ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2020, том 492–493, с. 134–137

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541:64

РАЗОГРЕВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В ПОЛОСАХ СДВИГА

© 2020 г. С. Л. Баженов[1,*], И. В. Сосновский[2], А. С. Кечекьян[2]

Представлено академиком РАН А.А. Берлиным 02.03.2020 г.
Поступило 02.03.2020 г.
После доработки 20.04.2020 г.
Принято к публикации 29.04.2020 г.

Аморфный полиэтилентерефталат ориентировали прокаткой при комнатной температуре на лабораторных вальцах. В результате сжатия пленки полиэтилентерефталата при прокатке появлялась система полос сдвига. При пластической деформации полимера совершается механическая работа, которая практически целиком переходит в теплоту. С помощью легкоплавкого термоиндикатора показано, что при прокатке аморфного полиэтилентерефталата температура в полосах сдвига превышает 95°С. Столь сильный разогрев полимера возможен, если сжимающее напряжение пленки под вальцами примерно втрое выше предела текучести. Это объясняется тем, что длина области сжатия пленки намного больше ее толщины, и силы трения между вальцами и пленкой приводят к возрастанию предела текучести.

Ключевые слова: ориентация, предел текучести, прокатка, механические свойства

DOI: 10.31857/S2686953520030024

При пластической деформации полимера совершается механическая работа, которая практически целиком переходит в теплоту. Впервые экспериментально показано, что при холодной прокатке аморфного полиэтилентерефталата (ПЭТФ) температура в полосах сдвига превышает 95°С. Столь сильный разогрев полимера возможен, если сжимающее напряжение пленки под валками примерно втрое выше предела текучести. Это объясняется тем, что длина области сжатия пленки намного больше ее толщины, и благодаря трению сжимающее напряжение превышает предел текучести.

Одним из методов ориентации полимерных пленок является их прокатка [1–6] между двумя валками, вращающимися в противоположных направлениях. Пластическое деформирование обычно развивается по полосам сдвига, в которых понижена плотность аморфного полимера [7] и выделяется тепло. При прокатке пленки ПЭТФ авторами ранее было обнаружено вырождение сетки полос сдвига в единственную пилообразную зону течения (рис. 1) [8, 9]. Целью работы являлась экспериментальная проверка предположения, что образование единой зоны течения обусловлено разогревом полимера при деформировании.

Исследовали промышленные изотропные пленки аморфного ПЭТФ толщиной 910 мкм. Образцы шириной 18 мм и длиной 85 мм прокатывали на лабораторных вальцах между двумя вращающимися роликами при комнатной температуре. Степень прокатки Λ вычисляли как отношение исходной толщины h_0 к толщине прокатанного образца h: $\Lambda = h_0/h$. В результате прокат-

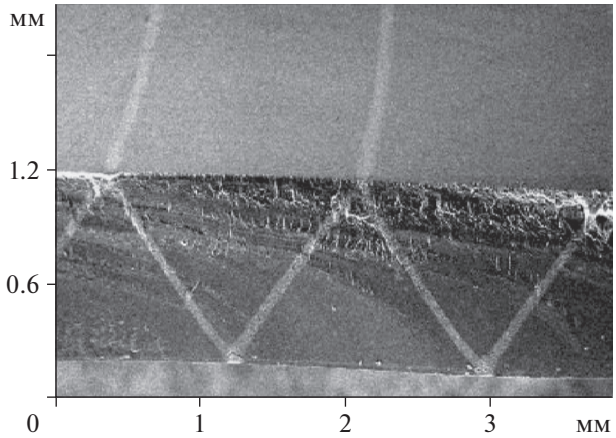

Рис. 1. РЭМ-изображение боковой и верхней поверхностей пленки ПЭТФ, прокатанной со скоростью V = 1300 мм/мин. Степень прокатки Λ = 1.06.

[1] *ФИЦ Химической Физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия*
[2] *ФГБУН ИСПМ им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Москва, Россия*
**E-mail: sergey.l.bazhenov@gmail.com*

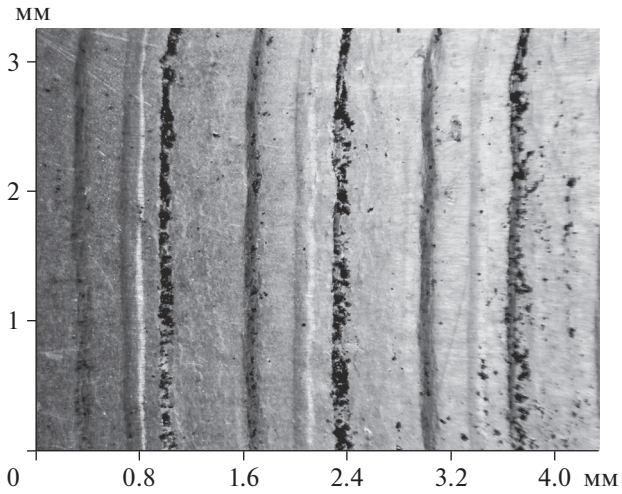

Рис. 2. Вид сверху прокатанной пленки ПЭТФ в проходящем оптическом микроскопе. Темные полосы образованы приплавленными частицами термоиндикатора.

ки ширина образцов не изменялась, а длина возрастала за счет уменьшения толщины.

После прокатки образцы изучали в растровом электронном микроскопе (РЭМ) высокого разрешения Jeol JSM-5300LV (Япония), причем их не покрывали слоем металла. Боковые стороны образцов микротомировали вдоль направления прокатки и срезы толщиной ~10 мкм изучали в просвечивающем поляризационном микроскопе МБС-9 (Россия).

На рис. 1 показаны боковая и верхняя поверхности прокатанной пленки ПЭТФ. Образец помещали под углом к электронному пучку, и верхняя часть фотографии показывает гладкую верхнюю поверхность пленки, а нижняя – неровную боковую поверхность, образовавшуюся при вырубании образца. На верхней поверхности видны две параллельные светлые полосы, ориентированные перпендикулярно оси прокатки. Эти полосы образованы выходом на верхнюю поверхность пленки полос сдвига, которые видны на боковой поверхности в нижней части фотографии. Эти полосы имеют толщину 10–60 мкм и идут от нижней к верхней поверхности пленки и назад, в результате чего образуется единая пилообразная зона пластического деформирования [8, 9]. Темные треугольные области между полосами сдвига в нижней части фотографии представляют собой пластически недеформированный полимер.

Авторы предположили, что образование единой пилообразной зоны течения обусловлено разогревом полимера в полосах сдвига, в результате чего происходит тепловое размягчение полимера и подавляется образование конкурирующих микрополос сдвига. Для проверки этого предположения пленку ПЭТФ посыпали микрочастицами термоиндикатора, в качестве которого использовали бензил, размером около 10 мкм с температурой плавления 95°C и накрыли второй пленкой ПЭТФ. Двухслойный образец склеили с двух концов, чтобы избежать взаимного проскальзывания пленок, после чего прокатали со скоростью 1300 мм/мин. Затем слои образца отделили друг от друга, а порошок смели кисточкой.

На рис. 2 показана прокатанная пленка в просвечивающем микроскопе после удаления частиц порошка мягкой кисточкой. В областях, показанных стрелками, порошок расплавился и приварился к полимеру. В остальных местах частицы не расплавились. Плавление частиц свидетельствует, что температура в полосах сдвига превышала 95°C, а реальная температура полимера в полосе сдвига была несколько выше. Температура стеклования ПЭТФ равна 70–80°C [10], и полимер в полосах находился в вязкотекучем состоянии.

Оценим величину разогрева в полосах сдвига. Сдвиговая сила $f = \tau S$, где τ – напряжение текучести при сдвиге и S – площадь полосы в плоскости сдвига. Работа A равна произведению сдвиговой силы f на смещение противоположных берегов полосы δ:

$$A = \tau S \delta \tag{1}$$

Считая, что потерь тепла нет и работа целиком переходит в тепло [11, 12], оцениваем увеличение температуры ΔT:

$$A = \rho c S t \Delta T \tag{2}$$

где ρ – плотность полимера, c – удельная теплоемкость, t – толщина полосы сдвига. Из (1) и (2) получаем:

$$\Delta T = \frac{\tau \delta}{\rho c t} \tag{3}$$

Отметим, что δ/t – это деформация сдвига в полосе. Хотя толщина появляющихся полос сдвига варьировалась весьма значительно, изменение отношения δ/t не замечено. Формулу (3) можно переписать:

$$\tau = \frac{\rho c t \Delta T}{\delta} \tag{4}$$

На рис. 3 видны полосы сдвига в тонком боковом срезе прокатанной пленки. Образец прокатан со скоростью 200 мм/мин, что позволило получить не одну пилообразную зону течения, а несколько полос сдвига. Излом некоторых из них объясняется тем, что через уже сформировавшуюся полосу прошла еще одна полоса сдвига.

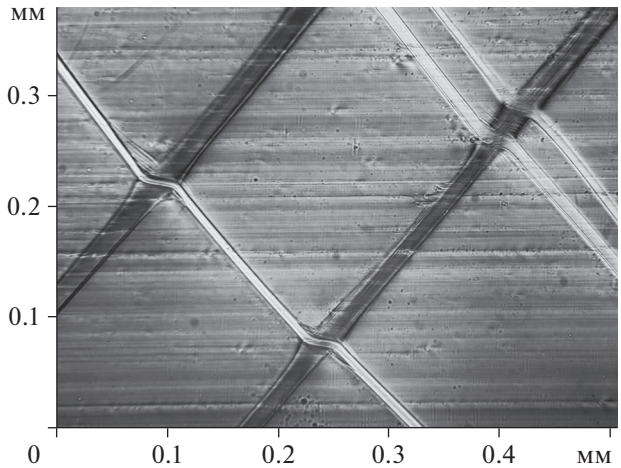

Рис. 3. Пересечение полос сдвига в микротомированном боковом срезе (толщиной 20 мкм) пленки ПЭТФ, прокатанной со скоростью $V = 200$ мм/мин. Изображение получено в поляризованном свете.

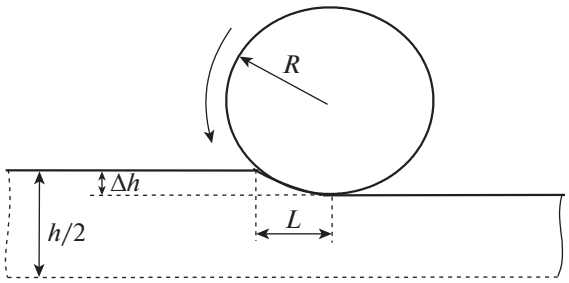

Рис. 4. Схема прокатки полимерной пленки.

Средняя толщина полос $t = 11$ мкм, а сдвиг в полосе $\delta = 12.6$ мкм. Подставляя в (4) плотность ПЭТФ $\rho = 1320$ кг/м^3, теплоемкость $c = 1130$ Дж/(кг К) [13] и величину наблюдаемого разогрева 72°C = 95–23°C, получаем $\tau = 93$ МПа. Таким образом, сдвиговое напряжение полимера при прокатке как минимум втрое выше, чем при растяжении $\tau = \sigma_y/2$, где $\sigma_y = 58$ МПа – предел текучести при растяжении [13].

Столь сильный разогрев и высокое напряжение сдвига объясняется тем, что диаметр валков намного больше толщины прокатываемой пленки. Длина зоны сжатия L оценивается из геометрических соображений по формуле [15]:

$$L = \sqrt{2R\Delta h}, \quad (5)$$

где R – радиус валков и Δh – изменение толщины пленки после прокатки. При диаметре валков $D = 65.6$ мм и толщине пленки 0.91 мм при степени прокатки $\Lambda = 1.08$ длина области сжатия оценивается как 4.37 мм, что намного больше толщины пленки. Поэтому силы трения способны обеспечить сильное сжатие пленки [14]. Напряжение в тонкой полимерной пленке, сдавливаемой между двумя плоскими поверхностями, может быть настолько большим, что наблюдается взрыв [15].

Таким образом, при прокатке полимер в полосах сдвига сильно разогревается. В ПЭТФ температура достигает как минимум 95°C, что выше температуры стеклования. Образование широкой ломаной пилообразной зоны обусловлено разогревом полимера при сдвиговом деформировании. Сильный разогрев свидетельствует, что сжимающее напряжение, создаваемое валками, как минимум втрое выше предела текучести ПЭТФ при сжатии.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной на выполнение госзадания 0082-2019-0004 по теме 44.6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Акутин М.С., Афанасьев Н.В.* Прокатка термопластов. В кн. Энциклопедия полимеров Т. 3. М.: Советская энциклопедия, 1977. С. 207.
2. *Broutman L.J., Patil R.S.* // Polym. Eng. Sci. 1971. V. 11. P. 165–173.
3. *Марихин В.А., Мясникова Л.П., Новак И.И., Сучков В.А., Тухватуллина М.Ш.* // Высокомолек. соед. Серия А. 1972. Т. 14. № 11. С. 2457.
4. *Павлов В.В., Власов С.В., Кулезнев В.Н., Герасимов В.И., Иванов Н.В.* // Высокомолек. соед. Серия А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1609.
5. *Серенко О.А., Тюнькин И.В., Ефимов А.В., Баженов С.Л.* // Высокомолек. соед. Серия А. 2007. Т. 49. № 6. С. 1035.
6. *Баженов С.Л., Бобров А.В., Ефимов А.В.* // ДАН. 2017. Т. 476. № 6. С. 653.
7. *Стрельников И.А., Мазо М.А., Балабаев Н.К., Олейник Э.Ф., Берлин А.А.* // ДАН. 2014. Т. 457. № 2. С. 193.
8. *Волынский А.Л., Сосновский И.В., Рухля Е.Г., Большакова А.В., Ефимов А.В., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф.* // ДАН. 2014. Т. 458. № 6. С. 680.
9. *Баженов С.Л., Ефимов А.В., Сосновский И.В., Большакова А.В., Кечекьян А.С., Волынский А.Л.* // Высокомолек. соед. Серия А. 2015. Т. 57. № 4. С. 333.
10. *Айзенштейн Э.М.* В кн.: Энциклопедия полимеров, Т. 3. М.: изд. Советская энциклопедия, 1977. С. 108–110.
11. *Андрианова Г.П., Попов Ю.В., Арутюнов Б.А.* // Высокомолек. соед. Сер. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2311.
12. *Godovsky, Y.K.* // Thermophysical Properties of Polymers. Berlin: Springer, 1993.
13. *Bazhenov S.* // J. Appl. Polym. Sci. 2011. V. 119. № 2. С. 654–661.
14. *Целиков А.И.* Основы теории прокатки. М.: Металлургия, 1965.
15. *Кечекьян А.С.* // Высокомолек. соед. Серия Б. 1984. Т. 26. № 12. С. 884.

ADIABATIC HEATING OF POLYETHELENE TEREPHTALATE IN SHEAR BANDS

S. L. Bazhenov[a,#], I. V. Sosnovskii[b], and A. S. Kechek'yan[b]

[a] *Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

[b] *Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

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

Presented by Academician of the RAS A.A. Berlin March 2, 2020

Amorphous polyethylene terephthalate (PET) film was oriented by cold-rolling at room temperature. A system of shear bands appeared in the PET under compression. The produced mechanical work is almost completely transformed into heat. A melting thermal indicator showed that the temperature of PET in the shear bands exceeds 95°C. So high temperature of the polymer shows that the compressive stress under the rollers is essentially higher than the yield strength of the polymer. This is explained by the friction forces between the rollers and the film.

Keywords: orientation, yield stress, cold-rolling, mechanical properties