

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1980

ДИСКУССИИ

УДК 541.64:539.3

К ТЕОРИИ ХОЛОДНОЙ ВЫТАЖКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Беляев О. Ф., Зеленев Ю. В.

В работе предложен механизм, объясняющий плавление полимеров при их холодной вытяжке. Рассмотрено влияние температуры и скорости вытяжки на напряжение, под действием которого по образцу кристаллического полимера распространяется шейка. Показано, что это напряжение должно линейно падать с увеличением температуры вытяжки и линейно увеличиваться с возрастанием логарифма скорости вытяжки. Полученные результаты качественно и количественно согласуются с экспериментом.

Под холодной вытяжкой кристаллических полимеров обычно понимают одно-основе их растяжение при температурах, значительно более низких, чем температура плавления. В настоящее время холодная вытяжка кристаллических полимеров довольно подробно исследована экспериментально [1–14]. Показано, что в большинстве случаев она сопровождается образованием и распространением шейки. При распространении шейки по образцу его можно разделить на несколько участков (рис. 1).

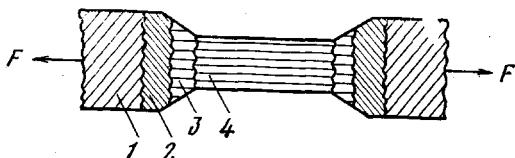


Рис. 1

Рис. 1. Схематическое изображение образца при распространении по нему шейки:

1 — исходная упруго деформированная структура,
2 — исходная перекошенная структура, 3 — рас-
плав, 4 — вновь образовавшаяся структура

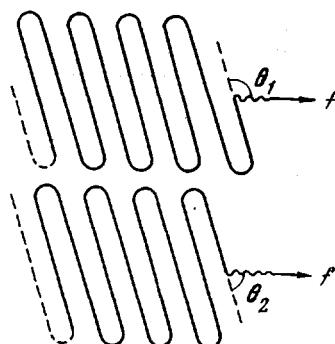


Рис. 2

Рис. 2. Схематическое изображение перекошнной исходной структуры на границе с расплавом

На первом участке имеет место упругая деформация образца, на втором — происходит пластическое течение кристаллов, сопровождающееся перекосом исходной структуры, на третьем — плавление перекошенной исходной структуры под действием внешнего напряжения. Если температура вытяжки не очень низка, расплав кристаллизуется вновь, но с образованием структуры, более равновесной при данных условиях вытяжки (участок 4) [3–5]. Если же температура вытяжки низка, расплав вновь не кристаллизуется и наблюдается аморфизация образца [6, 7].

Шейка по образцу распространяется под действием практически постоянной силы F . Отношение этой силы к площади поперечного сечения недеформированного образца (или, что практически то же самое, к площади поперечного сечения S_0 упру-го деформированного образца) обычно называют напряжением рекристаллизации σ_r . Напряжение рекристаллизации линейно растет с возрастанием логарифма скорости вытяжки v и линейно падает с ростом температуры вытяжки T [6, 9–13].

В некоторых работах делались попытки теоретически рассмотреть разрушение исходной структуры при холодной вытяжке [8, 15]. В первой из этих работ предполагалось, что разрушение исходной перекошенной структуры происходит тогда, когда ее поверхностная энергия в расчете на единицу объема сравняется с поверхностной энергией вновь образующейся структуры. Однако авторы работы [8] не учитывают, что для образования новой структуры старая перекошенная должна предварительно расплавиться. Расчет же показывает, что увеличения поверхностной энер-

гии кристаллов при их перекосе недостаточно, чтобы объяснить плавление исходной структуры при холодной вытяжке. Во второй работе предполагалось, что растяжение образца при вытяжке создает отрицательное давление у торцевых поверхностей кристаллов, которое, по мнению авторов [15], приводит к снижению температуры плавления исходной структуры и при определенных значениях напряжения вызывает ее плавление. Если это допущение справедливо, то при растяжении образца должно наблюдаться снижение температуры плавления у всех без исключения полимерных структур, в том числе и у кристаллов из вытянутых цепей с осью молекул, параллельной направлению растяжения, что противоречит многочисленным экспериментальным данным и теории Флори [16]. Поэтому основной задачей, поставленной в данной работе, является попытка разработать механизм, который мог бы объяснить плавление исходной структуры при холодной вытяжке, и уже на основе этого механизма найти связь между напряжением рекристаллизации, температурой и скоростью вытяжки.

На рис. 2 схематически изображена пластически деформированная исходная структура на границе с расплавом. Она представляет собой перекошенные кристаллы с выходящими из них в расплав напряженными макромолекулами, число которых обозначим через v . Тогда на каждую напряженную макромолекулу в расплаве будет в среднем действовать растягивающая сила f

$$f = \frac{\sigma_p S_0}{v}, \quad (1)$$

которая, воздействуя на сегменты, входящие в кристаллиты, может вызвать перескок части их в расплав. Возможен и обратный процесс — перескок сегментов из расплава опять в кристалл. Обозначим число сегментов, участвующих кооперативно в одном перескоке, через n . В дальнейшем совокупность из n кооперативно перескакивающих сегментов будем называть кинетической единицей. Если за единицу времени из перекошенных кристаллов в расплав переходит на N кинетических единиц больше, чем в обратном направлении, то, следовательно, плавится объем полимера, равный $Nnal$, где a , l — площадь подперечного сечения и длина статистического сегмента соответственно (nal — объем кинетической единицы). Так как распространение шейки по образцу — процесс установившийся, количество расплавленного полимера, т. е. полимера, перешедшего из состояния 2 в состояние 3 (рис. 1), должно равняться количеству полимера, перешедшему из состояния 1 в 2. Поэтому, если объем полимера, расплавленного за единицу времени, разделить на площадь S_0 , получим расстояние, которое проходит граница шейки за единицу времени по упруго деформированной исходной структуре. Если при переходе из состояния 1 в со-

стояние 4 материал удлиняется в λ раз, то величина $2 \frac{Nnal}{S_0} (\lambda - 1)$ показывает, на-

сколько за единицу времени увеличивается расстояние между концами образца. Эта величина и представляет собой скорость вытяжки v . Двойка учитывает распространение шейки по образцу в обе стороны. Величину N , входящую в выражение для скорости вытяжки v , можно, согласно теории абсолютных скоростей реакций [17], записать в следующем виде:

$$N = v \left(\frac{kT}{h} e^{-W_1/kT} - \frac{kT}{h} e^{-W_2/kT} \right) \quad (2)$$

Здесь уменьшаемое и вычитаемое в круглых скобках представляют собой частоты перескоков кинетических единиц одной макромолекулы из перекошенного кристалла в расплав и обратно соответственно; W_1 , W_2 — барьеры на пути этих перескоков; k , h — постоянные Больцмана и Планка; T — температура в зоне перескоков. Эта температура несколько выше температуры вытяжки из-за разогрева образца в области шейки при вытяжке [12, 13]. В данной работе мы ограничимся рассмотрением небольших скоростей вытяжки, при которых в первом приближении температуру в зоне перескоков можно принять равной температуре вытяжки [12, 13].

Высоту барьеров W_1 и W_2 определим, используя следующий прием. В какой-либо момент времени уберем силу F , растягивающую образец. С этого момента перекошенные кристаллы начинают граничить с недеформированным расплавом. Обозначим термодинамический потенциал кинетической единицы в перекошенном кристалле в отсутствие силы через Φ_{10} , а в недеформированном расплаве — через Φ_{20} . Термодинамический потенциал кинетической единицы, находящейся в вершине барьера, согласно классическим работам [18] по теории кристаллизации полимеров, равен $\frac{\Phi_{10} + \Phi_{20}}{2} + E_d$, где E_d — энергия активации перехода одной кинетической единицы

через границу раздела фаз кристалл — расплав. Следовательно, в отсутствие силы высоты барьеров W_{10} и W_{20} равны (рис. 3)

$$W_{10} = E_d + \frac{\Phi_{20} - \Phi_{10}}{2} \quad (3a)$$

$$W_{20} = E_d - \frac{\Phi_{20} - \Phi_{10}}{2} \quad (36)$$

Разность $(\Phi_{20} - \Phi_{10})$ представляет собой изменение термодинамического потенциала кинетической единицы при ее переходе из перекошенного кристалла в недеформированный расплав. Пользуясь классической теорией кристаллизации, легко показать, что

$$\Phi_{20} - \Phi_{10} = n a l \Delta H \frac{T_{пл} - T}{T_0}, \quad (4)$$

где ΔH – теплота плавления кристалла в расчете на единицу объема; T_0 – температура плавления в отсутствие внешней силы кристаллов настолько больших размеров, что их поверхностной энергией можно пренебречь; $T_{пл}$ – температура плавления перекошенных кристаллов конечных размеров в отсутствие растяжения макромолекул. Эта температура меньше температуры плавления исходной неперекошен-

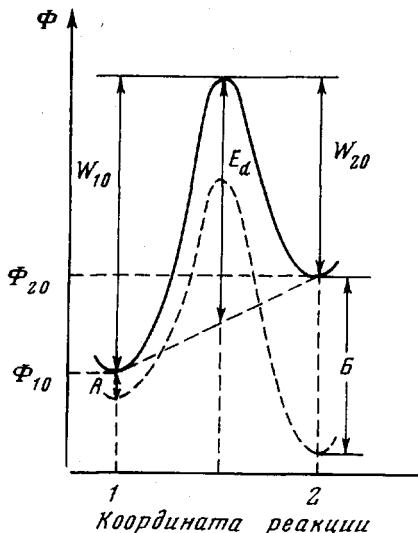


Рис. 3

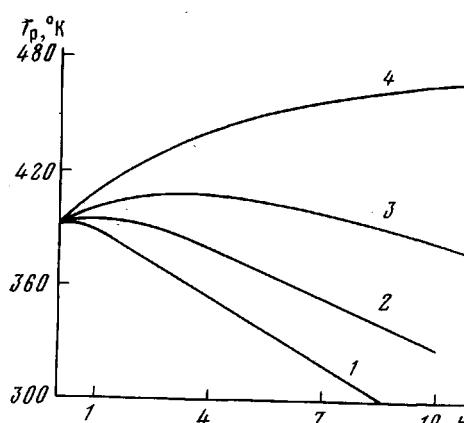


Рис. 4

Рис. 3. Изменение термодинамического потенциала кинетической единицы при ее переходе через границу раздела фаз. Сплошная линия – в отсутствие, пунктир – в присутствии внешней силы. $A = n(l_k/l)kTb$, $B = nkTlnShb/b$

Рис. 4. Зависимость температуры плавления кристаллов ПЭ от величины параметра b ; $l_k/l=0$ (1), $1/3$ (2), $2/3$ (3) и 1 (4)

ной структуры. Например, для кристаллов ПЭ толщиной 100 Å перекос кристалла на угол 70° приводит к снижению температуры плавления по сравнению с недеформированной структурой на 9° . Для кристаллов большей толщины и при меньших углах перекоса, что встречается довольно часто [1], эта разница меньше. Поэтому температуру $T_{пл}$ при ориентировочных расчетах можно в первом приближении принять равной температуре плавления исходной неперекошенной структуры.

Воздействуем на образец опять растягивающей силой F . Тогда на каждую макромолекулу, выходящую из пластически деформированной исходной структуры в расплав, опять начнет действовать сила f . Под действием этой силы сегменты в кристалле и в расплаве приобретут потенциальную энергию, а кроме того, сегменты в расплаве изменят также свою энтропию. Аналогичные явления произойдут и с сегментами, находящимися на вершине барьера. В результате термодинамические потенциалы сегментов, находящихся в кристалле, расплаве и на вершине барьера, изменятся.

Известно, что потенциальная энергия всегда определяется с точностью до произвольной постоянной. Однако поскольку в расчетах фигурирует только разность потенциальных энергий, а не сама потенциальная энергия (в нашем случае это разность потенциальных энергий кинетической единицы на вершине барьера и у его основания), указанная постоянная при расчетах уничтожается. Поэтому ее величину можно выбирать произвольно. Выберем величину постоянной таким образом, чтобы потенциальная энергия сегментов, расположенных перпендикулярно к направлению растяжения, равнялась нулю. В этом случае потенциальная энергия сегментов, составляющих тупой угол (например, угол θ_1 на рис. 2) с направлением растяжения,

будет положительна, а острый угол (угол θ_2 на рис. 2) – отрицательна. При таком выборе постоянной средняя потенциальная энергия кинетической единицы в перекошенном кристалле перед ее переходом в расплав, как легко показать, будет равна $-nl_k f$, где l_k – средняя проекция сегмента в перекошенном кристалле на направление растяжения. Среднюю проекцию l_k сегмента в кристалле на направление растяжения можно получить, если спроектировать вектор, соединяющий вход и выход макромолекулы из перекошенного кристалла, на направление растяжения, а затем проекцию разделить на число сегментов молекулы между точками входа и выхода.

Поскольку кроме появления потенциальной энергии в поле сил с кинетическими единицами в кристалле больше никаких изменений не происходит, изменение термодинамического потенциала кинетической единицы в кристалле будет равно величине появившейся у нее потенциальной энергии.

Для сегментов в расплаве появление потенциальной энергии в поле сил и изменение их энтропии приведет к изменению термодинамического потенциала кинетической единицы на величину $-nkT \ln \frac{Sh b}{b}$, где $b = \frac{f l}{kT}$ [19].

Если активационный барьер находится посередине между начальным и конечным положениями кинетической единицы, как это обычно и принимается [17], изменение термодинамического потенциала этой единицы, находящейся на вершине барьера, очевидно, равно полусумме изменений ее термодинамических потенциалов в начальном и конечном положениях. Учитывая все это, для высоты барьеров W_1 и W_2 получим (рис. 3)

$$W_1 = E_d + \frac{\Phi_{20} - \Phi_{10}}{2} - \frac{nkT}{2} \left(\ln \frac{Sh b}{b} - \frac{l_k}{l} b \right) \quad (5a)$$

$$W_2 = E_d - \frac{\Phi_{20} - \Phi_{10}}{2} + \frac{nkT}{2} \left(\ln \frac{Sh b}{b} - \frac{l_k}{l} b \right) \quad (5b)$$

Можно показать, что при температуре вытяжки $T=T_p$, отвечающей уравнению

$$\frac{1}{T_p} = \frac{1}{T_{пл}} + \frac{T_0}{T_{пл}} \frac{k}{al\Delta H} \left(\ln \frac{Sh b}{b} - \frac{l_k}{l} b \right), \quad (6)$$

высоты барьеров W_1 и W_2 становятся равными. Это значит, что при температуре вытяжки $T=T_p$ величина N в соответствии с формулой (2) равна нулю, т. е. существует равновесие между количеством кинетических единиц, перескакивающих из исходной структуры в расплав и обратно. Следовательно, T_p представляет собой температуру плавления исходной структуры под действием внешнего напряжения. При отсутствии внешнего напряжения эта температура просто равна $T_{пл}$.

На рис. 4 в качестве примера представлены графические зависимости температуры T_p для ПЭ от величины параметра b , прямо пропорционального величине силы f , при различных значениях отношения l_k/l . При построении графиков принято: $T_0=415^{\circ}\text{K}$, $\Delta H=2.8 \cdot 10^8 \text{ дж/м}^3$; $a=19 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ [20]; $l=20 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ [21]. За температуру плавления $T_{пл}$ принята в первом приближении температура плавления исходной неперекошенной структуры, которая для ПЭ составляет около 393°K [20].

Из рис. 4 видно, что при $l_k/l=0$ (что соответствует, например, многократному складыванию макромолекулы в кристалле) температура T_p вначале практически не меняется с величиной растягивающей силы, а затем начинает падать. При $l_k/l=1$ (соответствует кристаллу из вытянутых цепей с осью молекул, параллельных направлению растяжения), температура T_p непрерывно растет. При $0 < l_k/l < 1$ (соответствует, например, кристаллам из сложенных цепей со сравнительно небольшим количеством складок в одном кристалле у каждой макромолекулы) температура T_p вначале повышается, достигает максимума, а затем падает. Графики, приведенные на рис. 4, показывают, что при $l > l_k$ растяжение макромолекул внешней силой может настолько понизить температуру плавления кристаллов T_p , что они вполне могут плавиться при любой как угодно малой температуре (конечно, если не принимать во внимание прочности макромолекул). Внешняя сила не может вызвать (и то, конечно, лишь в пренебрежении деформации валентных углов и связей) только плавления кристаллов с $l_k=l$, т. е. кристаллов из вытянутых цепей с осью молекул, параллельных направлению растяжения.

Естественно, что при $T=T_p$ распространение участка 3 (рис. 1) по образцу проходит не может, поскольку при этой температуре плавление, скорость которого определяется высотой барьера W_1 , и процесс обратной кристаллизации (его скорость определяется высотой барьера W_2) взаимно скомпенсированы. Для вытяжки необходимо, чтобы процесс плавления преобладал над процессом обратной кристаллизации, т. е. нужно, чтобы высота барьера W_1 была меньше, чем высота барьера W_2 . Легко показать, что это будет происходить, когда температура плавления T_p станет меньше температуры вытяжки T .

Для упрощения дальнейших выкладок и конечных результатов аналогично работам по вытяжке стеклообразных полимеров в первом приближении при движении шейки пренебрегают скоростью обратного процесса по сравнению со скоростью прямого, т. е. скоростью обратной кристаллизации по сравнению со скоростью плавления. Далее будем рассматривать температуры вытяжки достаточно далекие от $T_{пл}$. При таких температурах для распространения шейки, согласно рис. 4, необходимо большее значение параметра b , тогда можно записать $\ln \frac{Sh b}{b} \approx b - \ln 2b$. Учитывая выражение (1), получив зависимость скорости вытяжки v от напряжения рекристаллизации и температуры вытяжки, логарифмируя это соотношение и разрешая его относительно напряжения рекристаллизации σ_p , получим

$$\sigma_p = \frac{av}{\tau S_0 \left(1 - \frac{l_k}{l} \right)} \left(2E_d + \tau \Delta H \frac{T_{пл} - T}{T_0} + \frac{2kT}{\lg e} \lg \frac{v}{v_0} \right) \quad (7)$$

Здесь введены обозначения: $\tau = n al$ – объем кинетической единицы; $v_0 = \frac{2\tau v(\lambda-1)}{S_0} \times \frac{kT}{h} \left(\frac{kTv}{2\sigma_p S_0 l} \right)^{n/2}$ – предэкспоненциальный множитель, слабо зависящий от входящих в него параметров. В проводимых сериях опытов обычно температуру и скорость вытяжки одновременно не меняют – меняют только один из этих параметров. Поэтому для сопоставления с экспериментом выражение (7) следует преобразовать. Рассмотрим вначале серию, где меняется скорость вытяжки, а температура остается постоянной. Обозначим напряжение рекристаллизации при меньшей скорости вытяжки v_1 через σ_{1p} , а при большей скорости v – через σ_p . Тогда, записав выражение (7) для этих двух случаев и вычитая одно из другого, получим

$$\sigma_p = \sigma_{1p} + \frac{av}{\tau S_0 \left(1 - \frac{l_k}{l} \right)} \frac{2kT}{\lg e} \lg \frac{v}{v_1} \quad (8a)$$

Пусть теперь меняется температура вытяжки, а скорость вытяжки остается постоянной. Обозначим опять напряжение рекристаллизации при меньшей температуре T_1 через σ_{1p} , а при большей температуре T через σ_p . Записав выражение (7) для этих двух температур, выразив $\lg \frac{v}{v_0}$ из одного уравнения и подставив его во

второе, будем иметь

$$\sigma_p = \sigma_{1p} - \left[\frac{av}{\tau S_0 \left(1 - \frac{l_k}{l} \right)} \left(2E_d + \frac{T_{пл}}{T_0} \tau \Delta H \right) - \sigma_{1p} \right] \frac{T - T_1}{T_1} \quad (8b)$$

Для сопоставления с теорией используем экспериментальные результаты по вытяжке неориентированного ПЭ высокой плотности, полученные, например, в работе [22].

Аналитически их можно представить в виде

$$\sigma_p = \left(10,80 + 2,75 \lg \frac{v}{v_1} \right) \cdot 10^6 \text{ н/м}^2; \quad (T=291^\circ \text{ К}; \quad v_1=1,26 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}) \quad (9a)$$

$$\sigma_p = \left(27,8 - 43,5 \frac{T - T_1}{T_1} \right) \cdot 10^6 \text{ н/м}^2; \quad (v=5 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}; \quad T_1=240^\circ \text{ К}) \quad (9b)$$

Оценим вначале напряжение, которое согласно предлагаемому механизму необходимо для плавления исходной структуры, например при комнатной температуре. Переход кристаллов при деформации, понижая $T_{пл}$, облегчает их плавление под действием внешней силы. Поэтому для оценки мы используем наиболее неблагоприятный для нас крайний случай – примем для $T_{пл}$ максимально возможное значение, т. е. положим ее равной 393° К – температуре плавления неперекошенных кристаллов.

В неориентированном образце макромолекула в каждом кристалле, очевидно, складывается довольно большое количество раз. Поэтому в первом приближении

можно принять $l_k/l=0$. Для плавления таких образцов, согласно рис. 4, необходимо значение параметра $b \approx 8,5$, чему соответствует $f=1,71 \cdot 10^{-11} \text{ н}$. Но напряжение, растягивающее образец, и сила f связаны соотношением (1). Величину v/S_0 в этом соотношении можно приближенно оценить следующим образом. Если принять, что участок 4 (рис. 1) содержит только кристаллы из вытянутых цепей, то $v=S/a$, где S — площадь поперечного сечения этого участка. С другой стороны, $S_0/S=\lambda$. При вытяжке неориентированного ПЭ при комнатной температуре $\lambda \approx 8$. Тогда $v/S_0 \approx 1/a\lambda \approx 6,6 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-2}$ и напряжение, необходимое для плавления в расчете на первоначальное сечение образца, равно примерно $11,3 \cdot 10^6 \text{ н}/\text{м}^2$. Если учесть, что $T_{пл}$ на самом деле меньше 383° К , для плавления потребуются еще меньшие напряжения.

Полученная величина напряжения очень близка к напряжению рекристаллизации при малых скоростях вытяжки (см., например, выражение (9а)), т. е. напряжения, прикладываемые к образцу при его холодной вытяжке, вполне могут вызвать плавление исходной структуры в нем даже при температурах значительно меньших $T_{пл}$.

Сопоставим теперь с экспериментом выражения (8а) и (8б). Эти выражения показывают, как меняется напряжение, необходимое для плавления исходной структуры, с изменением скорости и температуры вытяжки.

Сравнивая соотношения (8а), (8б), (9а) и (9б), можно видеть, что по виду эти формулы совпадают, т. е. имеется качественное соответствие между выводами теории и экспериментом. Проверим теперь, насколько они согласуются количественно. Для этого рассчитаем значения коэффициентов при $\lg(v/v_1)$ и при $(T-T_1)/T_1$ в формулах (8а) и (8б) и сравним их с аналогичными коэффициентами в формулах (9а) и (9б). Объем кинетической единицы τ , очевидно, можно принять того же порядка, как и при вытяжке стеклообразных полимеров, т. е. порядка 10^{-27} м^3 [23]. Тогда, используя значение v/S_0 , определенное выше, и $l_k/l=0$, для температуры вытяжки 291° К получим величину коэффициента при $\lg(v/v_1)$, равную $2,4 \cdot 10^6 \text{ н}/\text{м}^2$, что близко к экспериментально определенной величине.

Для нахождения коэффициента при $(T-T_1)/T_1$ примем энергию активации перехода кинетической единицы, через границу раздела фаз, равной 7 ккал/моль [24], чему соответствует $E_a=4,86 \cdot 10^{-20} \text{ дж}$. Используя далее те же значения остальных величин, что и при построении графика, для уменьшающегося в квадратной скобке выражения (8б) получим величину $\sim 46 \cdot 10^6 \text{ н}/\text{м}^2$. Напряжение рекристаллизации в диапазоне температур от 200 до 300° К меняется от $30 \cdot 10^6$ до $5 \cdot 10^6 \text{ н}/\text{м}^2$ [10, 11, 22]. Взяв за σ_{1p} , например, среднее из этого диапазона, для коэффициента в формуле (8б) получим величину $\sim 29 \cdot 10^6 \text{ н}/\text{м}^2$. Она меньше, чем определенная в эксперименте, хотя и совпадает по последней по порядку величины. Основные причины расхождений связаны с ориентировочными значениями ряда величин, принятых при расчете.

Если же принять $v/S_0 \left(1 - \frac{l_k}{l} \right) = 10^{18} \text{ м}^{-2}$, $\tau = 1,4 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3$ и σ_{1p} в соответствии с

выражением (9б), что не очень существенно отличается от принятых при ориентировочных оценках, получим полное совпадение с экспериментом.

Таким образом, разработанный механизм холодной вытяжки кристаллических полимеров позволяет объяснить не только плавление исходной структуры при холодной вытяжке, но и изменение напряжения рекристаллизации с изменением скорости и температуры вытяжки. Полученные выражения могут быть использованы для определения объема кинетических единиц при холодной вытяжке кристаллических полимеров.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
27 III 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Гинзбург, Д. Рашидов, Н. Султанов, Высокомолек. соед., A16, 2279, 1974.
2. Р. В. Bowden, R. J. Young, J. Mater. Sci., 9, 2034, 1974.
3. С. Низамитдинов, А. И. Слуцкер, Физика твердого тела, 10, 487, 1968.
4. В. Е. Гуль, В. В. Коэрига, Э. М. Роговская, И. П. Громова, Высокомолек. соед., 6, 1868, 1964.
5. С. И. Журков, В. А. Марихин, Л. П. Мясникова, А. И. Слуцкер, Высокомолек. соед., 7, 1041, 1965.
6. Ю. К. Годовский, Докторская диссертация, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1971.
7. Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 7, 80, 1965.
8. В. М. Гинзбург, Н. Султанов, D. Macromolec. Sci., B9, 609, 1974.
9. Ю. С. Лазуркин, Докторская диссертация, Москва, ИФП им. С. И. Вавилова АН СССР, 1954.
10. Т. И. Соголова, Докторская диссертация, Москва, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1963.
11. Г. П. Андрианова, Докторская диссертация, Москва, ИНХС им. А. В. Топчиева, 1971.

12. А. А. Аскадский, Деформация полимеров, «Химия», 1973.
 13. И. Уорд, Механические свойства твердых полимеров, «Химия», 1975.
 14. A. Peterlin, Kolloid.-Z. und Z. für Polymere, 233, 857, 1969.
 15. В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, Т. И. Волков, К. А. Гаспарян, Физика твердого тела, 11, 1220, 1969.
 16. P. J. Flory, J. Chem. Phys., 15, 397, 1947.
 17. С. Глесстон, К. Лейдер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд-во иностр. лит., 1948.
 18. J. I. Lauritzen, J. D. Hoffman, J. Res. Nat. Bur. Standards, A64, 73, 1960; A65, 297, 1961.
 19. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
 20. Д. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968.
 21. В. И. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
 22. Б. А. Аверкин, Ю. А. Анцупов и др., Механика полимеров, 1969, 404.
 23. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Курс физики полимеров, «Химия», 1976.
 24. Д. В. Ван-Кревелен, Свойства и химическое строение полимеров, «Химия», 1976.
-

ON THE THEORY OF COLD STRETCH OF CRYSTALLINE POLYMERS

Belyaev O. F., Zelenev Yu. V.

Summary

The effect of temperature and stretch rate on the stress which under action the neck propagates along the crystalline polymer specimen, has been theoretically considered. It was shown that this stress has to linearly decrease with the increase of the stretch temperature and with the decrease of stretch rate logarithm that are in agreement with experiment. Using the theory, from experimental data for high density PE the kinetic volume of unit is determined which is equal to $14 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$. The latter corresponds to the kinetic unit length that is equal to 70 Å and makes up approximately the half of the crystall thickness.