растяжения, когда не выполняется критерий Давиденкова. К примеру, в ПЭТФ колебания экспериментально наблюдаются в диапазоне скоростей 15–5000 мм/мин, хотя критерий Давиденкова выполняется лишь при скоростях 10–150 мм/мин [9]. Это означает, что природа колебаний осталась невыясненной. Данное обстоятельство потребовало проведения дальнейших исследований, направленных на накопление экспериментальных фактов.

Очевидно, разогрев полимера тем выше, чем меньше объем, внутри которого протекает процесс деформирования и выделяется тепло. Таким объемом могут быть полосы сдвига, и ранее высказывалось основанное на экспериментах предположение, что автоколебания развиваются лишь в материалах, деформирующихся путем образования полос сдвига [10]. На этом основании был предложен тест, выявляющий способность материала к развитию полос сдвига. Маленький стальной шарик диаметром 1 мм вдавливали в пленку полимера, положенную на твердое основание. Место вдавливания затем рассматривали в скрещенных поляроидах оптического микроскопа. Если деформация протекает с образованием полос сдвига, они видны вблизи лунки, образовавшейся при вдавливании шарика. На основании эпизодических наблюдений было замечено, что ПЭТФ при некоторых условиях теряет способность к автоколебательному механизму деформирования, причем одновременно наблюдается исчезновение или резкое снижение количества микрополос сдвига при вдавливании шарика.

Цель настоящей работы – систематическое исследование наблюдаемого эффекта и выявление связи структуры полимера (в частности, появления полос сдвига) с возникновением автоколебательного режима деформирования ПЭТФ. Для

этого изучали влияние отжига ПЭТФ в воде до 100°C (что недостаточно для кристаллизации), подавляющего образование полос сдвига, на критическую податливость образца, при которой появляются автоколебания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ПЭТФ толщиной 0.05 и 0.09 мм испытывали методом одноосного растяжения. Образцы представляли собой прямоугольные полоски шириной 5 мм и длиной 20–50 мм. Перед растяжением их несколько раз перегибали по толщине для инициации образования шейки в рабочей части. Растяжение проводили при помощи универсальной испытательной машины "Autograph" фирмы "Shimadzu", снабженной компьютером для регистрации результатов измерений. Частота опроса составляла 20 с⁻¹. Растягивающее напряжение рассчитывали на исходное недеформированное сечение образца.

Связь полос сдвига с возникновением колебаний проводили путем отжига полимера в воде. Образцы ПЭТФ крепили в металлическую рамку и погружали на 2 мин в воду с температурой 20–100°C. Затем их охлаждали и растягивали с постоянной скоростью при комнатной температуре. Одновременно проводили тест на появление сдвигов путем вдавливания металлического шарика диаметром 1 мм. Для этого на предметное стекло микроскопа помещали полимерную пленку и шарик, который закрывали вторым предметным стеклом, а сверху устанавливали гирю весом 2 кг.

Критическую податливость образца определяли путем его растяжения до появления автоколебаний. После этого образец разгружали, нагружали повторно и по линейной части диаграммы нагружения узнавали критическую податливость образца, при которой возникают колебания. Таким же образом оценивали критическую податливость образцов с последовательно соединенной пружиной. В данном случае использовали набор пружин с различной податливостью.

В предварительных испытаниях сравнивали значения критической податливости, полученные в экспериментах с пружиной и без нее. Для этого брали образец длиной 40 мм и определяли критическую податливость образца, при которой само-

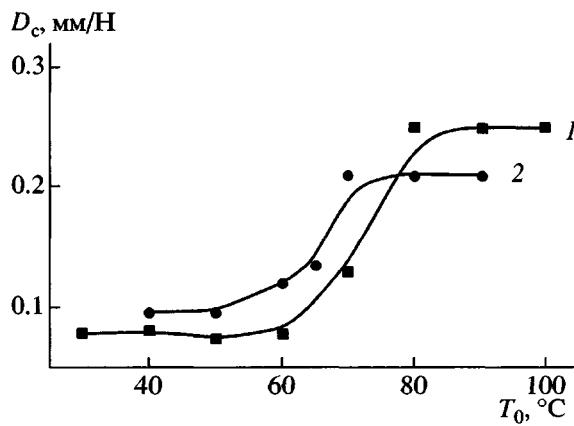


Рис. 1. Зависимость критической податливости образца D_c от температуры отжига T_0 для образцов ПЭТФ толщиной 50 (1) и 95 мкм (2).

произвольно появлялись колебания. Затем образец ПЭТФ длиной 20 мм испытывали с последовательно соединенной пружиной. Сравнение полученных значений показало, что с точностью до 20% колебания возникают при одном и том же значении податливости.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Влияние отжига

Согласно работе [4], существует критическая длина (податливость) образца, ниже которой колебания не появляются. Податливостью D называют коэффициент пропорциональности между удлинением образца ΔL и приложенной силой F ($\Delta L = DF$). В отсутствие пружины податливость упругого образца пропорциональна его длине и равна $D = L/ES$, где E – модуль упругости материала, S – поперечное сечение образца. На рис. 1 приведена зависимость критической податливости образца, при которой возбуждаются колебания, от температуры отжига ПЭТФ в воде. Кривая имеет вид ступени. Ниже 60°C и выше 80°C критическая податливость постоянна, а в области 70°C она резко возрастает. Выше 70°C колебания возникали, лишь если податливость системы увеличивали с помощью последовательно соединенной пружины как описано в работе [11]. Используя пружины различной жесткости, определяли минимальную податливость образца с пружиной, при которой появляются колебания. Как известно, температура стеклования ПЭТФ равна 70–75°C, и резкий рост критической податливости происходит в этой области температур.

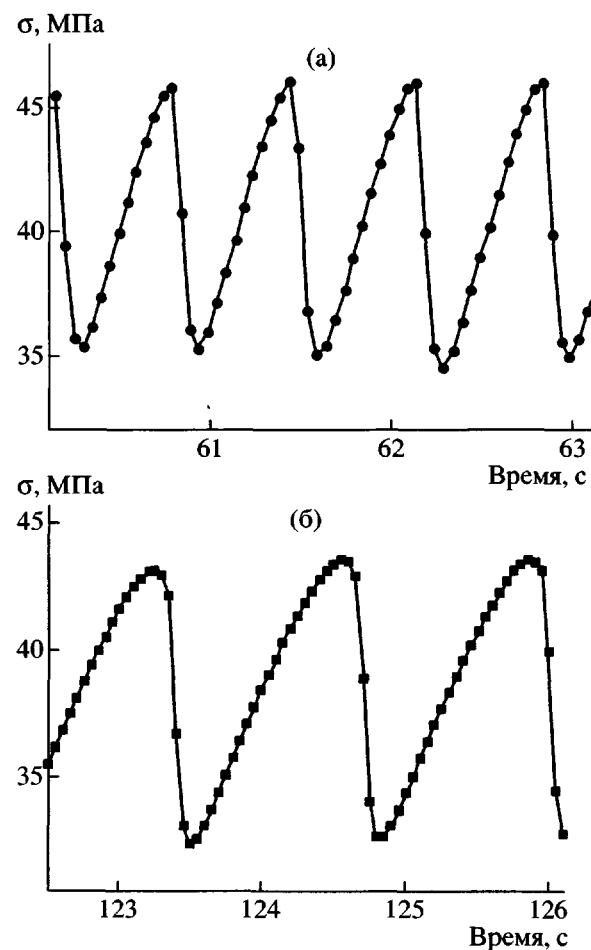


Рис. 2. Колебания растягивающего напряжения σ в зависимости от времени для образцов ПЭТФ, отожженных при 40 (а) и 90°C (б). Скорость растяжения 50 мм/мин.

Рисунок 2 демонстрирует характер колебаний растягивающего напряжения в образцах, отожженных при 40 (а) и 90°C (б), что соответствует нижней и верхней ступеням на рис. 1. Отжиг при высокой температуре приводит к сглаживанию пиков напряжения.

Соответствующие производные величины растягивающего напряжения по времени приведены на рис. 3. Согласно работе [7], изменение этой производной описывается формулой

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{V - (\lambda - 1)u}{D},$$

где λ – степень вытяжки полимера в шейке, D – податливость образца, u – скорость фронта шейки. Если скорость распространения шейки равна нулю, то величина $d\sigma/dt$ должна быть постоянной

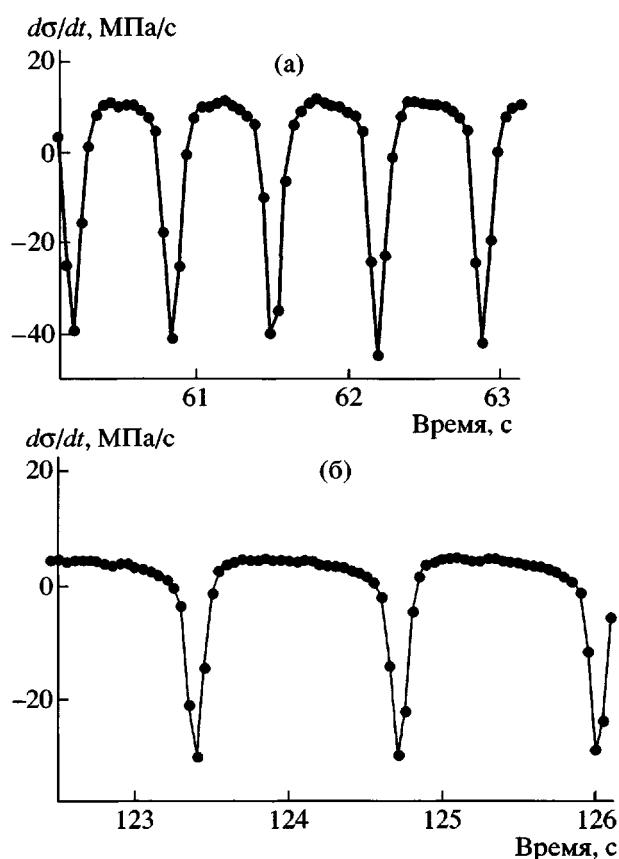


Рис. 3. Изменение производной от растягивающего напряжения по времени $d\sigma/dt$. Данные соответствуют рис. 2.

и равной отношению V/D . Область постоянства этой производной на рис. 3 отсутствует. Вид данной зависимости свидетельствует о том, что цикл колебания состоит из двух стадий – более длительной стадии ускорения течения, на которой величина $d\sigma/dt$ уменьшается, и стадии возрастания производной, соответствующей уменьшению скорости распространения шейки. Отжиг полимера при высокой температуре приводит к тому, что стадия постепенного ускорения фронта шейки становится более длительной, происходит сглаживание пиков напряжения на рис. 2. Несколько неожиданным является то, что очень быстро скорость роста шейки замедляется несмотря на сильный разогрев полимера.

Оптическое изображение шейки в температурной области, соответствующей нижней ступени на рис. 1, показано на рис. 4. В шейке видны периодически чередующиеся темные и светлые полосы, ориентированные перпендикулярно направлению вытяжки. Темные полосы появились

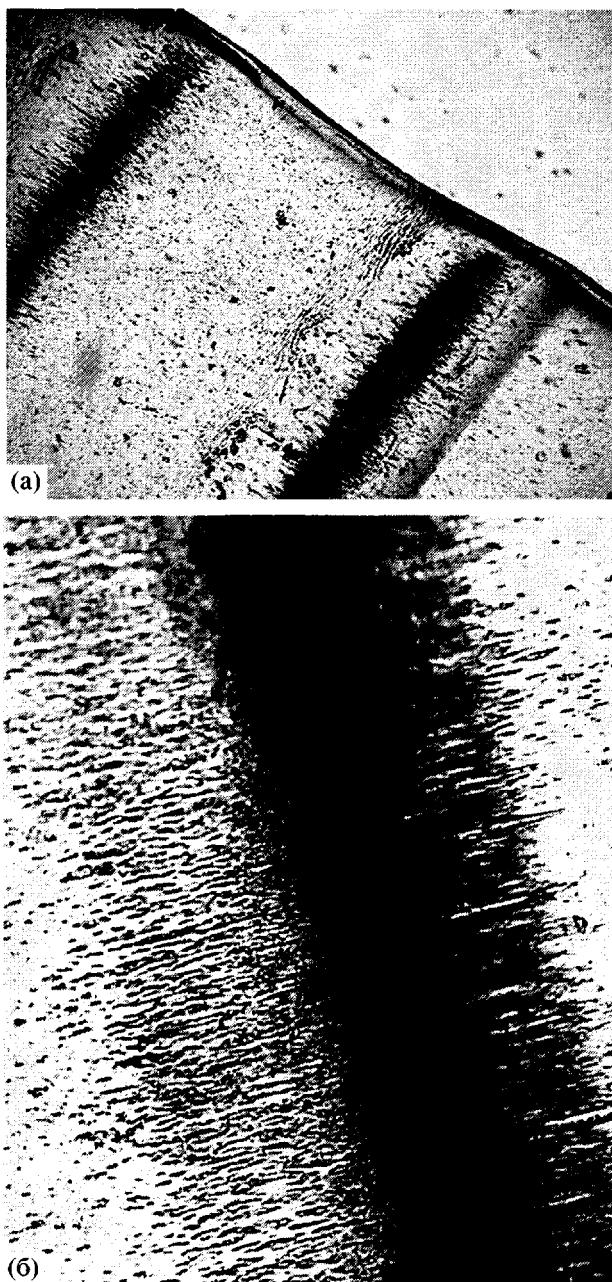


Рис. 4. Вид шейки в оптическом микроскопе (температура отжига 40°C), $\times 65$ (а); мутная полоса показана с большим увеличением, $\times 180$ (б).

при скачке фронта шейки [4]. Они обусловлены порами, удлиненными вдоль направления вытяжки, как установлено при большем увеличении на рис. 4б. Структура пор в темной полосе видна в растровом электронном микроскопе на продольном сколе, полученном при температуре жидкого азота (рис. 5). На стадии медленного распространения шейки (при возрастании напряжения) поры не появлялись, и материал оставался прозрач-

ным, что соответствует светлым полосам на рис. 4а. Отметим, что при скачке фронта шейки температура переходной зоны максимальна. Это означает, что поры появлялись при повышенных температурах полимера. Если образец отжигался выше 80°C, поры не возникали, и шейка оставалась прозрачной как при медленном, так и при быстром распространении.

Переходные процессы

Колебания характеризуются периодическим замедлением и ускорением скорости распространения шейки. Рисунки 6а, бб иллюстрируют реакцию неотожженного ПЭТФ на искусственное изменение скорости растяжения. Чтобы избежать появления колебаний, испытывали образцы с небольшой начальной длиной (20 мм). В точке A скорость уменьшили от 50 до 0.5 мм/мин, и напряжение вначале снизилось, а затем начало расти. Повышение напряжения объясняется снижением температуры переходной зоны. Через 4 с в точке B скорость растяжения увеличили до исходных 50 мм/мин, и напряжение прошло через максимум, напоминающий зуб текучести. Напряжение снизилось до нижнего предела текучести за ~4 с.

В нижней части рисунка представлено увеличенное изображение этой области. Снижение напряжения за максимумом носит немонотонный характер, и на медленно снижающееся напряжение с характерным временем 4 с накладываются колебания с характерным временем ~0.3 с. Такое же колебание, отмеченное стрелкой, наблюдается сразу за зубом текучести. При быстром снижении напряжения в шейке появляется мутная полоса, аналогичная показанной на рис. 2, но имеющая меньшую интенсивность.

На рис. 6в, бг приведена диаграмма растяжения для случая, когда интервал между точками A и B был увеличен до 20 с. В этом случае колебательный характер процесса еще более очевиден, чем на предыдущем рисунке. Мутная полоса была более интенсивной. Когда интервал между точками A и B уменьшили до 1 с, быстрый колебательный процесс оказался подавленным, и напряжение медленно снизилось (за ~4 с). Поры (мутная полоса) в шейке в данном случае не появились. Это позволяет сделать вывод о том, что существует два режима снижения напряжения. Первый быстрый процесс характеризуется време-

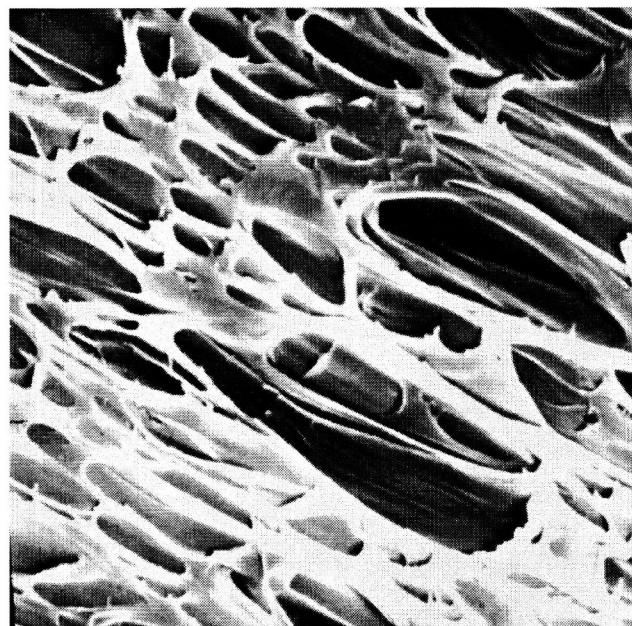


Рис. 5. Поры в мутной полосе на продольном сколе шейки в растровом электронном микроскопе. $\times 1000$.

нем ~0.3 с. В шейке появляются поры. Очевидно, падение напряжения обусловлено резким скачком фронта шейки вследствие быстрого разогрева полимера. Второму, более медленному режиму снижения напряжения отвечает в ~10 раз большее характерное время, и поры (полоса) не появлялись. Изменяя время между точками A и B, оказалось возможным либо подавлять, либо стимулировать порообразование. Стадия ускорения распространения фронта шейки и связанного с ним падения напряжения является наиболее важной фазой колебательного процесса. Наличие двух механизмов снижения напряжения указывает на существование двух режимов колебаний, связанных с появлением или отсутствием пор.

Связь с полосами сдвига

Для выяснения связи порообразования с полосами сдвига в пленку ПЭТФ вдавливали стальной шарик диаметром 1 мм. Место вдавливания рассматривали в скрещенных поляроидах в иммерсионном оптическом микроскопе. На рис. 7а приведены изображения образца после такого воздействия на пленку, отожженную при 40°C. Область вдавливания имеет вид круга в правом верхнем углу. Видна также сетка изогнутых пересекающихся под прямым углом полос сдвига. Помимо

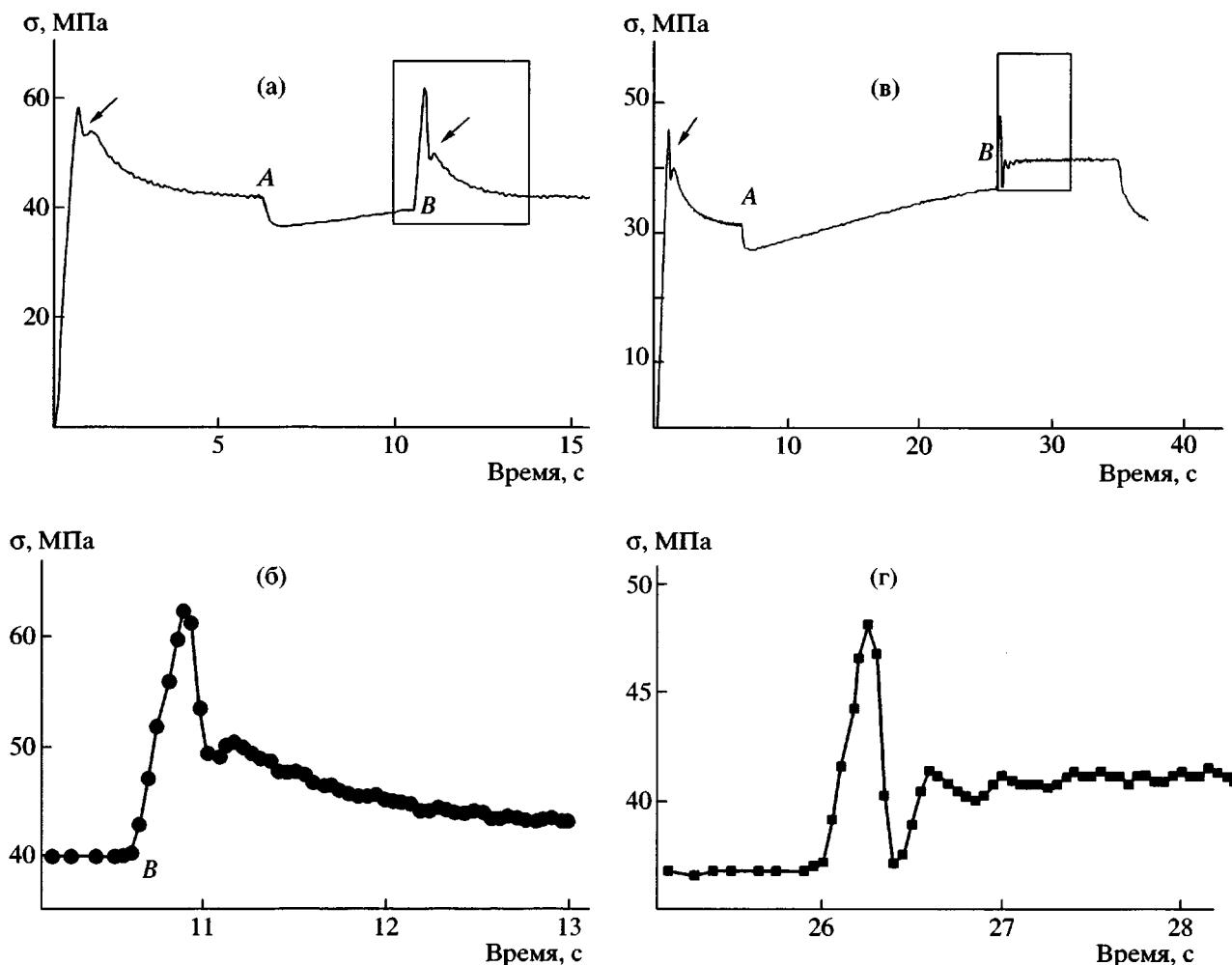


Рис. 6. Реакция ПЭТФ на изменение скорости растяжения. До точки А и после точки В скорость движения захватов была равна 50 мм/мин; между точками А и В – 0.5 мм/мин. Интервал времени между точками А и В равен 4 (а, б) и 20 с (в, г). б, г – увеличенные фрагменты на рис. ба и бв.

них наблюдаются крейзы, представляющие собой прямые радиальные линии (на снимке слева) с центром в области вдавливания. Деформируемая область на рис. 7а характерна как для исходного неотожженного полимера, так и для температур отжига 20–65°C. Отжиг изменяет характер пластического течения полимера. После отжига при 70°C резко уменьшается количество и увеличивается ширина полос (рис. 5б). Повышение температуры отжига до 75°C практически подавляло появление полос сдвига. При этом перестают появляться поры. Таким образом, в температурной области резкого увеличения критической податливости на рис. 1 подавляется порообразование и исчезают полосы сдвига. Это позволяет сделать вывод о том, что возникновение колебаний облегчено, если полимер деформируется посредством образования полос сдвига.

На рис. 8 показан вид зоны перехода в шейку ПЭТФ, отожженного при 40°C. Направление растяжения отмечено стрелками. Нижняя часть образца соответствует неориентированной области, а верхняя постепенно сужающаяся – шейке. Между ними находится узкая горизонтальная переходная область, в которой резко уменьшается толщина образца. Перед ней в неориентированной части полимера наблюдается сетка полос сдвига, ориентированных под углом ~45° к оси растяжения. Как и при сжатии шариком, при растяжении пластическое деформирование ПЭТФ в области перехода сопровождается появлением полос сдвига. После отжига выше 75°C полосы сдвига в переходной зоне не наблюдались (рис. 8б).

На рис. 9 представлено растровое электронное изображение поверхности скола неориентированной области полимера перед фронтом шейки

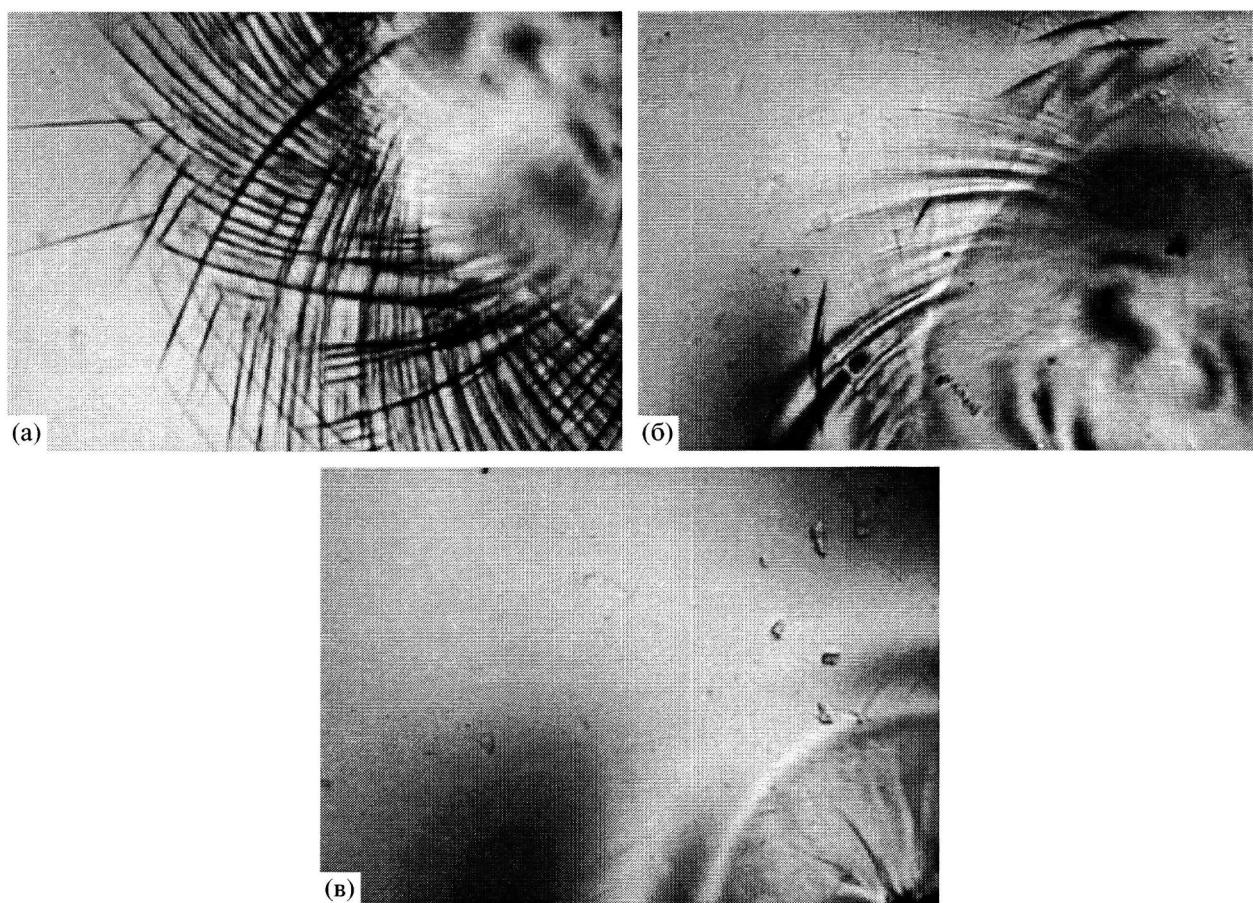


Рис. 7. Область пластического деформирования пленки ПЭТФ толщиной 0.095 мм, отожженной в воде при 40 (а), 70 (б) и 75°C (в) вблизи места вдавливания шарика диаметром 1 мм. $\times 30$.

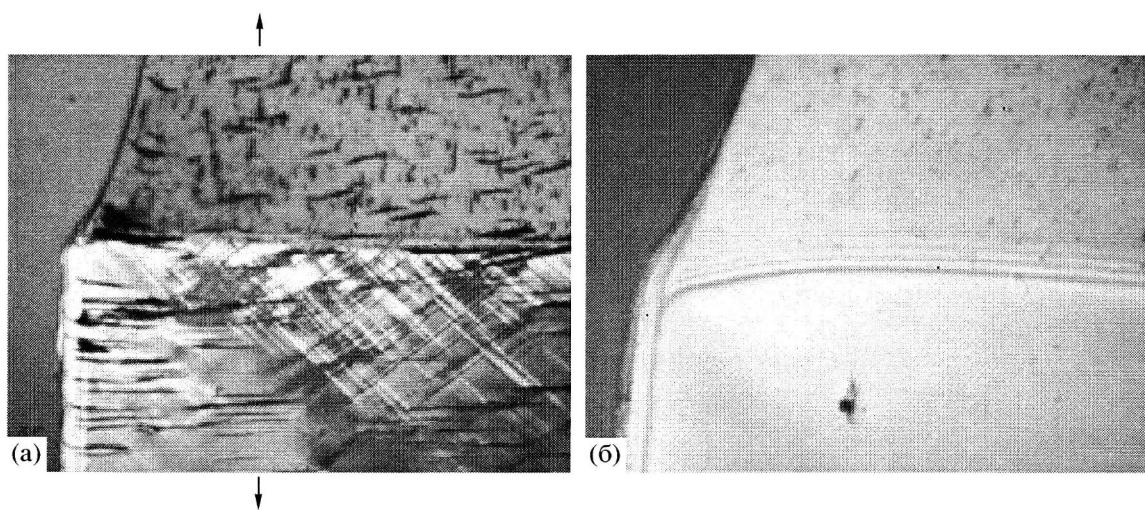


Рис. 8. Вид зоны перехода в шейку ПЭТФ, отожженного при 40 (а) и 90°C (б). $\times 30$.

(соответствующей нижней части изображения на рис. 8а). Видно, что поры появляются в полосах сдвига перед фронтом шейки. Отметим, что изображение соответствует скачку фронта шейки.

Для фиксации структуры при скачке фронта образец был быстро разрезан. В случае медленного распространения поры в полосах сдвига не появлялись, и шейка оставалась прозрачной.



Рис. 9. Образование пор в полосах сдвига в неориентированной области полимера перед фронтом шейки. $\times 1000$.

Влияние температуры растяжения

На рис. 10 приведена зависимость критической податливости образцов неотожженного ПЭТФ от температуры испытания. Колебания наблюдаются в области I. При 70°C критическая податливость резко возрастает, а выше 80°C (в области II) колебания инициировать не удалось даже с помощью пружины.

Как и в предыдущей серии экспериментов, были проведены тесты на вдавливание стального шарика, которое проводили при повышенных температурах. Вид областей вдавливания аналогичен рис. 7. Повышение температуры растяжения приводит к исчезновению полос сдвига при температурах выше 80°C . Не наблюдались они и перед фронтом шейки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно работе [11], колебания можно наблюдать практически во всех полимерах, в которых при растяжении появляется шейка. Однако полимеры различаются критической длиной (податливостью) образцов, ниже которой колебания не возникают. Если в ПЭТФ, ПА-6 и ПВХ авто-

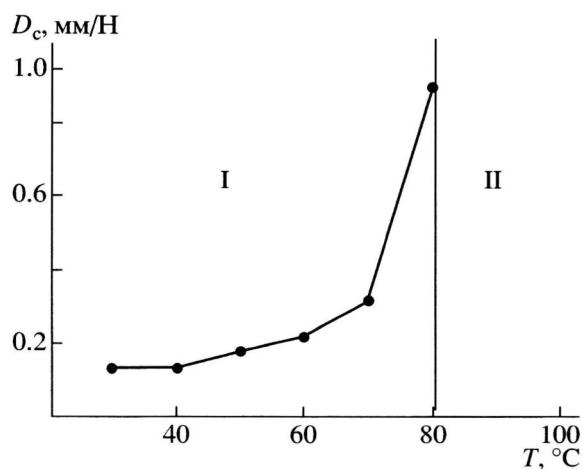


Рис. 10. Температурная зависимость критической податливости D_c образцов неотожженного ПЭТФ. Толщина образца 0.05 мм.

колебания появляются в образцах с начальной длиной 50 мм, то в ПП, ПЭВП и отожженном ПЭТФ для их инициации необходима пружина.

На основании результатов теста, состоящего во вдавливании в полимер шарика, можно предсказать, появятся ли колебания в образцах без пружины или нет. Если деформирование полимера происходит по полосам сдвига, то колебания возникают, причем в шейке при скачке фронта шейки образуется мутная полоса (поры). Если полосы сдвига не формируются, то для инициации колебаний необходима пружина.

Любому резкому (за доли секунды) падению растягивающей силы соответствует появление в шейке мутной полосы (пор). Это может быть объяснено тем, что полосы сдвига связаны с микронеустойчивостью процесса пластического течения. Кроме того, находящиеся в полосах сдвига поры приводят к уменьшению теплопроводности материала, что способствует быстрому разогреву переходной зоны. При отсутствии пор ускорение фронта шейки оказывается не столь быстрым. Видимо, в этом случае переходная зона разогревается значительно медленнее вследствие отвода тепла в холодную неориентированную часть образца перед ней. При обычной длине образца автоколебания возникают, лишь если образец нагружается с помощью пружины.

Основной вывод работы состоит в том, что характер автоколебаний существенно связан с образованием (или отсутствием) пор и полос сдвига.

Ранее считалось, что поры являются следствием автоколебаний. Результаты настоящей работы указывают на то, что поры могут быть одной из причин колебаний, сильно влияя на теплопроводность полимера. Видимо, на появление автоколебаний большое влияние оказывает способность полимера деформироваться по полосам сдвига. Поскольку полосы сдвига и поры в проведенных экспериментах всегда возникали совместно, разделить их индивидуальную роль в процессе колебаний пока не удалось.

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. Андрианова Г.П., Попов Ю.П., Арутюнов Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2311.
6. Баренблатт Г.И. // Механика твердого тела. 1970. № 5. С. 121.
7. Баженов С.Л., Кечекъян А.С. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 1. С. 63.
8. Давиденков Н.Н. // Физика твердого тела. 1961. Т. 3. С. 2458.
9. Баженов С.Л., Кечекъян А.С. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 629.
10. Кечекъян А.С. / Тез. докл. VIII Междунар. микросимпозиума по морфологии полимеров. Киев, 1989. С. 52.
11. Баженов С.Л., Родионова Ю.А., Кечекъян А.С. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 7. С. 1099.

On the Role of Pore Formation in Oscillatory Neck Propagation in Poly(ethylene terephthalate)

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

*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—Two regimes of oscillatory neck propagation in amorphous poly(ethylene terephthalate) are known. The first is related to the formation of pores, which presumably reduce heat conductivity and facilitate a fast temperature rise in the region of the transition of the unoriented polymer to a neck. The pores are formed if extension and compression of a polymer sample are accompanied by the development of shear bands. The second oscillation mode is observed in the absence of pores. In this case, the heating of the polymer and the stress release are much slower and, in order to develop self-excited oscillations, it is necessary to load a polymer specimen by series-connected spring (at a conventional length of test samples). The annealing of PET in water suppresses the development of shear bands, thus altering the oscillation regime.