

УДК 541.64.539.3

МОДЕЛЬ ОРИЕНТАЦИОННОГО УПРОЧНЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ВОЛОКОН

*Савицкий А. В., Горинкова И. А., Демичева В. П.,
Фролова И. Л., Шмикк Г. Н.*

Представления о существовании сетки молекулярных связей, перестраивающейся в процессе вытягивания, использованы для построения модели, позволяющей рассчитывать предельные степени вытяжки λ для разных условий формования образцов и соответствующие этим значения прочности σ . Экспериментальные данные для ряда полимеров оказались в хорошем соответствии с расчетом. При формировании волокон ПЭ из растворов путем создания «редкой» сетки удалось достичь значений $\lambda=150-200$, $\sigma=7$ ГПа, модуля Юнга 144 и акустического модуля 200 ГПа.

В последние годы достигнуто существенное повышение прочности σ и модуля упругости E волокон и пленок из гибко- и жесткоцепных полимеров [1]. Еще в начале 70-х годов высокопрочными считались волокна с $\sigma=1,7$ и $E=35$ ГПа [2]. Прогресс в области жесткоцепных полимеров (в настоящее время значения σ и E для них составляют 4 и 130 ГПа соответственно [3]) стимулировал развитие работ по упрочнению гибкоцепных полимеров. Были разработаны новые методы получения высокопрочных и высокомодульных образцов. Гидростатической экструзией в твердом состоянии получены волокна из ПЭ, имеющие $E \approx 70$ ГПа ($\sigma \leq 0,5$ ГПа) [4, 5], направленной кристаллизацией достигнуты весьма высокие значения E и σ для пленок ПЭ [6]. Формованием из раствора с последующей горячей вытяжкой получены волокна ПЭ, имеющие $\sigma=4,7$ и $E=119$ ГПа [7]. Близкие значения σ , но меньшие значения E приведены в работе [8] для полиолефиновых волокон малых размеров. Рекордными для гибкоцепных полимеров до недавнего времени остались $\sigma=5,7$ ГПа при 77 К для образцов ПВС, подвергнутых высокотемпературной ориентационной вытяжке [9].

Современный уровень понимания природы прочности твердых тел, успехи, достигнутые в изучении всех уровней структурной организации полимерных объектов, позволяют ставить вопрос о разработке методов получения образцов с прочностью, близкой к теоретической. В нашей работе ставилась задача построения общей модели ориентационного упрочнения полимеров и разработки на ее основе способов дальнейшего повышения механических свойств полимерных волокон и пленок. Для решения этой задачи использовались развитые ранее представления об ориентационном упрочнении полимеров как результате протекания двух конкурирующих кинетических процессов [9, 10]: деформирования элементов устойчивой сетки полимерных цепей [11] и разрушения молекулярных элементов этой сетки [12]. Было показано, что сетка молекулярных связей, определяющая плотность работающих цепей и, следовательно, прочность, не разрушается при ориентации и переориентации полимера [13]. При ориентационном вытягивании происходит такая перестройка исходной сетки, в результате которой улучшается ориентация макромолекул в направлении вытяжки [14] и увеличивается плотность укладки держащих цепей без изменения их общего количества в сечении образца [15]. Максимально возможное упрочнение достигается, если при вытяжке обеспечивается торможение процессов разрушения [9].

Это удается осуществить, применяя термоградиентные нагреватели с минимальными размерами зон высокой температуры [16].

Изучение закономерностей ориентационной вытяжки показало, что для ряда кристаллизующихся полимеров зависимости σ от кратности вытяжки λ изображаются прямыми, имеющими одинаковый наклон; различными являются лишь предельные значения λ и соответствующие им величины σ [15]. Объяснить различную способность полимеров к упрочнению можно, исходя из представлений о существовании сетки молекулярных узлов, образующихся в самом начале кристаллизации образца и не разрушающихся при вытяжке. Наличие такой сетки в исходных и ориентированных образцах признавалось необходимым при интерпретации данных о термической усадке одноосно вытянутых пленок ПЭ [17] и лучшей способности к вытягиванию у волокон, сформованных из растворов ПЭ, по сравнению с волокнами из расплава [18]. Нами модель сетки узлов использована для количественной оценки величины предельно достижимой кратности ориентационной вытяжки λ_0 . При этом делаются два предположения: λ_0 определяется отношением контурной длины макромолекулы L_0 между двумя соседними узлами к кратчайшему расстоянию между этими узлами l_0 в исходном неориентированном состоянии; сетка узлов образуется в самом начале перехода расплава в высокоэластическое состояние, когда основная часть макромолекул (кроме участков, входящих в узлы) пребывает еще в «жидком» состоянии. В этом случае часть цепи между узлами, согласно конфигурационной статистике макромолекул, имеет форму статистического клубка, и величина L_0 связана с l_0 соотношением

$$L_0 = \overline{l_0^2}/A, \quad (1)$$

где A — длина статистического сегмента.

Тогда

$$\lambda_0 = L_0/l_0 \approx l_0/A \quad (2)$$

Независимость λ_0 от кристаллической структуры, развившейся после образования узлов, не противоречит экспериментальным данным. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа [19], влияние исходной морфологии неориентированного образца проявляется только при низких λ , когда новая фибрillярная структура смешана с остатками начальной сферолитной; при больших λ образующаяся в результате вытяжки фибрillярная структура не зависит от исходной. На рис. 1 приведены кривые растяжения капроновых мононитей, отличающихся степенью кристалличности. Образец 1 был сформован из расплава в жидкий азот (по данным ИК-спектроскопии, его степень кристалличности $\leq 5\%$) и менее чем через 5 мин подвергнут вытяжке, образец 2 за克里斯аллизован при 200° и имел степень кристалличности 35% . Сильно различаются только начальные участки кривых, когда у образца 2 значительно больше напряжение, отвечающее образованию шейки, предельные степени вытяжки образцов 1 и 2 практически одинаковы.

Для расчета λ_0 по формуле (2) необходимо знать величины l_0 . Их можно оценить по значениям прочности σ_0 неориентированных образцов при температуре, близкой к 0 K , если принять, что σ_0 определяется макромолекулами, связывающими узлы сетки, и концентрация работающих цепей совпадает со средней концентрацией узлов в том же сечении. Обоснованность такого предположения подтверждается следующим. Согласно кинетической теории разрушения, при температуре $T \rightarrow 0$ прочность $\sigma \rightarrow \sigma_0 = U_0/\gamma$, где U_0 — энергия активации разрушения, γ — структурный коэффициент, т. е. при $T \rightarrow 0$ прочность не зависит от условий испытания, а определяется свойствами материала. Экспериментально показано, что при 77 K разрывная нагрузка образцов кристаллизующихся полимеров, подвергнутых ориентационной вытяжке до различных кратностей, не зависит от λ и совпадает с разрывной нагрузкой исходного неориентированного образца. Если считать, что макромолекулы, связы-

вающие узлы, разрываются, когда напряжение на них достигает значения теоретической прочности связи f , а сечение, приходящееся на одну связь, обозначить s_1 , то можно записать $\sigma_0 l_0^2 = fs_1$.

Отсюда

$$l_0 = (fs_1/\sigma_0)^{1/2} \quad (3)$$

Значения сегмента Куна A , использованные для расчета λ_0 , приведены в табл. 1. Указанные величины A приняты для полимерных распластов

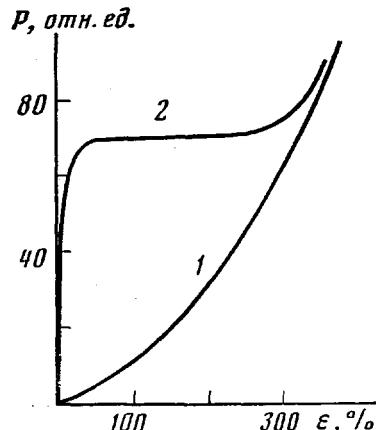


Рис. 1. Кривые растяжения капроновых мононитей со степенью кристалличности ≤ 5 (1) и 35% (2)

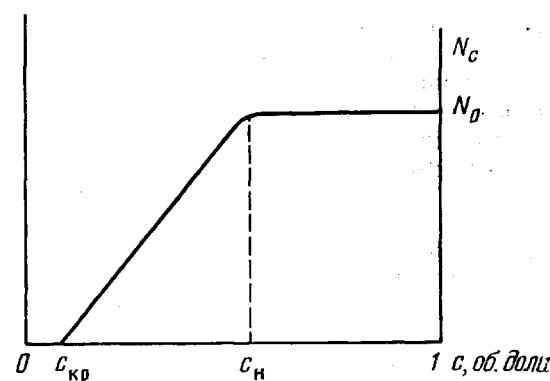


Рис. 2. Зависимость числа перекрывающихся звеньев от концентрации полимера в растворе

вов на основании соображений, подобных изложенным в работах [20, 21]. По вычисленным значениям λ_0 можно рассчитать предельные значения прочности при $T \sim 0$ К по формуле

$$\sigma = \sigma_0 \lambda_0, \quad (4)$$

поскольку линейная связь между прочностью и кратностью вытяжки наблюдалась для ряда кристаллизующихся полимеров [15]. Прочность при комнатной температуре σ_{20} рассчитывали по формуле Журкова с использованием экспериментально определенных значений U_0 [22]. Значения f были взяты из работы [26]. В табл. 1 приведены рассчитанные и измеренные (с надстрочным индексом э) величины λ_0 , σ и σ_{20} , а также использованные для вычислений характеристики макромолекул. Хорошее совпадение расчетных и опытных данных позволяет использовать рассмотренную модель для направленного изменения способности полимера к ориентационной вытяжке. Самой очевидной возможностью увеличения λ_0 является изменение размеров L_0 и l_0 путем уменьшения вероятности образования узлов при введении в полимер растворителя, приводящем к движению молекулярных цепей.

Таблица 1

Исходные данные, результаты расчета и экспериментальные значения предельной степени вытяжки λ_0 и прочности при ~ 0 К σ_0 и комнатной температуре σ_{20} для нескольких полимеров

Поли- мер *	$M \cdot 10^{-4}$	f	f_{20}	σ_0	$A \cdot 10^{10},$ M	$l \cdot 10^{10},$ M	λ_0	σ	σ_{20}	λ_0^3	σ^3	σ_{20}^3
										ГПа	ГПа	ГПа
ПКА	2	25	14	0,30	4,50	34	7,5	1,9	1,5	7,0	2,3	1,70
ПЭ	280	27	13	0,27	2,52	35	13,7	3,7	1,8	12–32	3,2	1,50
ПЭ	7	27	13	0,27	2,52	35	13,7	3,7	1,8	12–32	3,0	1,50
ПВС	5	22	9	0,30	2,52	36	14,5	6,0	3,0	11–18	5,6	2,75
ПОМ	23	9	0,27	2,00	38	19	5,2	2,7	16,0	4,0	2,50	

* ПКА — поликарбонат, ПОМ — полиоксиметилен.

Наиболее удобна для рассмотрения система полимер — «плохой» растворитель, в которой ниже θ -температуры энергетически выгоднее взаимодействие полимерных молекул друг с другом, нежели с растворителем. Можно предположить, что вероятность образования узлов при резком охлаждении («закалке») такого полимерного раствора пропорциональна степени перекрытия молекулярных клубков, которую в первом приближении можно связать с объемной концентрацией с полимера в растворе. На рис. 2 схематически показана концентрационная зависимость числа перекрывающихся звеньев макромолекул N_c (в расчете на моль мономерных звеньев), построенная в предположении постоянной плотности молекулярного клубка в пределах его диаметра, принятого равным среднеквадратичному расстоянию [23] между наиболее удаленными сегментами цепи. При концентрации полимера, меньшей некоторого критического значения c_{kp} , молекулярные клубки не перекрываются. c_{kp} определяется из условия заполнения всего объема системы неперекрывающимися клубками

$$c_{kp} = (v/D_c^3)(M/m), \quad (5)$$

где v — объем мономерного звена, M — молекулярная масса полимера, m — масса мономерного звена, D_c — диаметр молекулярного клубка.

$$\langle D_c^2 \rangle^{1/2} = (\Sigma A_c)^{1/2}, \quad (6)$$

где Σ — контурная длина цепи, A_c — сегмент Кюна в данном растворителе при данной температуре.

При $1 > c > c_{kp}$ имеет место аффинное набухание полимера. Диаметр клубка увеличивается от D_0 до D_c при уменьшении концентрации полимера от 1 до c_h , при дальнейшем разбавлении раствора он остается постоянным. Учитывая формулу (6) и полагая, что $D_c^3 = D_0^3/c_h$, величину A_c можно выразить через A и c_h : $A_c = A c_h^{-2/3}$.

Концентрацию узлов в закаленной системе полимер — растворитель n_c можно связать с концентрацией узлов в образце, полученным из расплава n_0 , если принять, что $n_c \sim N_c$, а N_c зависит от c , как показано на рис. 2. Тогда для $c_{kp} \leq c \leq c_h$ получается

$$n_c = n_0 (c - c_{kp}) (c_h - c_{kp})^{-1}. \quad (7)$$

Расстояние l_c между узлами сетки, образующейся при закалке системы полимер — растворитель, определяется концентрацией узлов и степенью набухания клубков в растворителе. Вследствие набухания l_c увеличивается в $c_h^{1/3}$ раз

$$l_c = (c_h n_c)^{-1/2} = l_0 [(c_h - c_{kp})/c_b (c - c_{kp})]^{1/2} \quad (8)$$

Контурная длина цепи L_c между узлами в системе полимер — растворитель выражается формулой типа (1)

$$L_c = l_c^2/A_c = L_0 [(c_h - c_{kp})/(c - c_{kp})]^{1/2} \quad (9)$$

Далее предполагается, что при удалении растворителя при температуре $T_{пл} > T > T_c$ ($T_{пл}$ — температура плавления, T_c — температура стеклования системы) узлы не разрушаются и новые не образуются, происходит аффинная усадка элементов сетки; идущие при этом процессы кристаллизации существенного влияния на усредненные размеры сетки не оказывают, контурная длина цепи между узлами не изменяется: $L_{c0} = L_c$ (подстрочный индекс 0 отвечает состоянию системы после удаления растворителя). Расстояние между узлами сетки станет меньше вследствие уменьшения объема системы за счет удаления растворителя

$$l_{c0} = l_c c^{1/3} = l_0 [c(c_h - c_{kp})/c_b (c - c_{kp})]^{1/2} \quad (10)$$

Пределенная степень вытяжки λ_{pl} сетки, характеризующейся параметрами L_{c0} и l_{c0} , с учетом соотношения (2) выражается формулой

$$\lambda_{pl} = \lambda_0 [c_h (c_h - c_{kp})/c (c - c_{kp})]^{1/2} \quad (11)$$

Из соотношения (11) видно, что $\lambda_{pl} > \lambda_0$ при $c_h > c > c_{kp}$ и тем больше, чем ближе c к c_{kp} .

Для нахождения наибольшей λ_n , которую можно получить путем уменьшения c , необходимо оценить предельно допустимое разбавление c_{\min} , когда система еще сохранит достаточную связанность. Если считать, что каждая макромолекула в неориентированном образце должна быть связана не менее чем двумя узлами в каждом из трех направлений, т. е. $(\Sigma/L_c) + 1 = 6$, то

$$c_{\min} = c_{kp} + (c_n - c_{kp}) (5l_0^2/A\Sigma)^{1/2} \quad (12)$$

В этом выражении не учитывается дисперсия по размерам L и l и структура узла. Однако каково бы ни было их влияние на c_{\min} , всегда $c_{\min} > c_{kp}$.

Прочность неориентированного образца после удаления растворителя определяется, как и в случае образцов из расплава, плотностью держащих цепей, которая в нашей модели равна плотности узлов.

$$\sigma_{co} = fs_i/l_{cc}^2 = \sigma_0 [c_n(c - c_{kp})/c(c_n - c_{kp})]^{1/2} \quad (13)$$

После ориентационного вытягивания прочность должна возрасти вследствие уменьшения сечения S_0 , приходящегося на одну держащую цепь; причем S_0 включает в себя собственное сечение макромолекулы s_1 , не изменяющееся при вытяжке, и площадь $(S_0 - s_1)$, занятую свернутыми участками макромолекул. Если считать, что $(S_0 - s_1)$ уменьшается при вытяжке с соблюдением равенства объемов до и после вытягивания, то после вытяжки в λ раз сечение на одну работающую цепь составит $S_k = (S_0 - s_1)/\lambda + s_1$, где $S_0 = l_{co}^2$ и прочность образца при $T \sim 0$ К

$$\sigma = fs_i/S_k = f\sigma_{co}\lambda [f + \sigma_{co}(\lambda - 1)]^{-1} \quad (14)$$

Для расчета прочности при других температурах необходимо в уравнение (14) подставить вместо f и σ_{co} их значения при нужной температуре, которые можно вычислить по уравнению Журкова [9].

Предельно достижимая для данного полимера кратность вытягивания λ_{max} может быть достигнута при формировании из раствора с концентрацией c_{\min} . Если принять $c_{\min} \approx c_{kp}$, то для λ_{max} получается простое выражение

$$\lambda_{max} \approx (c_n/c_{kp})^{1/2} (\Sigma/5A)^{1/2}, \quad (15)$$

и максимальная возможная прочность может быть рассчитана по формуле (14), в которую подставляется величина λ_{max} , вычисленная по формуле (15).

Следует заметить, что зависимость λ_{max} от $M^{0.5}$ для изолированной макромолекулы привлекалась в работе [24] для объяснения больших значений λ при вытяжке пленок ПЭ, сформованных из растворов.

Из формул (14) и (15) следует, что при достаточно высокой ММ можно достичь прочности, близкой к теоретическому значению. Реализация этой возможности, безусловно, зависит от выполнения условий торможения процессов разрушения при вытягивании [9].

Проверку предложенной модели упрочнения проводили на ПЭ¹ с $M=2 \cdot 10^6$. Волокна формовали из растворов ПЭ в декалине с концентрацией 1–10 вес.%. Величину c_n , использованную в расчете, и температуры кристаллизации, необходимые для выбора условий формования, определяли по диаграммам агрегатного (строили аналогично тому, как это сделано в работе [25]) и фазового (по дифференциально-термическому анализу растворов) состояний. После удаления растворителя путем сушики на воздухе или экстракции ацетоном проводили ориентационную вытяжку с использованием локального термоградиентного нагревателя [9]. Разрывные нагрузки измеряли при комнатной температуре на испытательной машине ZT-10 и на специально сконструированных устройствах, позволяющих охладить зажимы жидким азотом, а температуру средней части образца поддерживать равной комнатной. Длина образцов составляла 10–30 мм, длительность нагружения 2–3 с. Начальный модуль упругости E (при деформации до 2–3%) рассчитывали по кривым растяжения, записанным на устройстве, имеющемся в машине ZT-10, или построенным по точкам с использованием вертикального тензометра с оптическим отсчетом деформации (длина образцов ~30 см). Сечение образцов определяли на неповрежденном участке

¹ ПЭ получен от Г. Д. Мясникова из НПО «Пластполимер». Авторы пользуются случаем выразить ему свою глубокую благодарность.

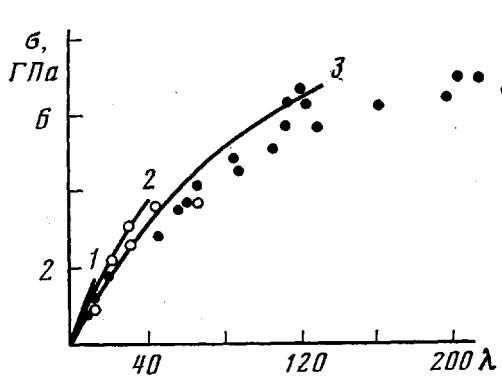


Рис. 3

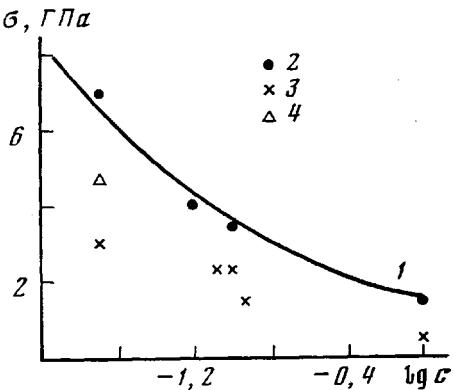


Рис. 4

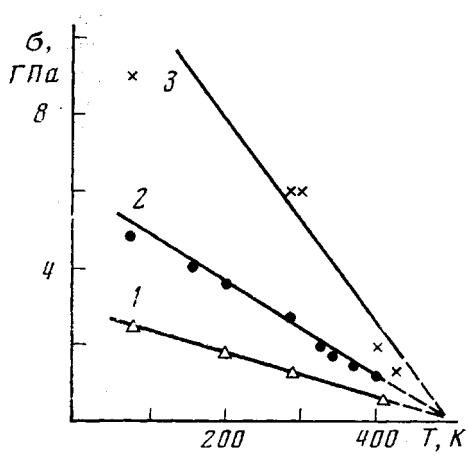


Рис. 5

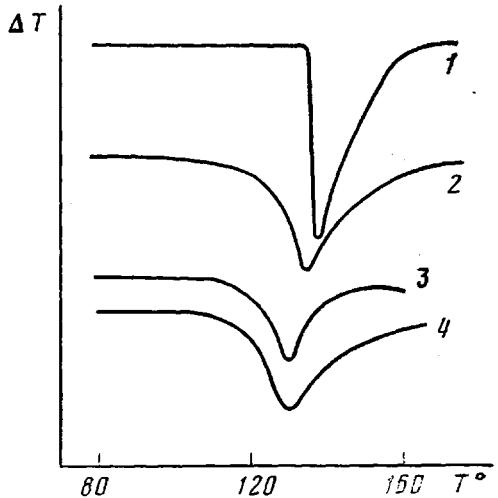


Рис. 6

Рис. 3. Зависимость прочности при комнатной температуре от степени вытяжки для образцов, полученных из расплава (1) и из растворов в декалине с концентрацией ПЭ 10 (2) и 2% (3). Кривые – расчет, точки – эксперимент

Рис. 4. Расчетные (1) и экспериментальные (2–4) зависимости прочности предельно вытянутых волокон от концентрации ПЭ в растворе при формировании по данным настоящей работы (2), по данным [18] (3) и [7] (4)

Рис. 5. Температурные зависимости прочности высокоориентированных мононитей ПЭ, полученных формированием из расплава (1) и из раствора при концентрации ПЭ 10 (2) и 2% (3)

Рис. 6. Термограммы первичного (1, 2) и повторного плавления (3, 4) высокоориентированного волокна ПЭ, полученного из раствора с $c=2\%$ и $\lambda=126$ (1, 3) и из расплава полимера с $M=8 \cdot 10^4$ и $\lambda=15$ (2, 4)

с помощью модифицированного лабораторного оптиметра, позволяющего одновременно измерять толщину и ширину, и контролировали по массе (плотность считали равной $1000 \text{ кг}/\text{м}^3$). Сечения предельно вытянутых образцов были $\sim (10-20) \times (30-50) \text{ мкм}^2$.

В табл. 2 приведены рассчитанные и полученные опытным путем значения предельных степеней вытяжки и прочности для волокон, сформованных из растворов с различной концентрацией ПЭ. При расчете использовали следующие численные значения параметров: $\sigma_0=0,28 \text{ ГПа}$, $M=-2 \cdot 10^6$, $c_n=0,5$; $c_{kp}=0,005$; $A=2,52 \cdot 10^{-10} \text{ м}$; $f=27 \text{ ГПа}$ [26], $f_{20}=13,5 \text{ ГПа}$. В табл. 2 включены также значения акустического модуля E_{ak} .

На рис. 3 представлены расчетные и экспериментальные зависимости σ_{20} от λ для волокон, полученных из 2- и 10%-ных растворов ПЭ в декалине. В целом наблюдается хорошее соответствие расчета и эксперимента,

однако на опыте могут быть достигнуты большие значения λ , правда, без соответствующего прироста прочности. Это свидетельствует, по-видимому, о проскальзывании цепей при больших λ , что в той или иной степени характерно для многих полимеров. В табл. 2 приведены два значения λ — максимальное и «эффективное», по достижении которого прекращается рост прочности.

С уменьшением концентрации ПЭ в формуемом растворе предельные значения λ и соответственно σ возрастают. Как видно из рис. 4, во всем интервале концентраций результаты расчета совпадают с опытными данными. При формировании волокон из 2%-ного раствора предельно вытянутые образцы имели значения σ и E , равные соответственно 7 и 144 ГПа. При понижении концентрации ПЭ до 1% расчетная прочность, так же как и экспериментально измеренная, получается меньше, чем при $c = 2\%$.

На рис. 5 приведены температурные зависимости прочности высокориентированных волокон, сформованных из растворов и из расплава. В соответствии с уравнением Журкова для всех волокон получаются прямые, причем значение U_0 , которое можно оценить по величине отрезка, отсекаемого на оси абсцисс продолжением прямолинейного участка зависимости, для всех образцов одинаково и составляет 110 кДж/моль, а величина γ (наклон прямой пропорционален γ^{-1}) уменьшается с увеличением степени упрочнения. В области низких температур (<200 К) для наиболее высокопрочного образца наблюдалось отклонение от прямолинейной зависимости в сторону более низких σ . Причиной этого могут быть трудности испытания высокомодульных жестких образцов.

Согласно рассмотренной модели упрочнения, существенно более высокие значения прочности, получающиеся при вытяжке волокон, сформованных из растворов высокомолекулярного ПЭ, по сравнению с волокнами из расплава ПЭ средних ММ, обусловлены более высокой степенью ориентации макромолекул вдоль оси волокна. Это подтверждается экспериментальными значениями температур плавления и степени кристалличности, полученными методом ДТА. Форма пика плавления у высокориентированного образца, сформованного из раствора ПЭ с $M=2 \cdot 10^6$ и из расплава ПЭ с $M=8 \cdot 10^4$, различна (рис. 6): в первом случае характерно резкое падение температуры (похожее на пик плавления металлов) и более высокое значение ее в максимуме — 139° (во втором случае 135°). Оценка степени кристалличности по площади пиков дала соответственно

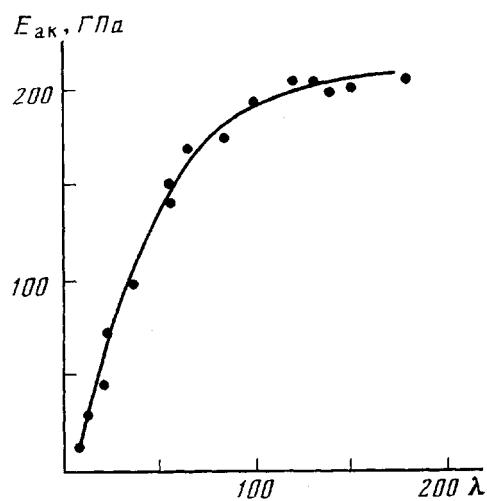


Рис. 7. Зависимость акустического модуля от степени вытяжки мононитей ПЭ, сформованных из 2%-ного раствора ПЭ в дегалине

Расчетные и экспериментальные значения прочности для предельно ориентированных волокон, сформованных из растворов ПЭ различной концентрации

c , вес. %	$\lambda_{\text{п}}$	σ_{c0}	σ_{20}	$\lambda_{\text{п}}^3$	σ_{20}^3	E	$E_{\text{ак}}$
		ГПа	ГПа		ГПа	ГПа	ГПа
100	14	—	1,8	12–32	1,5	23	60
20	25	0,14	2,65	—	—	—	—
10	41	0,13	3,7	40–80	3,45	98	190
5	65	0,13	4,7	60–90	4,1	—	—
2	134	0,10	6,7	140–230	7,0	144	200

~100 и 60 %. При повторном плавлении форма пиков этих образцов становится почти одинаковой, а степень кристалличности составляет 54 и 42 %. О высокой ориентации полимерных цепей в образцах первого типа свидетельствуют также большие значения акустического модуля (~200 ГПа). На рис. 7 показана зависимость акустического модуля от λ .

Предложенная модель упрочнения и полученные формулы были использованы для оценки перспектив повышения прочности волокон и пленок из ряда кристаллизующихся полимеров [27]. Показано, что при формировании исходной структуры из растворов с концентрацией 0,8–6 % полимеров с $M \approx (3-0,25) \cdot 10^6$ ожидаемые значения λ составляют 100–70 и $\sigma \approx 10-5$ ГПа. Совпадение расчетной прочности с экспериментальной для ПЭ позволяет считать перспективным опробование рассмотренного принципа упрочнения на других полимерах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ultra-High Modules Polymers/Eds. Ciferri A., Ward I. M. L.: *Appl. Sci. Publ.*, 1979.
2. Clark E. S., Scott L. S. *Polymer Engng Sci.*, 1974, v. 14, № 14, p. 622.
3. Калашник А. Т., Бобровницкая Н. И., Кожина Г. В., Папков С. П., Семенова А. С., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И. *Хим. волокна*, 1980, № 4, с. 26.
4. Weeks N. E., Porter R. S. J. *Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.*, 1974, v. 12, № 4, p. 635.
5. Уорд И. М. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 11, с. 2553.
6. Баранов В. Г., Френкель С. Я., Кренев В. В. *Физика твердого тела*, 1975, т. 17, № 5, с. 1550.
7. Smook J., Torfs J. S., van Hutton P. F., Pennings A. J. *Polymer Bull.*, 1980, v. 2, № 4, p. 293.
8. Ениколопян Н. С., Жарин В. А., Крючков А. Н., Никольский В. Г., Прут Э. В. Докл. АН СССР, 1981, т. 257, № 6, с. 1392.
9. Журков С. Н., Левин Б. Я., Савицкий А. В. Докл. АН СССР, 1969, т. 186, № 1, с. 132.
10. Савицкий А. В., Петров В. А. Высокомолек. соед. Б. 1978, т. 20, № 4, с. 268.
11. Левин Б. Я., Савицкий А. В., Демичева В. П. *Механика полимеров*, 1967, с. 591.
12. Левин Б. Я., Савицкий А. В., Савостин А. Я., Томашевский Э. Е. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 4, с. 941.
13. Савицкий А. В., Левин Б. Я. Высокомолек. соед. Б, 1969, т. 11, № 6, с. 409.
14. Журков С. Н., Новак И. И., Левин Б. Я., Савицкий А. В., Веттегрень В. Н. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 7, с. 1203.
15. Савицкий А. В., Левин Б. Я., Демичева В. П. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 6, с. 1286.
16. Савицкий А. В., Горшкова И. А., Демичева В. П., Шмикк Г. Н. *Хим. волокна*, 1982, № 4, с. 9.
17. Heise B., Kilian H.-G., Wulf W. *Progr. Colloid and Polymer Sci.*, 1980, v. 67, p. 143.
18. Smith P., Lemstra P. J. *Macromol. Chem.*, 1979, v. 180, № 12, p. 2983.
19. Glenz W., Peterlin A. J. *Macromol. Sci.*, 1970, v. 4, № 3, p. 473.
20. Busse W. F. J. *Polymer Sci. A-2*, 1967, v. 5, p. 1261.
21. Егоров Е. А., Жижеников В. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 67.
22. Савицкий А. В., Демичева В. П. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 2, с. 225.
23. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 139, 148.
24. Smith P., Lemstra P. J., Bootj H. C. J. *Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.*, 1981, v. 19, № 5, p. 877.
25. Савицкий А. В., Горшкова И. А. *Хим. волокна*, 1973, № 5, с. 52.
26. Перепелкин К. Е. *Физ.-хим. механика материалов*, 1970, № 2, с. 78.
27. Савицкий А. В., Горшкова И. А. *Хим. волокна*, 1983, № 5, с. 33.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
10.I.1983

THE MODEL OF STRESS REINFORCEMENT OF POLYMERS AND
PREPARATION OF HIGH-STRENGTH POLYETHYLENE FIBERS
*Savitskii A. V., Gorshkova I. A., Demicheva V. P., Frolova I. L.,
Shmikk G. N.*

Summary

The concept of existence of the network of molecular bonds being rearranged during stretching is used for deriving of the model permitting to calculate the limit degrees of drawing λ for various conditions of formation of samples and corresponding values of the strength σ . The experimental data for the range of polymers coincide well with the calculation. During formation of PE fibers from solution by means of creation of «weak» network the values $\lambda=150-200$, $\sigma=7$ GPa, Young modulus 144 and acoustic modulus 200 GPa have been attained.