

Релаксационные и физико-механические характеристики полиэтиленов с различной молекулярной массой

Р.А. Алехина^{1,*}, В.А. Ломовской^{1,2}, И.Д. Симонов-Емельянов¹, С.А. Шатохина²

¹МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва 119071, Россия

*Автор для переписки, e-mail: rioraya9@gmail.com

Цель. Определение влияния молекулярной массы полиэтиленов на модуль упругости, текучесть, прочность и процессы ретардации.

Методы. В качестве образцов были взяты лопатки (толщиной 4 мм, длиной 100 мм, шириной 10 мм), полученные методом литья под давлением $p = 60$ МПа при $T = 210$ °С, $\tau = 15$ с, из полиэтилена следующих марок: ПЭВП 277-73 (Ставролен, Лукойл, Россия); BorSafe HE3490-IM (Borealis, Австрия; черный); CRP 100 Hostalen (Basell Polyolefins, Нидерланды; черный); Stavrolen PE4PP-25B (Ставролен, Лукойл, Россия; черный). Исползованные образцы соответствовали стандартно-определенным образцам для исследования на разрывной машине AL 7000 LA-5. Исследование релаксационных характеристик проводилось в двух режимах: релаксационном и ретардационном.

Результаты. В результате проведения экспериментов были получены диаграммы «напряжение–деформация» при различных температурах в изотермических режимах ($T = \text{const}$) и определено влияние молекулярной массы на модуль упругости, текучесть и прочность полиэтиленов. Показано, что при напряжениях, равных пределу текучести, в изотермических условиях при снятии внешнего деформирующего воздействия наблюдаются две стадии отклика системы полиэтилена на это воздействие. Первый отклик – процесс релаксации напряжения и второй отклик – область, характеризующая упругие характеристики исследуемого материала при внешнем воздействии $\varepsilon = \text{const}$.

Заключение. Установлено, что повышение температуры неодинаково отражается на физико-механических характеристиках полиэтиленов различной молекулярной массы. Эксперименты показали, что при напряжениях выше предела текучести при постоянстве деформации наблюдается сложная реакция исследуемых полиэтиленов на внешнее воздействие. Эта реакция характеризуется двумя областями зависимости напряжений, возникших при деформации, от времени. Первая область характеризуется асимптотическим снижением напряжения до постоянного значения, а вторая область – постоянством напряжения во времени. Рассчитаны времена релаксации для релаксационной области (участок I), а также рассчитана величина энергии активации. Показано, что увеличение молекулярной массы полиэтиленов ведет к снижению времени релаксации и уменьшению энергии активации.

Ключевые слова: релаксация, неупругость, внутреннее трение, модуль упругости, предел текучести, полиэтилен.

Для цитирования: Алехина Р.А., Ломовской В.А., Симонов-Емельянов И.Д., Шатохина С.А. Релаксационные и физико-механические характеристики полиэтиленов с различной молекулярной массой. *Тонкие химические технологии*. 2019;14(6):104-114. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-104-114>

Relaxation and physicomechanical characteristics of polyethylenes with different molecular weights

Raisa A. Alekhina^{1,@}, Viktor A. Lomovskoy^{1,2}, Igor D. Simonov-Emel'yanov¹, Svetlana A. Shatokhina²

¹MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

²A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow 119071, Russia

@Corresponding author, e-mail: rioraya9@gmail.com

Objectives. Determination of the influence of molecular weight on the modulus of elasticity, yield strength, and retardation processes in polyethylene.

Methods. We used vane samples (thickness: 4 mm; length: 100 mm; width: 10 mm) made by injection molding at $p = 60$ MPa, $T = 210$ °C, $\tau = 15$ s from the following polyethylenes: HDPE 277-73 (Stavrolen, Lukoil, Russia); BorSafe HE3490-IM (Borealis, Austria; black); CRP 100 Hostalen (Basell Polyolefins, Netherlands; black); Stavrolen PE4PP-25B (Stavrolen, Lukoil, Russia; black). The samples were in accordance with the defined standards for the AL 7000 LA-5 tensile testing machine. The study of relaxation characteristics was carried out in two modes: relaxation and retardation.

Results. We obtained stress-strain diagrams at various temperatures under isothermal conditions ($T = \text{const}$) and determined the influence of polyethylene molecular weights on the modulus of elasticity, yield, and strength of polyethylenes. We have shown that under isothermal conditions, when the stress equals the yield strength, the removal of the external action results in a two-stage response. The first stage is the stress relaxation. The second stage characterizes the elastic features of the studied materials under the external action $\varepsilon = \text{const}$.

Conclusions. We have established that temperature increase affects the physicomechanical characteristics of polyethylenes differently, depending on their molecular weights. The experiments have shown that when the stress exceeds the yield strength, at constant deformation, there is a complex response of the polyethylenes to external action. This response is characterized by two stress stages throughout the course of time. The first stage is characterized by asymptotic decrease in stress down to a constant value; the second stage is characterized by constant stress throughout the course of time. We have determined relaxation times for the relaxation stage (stage I) and calculated activation energy. We have also established that the activation energy depends on molecular weights of the polyethylenes. It has been shown that an increase in polyethylene molecular weight leads to a decrease in relaxation time and activation energy.

Keywords: relaxation, inelasticity, internal friction, modulus of elasticity, yield strength, polyethylene.

For citation: Alekhina R.A., Lomovskoy V.A., Simonov-Emel'yanov I.D., Shatokhina S.A. Relaxation and physicomechanical characteristics of polyethylenes with different molecular weights. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2019;14(6):104-114 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-104-114>

Введение

Аморфно-кристаллический полиэтилен (ПЭ), несмотря на простое строение полимерной цепи, характеризуется мультиплетными релаксационными свойствами, наблюдаемыми в твердом состоянии, начиная от низких температур и вплоть до температуры плавления $T_{\text{пл}}$ [1–3]. Это объясняется, прежде всего, тем, что структура кристаллических полимеров и, следовательно, их молекулярная подвижность имеют сложный характер. Поэтому при выяснении как

всех возможных релаксационных переходов в ПЭ, так и их природы возникают трудности. В результате до сих пор нет четкого представления о релаксационных переходах этого полимера и влияния на эти процессы молекулярной массы ПЭ. Исследования локальных диссипативных потерь динамическим методом [4] показали, что структура ПЭ состоит из 4-х структурно-кинетических подсистем, квази-независимо реагирующих на внешнее деформирующее воздействие, выводящее все элементы этих структурно-кинетических подсистем из состояния

механического и термодинамического равновесия. Теоретический анализ этих физико-механических характеристик позволяет определить степень релаксационной микронеоднородности элементов той или иной структурно-кинетической подсистемы.

Целью работы является определение влияния молекулярной массы полиэтиленов на модуль упругости, текучесть и прочность, а также на процессы ретардации.

Экспериментальная часть

В качестве образцов были взяты лопатки (толщиной 4 мм, длиной 100 мм, шириной 10 мм), полученные методом литья под давлением $p = 60$ МПа при $T = 210$ °С, $\tau = 15$ с, из полиэтилена следующих марок: ПЭВП 277-73 (Ставролен, Лукойл, Россия); BorSafe HE3490-IM (Borealis, Австрия; черный); CRP 100 Hostalen (Basell Polyolefins, Нидерланды; черный); Stavrolen PE4PP-25B (Ставролен, Лукойл, Россия; черный). Использованные образцы соответствовали стандартно-определенным образцам для исследования на разрывной машине AL 7000 LA-5. Растяжение проводилось со скоростью изменения деформации при $V_{\Delta l} = 100$ мм/мин. Согласно методике приготовления образцов, направление литника к форме для литья лопаточек располагается в направлении ориентации молекул. После усадки все образцы ПЭ с различной молекулярной массой (ММ)

сохранили свою форму. Влияние усадки на ориентацию макромолекул не определялось.

Основные физико-химические и физико-механические характеристики ПЭ исследуемых марок приведены в табл. 1.

Исследование релаксационных характеристик проводилось в двух режимах:

1. Релаксационный:
внешнее воздействие

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 h(t) \begin{cases} 0 & \text{при } t < t_0 \\ \varepsilon_0 & \text{при } t \geq t_0 \end{cases} \quad (1)$$

реакция

$$\sigma(t) = \begin{cases} 0 & \text{при } t < t_0 \\ \sigma_0 = E\varepsilon_0 & \text{при } t \geq t_0 \text{ и } \sigma_0 \leq \sigma_{np} \\ \sigma_0 \Psi(t) & \text{при } t \geq t_0 \text{ и } \sigma_{np} \leq \sigma_0 \leq \sigma_{unp} \end{cases} \quad (2)$$

2. Ретардационный:
внешнее воздействие

$$\sigma(t) = \sigma_0 h(t) \rightarrow \begin{cases} 0 & \text{при } t < t_0 \\ \sigma_0 & \text{при } t \geq t_0 \end{cases} \quad (3)$$

Таблица 1. Основные характеристики ПЭ исследуемых марок (по данным сайтов фирм-изготовителей)
Table 1. Main characteristics of polyethylenes used in the study

№ п/п	Марка ПЭ / PE type	ПЭВП 277-73 / HDPE 277-73	BorSafe HE3490-IM	CRP 100 Hostalen	Stavrolen PE4PP-25B
1	Молекулярная масса (ММ), г/моль $\times 10^4$ / Molecular weight (MW), g/mol $\times 10^4$	24	67	74	75
2	ММР / Molecular weight distribution (MWD)	Мономодальный / Monomodal	Бимодальный / Bimodal		Мономодальный / Monomodal
3	Показатель текучести расплава, г/10 мин / Melt flow index, g per 10 min при 190 °С и 21.6 кгс/ at 190 °С and 21.6 kgf при 190 °С и 5.0 кгс/ at 190 °С and 5.0 kgf при 190 °С и 2.16 кгс/ at 190 °С and 2.16 kgf	17–25 – 5–7	6.00 0.57 0.40	5.50 0.52 0.38	12–16 0.51 –
4	Показатель растяжения расплава, с / Melt stretching index, s	–	120	215	400
5	Плотность при 23 °С, г/см ³ / Density at 23 °С, g/cm ³	0.957	0.962	0.960	0.952
6	Предел текучести при растяжении, не менее, МПа / Tensile yield strength, not below, MPa	25.5	24	–	16.7
7	Содержание сажи, % / Soot content, %	–	2	2	2
8	Температура плавления, °С / Melting temperature, °С	125–135	125–135	125–135	125–135
9	Тип распределения сажи / Type of soot distribution	–	I-II	I-II	I-II
10	ΔH , Дж/г / ΔH , J/g	157.1	142.6	132.4	107.8
11	Степень кристалличности, α , % / Degree of crystallinity, α , %	53.6	48.7	45.2	36.8

реакция

$$\varepsilon(t) = \begin{cases} 0 & \text{при } t < t_0 \\ \varepsilon_0 = \sigma_0 / E & \text{при } t \geq t_0 \text{ и } \sigma_0 \leq \sigma_{np} \\ \varepsilon_0 I(t) & \text{при } t > t_0 \text{ и } \sigma_{np} < \sigma_0 \leq \sigma_{yup} \end{cases} \quad (4)$$

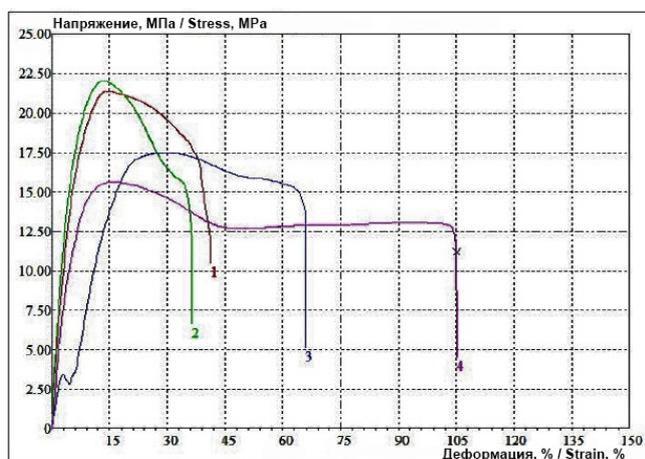
В формулах (1)–(4) и далее использованы следующие обозначения: σ – напряжение, МПа; ε – деформация, %; E – модуль упругости, МПа; t – время, с; t_0 – момент снятия внешнего напряжения; σ_{np} – предел пропорциональности, МПа; σ_{yup} – предел упругости, МПа.

Это позволило определить по диаграммам «напряжение–деформация» зависимость модуля упру-

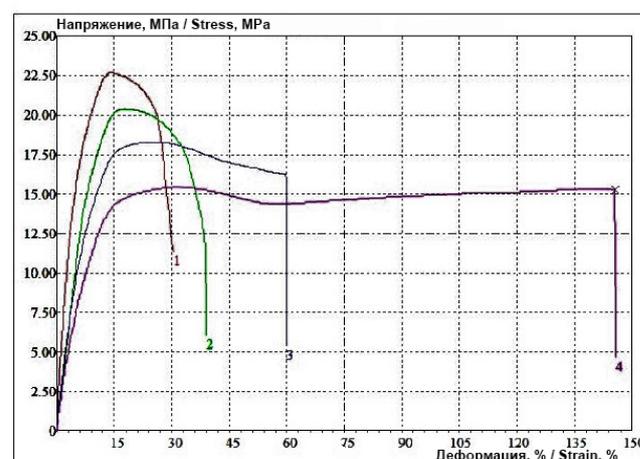
гости и предела текучести от молекулярной массы, а также установить режимы ползучести и упругого последствия (ретардации). Определение этих характеристик и их зависимости от ММ позволяет провести теоретическое исследование той или иной функции для описания области неупругой реакции на внешнее воздействие (соотношения 1–4) в изотермических режимах модельных представлений теории наследственной вязкоупругости.

Результаты и их обсуждение

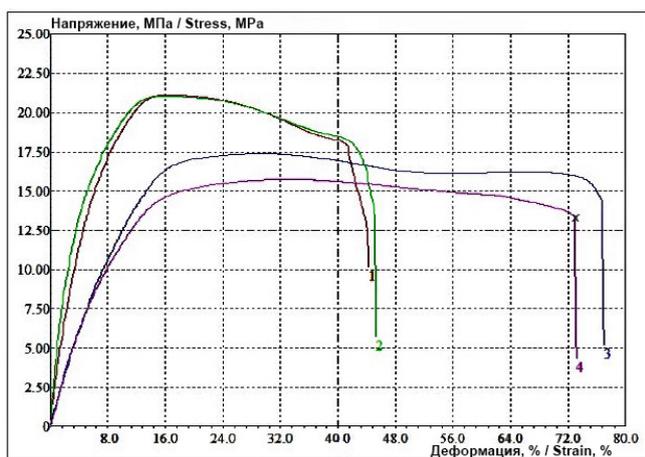
В результате проведения экспериментов были получены диаграммы «напряжение–деформация» при различных температурах в изотермических режимах ($T = \text{const}$), которые представлены на рис. 1.



а



б



с



д

Рис. 1. Диаграммы «напряжение–деформация» для полиэтиленов марок BorSafe HE3490-IM (а), CRP 100 Hostalen (б), Stavrolen PE4PP-25B (с) при температурах, °С:

1 – 21; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50; для полиэтиленов марок ПЭВП 277-73 (кривая 1), Stavrolen PE4PP-25B (кривая 2) при 100 °С (д).

Fig. 1. Stress–strain diagrams for BorSafe HE3490-IM (а), CRP 100 Hostalen (б), Stavrolen PE4PP-25B (с) polyethylenes at the following temperatures, °С:

1 – 21; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50; for HDPE 277-73 (curve 1) and Stavrolen PE4PP-25B (curve 2) polyethylenes at 100 °С (d).

В результате исследований было определено влияние молекулярной массы на модуль упругости, текучесть и прочность ПЭ (табл. 2). В соответствии с полученными экспериментальными данными были построены температурные зависимости модуля упругости, предела текучести (рис. 2) для полиэтиленов, а также зависимости этих характеристик от молекулярной массы (рис. 3).

Полученные экспериментальные данные показывают, что повышение температуры неодинаково отражается на физико-механических характеристиках полиэтиленов различной молекулярной массы. Для самого низкомолекулярного полиэтилена ПЭВП 277-73 ($MW = 24 \times 10^4$ г/моль) наблюдается плавное снижение модуля упругости (рис. 2а) и предела текучести (рис. 2б) при повышении температуры исследования.

Таблица 2. Физико-механические характеристики для полиэтиленов с разными молекулярными массами (при $V_{\Delta l} = 100$ мм/мин)
Table 2. Physicomechanical characteristics of polyethylenes with different molecular weights (at $V_{\Delta l} = 100$ mm/min)

Температура проведения эксперимента, °C / Temperature of the experiment, °C	F_{max}^* , kgf	Прочность при F_{max} , МПа / Tensile strength at F_{max} , MPa	Деформация при F_{max} , % / Strain at F_{max} , %	Предел текучести, МПа / Yield strength, MPa	Деформация предела текучести, % / Strain of yield strength, %	Модуль упругости, МПа / Modulus of elasticity, MPa	Предел прочности, МПа / Ultimate tensile strength, MPa	Деформация при разрыве, % / Strain at breakage point, %
ПЭВП (HDPE) 277-73								
21	88.65	21.71	13.18	21.71	12.35	891.74	12.4	–
30	84.50	20.67	13.83	20.67	12.73	837.26	12.73	–
40	74.36	18.21	14.42	18.21	13.60	742.89	13.6	–
50	59.85	14.67	16.14	14.67	15.47	563.77	15.47	–
BorSafe HE3490-IM								
21	87.25	21.39	14.65	21.38	14.01	731.37	10.99	41.44
30	89.83	22.02	13.62	22.02	13.15	714.99	12.43	36.47
40	71.35	17.49	30.00	17.48	28.37	169.92	13.78	65.89
50	63.86	15.66	15.97	15.66	15.75	231.77	11.18	105.2
CRP 100 Hostalen								
21	92.50	22.63	14.13	22.68	14.06	641.98	11.33	30.40
30	83.14	20.38	17.63	20.38	17.34	166.80	11.35	38.90
40	74.66	18.30	25.76	18.27	22.70	224.34	16.06	59.99
50	63.01	15.45	31.74	15.44	30.38	271.60	15.29	145.84
Stavrolen PE4PP-25B								
21	85.14	21.12	16.16	21.11	15.74	511.40	12.21	44.25
30	85.82	21.04	15.61	21.04	15.55	609.46	13.36	45.27
40	70.94	17.39	28.93	17.36	26.49	205.43	13.96	77.00
50	64.30	15.76	32.79	15.76	31.47	211.81	13.33	73.10
ПЭВП (HDPE) 277-73								
100	14.49	3.55	55.42	3.43	34.45	28.81	3.34	182.33
Stavrolen PE4PP-25B								
100	32.30	7.92	113.39	7.89	38.77	25.17	7.15	140.13

* F_{max} – максимальное напряжение в течение теста / * F_{max} is the maximum stress during the tensile test.

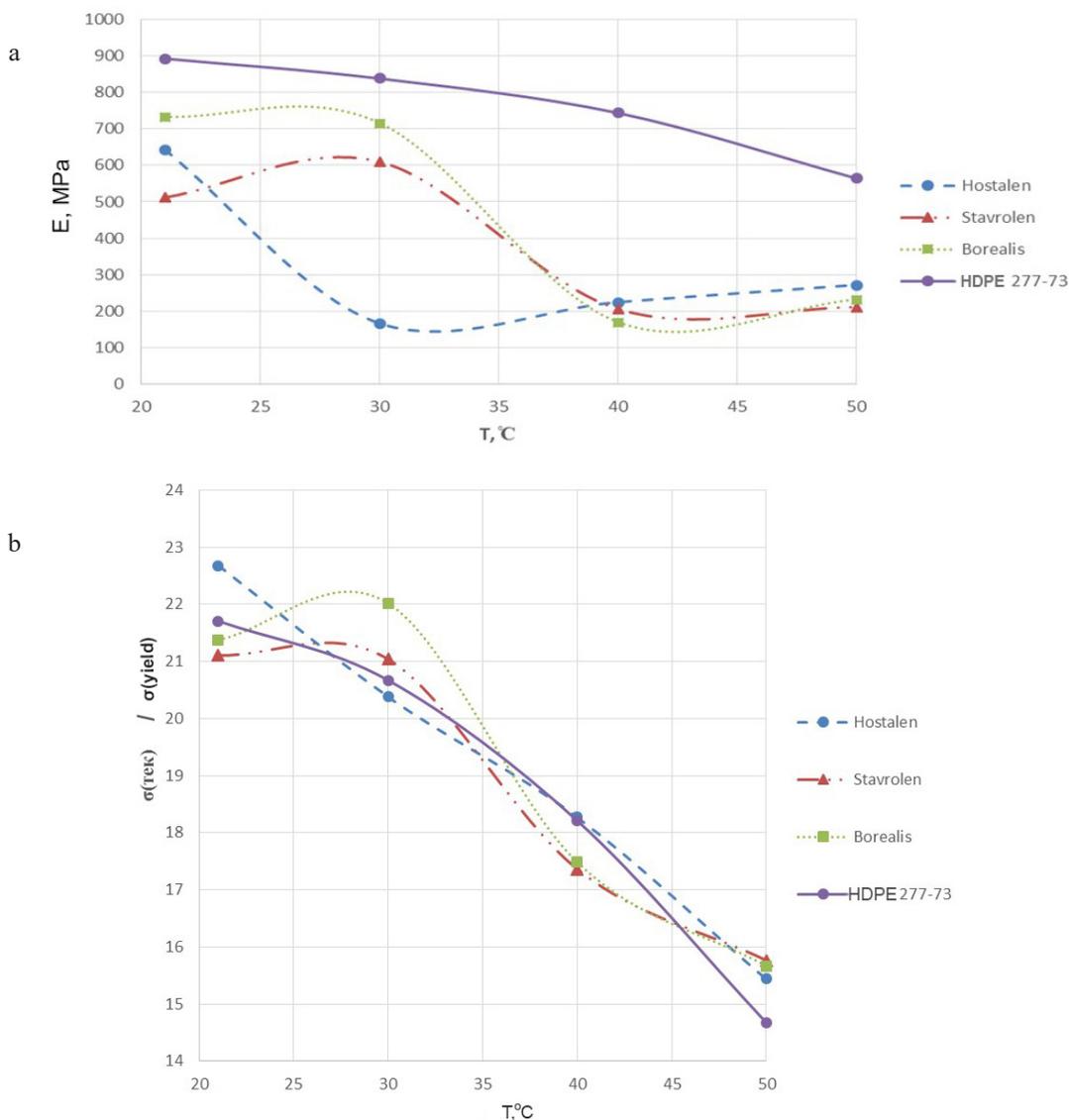


Рис. 2. Температурная зависимость модуля упругости (а) и предела текучести (б) для полиэтиленов различной молекулярной массы.

Fig. 2. Dependency of the modulus of elasticity (a) and the yield strength (b) for polyethylenes of different molecular weights on temperature.

У полиэтиленов с более высокими молекулярными массами происходит экстремальное изменение этих характеристик. Для ПЭ марки Stavrolen ($MM = 75 \times 10^4$ г/моль) и BorSafe ($MM = 67 \times 10^4$ г/моль) имеет место прохождение этих характеристик через максимум своего значения при $T = 30$ °C с дальнейшим снижением и стабилизацией модуля упругости после 40 °C (рис. 2а). При этом для полиэтилена марки Hostalen ($MM = 74 \times 10^4$ г/моль) имеют место понижение модуля упругости при повышении температуры до 30 °C и дальнейшая стабилизация после незначительного возрастания в интервале температур 40–50 °C. При $T = 30$ °C также наблюдается anomальное поведение в значениях предела текучести для полиэтиленов марок Stavrolen и BorSafe (рис. 3б).

Исследования явления неупругости и процесса релаксации напряжения полиэтилена проводилось по

этой же методике при 100 °C при значениях напряжения $\sigma_{\text{упр}} < \sigma_{\text{тек}} \approx \sigma_{\text{тек}}$ ($\sigma_{\text{тек}}$ – предел текучести, МПа). Температура 100 °C была выбрана для ускорения проведения исследований, так как повышение температуры приводит к снижению напряжения текучести. Исследование зависимостей времен релаксации от молекулярной массы и температуры представляет собой отдельную задачу и может быть предметом будущих исследований.

Для проведения данного эксперимента образец нагружался до значения напряжения $\sigma = \sigma_{\text{тек}}$ и величины деформации $\varepsilon = 42\%$ (Stavrolen) и $\varepsilon = 11\%$ (ПЭВП 277-73) (рис. 4, участок I), после чего внешнее растягивающее воздействие снималось и реализовывался режим $\varepsilon_{\text{ост}} = \text{const}$ (рис. 4, участок II).

Возникшее в исследуемом образце напряжение не остается постоянным с течением времени, то есть $\sigma = f(t)$. Область I на рис. 5 – верхняя часть на

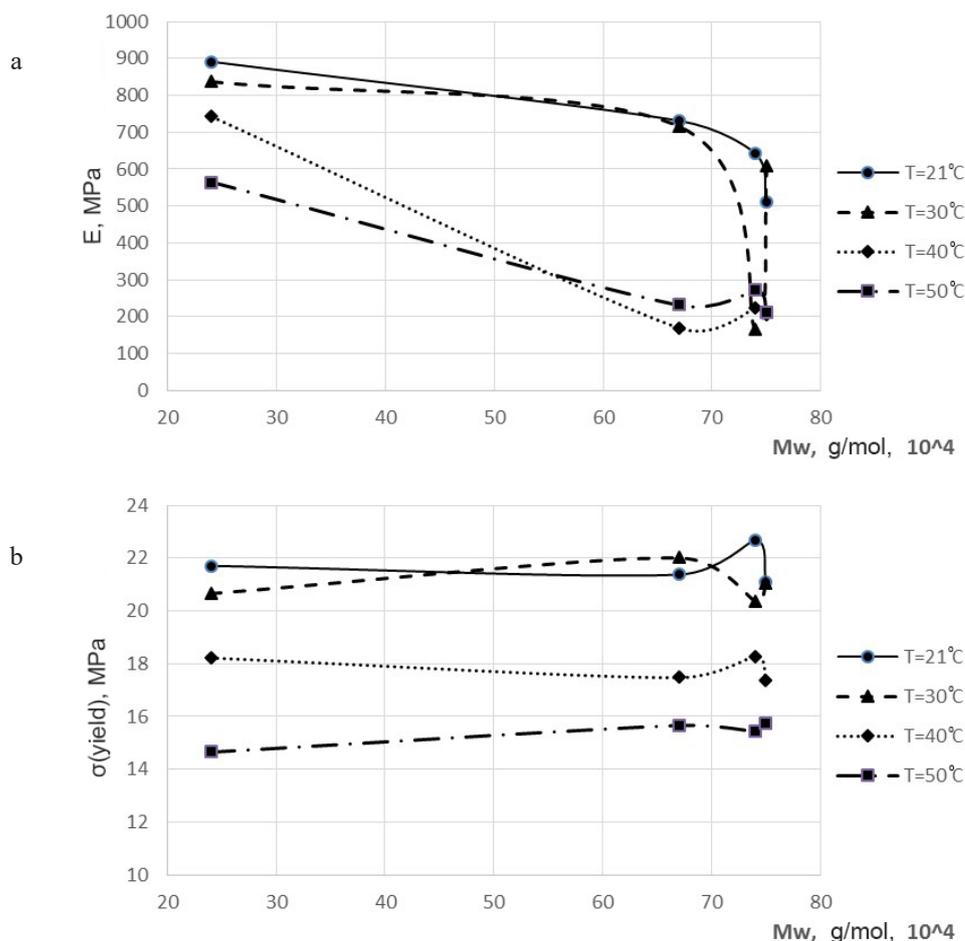


Рис. 3. Зависимость модуля упругости (а) и предела текучести (б) от молекулярной массы полиэтиленов, полученная в изотермических режимах.
Fig. 3. Dependency of the modulus of elasticity (a) and the yield strength (b) on the molecular weight, for polyethylenes of different molecular weights; obtained under isothermal conditions.

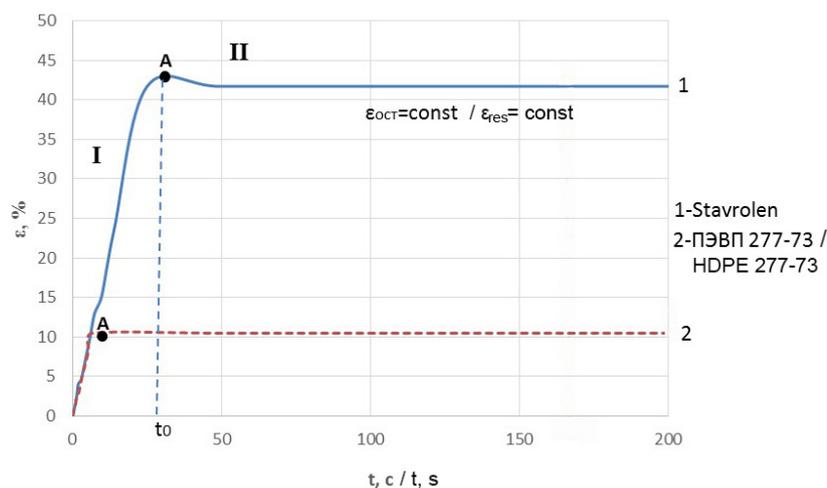


Рис. 4. Зависимость деформации от времени, полученная в изотермическом режиме ($T = 100^\circ\text{C}$) для ПЭ с $MW = 75 \times 10^4$ г/моль (кривая 1) и $MW = 24 \times 10^4$ г/моль (кривая 2).

Fig. 4. Strain dependency on time, under isothermal conditions ($T = 100^\circ\text{C}$), for PE with $MW = 75 \times 10^4$ g/mol (curve 1) and $MW = 24 \times 10^4$ g/mol (curve 2).

рисунке – описывает процесс релаксации напряжения, а область II – упругую нерелаксирующую часть напряжения в ПЭ. Соответственно, на участке, ограниченном точками А и В (рис. 5а и 5б), для ПЭ с раз-

ной молекулярной массой наблюдается зависимость напряжения от времени, из которой следует, что напряжение не мгновенно и скачкообразно изменяется от точки А до В с течением времени.

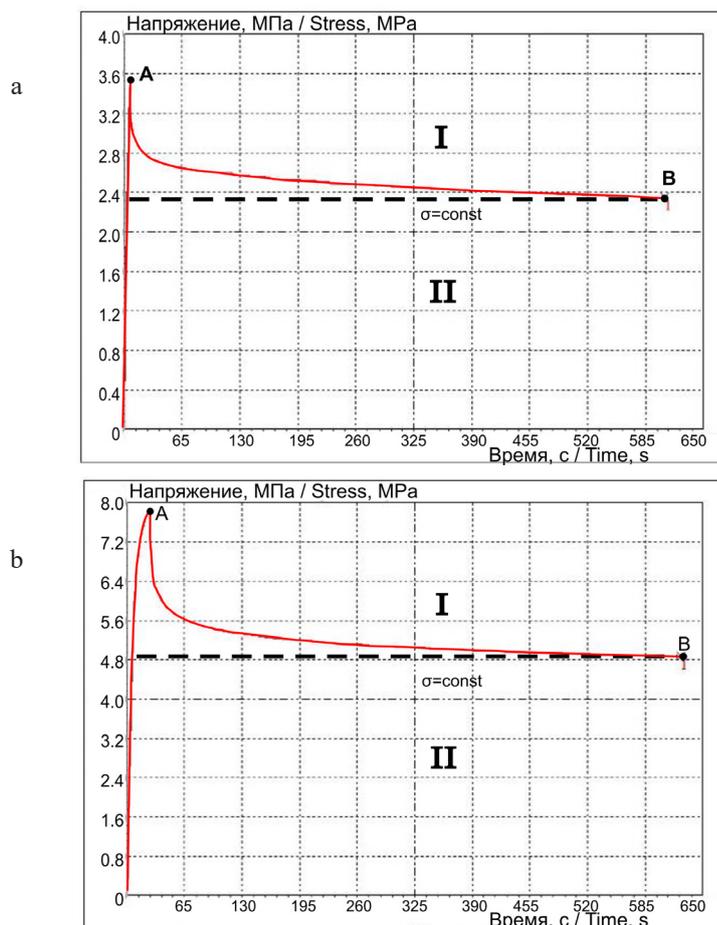


Рис. 5. Зависимость напряжения от времени для ПЭВП 277-73 (а) и Stavrolen PE4PP-25B (б).
Fig. 5. Stress dependency on time for HDPE 277-73 (a) and Stavrolen PE4PP-25B (b).

При этом установлено, что данное напряжение асимптотически приближается к постоянному значению $\sigma = \text{const}$ (рис. 5а и 5б). Показано, что при напряжениях, равных пределу текучести, в изотермических условиях при снятии внешнего деформирующего воздействия, наблюдаются две стадии отклика системы полиэтилена на это воздействие. Первый отклик – процесс релаксации напряжения и второй отклик – область, характеризующая упругие характеристики исследуемого материала при внешнем воздействии $\varepsilon = \text{const}$.

Для характеристики реакции системы ПЭ в процессе релаксации (первый отклик) может быть использована элементарная модель Максвелла:

$$\frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\tau} = E \frac{d\varepsilon}{dt}, \quad (5)$$

где σ – напряжение, МПа; ε – деформация, %; E – модуль упругости, МПа; t – время, с; τ – время релаксации, с.

Решением дифференциального уравнения этой модели является уравнение, связывающее кривую релаксации напряжения с временем релаксации:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (6)$$

где $\sigma(t)$ – напряжение в момент времени t , МПа; σ_0 – напряжение в момент времени $t = 0$, МПа.

В соответствии с этим уравнением определяется функция релаксации, нормированная к единице (рис. 6):

$$\varphi(t) = \frac{\sigma(t)}{\sigma_0}, \quad (7)$$

где $\varphi(t)$ – функция релаксации.

Из теоретического анализа временной зависимости функции релаксации $\varphi(t)$ может быть определено время релаксации τ по построенной кривой $\varphi(t)$ (рис. 6) в соответствии с соотношением:

$$\tau = \frac{1}{e}, \quad (8)$$

где e – число Эйлера.

Полученные значения τ зависят от молекулярной массы ПЭ. Так, для ПЭВП 277-73 ($MM = 24 \times 10^4$ г/моль) $\tau = 10.1$ с; для Stavrolen ($MM = 75 \times 10^4$ г/моль) $\tau = 8.5$ с.

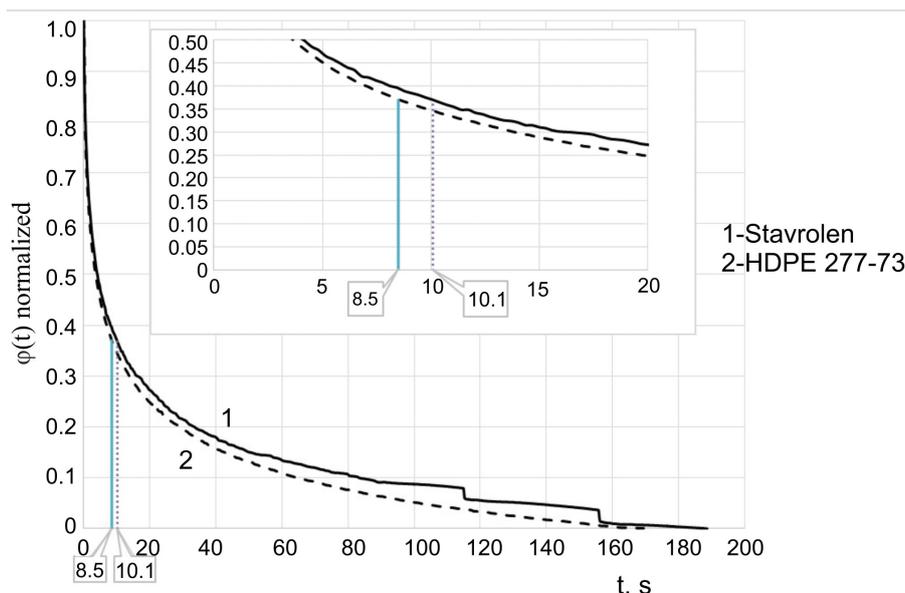


Рис. 6. Зависимость нормированной функции релаксации от времени для ПЭ с ММ = 75 × 10⁴ г/моль (кривая 1) и ММ = 24 × 10⁴ г/моль (кривая 2).

Fig. 6. Dependency of the normalized relaxation function on time, for PEs with MW = 75 × 10⁴ g/mol (curve 1) and MW = 24 × 10⁴ g/mol (curve 2).

Полученные значения времени релаксации показывают зависимость от ММ ПЭ. Для количественного построения графической зависимости $\tau = f(\text{ММ})$ были проведены подобные исследования для промежуточных значений ММ.

Исходя из аррениусовской зависимости времени релаксации

$$\tau_i = \tau_0 \exp \frac{U}{RT_i}, \quad (9)$$

где τ_i – время релаксации, с (имеет смысл времени перехода частиц из одного положения в другое, происходящее с преодолением потенциального барьера); U – энергия активации, необходимая для преодоления потенциального барьера, кДж/моль; τ_0 – время одной попытки частицы перейти через барьер, с; R – универсальная газовая постоянная; T_i – температура, К, и из того, что $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ с для любого ПЭ [5], определяется энергия активации процесса релаксации по соотношению вида:

$$U = RT_i \ln \frac{\tau_i}{\tau_0} \quad (10)$$

Так, для ПЭВП 277-73 (ММ = 24 × 10⁴ г/моль) $U = 28.6$ кДж/моль; для Stavrolen (ММ = 75 × 10⁴ г/моль) $U = 28.1$ кДж/моль.

Расчет показывает, что энергия активации процесса релаксации мало зависит от молекулярной массы. При повышении молекулярной массы ПЭ происходит незначительное уменьшение энергии активации.

Выводы

Установлено, что после достижения значения напряжения $\sigma = \sigma_{\text{тек}}$ в режиме $\epsilon_{\text{ост}} = \text{const}$ наблюдается два механизма реакции системы ПЭ на это воздействие: I – область релаксации напряжения – вязкоупругая реакция; II – область упругой реакции, характеризуемая постоянством величины напряжения $\sigma = \text{const}$. Величина $\sigma = \text{const}$ имеет определенное значение для ПЭ с определенной ММ. Рассчитаны времена релаксации для релаксационной области (участок I), а также рассчитана величина энергии активации, и установлена связь $U = f(\text{ММ})$. Показано, что увеличение молекулярной массы ведет к снижению значений времени релаксации и энергии активации.

Таким образом, эксперименты показали, что при постоянстве деформации, после достижения предела текучести поведение исследуемых полиэтиленов представляет собой сложную реакцию на внешнее воздействие данного режима. Этот режим характеризуется двумя областями зависимости напряжений, возникших при деформации от времени. Первая область характеризуется асимптотическим снижением напряжения до постоянного значения, а вторая область – постоянством напряжения во времени.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 18-08-00427 и № 19-33-90105.

Acknowledgments

This study was funded by the Russian Foundation for Basic Research as a part of the research project No. 18-08-00427 and No. 19-33-90105.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов. The authors declare no conflicts of interest.

Список литературы:

References:

- Connor T.M., Read B.E., Williams G. The dielectric, dynamic mechanical and nuclear resonance properties of polyethylene oxide as a function of molecular weight. *J. Appl. Chem.* 1964;14(2):74-81. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010140204>
- Enns J.B., Simha R. Transitions in semicrystalline polymers. I. Poly(vinyl fluoride) and poly(vinylidene fluoride). *J. Macromolec. Sci. Phys.* 1977;13(1):11-24. <https://doi.org/10.1080/00222347708208750>
- Бартенев Г.М., Бартенев А.Г. Релаксационные переходы и молекулярная подвижность в кристаллических полимерах, содержащих метиленовые группы. *Высокомолек. соед. А.* 1988;30(3):629-633.
- Ломовской В.А., Мазурина С.А., Симонов-Емельянов И.Д., Киселев М.Р., Константинов Н.Ю. Релаксационная спектроскопия полиэтиленов с разной молекулярной массой. *Материаловедение.* 2018;7:9-17. <http://dx.doi.org/10.31044/1684-579X-2018-0-7-9-17>
- Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992. 384 с. ISBN 5-7245-0371-9
- Гращенко Д. В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов. *Авиационные материалы и технологии.* 2012;S:231-242.
- Уайт Дж. Л., Чой Д.Д. Полиэтилен, полипропилен и другие поолефины: пер. с англ. СПб.: Профессия, 2006. С. 97-100.
- Марихин В. А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полиэтиленов. Л.: Химия. 1977. С. 42-49.
- Ларионов С.А., Деев И.С., Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Влияние углеродных наполнителей на электрофизические, механические и реологические свойства полиэтилена. *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013;9:Ст. 04. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 20.04.2019).
- Петрова Г.Н., Румянцева Т.В., Перфилова Д.Н., Бейдер Э.Я., Грязнов В.И. Термоэластопласты – новый класс полимерных материалов. *Авиационные материалы и технологии.* 2010;S:20-25.
- Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров. 2-е изд. М.: Колосс, 2007. С. 118-121. ISBN 978-5-9532-0466-8
- Zhang M.C., Guo B., Xu J. A review on polymer crystallization theories. *Crystals.* 2017;7(1):4-37. <https://doi.org/10.3390/cryst7010004>
- Li J.Y., Li W., Cheng H., Zhang L.N., Li Y., Han C.C. Early stages of nucleation and growth in melt crystallized polyethylene. *Polymer.* 2012;53(12):2315-2319. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.03.054>
- Иванов М.С., Кулезнев В.Н. Метод механической спектроскопии трубных марок полиэтилена. *Труды ВИАМ.* 2016;47(11):68-77.
- Шардаков И.Н., Голотина Л.А. Моделирование деформационных процессов в аморфно-кристаллических полимерах. *Вычислительная механика сплошных сред.* 2009;2(3):106-113.
- Connor T.M., Read B.E., Williams G. The dielectric, dynamic mechanical and nuclear resonance properties of polyethylene oxide as a function of molecular weight. *J. Appl. Chem.* 1964; 14(2):74-81. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010140204>
- Enns J. B., Simha R. Transitions in semicrystalline polymers. I. Poly(vinyl fluoride) and poly(vinylidene fluoride). *J. Macromolec. Sci. Phys.* 1977;13(1):11-24. <https://doi.org/10.1080/00222347708208750>
- Bartenev G.M., Bartenev A.G. Relaxation transitions and molecular mobility in crystalline polymers containing methylene groups. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser. A = Polymer Science. Ser. A.* 1988;30(3):629-633 (in Russ.).
- Lomovskoy V.A., Mazurina S.A., Simonov-Emel'yanov I.D., Kiselev R.R., Konstantinov N. Yu. Relaxation spectroscopy of polyethylenes with different molecular masses. *Materialovedenie = Materials Science.* 2018;(7):9-17 (in Russ.). <http://dx.doi.org/10.31044/1684-579X-2018-0-7-9-17> (in Russ.)
- Bartenev G.M, Barteneva A.G. *Relaksatsionnye svoystva polimerov* (Relaxation properties of polymers). Moscow: Khimiya; 1992. 384 p. (in Russ.). ISBN 5-7245-0371-9
- Grashchenkov D.V., Chursova L.V. Development strategy of composite and functional materials. *Aviacionnye materialy i tekhnologii = Aviation Materials and Technologies.* 2012;S: 231-242 (in Russ.).
- Uayt Dzh. L., Choy D.D. Polyethylene, polypropylene and other polyolefins. Saint Petersburg: Professiya; 2006. 256 p. (in Russ.).
- Marikhin V.A., Myasnikova L.P. *Nadmolekulyarnaya struktura polietilenov* (Supramolecular structure of polyethylene). Leningrad: Khimiya; 1977. 240 p. (in Russ.).
- Larionov S.A., Deyev I.S., Petrova G.N., Beider E.Y. Effect of carbon fillers on the electrical, mechanical and rheological properties of polyethylene. *Trudy VIAM = Proceedings of VIAM: electron. scientific tech. journ.* 2013;(9): Article 4. URL: <http://viam-works.ru> (accessed April 20, 2016) (in Russ.).
- Petrova G.N., Rumyantseva T.V., Perfilova D.N., Beider E.Y., Gryaznov V.I. Thermoplastic elastomers – a new class of polymeric materials. *Aviacionnye materialy i tekhnologii = Aviation Materials and Technologies.* 2010;(S):20-25 (in Russ.).
- Kuleznev V.N., Shershnev V.A. *Khimiya i fizika polimerov* (Chemistry and physics of polymers). 2nd ed. Moscow: Koloss; 2007. 367 p. (in Russ.). ISBN 978-5-9532-0466-8
- Zhang M.C., Guo B., Xu J. A review on polymer crystallization theories. *Crystals.* 2017;7(1):4-37. <https://doi.org/10.3390/cryst7010004>
- Li J.Y., Li W., Cheng H., Zhang L.N., Li Y., Han C.C. Early stages of nucleation and growth in melt crystallized polyethylene. *Polymer.* 2012;53(12):2315-2319. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.03.054>
- Ivanov M.S., Kulesenev V.N., Method of mechanical spectroscopy of pipe grades of polyethylene. *Trudy VIAM = Proceedings of VIAM.* 2016;47(11):68-77 (in Russ.).
- Shardakov I.N., Golotina L.A. Modeling of deformation processes in amorphous-crystalline polymers. *Vychislitel'naya mekhanika sploshnykh sred = Computational Continuum Mechanics.* 2009;2(3):106-113 (in Russ.).

Об авторах:

Алёхина Раиса Ашотовна, магистрант кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Ломовской Виктор Андреевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86); заведующий лабораторией структурообразования в дисперсных системах, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4).

Симонов-Емельянов Игорь Дмитриевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Шатохина Светлана Александровна, младший научный сотрудник Лаборатории структурообразования в дисперсных системах, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4).

About the authors:

Raisa A. Alekhina, Student, Department of Chemistry and Technology of Plastics and Polymer Composites Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia).

Viktor A. Lomovskoy, Dr. of Sci. (Physics and Mathematics), Professor of the Department of Chemistry and Technology of Plastics and Polymer Composites Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia); Head of the Laboratory of Structure Formation in Dispersed Systems, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences (31, Leninskii pr., Moscow 119071, Russia).

Igor D. Simonov-Emel'yanov, Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Head of the Department of Chemistry and Technology of Plastics and Polymer Composites Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia).

Svetlana A. Shatohina, Junior Researcher, Laboratory of Structure Formation in Dispersed Systems, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences (31, Leninskii pr., Moscow 119071, Russia).

*Поступила: 19.03.2019; Получена после доработки: 19.11.2019; Принята к опубликованию: 09.12.2019.
Submitted: March 19, 2019; Reviewed: November 19, 2019; Accepted: December 09, 2019.*