

УДК 541(64+24):539.3

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ДЕФОРМАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА
НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ: ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИИ**

***Ениколоян Н. С., Акопян Е. Л., Кечекъян А. С.,
Никольский В. Г., Стырикович Н. М.***

Изучены особенности процесса одноосного деформирования ПЭ низкой плотности с различными значениями индекса расплава в интервале температур 293–363 К. С повышением температуры доля обратимой высокоэластической деформации заметно увеличивается. Характерный для ПЭ низкой плотности эффект снижения разрывного удлинения ε_p с температурой существенно зависит от содержания низкомолекулярной фракции в полимере, а также от термической предыстории образца. Удаление низкомолекулярных фракций ведет к резкому росту разрывных деформаций ПЭ в области температур, близких к плавлению. Предполагается, что характер разрушения ПЭ в высокотемпературной области определяется его структурной неоднородностью, обусловленной фракционированием полимера в процессе кристаллизации.

Механические, в частности деформационно-прочностные свойства, относятся к наиболее важным характеристикам полимерных материалов, привлекая тем самым внимание широкого круга исследователей. Хорошо известно, что повышение температуры сопровождается постепенным снижением прочности полимеров; одновременно у большинства полимеров увеличивается их деформируемость. Вместе с тем у некоторых аморфно-кристаллических полимеров – ПЭ низкой плотности (ПЭНП), ряда полiamидов, ПЭТФ, а также в отдельных случаях у ПЭ высокой плотности (ПЭВП) – в температурном интервале предплавления наблюдается не увеличение, а, напротив, некоторое снижение величины разрывного удлинения ε_p [1–8]. Так, в предыдущей работе [8] было показано, что в температурном интервале предплавления ПЭНП разрывное удлинение уменьшается в несколько раз, причем величина этого аномального снижения деформируемости существенно зависит от индекса расплава полимера. При достаточно высоких значениях последнего параметра уменьшение ε_p с ростом температуры наблюдается уже за несколько десятков градусов до $T_{\text{пл}}$.

Для выяснения механизма этого явления в настоящей работе было проведено более детальное изучение высокотемпературной деформации ПЭНП в зависимости от его ММР, термической предыстории и условий деформирования.

В качестве объектов исследования были выбраны ПЭНП отечественного производства марок 16803-070 (ПЭ-I) и 10204-003 (ПЭ-II) с $M_w=2,13 \cdot 10^4$ и $5,72 \cdot 10^4$ соответственно.

Пленки толщиной 100–200 мкм получали прессованием расплава полимера между листами алюминиевой фольги при 423 К в течение 20 мин с последующей закалкой в смеси лед – вода (образцы ПЭ-Ia и ПЭ-IIa) либо медленным охлаждением со скоростью 1,5–2 град/мин до комнатной температуры (образцы ПЭ-Ib и ПЭ-IIb).

Микроскопическое изучение срезов полученных пленок в поляризованном свете показало, что они обладают мелкосферолитной структурой со средним размером сферолитов 1 и 2–4 мкм для ПЭ-Ia и ПЭ-Ib соответственно. В последнем случае, однако, структура сравнительно неоднородна: в отдельных зонах образца наблюдаются сферолиты размером до 8–10 мкм.

Изучение деформационно-прочностных характеристик образцов проводили в режиме одноосного растяжения на динамометре типа «Instron» в интервале тем-

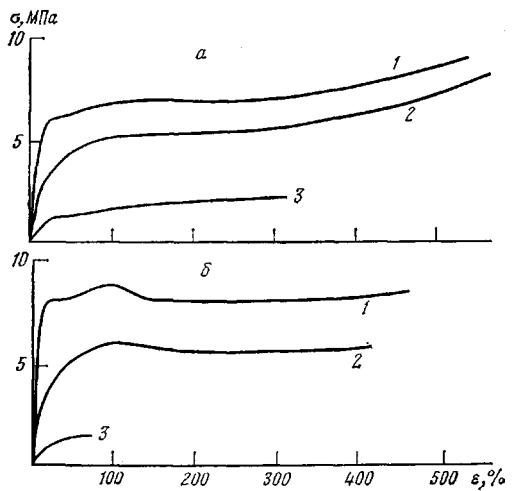


Рис. 1. Зависимости $\sigma - \epsilon$ для ПЭ-Іа (а) и ПЭ-Іб (б) при 293 (1), 323 (2) и 363 К (3). Скорость деформирования 5 мм/мин

тератур 293–363 К при скорости растяжения, равной 5 или 50 мм/мин. Образцы для испытаний вырезали в форме прямоугольных полосок шириной 3 мм и длиной 12–15 мм. Полученные из деформационных кривых значения прочности и деформируемости усредняли не менее чем по пяти образцам. Разброс результатов не превышал при этом 20%.

Значения температуры стеклования T_g исходных и деформированных пленок определяли методом радиотермolumинесценции (РТЛ) по стандартной методике [9]. Измерение теплоемкости пленок осуществляли на дифференциальном сканирующем калориметре «Du Pont 990» при скорости сканирования 10 град/мин.

ММР полимеров определяли на приборе AJC/GPC-150 «Waters» при 413 К в трихлорбензоле. При этом использовали набор колонок μ -стирогель с размером 10^3 , 10^4 , 10^5 и 10^6 Å. Обработку полученных данных осуществляли на ЭВМ. Колонки калибровали по ПС-стандартам, для пересчета калибровочной зависимости на ПЭ использовали q -фактор, равный 41. Результаты исследования обрабатывали исходя из предположения о линейности молекул ПЭ.

На рис. 1 представлены зависимости $\sigma - \epsilon$ при разных значениях температуры для образцов ПЭ-Іа и ПЭ-Іб. Из сопоставления кривых видно, что тенденция к снижению ϵ_p по мере повышения температуры существенно зависит от термической истории образца. Так, в случае ПЭ-Іа в интервале 293–323 К значение ϵ_p практически не изменяется, в то время как у образцов ПЭ-Іб уже наблюдается некоторое уменьшение деформируемости, резко прогрессирующее при дальнейшем увеличении температуры. При 363 К величина ϵ_p для образцов ПЭ-Іб не превышает не-

Таблица 1

Влияние температуры вытяжки на деформационные параметры образцов ПЭ-І

T , К	Тип образца	ϵ_p , %	ϵ_0 , %	ϵ_0/ϵ_p , %	$\frac{\epsilon_p - \epsilon_0}{\epsilon_p}$, %
293	а	542	387	77	23
	б	475	308	65	35
323	а	570	480	84	16
	б	420	270	64	36
363	а	314	178	57	43
	б	70	2	3	97

Примечание. Величина ϵ_0 определена микроскопически по нанесенным на образец рискам.

скольких десятков процентов, т. е. снижается более чем в 6 раз по сравнению с ϵ_p , измеренным при 293 К (табл. 1). У образцов ПЭ-Га уменьшение ϵ_p в температурном интервале предплавления выражено в значительно меньшей степени. Увеличение скорости деформации от 5 до 50 мм/мин, приводя к некоторому возрастанию прочности и деформируемости, не вносит принципиальных изменений в наблюдаемую картину.

Для деформационных свойств ПЭНП характерна еще одна особенность, отличающая его от обычных аморфно-кристаллических полимеров. Обычно с повышением температуры увеличивается необратимая компонента полной деформации. В случае же ПЭНП в интервале 293–363 К наблюдается обратное явление — постепенное снижение как величины пластической деформации, так и ее доли в полной деформации образца (табл. 1). Видно, что степень усадки образца $(\epsilon_p - \epsilon_0)/\epsilon_p$ с подъемом температуры растет. Наиболее сильно это проявляется у ПЭ-Гб: при 363 К деформация этого образца по существу является полностью обратимой (остаточная деформация ϵ_0 не превышает 2%). Характерно, что усадка растянутого при 363 К образца ПЭ-Гб сопровождалась полным (на оптическом уровне наблюдения) восстановлением исходной сферолитной структуры.

В какой-то степени наблюдаемый эффект может быть обусловлен тем, что высокотемпературная вытяжка полимера сопровождается отжигом образца, т. е. усадкой образца и релаксацией его структуры сразу же после снятия растягивающего усилия. Для выяснения роли этого фактора образцы ПЭ-Гб, деформированные при 293 К, были отожжены затем в свободном состоянии при 363 К. Оказалось, что величина ϵ_0 составляет после отжига 160%, т. е. во много раз превышает ϵ_0 образцов, деформированных непосредственно при 363 К.

Приведенные данные указывают на то, что в рассматриваемом температурном интервале механизм деформирования ПЭНП постепенно изменяется: в то время как при комнатных температурах деформация в основном имеет пластический характер, при повышенных — она становится преимущественно высокоэластической.

В известной степени этот вывод подтверждается данными, полученными при исследовании деформированных образцов методом РТЛ. Известно, что ориентационная вытяжка приводит к повышению температуры стеклования полимера. Изменение (или сдвиг) T_c , который может быть определен по смещению β -максимума на кривой высвечивания деформированной пленки, хорошо коррелирует со степенью ориентации [10, 11]. Значения T_c исходных, а также деформированных пленок ПЭ-Г приведены в табл. 2. Относительная ошибка при измерении T_c не превышала одного градуса. Из представленных данных видно, что деформированные пленки отличаются более высокой температурой стеклования, причем величина сдвига ΔT_c существенно зависит от температуры деформирования. Максимальное значение ΔT_c имели образцы ПЭ-Га, деформированные при

Таблица 2

Влияние температуры деформирования и последующего отжига на величину T_c образцов ПЭ-Г

Образец	Тип образца	$t, \text{ к}$	$T_c, \text{ К}$
Изотропный	а	—	226
	б	—	224
Деформированный	а	293	244
	б	293	237
	а	363	218
	б	363	226
Деформированный с последующим отжигом при 368 К	а	293	218
	б	293	218
	а	363	217
	б	363	218

293 К. У деформированных при той же температуре образцов ПЭ-Іб смещение T_c оказалось несколько меньшим (13°), что связано, по-видимому, с меньшей величиной ε_0 : у деформированных при 293 К образцов ПЭ-Іа и ПЭ-Іб значение ε_0 составляет 380 и 300% соответственно (табл. 1). У образцов, деформированных при 353–363 К, повышения T_c вообще не наблюдали, а деформация ПЭ-Іа при 363 К сопровождалась даже некоторым снижением T_c . Все деформированные и затем отожженные при 368 К пленки имели одно и то же значение T_c , которое было на несколько градусов ниже T_c исходных недеформированных пленок.

Эти результаты вполне согласуются со сделанными на основании механических испытаний выводами о том, что высокотемпературная деформация осуществляется по иному механизму, чем в области комнатных температур. Действительно, данные РТЛ свидетельствуют о том, что напряжения в аморфных областях ПЭ, обусловленные его ориентационной вытяжкой, существуют лишь в образцах, деформированных при 293 К. В случае образцов, деформированных при 363 К (либо отожженных при этой температуре), степень упорядоченности в аморфных участках полимера даже уменьшается по сравнению с исходным изотропным образцом.

Можно полагать, что причиной наблюдаемого комплекса свойств ПЭНП является специфика его строения. Хорошо известно, что ПЭНП (в отличие, например, от ПЭВП или ПП) характеризуется весьма широким ММР, существенной разветвленностью и наличием значительного количества низкомолекулярных компонентов [12]. Вследствие высокой полидисперсности и наличия боковых ответвлений степень кристалличности ПЭНП существенно ниже, чем степень кристалличности линейного ПЭ, а образующиеся кристаллиты более дефектны. Эти же факторы обусловливают и очень широкий интервал плавления ПЭНП: зачастую началу предплавления отвечает температура на несколько десятков градусов ниже равновесной $T_{пл}$. Все это ведет к тому, что при нагревании разветвленного и полидисперсного ПЭНП снижение степени кристалличности начинается практически от комнатной температуры, причем при 363 К эта величина может понизиться до 15–20% [13]. Отметим, что при нагревании ПЭВП степень кристалличности практически не изменяется вплоть до 393 К [14].

Этим, вероятно, и объясняется преимущественно высокозластический (а не пластический) характер деформирования ПЭНП в высокотемпературной области. При 363 К армирующий полимер структурный «каркас» кристаллических участков уже частично разрушен и не в состоянии воспрепятствовать возврату деформированной системы после снятия растягивающего усилия в термодинамически равновесное состояние.

Эти же факторы – полидисперсность и наличие некристаллизующихся (либо слабо кристаллизующихся) фракций – обусловливают структурную неоднородность блочного сферолитного ПЭНП. В процессе кристаллизации молекулы этих фракций выделяются из образующихся кристаллитов и концентрируются в основном на межструктурных границах – межламеллярных, межфибриллярных и межсферолитных. В результате такого фракционирования в этих зонах наряду с накоплением некристаллизующихся компонентов может наблюдаться образование большого числа мелких дефектных ламелей, характеризуемых соответственно и более низким значением $T_{пл}$ [15]. Степень фракционирования должна определяться скоростью кристаллизации и тем самым термической предысторией образца. По данным Вундерлиха [16], фракционирование протекает значительно интенсивнее у медленно охлажденных образцов, чем у закаленных.

Следует заметить, что скорость кристаллизации ПЭНП довольно велика, и при используемых в работе образцах толщиной 100–200 мкм вряд ли можно было бы ожидать существенных различий в величине структурных параметров образцов с разной термической предысторией. Однако данные дифференциальной сканирующей калориметрии показывают, что различия все же существуют и являются довольно значительными (рис. 2). Видимо, нагревание в интервале 293–353 К сопровождается частичной перестройкой структуры ПЭ-Іа в результате отжига, в то время как структура ПЭ-Іб изменяется при этом в меньшей степени. Основной пик плавления

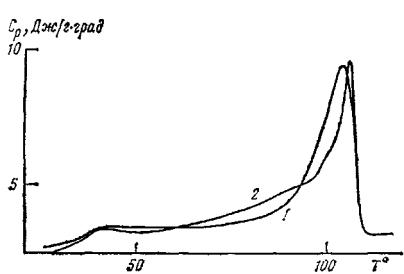


Рис. 2

Рис. 2. Изменение теплоемкости C_p для ПЭ-І при изменении температуры в зависимости от термической предыстории образца: 1 – ПЭ-Іа, 2 – ПЭ-Іб

Рис. 3. Зависимости $\sigma - \epsilon$ для ПЭ-Іа (1, 1') и ПЭ-Іб (2, 2') при 293 (1, 2) и 363 К (1', 2')

ПЭ-Іб, как и следовало ожидать [17], более узок и несколько смещен в область повышенных температур, что указывает на большую степень структурной упорядоченности данного образца по сравнению с ПЭ-Іа. Вместе с тем анализ формы кривых свидетельствует о том, что плавление обоих образцов с заметной скоростью протекает уже при ~ 360 К.

Ранее в нашей работе [8] было высказано предположение о том, что основной причиной аномального изменения механических свойств ПЭНП при повышенных температурах, в частности снижения ε_p , является повышенная концентрация макромолекул с относительно низким значением ММ, а также разветвленных макромолекул в аморфных участках. Действительно, неоднородность структуры обуславливает и неоднородность поля напряжений, возникающих в образце при приложении растягивающего усилия. Влияние этого фактора должно максимально сказываться при повышенных температурах, когда, как можно полагать, на основании данных дифференциальной сканирующей калориметрии, значительная часть наименее упорядоченных областей уже находится в аморфном (расплавленном) состоянии. В пользу такой трактовки свидетельствует тот факт, что для образцов, полученных медленным охлаждением расплава, эффект снижения ε_p проявляется значительно сильнее. Действительно, у закаленных образцов фракционирование выражено в меньшей степени, а концентрация проходных связей много выше [18]. Это обеспечивает более однородное деформирование и разрушение образцов при относительно высоких значениях ε_p .

Характерно, что переход к полимеру с иным (более высоким) значением M_w существенно меняет наблюдаемую картину. Из приведенных на рис. 3 данных видно, что эффект снижения ε_p выражен в этом случае значительно слабее, особенно у ПЭ-Іб. Так, ε_p последних образцов снижается в интервале 293–363 К всего на 100%, а при 363 К эта величина более чем в 6 раз превышает ε_p образцов ПЭ-Іб. Характерно, что в случае ПЭ-І термическая предыстория значительно меньше влияет на свойства образца, чем в случае ПЭ-І.

Определяющее влияние на ε_p в высокотемпературной области, по-видимому, оказывает не ширина ММР как таковая, а содержание низкомолекулярной и высокомолекулярной фракций (рис. 4).

Сравнение кривых показывает, что ММР образцов ПЭ-ІI несколько шире, чем ПЭ-І, поскольку отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n для них составляет $2,13 \cdot 10^4 / 3,6 \cdot 10^3 = 5,9$ (ПЭ-І) и $5,72 \cdot 10^4 / 6,63 \cdot 10^3 = 8,6$ (ПЭ-ІI). Установление однозначной количественной корреляции, к сожалению, затруднено тем, что расчет ММР был проведен при не вполне корректном предположении о линейности молекул ПЭ.

Для выяснения вопроса о том, в какой степени свойства ПЭ зависят от содержания именно низкомолекулярной фракции, пленки ПЭ-І были подвергнуты экстракции в толуоле при 333 К. Степень экстракции составляла

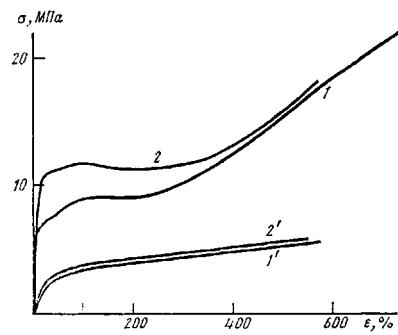


Рис. 3

Рис. 2. Изменение теплоемкости C_p для ПЭ-І при изменении температуры в зависимости от термической предыстории образца: 1 – ПЭ-Іа, 2 – ПЭ-Іб

Рис. 3. Зависимости $\sigma - \epsilon$ для ПЭ-Іа (1, 1') и ПЭ-Іб (2, 2') при 293 (1, 2) и 363 К (1', 2')

ПЭ-Іб, как и следовало ожидать [17], более узок и несколько смещен в область повышенных температур, что указывает на большую степень структурной упорядоченности данного образца по сравнению с ПЭ-Іа. Вместе с тем анализ формы кривых свидетельствует о том, что плавление обоих образцов с заметной скоростью протекает уже при ~ 360 К.

Ранее в нашей работе [8] было высказано предположение о том, что основной причиной аномального изменения механических свойств ПЭНП при повышенных температурах, в частности снижения ε_p , является повышенная концентрация макромолекул с относительно низким значением ММ, а также разветвленных макромолекул в аморфных участках. Действительно, неоднородность структуры обуславливает и неоднородность поля напряжений, возникающих в образце при приложении растягивающего усилия. Влияние этого фактора должно максимально сказываться при повышенных температурах, когда, как можно полагать, на основании данных дифференциальной сканирующей калориметрии, значительная часть наименее упорядоченных областей уже находится в аморфном (расплавленном) состоянии. В пользу такой трактовки свидетельствует тот факт, что для образцов, полученных медленным охлаждением расплава, эффект снижения ε_p проявляется значительно сильнее. Действительно, у закаленных образцов фракционирование выражено в меньшей степени, а концентрация проходных связей много выше [18]. Это обеспечивает более однородное деформирование и разрушение образцов при относительно высоких значениях ε_p .

Характерно, что переход к полимеру с иным (более высоким) значением M_w существенно меняет наблюдаемую картину. Из приведенных на рис. 3 данных видно, что эффект снижения ε_p выражен в этом случае значительно слабее, особенно у ПЭ-Іб. Так, ε_p последних образцов снижается в интервале 293–363 К всего на 100%, а при 363 К эта величина более чем в 6 раз превышает ε_p образцов ПЭ-Іб. Характерно, что в случае ПЭ-І термическая предыстория значительно меньше влияет на свойства образца, чем в случае ПЭ-І.

Определяющее влияние на ε_p в высокотемпературной области, по-видимому, оказывает не ширина ММР как таковая, а содержание низкомолекулярной и высокомолекулярной фракций (рис. 4).

Сравнение кривых показывает, что ММР образцов ПЭ-ІI несколько шире, чем ПЭ-І, поскольку отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n для них составляет $2,13 \cdot 10^4 / 3,6 \cdot 10^3 = 5,9$ (ПЭ-І) и $5,72 \cdot 10^4 / 6,63 \cdot 10^3 = 8,6$ (ПЭ-ІI). Установление однозначной количественной корреляции, к сожалению, затруднено тем, что расчет ММР был проведен при не вполне корректном предположении о линейности молекул ПЭ.

Для выяснения вопроса о том, в какой степени свойства ПЭ зависят от содержания именно низкомолекулярной фракции, пленки ПЭ-І были подвергнуты экстракции в толуоле при 333 К. Степень экстракции составляла

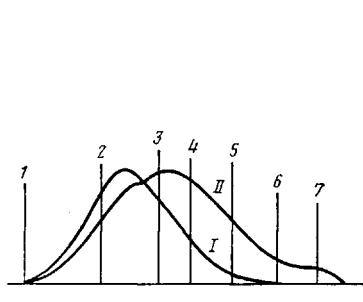


Рис. 4

Рис. 4. Кривые ММР для ПЭ-I (I) и ПЭ-II (II), $M \cdot 10^3 = 0,37$ (1), 10 (2), 45, (3), 100 (4), 260 (5), 500 (6) и 1700 (7)

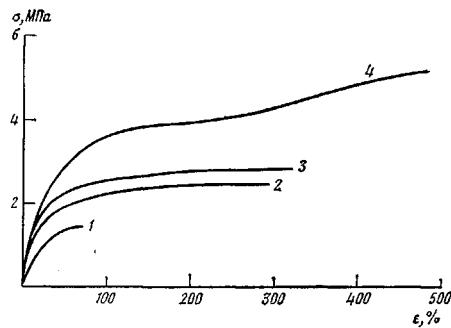


Рис. 5

Рис. 5. Зависимости σ — ϵ , измеренные при 363 К, для неэкстрагированных образцов ПЭ-Iб (1) и ПЭ-IIб (4), а также для экстрагированных образцов ПЭ-Iб при степени экстракции 8 (2) и 14% (3)

(в зависимости от длительности процедуры) от 8 до 14 вес. %. Согласно данным [19], использование такой методики обеспечивает экстракцию только низкомолекулярных фракций ПЭ, у которых ММ не превышает $(5-6) \cdot 10^3$. После экстракции пленки, высушенные до постоянного веса, прессовали при 423 К, охлаждали в режиме закалки (образцы а) либо в режиме медленного охлаждения (образцы б) и подвергали одноосной вытяжке. Результаты этой серии опытов представлены в табл. 3.

Видно, что деформируемость образцов ПЭ после экстракции резко возрастает. Как и можно было ожидать, наиболее заметно эффект экстракции сказывается на деформационно-прочностных свойствах образцов, полученных медленным охлаждением расплава: измеренное при 363 К значение ϵ_p образцов ПЭ-Iб после экстракции увеличилось в 4,0—4,5 раза. Характерно, что влияние термической предыстории на степень снижения ϵ_p в интервале 293—363 К наиболее сильно выражено для неэкстрагированных пленок; с увеличением же степени экстракции это влияние постепенно нивелируется.

Сравнение деформационных кривых (рис. 5) показывает, что помимо увеличения прочности и деформируемости экстракция приводит и к заметному увеличению модуля упругости, о чем свидетельствует увеличение угла наклона кривых 2 и 3 к оси абсцисс на первом «гуковском» участке. Однако при максимальной степени экстракции ПЭ-I деформационная кривая все еще значительно отличается по форме от кривой неэкстрагирован-

Таблица 3

Изменение деформационно-прочностных свойств ПЭ-I
в результате экстракции низкомолекулярной фракции

Тип образца	Температура деформирования, К	Степень экстракции, вес. %	ϵ_p , %	Относительное снижение ϵ_p	
				$\frac{\epsilon_p(293) - \epsilon_p(363)}{\epsilon_p(363)}$, %
а	293	0	542	—	—
	293	8	697		
	293	14	640		
	363	0	314	42,0	42,0
	363	8	472	32,3	32,3
	363	14	418	34,7	34,7
б	293	0	472	—	—
	293	8	530		
	293	14	507		
	363	0	70	85,0	85,0
	363	8	293	44,7	44,7
	363	14	320	36,8	36,8

ного образца ПЭ-IIб (кривая 4). Возможно, это обстоятельство обусловлено более высокой ММ образца ПЭ-II.

Вывод о существенной роли ММР был сделан также в работе [20] при исследовании разрушения ПЭВП под действием статической нагрузки в поверхностно-активной среде. Как установили авторы цитируемой работы, сопротивление материала разрушению повышается, если использовать ПЭ, из которого низкомолекулярная фракция экстрагирована, либо ПЭ с весьма узким ММР. Аналогично влияет и увеличение скорости охлаждения полимера.

Таким образом, структурная неоднородность аморфно-кристаллических полимеров, связанная, в частности, с обогащением аморфных участков низкомолекулярными фракциями, является одним из основных факторов, определяющих деформационные свойства и специфику разрушения. Можно полагать, что это обстоятельство проявляется не только при одноосной вытяжке, но и при других процессах деформирования — сжатии, кручении, изгибе и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каргин В. А., Соголова Т. И. Докл. АН СССР, 1953, т. 88, № 5, с. 867.
2. Каргин В. А., Соголова Т. И. Ж. физ. химии, 1953, т. 27, № 8, с. 1208.
3. Lawton E. J., Balwit J. S., Buecher A. M. Industr. and Engng Chem., 1954, v. 46, № 8, p. 1703.
4. Молчанов Ю. М. Физические и механические свойства полиэтилена, полипропилена и полиизобутилена. Рига: Зинатне, 1966, с. 120.
5. Слонимский Г. Л., Ершова В. А. Высокомолек. соед., 1959, т. 1, № 2, с. 240.
6. Козлов П. В., Кабанов В. А., Фролова А. А. Высокомолек. соед., 1959, т. 1, № 2, с. 324.
7. Карасев А. И., Андреева И. Н., Домарев Н. М. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 5, с. 1127.
8. Ениколопян Н. С., Акопян Е. Л., Никольский В. Г. Докл. АН СССР, 1982, т. 266, № 4, с. 889.
9. Nikol'skii V. G. Pure and Appl. Chem., 1982, v. 54, № 2, p. 493.
10. Точин В. А., Сапожников Д. Н., Никольский В. Г. Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 8, с. 608.
11. Шуляк А. Д., Ерофеев В. С., Никольский В. Г., Патрикес Г. А., Живулин Г. А., Бритвич Г. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 5, с. 1097.
12. Фочер Дж. А., Рединг Ф. П. В кн.: Кристаллические полиолефины. Строение и свойства. М.: Химия, 1970, т. 2, с. 247.
13. Reding F. P. J. Polymer Sci., 1958, v. 32, № 125, p. 487.
14. Belbeoch B., Guenier A. Makromolek. Chem., 1959, B. 31, № 1, s. 1.
15. Perera J. M., Benanente R., Fatou J. M. G. J. Appl. Polymer Sci., 1982, v. 27, № 2, p. 687.
16. Mehta A., Wunderlich B. A. Colloid and Polymer Sci., 1975, v. 253, № 3, p. 193.
17. Pope D. P. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1976, v. 14, № 5, p. 811.
18. Vadimsky R. G., Keith H. D., Padden F. J. Jr. J. Polymer Sci. A-2, 1969, v. 7, № 8, p. 1367.
19. Mandelkern L., Maxfield J. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1979, v. 17, № 11, p. 1913.
20. Hermann J. N., Biesenberger J. A. Polymer Engng Sci., 1966, v. 11, № 10, p. 341.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
12.V.1983

HIGH-TEMPERATURE DEFORMATION OF LOW DENSITY POLYETHYLENE. EFFECT OF MOLECULAR MASS DISTRIBUTION AND THERMAL PREHISTORY

Yentkolopyan N. S., Akopyan Ye. L., Kechek'yan A. S.,
Nikol'skii V. G., Styrikovich N. M.

Summary

Features of the process of uniaxial deformation of LDPE with various values of the index of melt have been studied in the 293–363 K temperature range. With enhancing of temperature the fraction of reversible rubberlike strain is essentially increased. The effect of lowering of breaking elongation ε_b , with temperature being characteristic for LDPE depends essentially on content of low-molecular fraction in a polymer and on thermal prehistory of a sample. Removal of low-molecular fractions results in the sharp increase of breaking strains of PE in the range of temperatures close to the melting point. The character of the fracture of PE in the high-temperature region is assumed to depend on its structural heterogeneity related with fractionation of the polymer during crystallization.