полняться для процессов с равным содержанием исходных количеств воды в реакционной смеси.

Таким образом, изучение влияния среды на сополимеризацию простых циклических эфиров, катализируемую BF_3 и его комплексами, показало, что в тех системах, где реагенты сильно нуклеофильны, основным фактором, определяющим скорость процесса, молекулярную массу и концевые группы продукта, является нуклеофильная сольватация активных центров полимеризации компонентами реакционной смеси, которая преобладает над сольватацией, зависящей от диэлектрических свойств системы.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
28 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *Т. В. Гриневич, Д. Я. Россина, Г. В. Коровина, С. Г. Энтелис*, Пласт. массы, 1975, № 8, 14.
2. *Г. В. Коровина, Д. Д. Новиков, Д. Я. Россина, Т. В. Гриневич, Н. Г. Таганов, Р. А. Барзыкина, Г. Н. Комратов, С. Г. Энтелис*, Высокомолек. соед., *А18*, 1253, 1976.
3. *S. G. Entelis, G. V. Korovina*, Makromolek. Chem., *175*, 1253, 1974.
4. *Г. В. Коровина, Д. Я. Россина, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтелис*, Высокомолек. соед., *А16*, 1274, 1974.

УДК 541.64:539.3

О ДВУХ ВАРИАНТАХ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

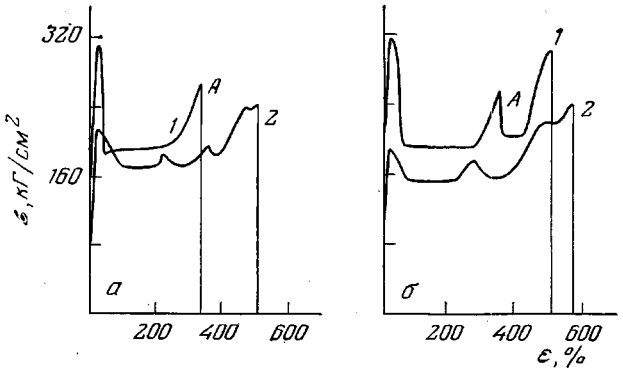
Розов И. А.

При —40° на образцах полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) (стандартных лопатках с длиной базы 25 *мм*, вырубленных из отпрессованных пластин толщиной 2 *мм*) наблюдались два варианта деформации при одноосном растяжении на разрывной машине типа ZMGIT-500 со скоростью 50 *мм/мин*. Одновременно с визуальным наблюдением деформации образцов производилась запись диаграмм растяжения.

Первый вариант деформации — обычный для частично кристаллических полимеров. Соответствующая диаграмма растяжения, полученная на ПЭ с индексом расплава 0,2 *г*/10 *мин* и плотностью 0,9233 *г/см*^{3}, приведена на рисунке, *а* (кривая *1*); второй вариант — с образованием шейки второго порядка. Ему соответствует диаграмма растяжения, полученная, в частности, на ПЭ с индексом расплава 0,4 *г*/10 *мин* и плотностью 0,9202 *г/см*^{3}, приведенная на рисунке; *б* (кривая *1*). Вплоть до точки *А* обе кривые практически идентичны, и процесс деформации в обоих случаях одинаков; в области горизонтального плато происходит распространение шейки вдоль образца, затем при удлинении 200—400% на обеих кривых наблюдается подъем напряжения, соответствующий растяжению шейки как целого. После достижения максимума аналогия кривых нарушается. В первом случае напряжение падает до нуля — происходит разрыв образца; во втором — напряжение падает также резко, но не до нуля, а примерно до прежнего уровня. При этом на участке шейки образуется более узкая шейка второго порядка («вторая шейка»). При дальнейшем растяжении вторая шейка распространяется вдоль первой шейки, а на диаграмме растяжения наблюдается второе плато. Далее на диаграмме появляется третий подъем напряжения, соответствующий упругой деформации ориентированного образца, после чего наступает разрыв образца. Относительное удлинение при разрыве образцов с двумя шейками составляет примерно 500%, т. е. значительно превышает разрывное удлинение образцов

с одной шейкой. Разрывное напряжение образцов с двумя шейками составляет 260—340 *кГ/см*² (условное напряжение) и заметно превышает разрывное напряжение образцов с одной шейкой, равное 210—285 *кГ/см*² (эта разница была бы значительно больше при расчете на истинное сечение). Таким образом, разрушающее напряжение и относительное удлинение при разрыве оказываются во втором варианте значительно выше, чем в первом.

На некоторых образцах распространение второй шейки временно приостанавливалось и происходило дальнейшее распространение первой



Диаграммы растяжения ПЭНП в двух вариантах (*а* и *б*) при −40 (*1*) и −20° (*2*)

шейки, после чего продолжалось распространение второй шейки; существенно, что растяжение первой шейки как целого и образование второй шейки иногда происходили при незакончившемся распространении первой шейки по образцу.

Образование шейки второго порядка на ПЭНП в работах других авторов не наблюдалось. В работе [1] сообщалось об образовании шейки второго порядка на капроне, причем, как видно из приведенной там фотографии, эта шейка образовывалась после того, как первая шейка охватывала весь образец. В указанной работе проведен расчет процесса образования и распространения шейки на полимерных образцах, в результате которого получено выражение для напряжения в области плато. Для опытной проверки этого выражения должен быть известен ряд входящих в него параметров (коэффициенты диффузии и тензодиффузии ориентированного вещества, концентрация ориентированного вещества при полном превращении и др.).

Образование шейки второго порядка для ПЭНП — явление закономерное, так как наблюдалось на разных марках материала. Однако систематически наблюдался и обычный вариант деформации при тех же температуре и скорости растяжения.

Наличие двух вариантов процесса деформации связано с различием в качестве образцов (хотя прессование всех образцов производили в соответствии с ГОСТ 16337-70). Различие в качестве образцов объясняется различием в характере и распределении внутренних напряжений, возникших при изготовлении образца, а также внутренних напряжений, концентрирующихся при деформации образца на дефектах и неоднородностях материала. Внутренние, особенно растягивающие напряжения способствуют образованию в нагруженном образце микротрещин, в вершинах которых имеет место дальнейшая концентрация напряжений. (Очевидно, наиболее опасны поверхностные микротрещины, расположенные перпендикулярно направлению растяжения образца.) Различие в качестве образцов отражается только на конечном этапе процесса деформации.

Образование второй шейки связано с дальнейшей ориентацией структурных элементов материала первой шейки в направлении растяжения. При температуре −40°, которой соответствует медленное протекание релаксационных процессов в ПЭНП, на каком-либо участке первой шейки, растягиваемой как целое, возникают медленно релаксирующие перенапряжения, приводящие либо к дальнейшей ориентации и упрочнению материала, либо к его разрушению. Перенапряжения концентрируются на микродефектах и микротрещинах образца. Прочность его определяется поверхностными дефектами. Пока перенапряжения недостаточно велики, происходит только растяжение материала первой шейки. В конце второго подъема напряжения (на диаграммах) перенапряжения на микротрещинах становятся соизмеримыми с величиной межмолекулярных сил. В результате этого происходит смещение структурных элементов, участвующих в процессе деформации, относительно друг друга. Появление этой подвижности делает возможными два противоположно направленных процесса: 1) дальнейшую ориентацию звеньев и сегментов макромолекул и образование второй шейки с упрочнением материала в области этой шейки; 2) последовательный разрыв цепных молекул, приводящий к росту микротрещин и разрыву образца.

Если скорость первого процесса больше скорости второго, более вероятно образование второй шейки; при обратном соотношении скоростей этих процессов более вероятен разрыв образца. (Эта схема, по-видимому, справедлива и для случая образования первой шейки, при котором скорость второго процесса мала.)

Скорость второго процесса зависит от характера поверхностных дефектов на растянутом образце: она повышена при наличии более опасных поверхностных дефектов. Поэтому существование двух вариантов процесса растяжения и связано с качеством образца. Скорость первого процесса при постоянной скорости растяжения зависит от температуры: с повышением температуры (ввиду ускорения релаксационных процессов) можно ожидать увеличения скорости ориентации и, следовательно, увеличения вероятности образования второй шейки.

На диаграммах растяжения, снятых при более высокой температуре (−20°), в том числе и на приведенных на рисунке, действительно имеются максимумы напряжения, соответствующие образованию на растягиваемых образцах второй и даже третьей шеек, а преждевременный разрыв при этом не наблюдается. При −20° подъем напряжения перед образованием второй шейки значительно меньше, чем при −40° (ввиду ускорения релаксационных процессов). Скорость образования второй (как и первой) шейки при −20° меньше, чем при −40°. На некоторых (не представленных здесь) диаграммах слабовыраженные максимумы еще заметны при 0°, но с дальнейшим повышением температуры исчезают.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
28 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. И. Баренблатт*, Прикл. математика и механика, *28*, 1048, 1964.