

УДК 541.64:539

## ДЕФОРМАЦИОННОЕ РАЗМЯГЧЕНИЕ ПЛЕНОК ПОЛИПРОПИЛЕНА ПРИ ДВУХОСНОЙ ОРИЕНТАЦИИ

© 2021 г. А. С. Кечекьян<sup>1</sup>, К. З. Монахова<sup>1</sup>, С. Л. Баженов<sup>2,\*</sup>

Представлено академиком РАН А.А. Берлиным 15.04.2021 г.

Поступило 15.04.2021 г.

После доработки 01.07.2021 г.

Принято к публикации 07.07.2021 г.

Исследовано влияние холодной плоскостной вытяжки на механические характеристики полипропилена при последующем растяжении. После вытяжки наблюдалось падение предела текучести примерно на 30%. Истинный предел текучести описывается единой кривой в зависимости от общего осевого удлинения при предварительной плоскостной деформации и при последующем растяжении.

*Ключевые слова:* ориентация, предел текучести, холодная вытяжка, механические свойства

DOI: 10.31857/S2686953521040038

Полиэтилен и полипропилен ориентируют для увеличения прочности и жесткости материала [1–3]. Однако при небольших степенях деформирования иногда наблюдается снижение напряжения текучести стеклообразных полимеров [4–9]. Это явление называют деформационным размягчением, которое объясняют снижением плотности и возрастанием свободного объема полимера [10, 11]. Деформационное размягчение, характерное для стеклообразных полимеров, в аморфно-кристаллических полимерах не проявляется или проявляется очень слабо. Сильное снижение предела текучести пленок аморфного полиэтилентерефталата (ПЭТФ) после прокатки обнаружено при последующем растяжении полимера поперек оси прокатки [12]. Причину эффекта объясняют возникновением множественных полос сдвигов, в которых повышен свободный объем полимера.

Цель работы состояла в исследовании влияния холодной плоскостной вытяжки на эффект деформационного размягчения аморфно-кристаллического полипропилена (ПП).

Пленки толщиной 100 мкм прессовали из гранул изотактического ПП при температуре 205°C и давлении 21 МПа. Скорость охлаждения пленок была примерно 15 град мин<sup>-1</sup>. Холодную плоскостную вытяжку полимера осуществляли, помещая образец в форме круга между двумя дисками из сплава свинец/олово с весовым отношением 1/1 и сдавливая полученный “сэндвич” стальными полированными плитами. Толщина пластин сплава (2 мм) была намного больше толщины полимерной пленки. Деформация полимерного образца определялась однородной деформацией металла, совместно с которым он деформировался таким образом макрородно. Деформацию металлических пластин изменяли, используя набор ограничительных стальных колец различной высоты. После двукратного уменьшения толщины окружность на поверхности полимера оставалась окружностью. Аналогично, в образцах с нанесенной квадратной сеткой после раздавливания квадраты оставались квадратами большего размера. Испытания образцов показали, что материал в плоскости пленки изотропен и во всех направлениях его свойства одинаковы. Отметим, что деформирование тонкой полимерной пленки между листами металла несколько напоминает сжатие тонкой полимерной пластины в работе [9].

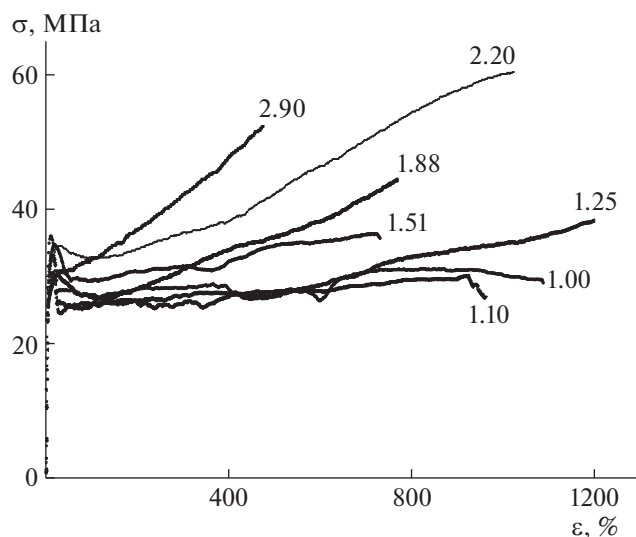
Степень деформации характеризовали изменением толщины образца:

$$\Lambda = h_0/h, \quad (1)$$

<sup>1</sup> Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, 117393 Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт химической физики Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

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



**Рис. 1.** Диаграммы деформирования “инженерное напряжение  $\sigma$  – деформация  $\varepsilon$  ориентированного ПП” при различных степенях предварительной плоскостной деформации  $\Lambda$ .

где  $h_0$  и  $h$  – начальная и конечная толщина образца соответственно.

Образцы в форме полосок шириной 3 мм и длиной 20 мм вырезали ножом из двухосно-деформированных пленок и растягивали в универсальной испытательной машине Shimadzu Autograph AGS 20 kN10 (Япония) со скоростью  $5 \text{ мм мин}^{-1}$ . Полученные результаты усредняли после испытания 4–5 образцов.

Истинное напряжение при растяжении определяли делением растягивающей силы на текущее сечение образца. Предполагали, что при растяжении сохраняется объем ПП, и истинное напряжение  $\Sigma = \sigma(1 + \varepsilon)$ , где  $\varepsilon = \Delta L/L_0$  – инженерная де-

формация,  $\Delta L$  и  $L_0$  – удлинение и начальная длина образца.

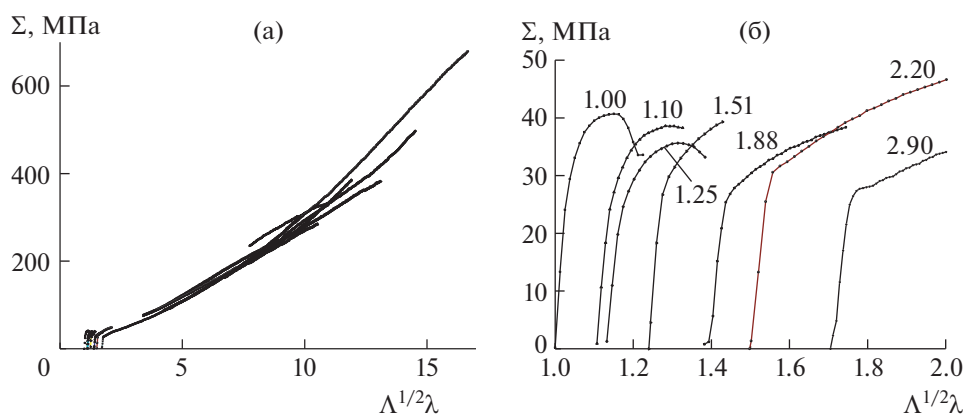
На рис. 1 показаны деформационные кривые зависимости инженерного напряжения  $\sigma$  от деформации  $\varepsilon$  ориентированного ПП при различных степенях предварительной плоскостной вытяжки  $\Lambda$ .

Неориентированный ПП ( $\Lambda = 1$ ) имеет выраженный предел текучести, равный 36 МПа. Увеличение степени плоскостной ориентации приводит к изменению вида деформационных кривых. Увеличение степени плоскостной деформации приводит к тому, что шейка становится менее локализованной. В частности, при этом уменьшается степень вытяжки в шейке, а напряжение начинает расти при меньшей деформации. При повышении  $\Lambda$  до 2.9 шейка перестает появляться, и полимер деформируется макрооднородно.

На рис. 2а приведена зависимость истинного напряжения  $\Sigma$  от общей степени ориентации, равной произведению предварительной вытяжки на степень вытяжки при испытании  $\sqrt{\Lambda}\lambda$ , где  $\sqrt{\Lambda}$  – степень осевой вытяжки при предварительном плоскостном деформировании пленки.

Экспериментальные точки соответствуют степеням растяжения, при которых деформирование является только однородным. Кривые образуют единую функциональную зависимость. На рис. 2б приведена начальная часть рис. 2а. Плоскостная вытяжка изменяет вид начальной части деформационной кривой. Если образцы с небольшой степенью ориентации имеют широкий зуб текучести, то при  $\Lambda = 1.88, 2.20$  и  $2.90$  на деформационных кривых имеется излом, связанный с началом пластического течения, что похоже на кривые текучести металлов.

На рис. 3 показана зависимость истинного предела текучести  $\Sigma_y$  от степени предварительной



**Рис. 2.** Зависимость истинного напряжения  $\Sigma$  от общей осевой степени вытяжки  $\sqrt{\Lambda}\lambda$  (а); увеличенная область начала кривых (б).

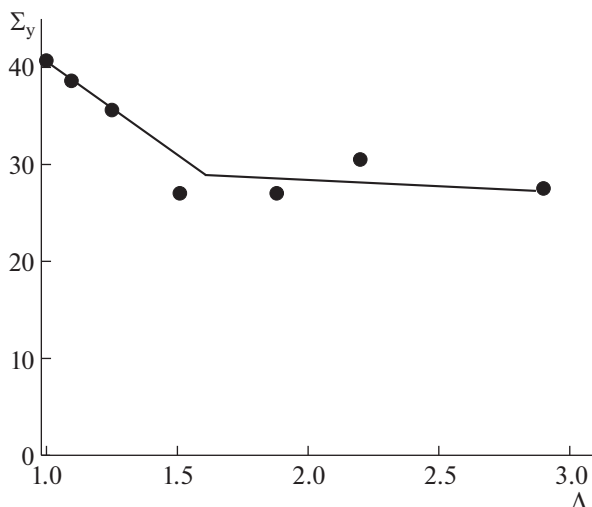


Рис. 3. Зависимость истинного предела текучести  $\Sigma_y$  от степени предварительной плоскостной деформации  $\Lambda$ .

плоскостной деформации  $\Lambda$ . Предварительное деформирование приводит к снижению предела текучести примерно на 30%.

Отметим, что снижение предела текучести на 44% наблюдалось в стеклообразном ПЭТФ после прокатки для растяжения перпендикулярно оси прокатки [7].

Обнаруженный эффект имеет общий характер. Сильное деформационное размягчение аморфно-кристаллического полимера неожиданно и характерно только для 2D-ориентации. На данный момент причина сильного размягчения после плоскостной деформации не ясна. Не ясно, почему этот эффект гораздо сильнее, чем при одноосной вытяжке. В настоящее время считается, что деформационное размягчение типично для стеклообразных полимеров, а в аморфно-кристаллических оно является слабым или вообще не наблюдается. Исследования в этом направлении продолжаются и будут опубликованы отдельно. Отметим, что эффект размягчения проявляется сильнее при высоких скоростях деформирования [9].

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Российской академии наук (код проекта 0082-2019-0004) в Институте синтетических полимерных материалов РАН и Институте химической физики РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Broutman L.J., Patil R.S.* // Polym. Eng. Sci. 1971. V. 11. P. 165–173. <https://doi.org/10.1002/pen.760110212>
2. *Baranov A.O., Prut E.V.* J. Appl. Polym. Sci. 1992. T. 44. № 9. С. 1557–1572. <https://doi.org/10.1002/app.1992.070440908>
3. *Ward I.M.* Mechanical Properties of Solid Polymers. Chichester, Sussex, New York, 1983.
4. *Van Breemen L.C.A., Engels T.A.P., Klompen E.T.J., Senden D.J.A., Govaert L.E.* // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2012. V. 50. P. 1757–1771. <https://doi.org/10.1002/polb.23199>
5. *Kecek'yan A.S., Monakhova K.Z., Bazhenov S.L.* Doklady Physical Chemistry. 2019. T. 485. № 1. С. 50–52. <https://doi.org/10.1134/S0012501619030059>
6. *Монахова К.З., Баженов С.Л., Кечекьян А.С., Мешков И.Б.* Высокомолекул. соед. Сер. А. 2021. Т. 63. № 2. С. 126–135. <https://doi.org/10.31857/S2308112021010065>
7. *Chen K., Schweizer K.S.* // Macromolecules. 2011. V. 44. № 10. P. 3988–4000. <https://doi.org/10.1021/ma200436w>
8. *Volynskii A.L., Rukhlya E.G., Yarysheva A.Y., Arzhakova O.V., Kecek'yan A.S., Yarysheva L.M., Kecek'yan P.A., Dolgova A.A.* // Rus. Chem. Bul. 2018. V. 67. № 1. P. 1–22. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2030-x>
9. *Bowden P.B., Raha S.* // Phil. Mag. 1970. V. 22. P. 463–482. <https://doi.org/10.1080/14786437008225837>
10. *Стрельников И.А., Мазо М.А., Балабаев Н.К., Олейник Э.Ф., Берлин А.А.* // ДАН. 2014. Т. 457. № 2. С. 193–196. <https://doi.org/10.7868/S0869565214200183>
11. *Мазо М.А., Стрельников И.А., Маневич Л.И., Берлин А.А.* Энциклопедия инженера-химика. 2010. № 9. С. 23–33.
12. *Bazhenov S.L., Bobrov A.V., Efimov A.V.* // Doklady Physical Chemistry. 2017. V. 476. № 2. P. 190–192. <https://doi.org/10.1134/S0012501617100062>

## STRAIN SOFTENING OF POLYPROPYLENE AFTER TWO-AXIAL DEFORMATION

A. S. Kechek'yan<sup>a</sup>, K. Z. Monakhova<sup>a</sup>, and S. L. Bazhenov<sup>b,#</sup>

<sup>a</sup> *Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials, Russian Academy of Sciences, 117393 Moscow, Russian Federation*

<sup>b</sup> *Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

<sup>#</sup> *E-mail: sergey.l.bazhenov@gmail.com*

Presented by the Academician of the RAS A.A. Berlin April 15, 2021

The effect of plane cold drawing on the mechanical behavior of polypropylene at subsequent tension was investigated. After planar drawing, a drop in the yield stress of about 30% was observed. The true yield stress is described by a single curve as a function of the total axial elongation of the preliminary planar deformation and the degree of the axial drawing during tensile testing.

*Keywords:* orientation, yield stress, cold-drawing, mechanical properties