

УДК 541.64:539.3

## ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ НИЖЕ ПРЕДЕЛА ТЕКУЧЕСТИ: ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ РАЗГРУЗКИ<sup>1</sup>

© 2008 г. С. А. Патлажан\*, К. Hizoum\*\*, Y. Rémond\*\*

\*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косякова, 4

\*\*Institut de mécanique des fluides et des solides, UMR 7507 ULP CNRS  
2 Rue Boussingault, 67000 Strasbourg

Обсуждаются особенности деформационного поведения ПЭВП при одноосном растяжении ниже предела текучести. Внимание уделяется изучению зависимости диаграмм растяжения–сжатия от скорости разгрузки. Экспериментальные данные анализируются на основе набора двухфазных базисных структурно-механических элементов, принимающих во внимание пластическое течение и структурные перестройки жесткого и мягкого компонентов среды. Параметры этих элементов рассчитываются путем оптимальной подгонки теоретических кривых к произвольной экспериментальной диаграмме растяжения–сжатия, измеренной при постоянной величине скорости деформации. Такой подход позволил описать наблюдаемое падение остаточной деформации с уменьшением скорости разгрузки при фиксированных значениях параметров модели. Обсуждается физическая природа обнаруженных деформационных эффектов.

### ВВЕДЕНИЕ

Растяжение частично кристаллических полимеров сопровождается структурными изменениями, которые приводят к известным особенностям диаграмм напряжение–деформация. Так, увеличение податливости в окрестности предела текучести определяется пластическим течением среды, которое в свою очередь может быть связано с коррелированным внутри- и межмолекулярным скольжением и фрагментацией кристаллических ламелей [1–5]. Упрочнение материала, наблюдаемое при больших деформациях, сопровождается переориентацией ламелей и формированием фибрillлярной кристаллической структуры [5–8]. При значительных степенях растяжения структурные изменения дополняются предельным растяжением макромолекул аморфной фазы [9, 10]. Упомянутые модификации структуры могут также сопровождаться порообразованием [11–14], формированием неупорядоченных мезофаз [15, 16] и т.п. Многие из отмеченных трансформаций

хорошо заметны при больших степенях растяжения. Однако и при малых деформациях также наблюдались некоторые структурные изменения. В первую очередь, это относится к локальному скольжению кристаллических ламелей [5, 8] и порообразованию [13, 14]. В частности, методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения было установлено, что в ПЭВП поры начинают формироваться при деформациях значительно ниже 1% [14].

Вопрос о влиянии структурных превращений на механические свойства частично кристаллических полимеров при относительно малых деформациях активно обсуждается в последние годы [17–19]. В немалой степени этому способствовала невозможность адекватного описания экспериментальных данных на основе классических вязкоупругих моделей (модели Максвелла и Зинера), принимающих во внимание лишь пластическое течение и упругую деформацию полимера. Одним из примеров такого несоответствия является значительное превышение расчетных деформаций, остающихся в образце после снятия нагрузки, над измеряемыми значениями. В предыдущих публикациях [20, 21] нами было предложено возможное решение данного вопроса. Показано, что

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-33018-а и 06-03-32208-а) и Национального центра научных исследований Франции.

E-mail: sapat@yandex.ru (Патлажан Станислав Абрамович).

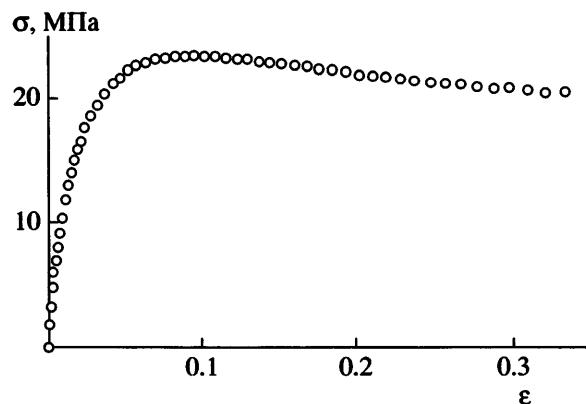


Рис. 1. Зависимость напряжения от деформации при растяжении ПЭВП выше предела текучести.

малость остаточных деформаций обусловлена нарушением связности кристаллического скелета за счет структурных переходов между жесткими и мягкими компонентами полимера в процессе растяжения. Расчеты были выполнены на основе разработанной модели базисного структурно-механического элемента (БСМЭ). Было также показано, что вязкоупругий отклик частично кристаллических полимеров наряду с их слабой чувствительностью к внезапному изменению скорости деформирования в процессе активного растяжения определяется взаимодействием большого числа упругопластических доменов, что связано с неоднородностью плотности и изотропным распределением ориентации кристаллических ламелей. В рамках рассматриваемого одномерного приближения последнее было учтено путем рассмотрения спектра БСМЭ с разными структурно-механическими свойствами [22].

При этом остается неясной природа поведения деформационных кривых при разных скоростях разгрузки растянутых полимеров. В частности, эксперимент показывает, что уменьшение скорости деформации ПЭВП приводит к снижению остаточной деформации, в то время как стандартные модели вязкоупругих материалов предсказывают противоположную тенденцию, обосновывая это тем, что уменьшение скорости способствует увеличению суммарной пластической деформации. В работе показано, что этот эффект объясняется упругим взаимодействием различных областей материала с отличными локальными характеристиками и описан при помощи спектра БСМЭ. Рассматривается адекватность моде-

ли применительно к другим экспериментальным программам. Демонстрируется, что характеристики спектра базисных элементов, найденные путем подгонки теоретической кривой к произвольной циклической диаграмме напряжение–деформация, хорошо описывают весь набор экспериментальных данных, включая диаграммы, измеренные при разных максимальных деформациях и скоростях растяжения и сжатия, а также восстановление деформации и напряжения.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Полиэтилен высокой плотности был поставлен Georges Bastide College (Creutzwald, France). Образцы в форме лопаток длиной 195, шириной 10 и толщиной 4 мм изготавливали методом литья под давлением (injection molding) в соответствии со стандартом ASTM.

Механические испытания проводили при комнатной температуре на гидравлической машине "Instron 8500". Образцы одноосно растягивали при фиксированных скоростях деформации  $\dot{\epsilon}$ . Деформацию измеряли экстенсометром ("Instron 2630-100 Series Clip-On Extensometer"), который крепился непосредственно в зоне активной деформации образца при помощи заостренных держателей. Расстояние между держателями составляло 10 мм.

При достижении максимального значения деформации  $\epsilon_m$ , не превышающей предела текучести ПЭВП, образцы разгружали до нулевого напряжения. Скорость деформации при растяжении и разгрузке образцов поддерживали постоянной. На рис. 1 представлена кривая растяжения до  $\epsilon_m = 0.33$ . Видно, что предел текучести исследуемых образцов ПЭВП соответствует деформации  $\epsilon_y = 0.08$ .

## МОДЕЛЬ И МАТЕРИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ

При комнатной температуре жесткость ПЭВП определяется жесткостью кристаллического каркаса плотно упакованных сферолитов, окруженных высокоэластичными аморфными прослойками. В начальный момент времени кристаллический компонент можно рассматривать как связный бесконечный кластер с большой жестко-

стью. Растворение способствует локальному перенапряжению отдельных участков кластера, что может приводить к структурным переходам кристаллической фазы в более мягкий компонент. К таким процессам можно отнести порообразование, локальное разрушение кристаллитов или формирование промежуточной неупорядоченной фазы [11–16]. В результате может произойти нарушение связности кристаллического каркаса и, как следствие, – размягчение материала. Напротив, сжатие способствует заливанию пор и рекристаллизации полимера, что восстанавливает связность и жесткость кристаллического скелета.

В соответствии с ранее предложенным подходом [20, 21], частично кристаллический полимер представляется в виде двухфазной среды, состоящей из твердого ( $H$ ) и мягкого ( $S_B$ ) компонентов с модулями упругости  $E_H \gg E_S$ . Образующийся при растворении новый мягкий  $S_N$ -компонент (поры, промежуточная или аморфная фазы) последовательно связан с жестким кластером (эффект нарушения связности). Для простоты он рассматривается как упругий с тем же модулем, что у основной аморфной фазы (двухфазное приближение). Жесткий кристаллический компонент предполагается вязкоупругим.

Одномерная модель исследуемой системы изображена на рис. 2 и получила название базисного структурно-механического элемента [22]. Параллельное соединение жесткого и основного мягкого компонентов соответствует приближению идеального смешения компонентов. В рамках этого приближения полное напряжение представляется в виде среднего значения

$$\sigma = C(t)\sigma_H + (1 - C(t))\sigma_{S_B} \quad (1)$$

Здесь  $\sigma_H$  и  $\sigma_{S_B} = E_S \varepsilon$  – напряжения твердого и основного мягкого компонентов среды;  $C(t)$  – текущая объемная доля твердой фазы. Вследствие последовательного соединения  $H$ - и  $S_N$ -компонентов их напряжения принимаются равными:  $\sigma_H = \sigma_{S_N} = E_S \varepsilon_{S_N}$ . Деформации компонентов связаны между собой соотношением

$$\varepsilon = \varepsilon_{S_B} = n(t)\varepsilon_H + (1 - n(t))\varepsilon_{S_N}, \quad (2)$$

где  $n(t) = C(t)/C_{eq}$  – текущая доля твердой фазы относительно ее равновесного значения  $C_{eq}$  в на-

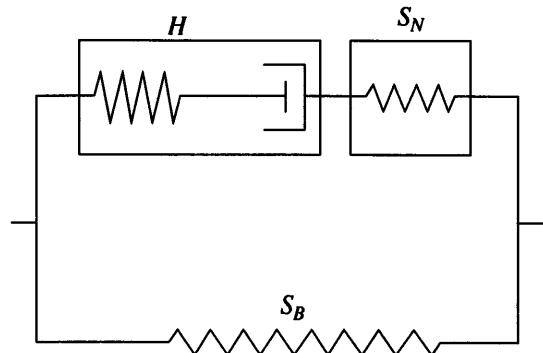


Рис. 2. Базисный структурно-механический элемент.

чальный момент времени. В силу того, что кристаллический компонент представляется упругопластическим элементом, его деформация является суперпозицией обратимой упругой и необратимой пластической деформаций, т.е.  $\varepsilon_H = \varepsilon_e + \varepsilon_p$ . Скорость пластической деформации носит термомеханический характер и определяется соотношением Эйринга

$$\dot{\varepsilon}_p = a \sinh(\alpha \sigma_H) \quad (3)$$

Здесь  $a = a_0 \exp\left(-\frac{U_p}{kT}\right)$  и  $\alpha = \frac{\gamma_p}{kT}$  – функции температуры,  $U_p$  – энергия активации пластического течения. Напряжение приводит к снижению энергетического барьера и росту скорости пластической деформации, интенсивность которой определяется величиной показателя  $\alpha$ . При малых  $\alpha$  скорость течения можно рассматривать как линейную функцию напряжения  $\dot{\varepsilon}_p \sim a\alpha\sigma_H$ . Однако при больших  $\alpha$  она испытывает резкий скачок при напряжениях выше некоторого порогового значения. Это свойственно упругопластическим объектам, в число которых можно включить и кристаллические ламели.

В соответствии с термофлуктуационными механизмами скорости структурных превращений твердой фазы в мягкую  $k_{HS}$  и обратно  $k_{SH}$  также описываются соотношениями Эйринга

$$k_{HS} = b_{HS} \exp(\beta \sigma_H) \quad \text{и} \quad k_{SH} = b_{SH} \exp(-\beta \sigma_S), \quad (4)$$

где множители  $b_{HS} = k_{HS}^0 \exp\left(-\frac{U_{HS}}{kT}\right)$  и  $b_{SH} = k_{SH}^0 \exp\left(-\frac{U_{SH}}{kT}\right)$  зависят от соответствующей энергии активации переходов  $U_{HS}$  и  $U_{SH}$ , а  $\beta = \frac{\gamma_s}{kT}$ .

Как и в случае пластического течения, характер зависимостей (4) скорости структурных перестроек от напряжения определяется порядком величины аргументов показательной функции. Увеличение показателя  $\beta$  приводит к скачкообразному увеличению скорости перехода  $H \rightarrow S$  при значениях  $\sigma_H$  выше некоторого порогового напряжения.

Кинетика изменения концентрации твердой фазы определяется уравнением

$$\frac{dC}{dt} = -k_{HS}C + k_{SH}(1-C) \quad (5)$$

Легко показать, что в отсутствие напряжений равновесная объемная доля жесткой фазы является функцией структурных параметров переходов, т.е.

$$C_{eq} = b_{SH}(b_{SH} + b_{HS})^{-1} \quad (6)$$

При растяжении полимера напряжение концентрируется в более жесткой фазе. По этой причине вероятность структурных превращений основной аморфной фазы мала (соотношение (4)) и ее объемная доля практически не отличается от равновесного значения  $C_{S_B} = 1 - C_{eq}$ . Это значит, что структурные превращения затрагивают в основном кристаллическую фазу, трансформируя некоторую ее часть во вновь образующийся мягкий компонент, что соответствует  $n < 1$ . Снятие нагрузки приведет к постепенному восстановлению ранее размягченных областей за счет внутренних напряжений, аккумулированных в упругой аморфной фазе вследствие пластических деформаций кристаллитов. В свою очередь, сжатие увеличит вероятность кристаллизации основной аморфной фазы, что способствует более интенсивному структурному обмену между параллельными ветвями БСМЭ (рис. 2) и, следовательно, увеличению плотности жесткого компонента, т.е.  $n > 1$ . Это приводит к тому, что при растяжении и сжатии структурно-деформационное поведение

БСМЭ описывается разными материальными уравнениями. В первом случае мы имеем дело с размягченной ( $n < 1$ ), а во втором — с усиленной ( $n \geq 1$ ) структурой. Материальные уравнения, управляющие поведением напряжения  $\sigma_H$  и относительной долей  $n$  жесткого компонента, выводятся из соотношений (1)–(6).

При  $n < 1$  система уравнений имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_H}{dt} &= \frac{E_H}{nE_S + (1-n)E_H} \times \\ &\times \left\{ \dot{\varepsilon}E_S + \frac{1}{n} \frac{dn}{dt}(\sigma_H - \varepsilon E_S) - a n E_S \operatorname{sh}(\alpha \sigma_H) \right\} \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= (b_{SH} + b_{HS}) \exp(-\beta \sigma_H) - \\ &- n [b_{HS} \exp(\beta \sigma_H) + b_{SH} \exp(-\beta \sigma_H)] \end{aligned} \quad (8)$$

Полное напряжение  $\sigma$  получается путем подстановки рассчитанных значений  $\sigma_H$  и  $n$  в соотношение (1) при условии, что  $C_{S_B} = 1 - C_{eq}$ .

При сжатии БСМЭ новый мягкий компонент залечивается (исчезает последовательное соединение в верхней ветви БСМЭ) и выполняется условие  $n \geq 1$ . Это приводит к совпадению деформаций образца и жесткого компонента,  $\varepsilon = \varepsilon_H = \frac{\sigma_H}{E_H} + \varepsilon_p$  (приближение идеального смешения).

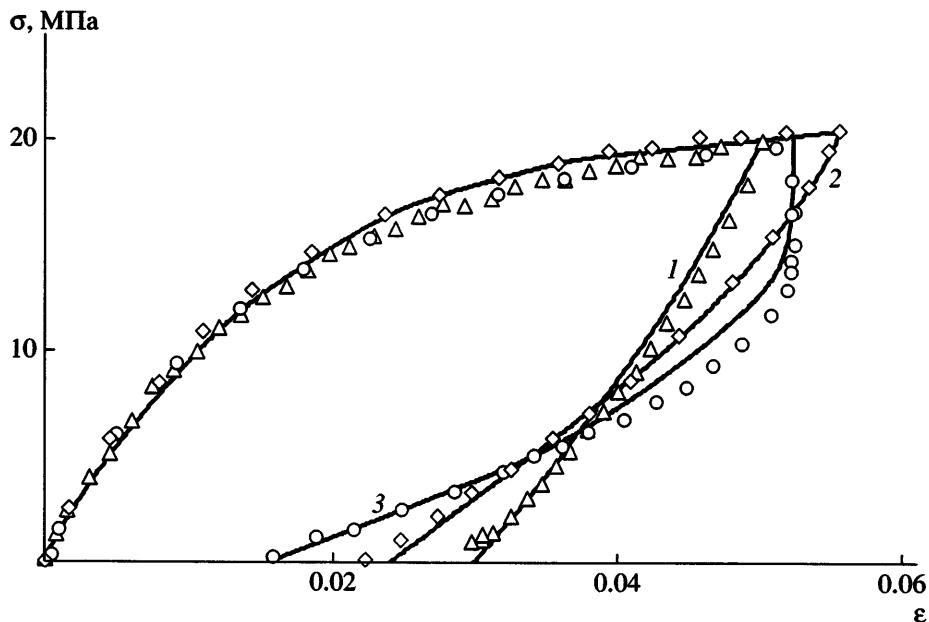
Дифференцируя последнее соотношение по времени и используя выражение (3) для скорости пластической деформации, получим уравнение для напряжения жесткого компонента

$$\frac{d\sigma_H}{dt} = E_H [\dot{\varepsilon} - a \operatorname{sh}(\alpha \sigma_H)] \quad (9)$$

Соответствующее уравнение для относительной доли этого компонента следует из соотношений (5) и (6):

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= (b_{HS} + b_{SH}) \exp(-\beta E_S \varepsilon) - \\ &- n [b_{HS} \exp(\beta \sigma_H) + b_{SH} \exp(-\beta \sigma_H)] \end{aligned} \quad (10)$$

Из формулы (9) видно, что при сжатии  $\sigma_H$  не зависит от  $n$ . Однако полное напряжение  $\sigma$ , определя-



**Рис. 3.** Диаграммы напряжение–деформация ПЭВП с фиксированной скоростью растяжения  $\dot{\epsilon} = 10^{-3}$  с $^{-1}$ , но с разной скоростью деформации при разгрузке:  $\dot{\epsilon}_1 = -10^{-1}$  с $^{-1}$  (1),  $\dot{\epsilon}_2 = -10^{-3}$  с $^{-1}$  (2) и  $\dot{\epsilon}_3 = -10^{-5}$  с $^{-1}$  (3). Сплошные кривые отвечают теоретическим расчетам.

емое из выражения (1), является функцией деформации и структуры материала.

Из соотношений (7)–(10) можно легко найти материальные уравнения, определяющие поведение частично кристаллического полимера при разных экспериментальных режимах, в частности при постоянной скорости растяжения и разгрузки или восстановления деформации в свободном состоянии. Отметим, что в приведенных уравнениях не учитывается влияние структурных превращений на скорость пластического течения материала.

Ранее было установлено, что для адекватного описания зависимости частично кристаллических полимеров от скорости растяжения следует рассматривать набор взаимодействующих упругопластических БСМЭ [22]. Это обусловлено структурной неоднородностью рассматриваемых материалов, состоящих из большого числа доменов с разными структурно-механическими характеристиками. Следуя используемому в работе приближению идеального смешения, будем рассматривать параллельное соединение спектра БСМЭ. В итоге полное напряжение системы определяется средневзвешенной величиной

$$\sigma = \sum_{i=1}^n w_i \sigma_i, \quad (11)$$

где  $w_i$  – статистический вес  $i$ -го БСМЭ, удовлетворяющий условию нормировки  $\sum_{i=1}^n w_i = 1$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3 представлены деформационные диаграммы, измеренные при фиксированной скорости растяжения  $\dot{\epsilon} = 10^{-3}$  с $^{-1}$ , но при разной скорости деформации при разгрузке:  $\dot{\epsilon}_1 = -10^{-1}$ ,  $\dot{\epsilon}_2 = -10^{-3}$  и  $\dot{\epsilon}_3 = -10^{-5}$  с $^{-1}$ . Некоторый разброс максимальных деформаций, соответствующий смене режимов деформации, вызван инерцией растягивающей машины (требуется некоторое время для переключения знака скорости движущихся зажимов). Удивительной особенностью представленных кривых является падение наблюдаемой величины остаточных деформаций  $\epsilon_r$  с уменьшением скорости разгрузки, т.е.  $\epsilon_{r1} > \epsilon_{r2} > \epsilon_{r3}$ . Это противоречит принятым представлениям о природе остаточной деформации. Как правило, ее связывают с величиной необратимой деформации, накопленной в

Значения структурно-механических параметров разных элементов спектра БСМЭ

БСМЭ	$a$	$b_{HS}$	$b_{SH}$	$w$
1	$2.0 \times 10^{-2}$	$5.5 \times 10^{-3}$	$1.28 \times 10^{-2}$	1/3
2	$2.5 \times 10^{-4}$	$6.5 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^{-4}$	4/15
3	$1.1 \times 10^{-6}$	$1.5 \times 10^{-7}$	$3.5 \times 10^{-7}$	1/5
4	$1.0 \times 10^{-9}$	$1.5 \times 10^{-10}$	$3.5 \times 10^{-10}$	2/15
5	$1.4 \times 10^{-13}$	$5.0 \times 10^{-14}$	$1.7 \times 10^{-13}$	1/15

образце за счет пластического течения: чем меньше скорость деформации при разгрузке, тем продолжительнее образец находится под действием положительных (растягивающих) напряжений. Это должно приводить к увеличению доли пластической деформации, а следовательно, и к остаточной деформации по сравнению с той, что наблюдается при более быстрой разгрузке. Данный вывод, однако, не соответствует экспериментальным данным, приведенным на рис. 3.

Для объяснения наблюдаемого эффекта требуется учет структурных трансформаций материала. Для БСМЭ можно ожидать снижения доли пластической деформации за счет ее перераспределения между жесткой фазой и последовательно внедренным в нее мягким компонентом (формула (2)). Тем не менее, такого изменения недостаточ-

но для описания наблюдаемого эффекта. Зависимость остаточной деформации от скорости разгрузки можно описать, если принять во внимание высокую структурную неоднородность ПЭВП. Как отмечалось [22], ее можно учесть путем введения спектра взаимодействующих базисных элементов с разными структурно-механическими характеристиками. При этом, несмотря на положительный знак полного напряжения, часть БСМЭ может находиться в сжатом состоянии за счет напряжений, создаваемых соседними элементами, что требует привлечения полного набора материальных уравнений (7)–(10), соответствующих условиям  $n < 1$  и  $n \geq 1$ .

Нами рассмотрена система из пяти БСМЭ, каждый из которых характеризуется одинаковым набором модулей упругости жесткого и мягкого компонентов, а также показателей пластичности и структурных переходов:  $E_H = 2500$  МПа,  $E_S = 250$  МПа,  $\alpha = 0.23$  МПа $^{-1}$ ,  $\beta = 0.028$  МПа $^{-1}$ . Другие характеристики указанного набора БСМЭ,  $a, b_{HS}, b_{SH}$  вместе с их статистическими весами  $w_i$  представлены в таблице. Рассчитанные деформационные диаграммы (сплошные кривые) приведены на рис. 3. Они хорошо согласуются с экспериментальными данными. Соответствующие изменения структуры материала показаны на рис. 4 как теоретические зависимости относительной доли жесткого компонента  $n$  от деформации  $\epsilon$ . Видно, что в процессе разгрузки доля жесткого компонента возрастает. Ее относительное изменение тем больше, чем больше скорость деформации. Это объясняет причину повышения жесткости материала, а вместе с этим и рост остаточной деформации при увеличении скорости разгрузки.

Разумеется, найденный набор структурно-механических характеристик спектра БСМЭ не единственный. Однако для доказательства физической адекватности рассматриваемого метода важнее ответить на другой вопрос: можно ли с помощью данного набора параметров описать деформационное поведение, соответствующее другим экспериментальным режимам? На рис. 5 показаны результаты измерений восстановления деформации ПЭВП после разгрузки со скоростями  $\dot{\epsilon}_1 = -10^{-1}$ ,  $\dot{\epsilon}_2 = -10^{-3}$  и  $\dot{\epsilon}_3 = -10^{-5}$  с $^{-1}$ . Видно, что

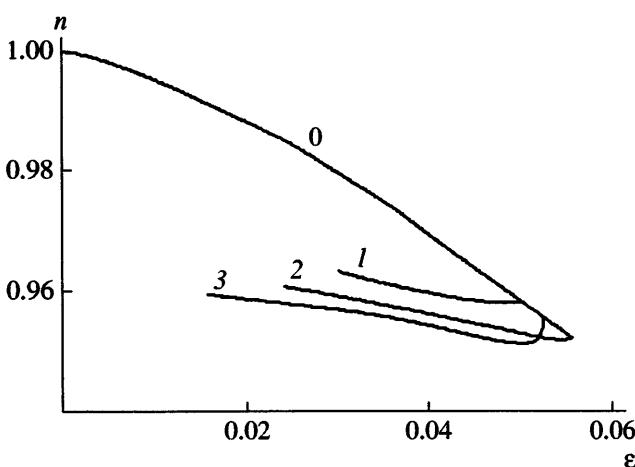
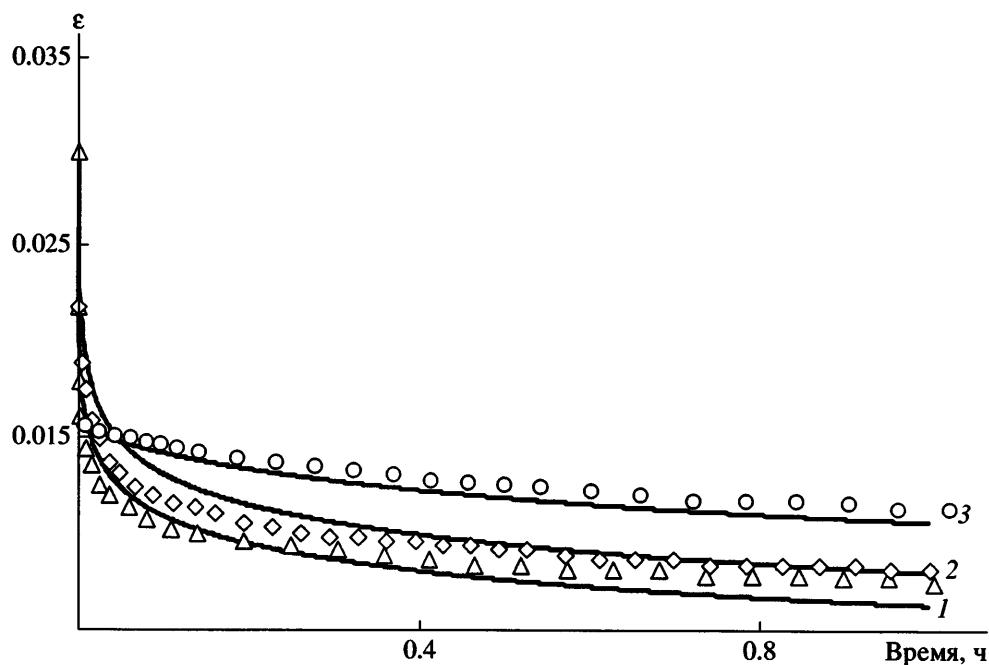


Рис. 4. Расчетное изменение относительной доли  $n$  жесткой фазы, соответствующее диаграмме напряжение–деформация, изображенной на рис. 3:  $\dot{\epsilon} = +10^{-3}$  с $^{-1}$  (0),  $\dot{\epsilon}_1 = -10^{-1}$  с $^{-1}$  (1),  $\dot{\epsilon}_2 = -10^{-3}$  с $^{-1}$  (2) и  $\dot{\epsilon}_3 = -10^{-5}$  с $^{-1}$  (3).

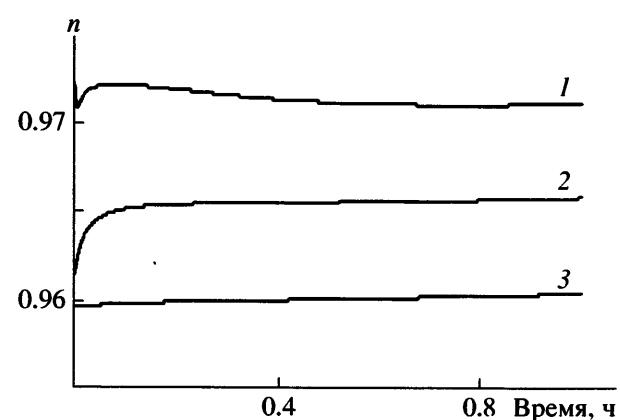


**Рис. 5.** Восстановление деформации ПЭВП после растяжения и разгрузки с разной скоростью деформации:  $\dot{\varepsilon}_1 = -10^{-1} \text{ c}^{-1}$  (1),  $\dot{\varepsilon}_2 = -10^{-3} \text{ c}^{-1}$  (2) и  $\dot{\varepsilon}_3 = -10^{-5} \text{ c}^{-1}$  (3). Режимы растяжения и разгрузки ПЭВП соответствуют рис. 3.

после часовой релаксации образца в свободном состоянии асимптотические (необратимые) значения деформаций  $\varepsilon_0$ , при больших скоростях разгрузки ниже соответствующих значений для меньших скоростей. Другими словами, при  $\dot{\varepsilon}_1 > \dot{\varepsilon}_2 > \dot{\varepsilon}_3$  имеет место неравенство  $\varepsilon_{01} < \varepsilon_{02} < \varepsilon_{03}$ . В то же время обратимые деформации  $\Delta\varepsilon_i = \varepsilon_{ri} - \varepsilon_{0i}$  удовлетворяют неравенствам  $\Delta\varepsilon_1 > \Delta\varepsilon_2 > \Delta\varepsilon_3$ , которые подтверждают представление о том, что уменьшение скорости разгрузки приближает остаточную деформацию к своему равновесному значению. Таким образом, отмеченное различие равновесных величин ( $\varepsilon_{01} < \varepsilon_{02} < \varepsilon_{03}$ ) свидетельствует лишь о зависимости восстановления деформации в ПЭВП не только от внутренних напряжений, накопленных в аморфной фазе, но также и от структуры материала, сформировавшейся к началу релаксационного процесса. Очевидно, что структура, образующаяся при наименьшей скорости деформации, является наиболее устойчивой к воздействию внутренних напряжений. Это подтверждает рис. 6, на котором показаны расчетные зависимости изменения относительной доли жесткой компоненты от времени для разной предыстории разгрузки. Видно, что чем меньше

скорость разгрузки, тем меньше изменение доли жесткого компонента при восстановлении материала.

Теоретические зависимости восстановления деформации от времени, рассчитанные по уравнениям (7)–(11) с использованием упомянутых выше характеристик спектра БСМЭ, находятся в



**Рис. 6.** Расчетное изменение относительной доли  $n$  жесткой фазы при восстановлении деформации ПЭВП после снятия нагрузки с разной скоростью деформации:  $\dot{\varepsilon}_1 = -10^{-1} \text{ c}^{-1}$  (1),  $\dot{\varepsilon}_2 = -10^{-3} \text{ c}^{-1}$  (2) и  $\dot{\varepsilon}_3 = -10^{-5} \text{ c}^{-1}$  (3).

хорошем согласии с экспериментом. Следовательно, рассмотренная теоретическая модель адекватно отражает процессы, протекающие в ПЭВП при восстановлении деформации, и может использоваться для описания измерений в разных экспериментальных условиях.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Keller A., Pope D. // *J. Mater. Sci.* 1971. V. 6. № 6. P. 453.
2. Butler M.F., Donald A.M., Ryan A.J. // *Polymer*. 1998. V. 39. № 1. P. 39.
3. Hiss R., Hobeika S., Lynn C., Strobl G. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 13. P. 4390.
4. Fu Q., Men Y., Strobl G. // *Polymer*. 2003. V. 44. № 6. P. 1941.
5. Hong K., Strobl G. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 1. P. 264.
6. Peterlin A. // *J. Mater. Sci.* 1971. V. 6. № 6. P. 490.
7. Na B., Zhang Q., Fu Q., Men Y., Hong K., Strobl G. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 7. P. 2584.
8. De Rosa C., Auriemma F. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. № 34. P. 11024.
9. Haward R.N. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 22. P. 5860.
10. Bartczak Z. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 18. P. 7702.
11. Duffo P., Monasse B., Hauden J.M., G'Sell C., Da'houn A. // *J. Mater. Sci.* 1995. V. 30. № 3. P. 701.
12. Li J.X., Cheung W.L., Chan C.M. // *Polymer*. 1999. V. 40. № 13. P. 3641.
13. Pawlak A., Galeski A. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 23. P. 9688.
14. Pawlak A. // *Polymer*. 2007. V. 48. № 5. P. 1397.
15. De Rosa C., Auriemma F., De Lucia G., Resconi L. // *Polymer*. 2005. V. 46. № 22. P. 9461.
16. De Rosa C., Auriemma F., de Ballesteros O.R. // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 96. № 16. P. 167801.
17. Drozdov A.D., De Christiansen J.C. // *Europ. Polym. J.* 2003. V. 39. № 1. P. 21.
18. Drozdov A.D., De Christiansen J.C. // *Macromol. Mater. Eng.* 2003. V. 288. № 2. P. 164.
19. Drozdov A.D., De Christiansen J.C. // *Comp. Mater. Sci.* 2007. V. 39. № 2. P. 465.
20. Oshmyan V., Patlazhan S., Remond Y. // *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. № 11. P. 3577.
21. Ошмян В.Г., Патлажан С.А., Ремонд Я. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 4. С. 600.
22. Ошмян В.Г., Патлажан С.А., Ремонд Я. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 9. С. 1691.

## Stress–Strain Behavior of High-Density Polyethylene below the Yield Point: Effect of Unloading Rate

S. A. Patlazhan<sup>a</sup>, K. Hizoum<sup>b</sup>, and Y. Rémond<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

<sup>b</sup> Institut de Mécanique des Fluids et des Solides, UMR 7507 ULP CNRS,  
2 Rue Boussingault, 6700 Strasbourg, France

e-mail: sapat@yandex.ru

**Abstract**—The stress–strain behavior of HDPE under uniaxial tensile drawing below the yield point is discussed. Special attention is placed on studying the tensile drawing–contraction diagrams at different unloading rates. Experimental data are analyzed in terms of a set of two-phase basic structural mechanical elements, which take into account the plastic flow and structural rearrangements of both rigid and soft components. Parameters of these elements are calculated by optimal fitting of theoretical curves to an arbitrary experimental tensile drawing–contraction curve measured at a constant strain rate. This approach allows description of a decrease in the residual strain with decreasing the unloading rate at fixed model parameters. The physical nature of the observed deformational effects is considered.