

УДК 541.64:539

НЕУСТОЙЧИВОСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ШЕЙКИ ВСЛЕДСТВИЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО РАЗМЯГЧЕНИЯ ПОЛИБУТИЛЕН СУКЦИНАТА

А. С. Кечекьян^{1,*}, С. Л. Баженов^{2,**}, К.З. Монахова¹

Представлено академиком РАН А.А. Берлиным 29.05.2018 г.

Поступило 30.05.2018 г.

Исследовали пластическое деформирование плёнок аморфного полибутилен сукцината (ПБС) при растяжении. Обнаружено автоколебательное распространение шейки при очень низких скоростях растяжения, когда по существующим представлениям колебаний быть не может. Сделан вывод, что автоколебания являются следствием неизвестного ранее механизма неустойчивости пластического течения.

Ключевые слова: механическое поведение, полимеры, автоколебания, предел текучести, механическая неустойчивость.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524853317-320>

Неориентированные полимеры при растяжении обычно деформируются путём распространения шейки. При некоторых условиях вытяжка может проходить путём регулярных скачков фронта шейки [1–6]. Причиной неустойчивости в полиэтилентерефталате (ПЭТФ), полипропилене и полиэтилене высокой плотности является разогрев зоны пластического течения [3–6]. Необходимым условием неустойчивости является снижение нижнего предела текучести с ростом скорости растяжения [7]. В ПЭТФ он снижается в интервале скоростей 10–100 мм/мин вследствие возрастания температуры, увеличивающегося со скоростью растяжения. При скоростях растяжения ниже некоторого критического значения (5–10 мм/мин для ПЭТФ) автоколебания не наблюдаются. Цель работы состояла в исследовании автоколебаний в плёнках аморфного ПБС.

Исследовали ПБС торговой марки Bionolle 1001 фирмы “Showa Denko” (Япония). Плёнки толщиной 150 мкм получали прессованием гранул при температуре 120 °С, после чего их быстро охлаждали. По данным ДСК полимер представлял собой стекло с незначительной степенью кристаллизации (менее 10%). Образцы в форме двусторонних лопаток шириной 3 мм и длиной 20 мм вырезали с помощью

ножа и растягивали в испытательной машине Shimadzu Autograph AGS-10kN.

На рис. 1 показана пилообразная диаграмма растяжения плёнки ПБС. Падение напряжения обусловлено увеличением пластической компоненты деформации за счёт снижения упругой компоненты при скачке фронта шейки. Время падения нагрузки составляло 0,05–0,1 с. После этого пластическое течение практически прекращалось и нагрузка постепенно возрастала. Распространение шейки было автоколебательным во всём интервале скоростей испытательной машины, от 0,05 до 1000 мм/мин. Непосредственно перед падением напряжения наклон кривой (производная $\frac{d\sigma}{d\varepsilon}$) был нулевой.

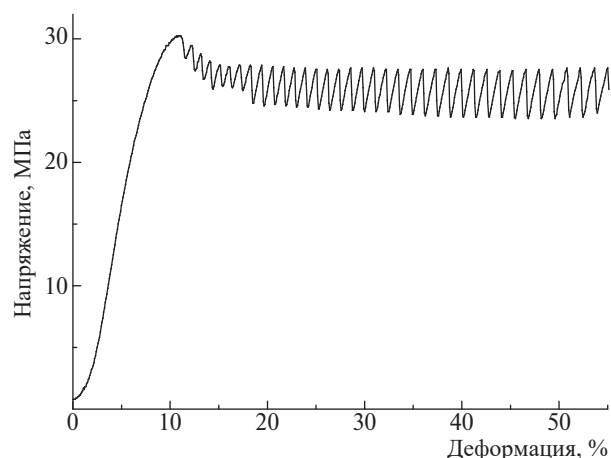


Рис. 1. Автоколебания при растяжении плёнки ПБС со скоростью 20 мм/мин.

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской Академии наук, Москва

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской Академии наук, Москва

*E-mail: kec-alexander@yandex.ru

**E-mail: sergey.l.bazhenov@gmail.com

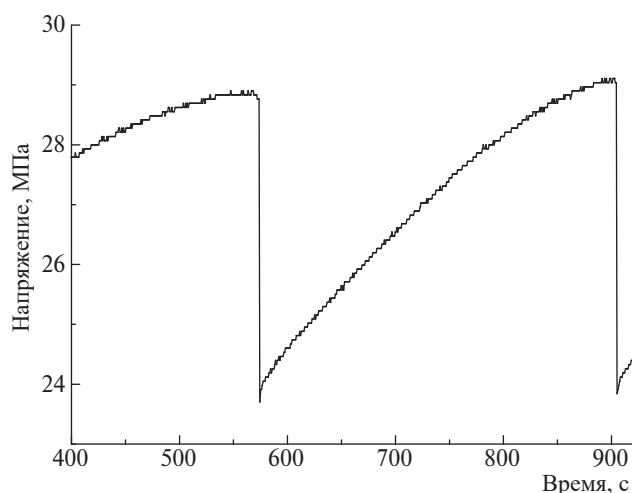


Рис. 2. Цикл колебаний при скорости растяжения 0,05 мм/мин.

На рис. 2 приведён цикл колебаний при скорости растяжения $V = 0,05$ мм/мин, когда период колебаний составлял почти 6 мин. Ниже показано, что данный результат противоречит теории автоколебательного распространения шейки [7, 8]. Это объясняется тем, что автоколебания в ПБС вызваны неизвестным ранее нетепловым механизмом неустойчивости, к которому существующая теория неприменима.

На рис. 3 показана зависимость напряжения текучести в максимуме пиков σ^* (рис. 1) от скорости растяжения V . Величина σ^* снижается с ростом V . Следовательно, условие неустойчивого роста шейки $\frac{d\sigma^*}{dV} < 0$ выполнено. Отметим, что для величины σ^* отсутствует принятый термин. На диаграмме ей соответствует максимум напряжения, что интуитивно воспринимается как верхний предел текучести. Од-

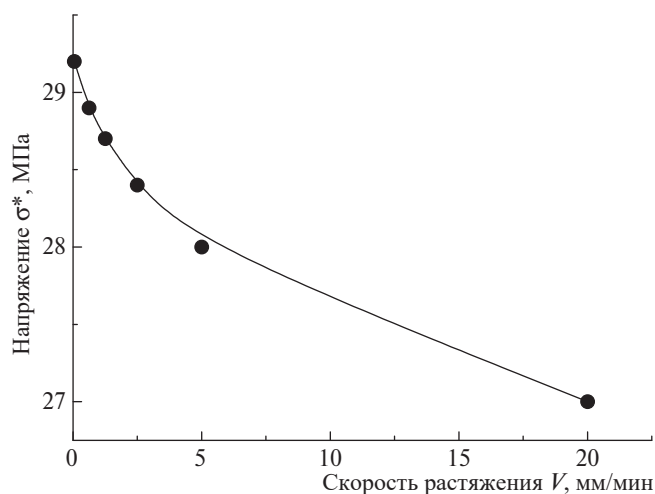


Рис. 3. Зависимость напряжения текучести σ^* от скорости растяжения V .

нако σ^* — это напряжение возобновления течения в образце с развившейся шейкой, что по смыслу ближе к нижнему пределу текучести. Соответственно, значение σ^* (27–29 МПа) ниже верхнего предела текучести (на рис. 1 это первый максимум, равный ~30 МПа). Мы назвали величину σ^* напряжением текучести. Покажем, что неустойчивость течения при скорости $V = 0,05$ мм/мин не может быть связана с разогревом полимера.

При стационарном распространении шейки возрастание температуры описывается формулой [8]

$$\Delta T = \frac{\alpha \sigma_d V}{\sqrt{\frac{V^2 \lambda^2 \rho^2 c^2}{4(\lambda - 1)^2} + \frac{2\chi\beta}{h_n}} + \sqrt{\frac{V^2 \rho^2 c^2}{4(\lambda - 1)^2} + \frac{2\chi\beta}{h} - \frac{V\rho c}{2}}}, \quad (1)$$

где ΔT — увеличение температуры, V — скорость растяжения, σ_d — нижний предел текучести, ρ — плотность, c — теплоёмкость, α — доля механической работы, выделяющейся в виде тепла, χ — коэффициент теплопроводности, β — коэффициент теплообмена с окружающей средой (теплоотдача в расчёте на 1 м^2 поверхности), $\lambda = L/L_0$ — степень вытяжки в шейке, равная отношению длины образца после распространения шейки к начальной длине, h_n и h — толщина неориентированной плёнки и шейки соответственно. Типичное значение коэффициента α составляет 0,8–0,9, а коэффициент β для ПЭТФ определён в [8] как $51 \text{ Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$. Расчёт ΔT по формуле (1) показывает, что при $V = 0,05$ мм/мин значение $\Delta T \approx 0,1$ °С, и, следовательно, увеличением температуры можно пренебречь. Таким образом, снижение напряжения текучести σ^* с ростом скорости растяжения на рис. 3 не связано с разогревом полимера. Соответственно и неустойчивость течения при малых скоростях имеет нетепловую причину.

Автоколебательный характер распространения шейки объясняется эффектом деформационного размягчения ПБС. А именно после начала пластического течения дальнейшее течение полимерных стёкол облегчено. Как следствие, при повторном нагружении уменьшается предел текучести [9, 10]. Это явление называют истинным деформационным размягчением. Например, после прокатки при увеличении времени отдыха предел текучести σ_y постепенно возрастает до соответствующей характеристики недеформированного материала, и этот рост линеен в координатах $\sigma_y - \ln t$ [11].

При пластическом течении в полимерном стекле увеличивается свободный объём, что облегчает дальнейшее течение и приводит к снижению напряжения

текучести [12, 13]. Снижение плотности материала при временах порядка наносекунд может достигать 10%. Время приводит к постепенному увеличению плотности полимера, и при последующем нагружении возрастает высота зуба текучести. Таким образом, скорость растяжения оказывает двойное влияние на напряжение текучести.

1. Оно возрастает с ростом скорости нагружения V . Это обычное поведение полимеров, описываемое уравнением [4]

$$\sigma = \sigma_0 + A \ln V, \quad (2)$$

здесь A — некоторая константа.

2. После окончания пластического течения напряжение текучести возрастает с ростом времени отдыха до следующего нагружения [11]:

$$\sigma = \sigma_0 + B \ln t, \quad (3)$$

здесь t — время отдыха и B — константа.

Время обратно скорости, и поэтому при изменении V зависимость напряжения текучести описывается формулой

$$\sigma = \sigma_0 + (A - B) \ln V. \quad (4)$$

Если $A > B$, предел текучести возрастает со скоростью растяжения. Это соответствует обычному скоростному поведению полимеров и металлов. Если $A < B$, предел текучести снижается со скоростью растяжения и распространение шейки может быть автоколебательным даже при очень низких скоростях растяжения, когда разогрев материала незначителен.

Фотография шейки в ПБС в проходящем свете приведена на рис. 4. Шейка росла слева направо. При очередном скачке образец разорвался. На фото наблюдается набор белых и тёмных полос. Тёмные полосы обусловлены порами, которые появились при скачке фронта шейки из-за разогрева полимера.

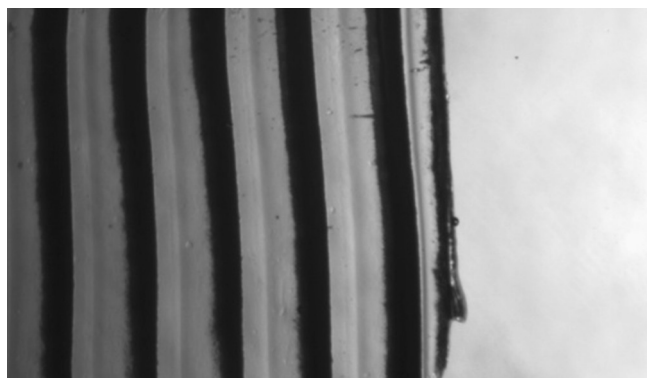


Рис. 4. Фото шейки в ПБС. Шейка росла слева направо.

Образец разрушился в результате роста трещины по разогретому пористому материалу. Полимер разогревается, поскольку энергия упругой деформации может перейти только в тепло. Но в отличие от ПЭТФ и других полимеров разогрев ПБС является не причиной, а следствием неустойчивости. При медленном распространении шейки разогрев незначителен и не может привести к снижению напряжения текучести. Наиболее вероятной причиной автоколебаний представляется деформационное размягчение, на что указывает рис. 3.

В настоящее время известны два механизма неустойчивости течения пластических материалов. Первый — это эффект Портевена—Ле Шателье в мягкой стали, связанный с ограниченной скоростью диффузии примесных атомов, что затрудняет страгивание дислокаций [14]. Очевидно, что к автоколебаниям в ПБС это отношения иметь не может. Второй — тепловое размягчение полимеров вследствие перехода запасённой упругой энергии в тепло [1–3]. На первый взгляд автоколебания в ПБС похожи на автоколебания в ПЭТФ, ПП, ПЭ и других полимерах. Однако при крайне низких скоростях растяжения (например, при 0,05 мм/мин, рис. 2) тепловая неустойчивость невозможна. Имеются два выхода из этого противоречия. Первый — это признание ошибочности сегодняшних представлений о тепловом механизме автоколебаний в полимерах. Это маловероятно из-за хорошего согласия теории с целым рядом экспериментальных фактов. Вторая возможность состоит в том, что колебания ПБС вызваны неизвестным ранее нетепловым механизмом неустойчивости. Рисунок 3 показывает, что выполнено основное условие возникновения неустойчивости и сила сопротивления снижается со скоростью движения. Можно предположить, это обусловлено уменьшением плотности полимера в зонах локального пластического течения. Надёжное доказательство этого утверждения, однако, требует дальнейших исследований.

Источник финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований РАН (проект 0082–2014–0014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hookway D.C. // J. Textile Inst. 1958. V. 49. P. 292.
2. Roth W., Schroth R. // Faserforsch. und Textiltechn. 1960. B. 11. S. 312.
3. Кечекьян А.С., Андрианова Г.П., Каргин В.А. // Высокмолекуляр. соединения. А. 1970. Т. 12. № 11.
4. Toda A., Tomita C., Hirotsuka M., Hibino Y., Miyaji H., Nonomura C., Suzuki T., Ishikara H. // Polymer. 2002. V. 43. P. 947–951.

5. *Vazhenov S.L., Kechek'yan A.S.* // Polymer Science. Ser. A. 2001. V. 43. № 1. P. 63–72.
6. *Баженов С.Л., Родионова Ю.А., Кечекьян А.С.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 2005. Т. 45. № 7. С. 1099.
7. *Vazhenov S.* // J. Appl. Polymer Sci. 2011. V. 119. № 2. P. 654–661.
8. *Vazhenov S.* // Intern. J. Mech. and Materials Eng. 2014. V. 9. № 1.
9. *Берлин Ал.Ал., Гринева Н.С., Карпенко Ю.П., Маневич Л.И.* // ДАН. 1982. Т. 266. № 2. С. 384.
10. *Chen K., Schweizer K S.* // Macromolecules. 2011. V. 44. № 10. P. 3988–4000.
11. *Баженов С.Л., Бобров А.В., Ефимов А.В.* // ДАН. 2017. Т. 476. № 6. С. 653–655.
12. *Стрельников И.А., Мазо М.А., Балабаев Н.К., Олейник Э.Ф., Берлин А.А.* // ДАН. 2014. Т. 457. № 2. С. 193–196.
13. *Мазо М.А., Стрельников И.А., Маневич Л.И., Берлин А.А.* // Энциклопедия инженера-химика. 2010. № 9. С. 23–33.
14. *Реслер И., Хардерс Х., Бекер М.* Механическое поведение конструкционных материалов. Долгосрочный: Интеллект, 2011. 212 с.

UNSTABLE NECKING DUE TO DEFORMATION SOFTENING OF POLYBUTYLENE SUCCINATE

A. S. Kechek'yan¹, S. L. Bazhenov², K. S. Monakhova¹

¹ Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russian Federation

² N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics,
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Presented by Academician of the RAS A.A. Berlin May 29, 2018

Received May 30, 2018

Self-oscillating neck propagation of amorphous polybutylene succinate was studied. The neck propagated by regular neck front jumps at the stretching speeds from 0.05 to 1000 mm/min. Self-oscillations at extremely low stretching speeds contradicts to the theory of this phenomenon. The instability of the neck propagation was explained by the deformation softening of the polymer.

Keywords: mechanical properties, polymers, self-oscillations, yield stress, mechanical instability.