

541.6:620.172

**МЕХАНИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРОВ***М. И. Бессонов***СОДЕРЖАНИЕ**

I. Некоторые представления о разрушении твердых тел . . . . .	107
II. Экспериментальные исследования разрушения твердых полимеров . . .	109
1. Проверка применимости теории Гриффитса . . . . .	109
2. Зависимость прочности полимеров от времени . . . . .	112
3. Связь между закономерностями разрушения и деформирования . . .	118
4. Растрескивание полимеров под действием механических нагрузок, распространение трещин разрушения и морфология поверхностей разрыва . . . . .	120
III. Теории статического разрушения полимеров и других твердых тел . . .	127
IV. Заключение . . . . .	132
Цитированная литература . . . . .	133

Уровень и широта физических исследований разрушения различных материалов во многом определяется степенью применения их в технике. Наиболее далеко продвинулось вперед изучение разрушения кристаллических тел, особенно металлов <sup>1, 2</sup>. Здесь можно выделить три главных, последовательно вытекающих друг из друга направления: 1) изучение макроскопических закономерностей разрушения, 2) изучение объемных и локальных изменений в нагруженном материале, предшествующих разрушению и сопровождающих его, 3) разработка теории разрушения. Естественно, что эти направления должны быть представлены при изучении разрушения любых твердых тел. В настоящей работе сделана попытка осветить современное состояние вопроса о природе механического разрушения твердых, преимущественно аморфных, полимерных тел. Работа не претендует на полный обзор всех литературных материалов. Она ограничена обсуждением только основных физических результатов, полученных в этой области в последние годы. Рассматриваются только наиболее простые формы разрушения, поскольку разрушение полимеров в сложнапряженном состоянии, при дроблении и резании, при воздействии поверхностно-активных сред и т. д. изучено слабо. Систематический анализ данных о влиянии на прочность полимеров таких факторов, как молекулярный вес, строение цепи, степень кристалличности, масштабный эффект и ориентация, также не имелся в виду. Ряд сведений, относящихся к этим проблемам, можно найти в обзорах <sup>16, 142</sup>.

**I. НЕКОТОРЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О РАЗРУШЕНИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

Первые представления о механизме разрушения твердых тел были сформулированы при теоретических оценках прочности кристаллических решеток <sup>3-5</sup>. Под прочностью здесь понималось напряжение, при котором нарушалось равновесие между внешней нагрузкой и внутренними

силами, обусловленными межатомным взаимодействием. В простейшем случае — растяжении — нарушение равновесия связывалось с удалением соседних атомных плоскостей, нормальных к направлению растяжения, на расстояние, при котором силы межатомного притяжения начинают убывать. Поскольку все атомные плоскости считались равноправными, разрушение кристалла при растяжении фактически представлялось как одновременное разделение его на отдельные атомные плоскости (при всестороннем растяжении — на отдельные атомы). Рассчитанная на основе этих представлений теоретическая прочность кристаллов оказалась в сотни и тысячи раз больше предела прочности, определяемого на опыте.

Поиски причин указанного несоответствия развиваются в двух направлениях. Часть исследователей <sup>6</sup> считает, что сама теория решеток несовершенна. Указывается на необходимость правильного учета не только ближних, но и дальних межатомных взаимодействий. Важная роль дальних взаимодействий иллюстрируется примером плавления, когда изменение практически только дальнего порядка приводит к коренному изменению свойств кристалла. По <sup>6</sup> необходимо в первую очередь уточнить теорию прочности идеального кристалла, а затем уже пытаться сопоставлять ее с опытом.

Большая часть исследователей <sup>1</sup> склонна считать выводы теории по отношению к идеальным решеткам законными. Расхождение с опытом объясняют тем, что идеальных кристаллов не существует и что в реальных телах разрушение протекает совсем не так, как предполагается в теории решеток.

Толчком к появлению этой точки зрения явились работы Гриффитса по обоснованию энергетической теории разрушения <sup>7, 8</sup>. Гриффитс показал, что низкую прочность твердых тел можно объяснить возникновением даже при умеренных нагрузках больших местных перенапряжений на дефектах, неизбежно имеющихся в каждом реальном теле. Под дефектами обычно подразумеваются полые микротрещины. При средних напряжениях, отвечающих пределу прочности, перенапряжение у вершины одной из трещин достигает теоретической прочности. Трещина начинает распространяться со скоростью, близкой к скорости звука, постепенно разделяя образец на части. При средних напряжениях, меньших предела прочности, тело не разрушается. Трещины стабильны. Таким образом, по Гриффитсу, расхождение расчетов и опыта объясняется тем, что разрушение локализуется в одном или в немногих наиболее «слабых» сечениях тела и протекает одновременно во всех точках поверхности разрыва.

Впоследствии теория Гриффитса была значительно усовершенствована (см. работы <sup>9-13</sup> и др.). Основное ее положение о влиянии трещин на прочность реальных тел было подтверждено наиболее четко в опытах А. Ф. Иоффе с каменной солью <sup>4</sup>.

Для этого материала решающее значение имеют поверхностные трещины. А. П. Александров и С. Н. Журков <sup>14</sup> на основании опытов с тонкими стеклянными нитями обратили внимание на необходимость учета внутренних дефектов. По <sup>14</sup> дефекты, снижающие прочность, распределены случайным образом по объему тела и различаются по «степени опасности». На базе этих представлений удалось объяснить рост прочности при уменьшении размера тела (масштабный эффект) и создать математически оформленную статистическую теорию прочности (работы <sup>15, 16</sup> и др.).

В пределах обычного варианта теории Гриффитса разрушение наступает «критически», т. е. только при строго определенном напряжении. Отсюда следует, что предел прочности должен характеризовать степень несовершенства материала и определять средний уровень напряжений,

при которых он может пребывать неограниченно долгое время, не разрушаясь.

Опыт, однако, показывает, что твердые тела могут разрушаться под действием нагрузок, в несколько раз меньших предела прочности. В инженерной практике это явление называют «статической усталостью»<sup>\*)</sup>. Долгое время оно считалось чем-то побочным по отношению к казавшемуся общим типу разрушения по схеме Гриффитса, чем-то характерным только для некоторых материалов или для специфических условий, например при воздействии на тело агрессивных сред.

Проведенные в последние годы исследования С. Н. Журкова с сотрудниками показали, что явление статической усталости можно наблюдать для любых твердых тел при испытании их как на воздухе, так и в высоком вакууме. Оказалось, что для тел самого различного строения статическая усталость описывается примерно одними и теми же эмпирическими зависимостями. Эти работы позволили утверждать, что разрушение является следствием необратимых изменений материала, скорость накопления которых определяется величиной напряжения, температурой и строением материала. Отсюда же следовало, что говорить о пределе прочности как напряжении, при котором тело еще не разрушается, бессмысленно, если не указано время, в течение которого будет действовать это напряжение. По Журкову, развитие во времени — одна из наиболее существенных черт механического разрушения всех твердых тел.

## II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАЗРУШЕНИЯ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРОВ

### 1. Проверка применимости теории Гриффитса

По Гриффитсу, свободная энергия  $F$  нагруженного упругого тела, имеющего трещину, складывается из запасенной телом упругой энергии  $U$  и поверхностной энергии  $S$ . Предполагается, что  $S$  изменяется только за счет изменения размеров трещины и что границы тела не смещаются (внешние силы работу не совершают). Условие равновесия тела, т. е. стабильности размеров трещины, определяется как

$$\frac{\partial F}{\partial l} = \frac{\partial U}{\partial l} + \frac{\partial S}{\partial l} = 0, \quad (1)$$

где  $l$  — характерный размер трещины.

Проверка возможности описания экспериментальных данных для полимеров с помощью количественных соотношений, вытекающих из условия (1) для различных случаев разрушения, была выполнена только в последнее время.

В работах<sup>17, 18</sup> были проведены испытания на растяжение образцов полиметилметакрилата и полистирола, имевших заранее нанесенные сквозные трещины «естественной» конфигурации (надколы). Глубина  $l$  надколов могла варьироваться путем шлифовки надколотой грани образца. Размеры образцов также менялись. Оказалось, что предел прочности  $\sigma_p$  возрастает пропорционально величине  $1/\sqrt{l}$  (рис. 1), причем изменение скорости растяжения в сто раз не приводило к заметным отклонениям от этой зависимости. Этот результат согласуется с вытекающей из условия (1) формулой

$$\sigma_p = \sqrt{\frac{2ET}{\pi l}}, \quad (2)$$

<sup>\*)</sup> Существуют также термины «задержанное разрушение», «длительная прочность», «статическое разрушение» и т. д.

которая связывает предел прочности  $\sigma_p$  с модулем упругости  $E$ , удельной поверхностной энергией  $T$  и размером трещины. Эта формула выведена для бесконечного упругого тела, однородно растянутого и имеющего сквозную трещину длиной  $2l$ , расположенную перпендикулярно к направлению растяжения. С помощью формулы (2) была рассчитана удельная поверхностная энергия  $T$  полимеров. Она оказалась равной  $(3 \pm 0,8) \cdot 10^5 \text{ эрг/см}^2$  для полиметилметакрилата и  $(1,7 \pm 0,6) \cdot 10^6 \text{ эрг/см}^2$  для полистирола<sup>17, 18</sup>.

В работах<sup>19, 20</sup> по схеме Гриффитса рассматривалось разрушение полимеров при расклинивании. Схема опытов изображена на рис. 2. Для того чтобы обеспечить прямолинейное распространение трещины, образец сжимался вдоль направления раскалывания. Этот прием позволил впервые воспроизвести «контролируемое» разрушение с сохранением простой геометрической конфигурации разрушающегося тела. Анализ этого случая с помощью соотношения (1) приводит к следующей зависимости между длиной  $l$  равновесной трещины, ее раскрытием  $\delta$ , шириной  $b$  образца и константами материала:

$$\frac{\delta^2}{l} = \frac{64}{3} \left( \frac{l}{b} \right)^3 \frac{T}{E}. \quad (3)$$

Опыты проводились на полиметилметакрилате и полистироле при комнатной температуре. В широких пределах варьировались размеры образцов

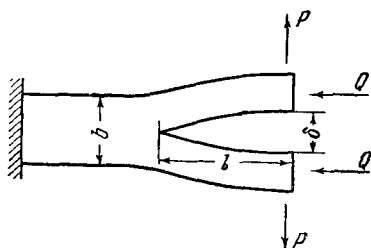


Рис. 2. Схема опытов по контролируемому разрушению при расклинивании<sup>19</sup>.

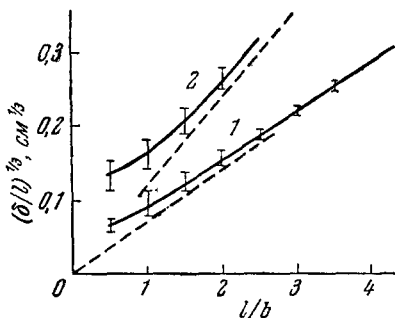


Рис. 3. Экспериментальные графики зависимостей  $(\delta^2/l)^{1/3}$  от  $l/b$  для полиметилметакрилата (1) и полистирола (2)<sup>19</sup>.

Указаны границы разброса данных,  $\theta = 20^\circ \text{ С}$ . Пунктир — теоретическая зависимость.

и длины равновесных трещин. Экспериментальные данные в координатах  $(\delta^2/l)^{1/3} - l/b$  воспроизводились кривыми, асимптотически приближающимися к теоретическим прямым в области больших  $l/b$  (рис. 3). В работе<sup>21</sup> показано, что при более строгом расчете упругой энергии образца экспериментальные зависимости располагаются ближе к теорети-

ческим. Рассчитанная для комнатной температуры удельная поверхностная энергия  $T$  оказалась равной  $4,8 \cdot 10^5$  эрг/см<sup>2</sup> для полиметилметакрилата и  $2,5 \cdot 10^6$  эрг/см<sup>2</sup> для полистирола, т. е. близкой к тому, что было получено в <sup>17</sup>.

В работе <sup>22</sup> аналогичные опыты для тех же полимеров были поставлены при различных температурах. Оказалось, что при повышении температуры от 20 до 80° С поверхностная энергия возрастает в полтора раза. В <sup>23</sup> гипотеза Гриффитса применялась для анализа раздигов резин. В этом случае поверхностная энергия достигала  $3 \cdot 10^7$  эрг/см<sup>2</sup>.

Все эти эксперименты показывают, что в целом ряде случаев разрушение твердых полимеров, как и других материалов, может быть описано с помощью количественных соотношений, вытекающих из гипотезы Гриффитса. Однако их нельзя рассматривать как доказательство общности этой гипотезы, рассматривающей разрушение как «критическое» нарушение равновесия системы тело — трещина. Наоборот, уже в пределах, например, опытов по расклиниванию видна ее ограниченность. Действительно, при уменьшении нагрузки трещины расклинивания в полимерах не смыкаются, в противоположность тому, что вытекает из схемы Гриффитса. При расклинивании в смачивающих жидкостях величина  $T$  оказывается большей, чем на воздухе <sup>20</sup>. Это значит, что предел прочности по формуле (2) должен возрастать. На самом же деле при растяжении в жидкостях прочность полимеров падает. Не укладываются в схему Гриффитса и явление постепенного, а не мгновенного установления равновесных размеров трещин при расклинивании и другие факты.

В указанных выше работах было показано, что величина  $T$  является константой. Гриффитс приписывал ей смысл поверхностной энергии. Последняя для полимерного вещества должна быть не более энергии химических связей, приходящихся на 1 см<sup>2</sup>. При плотной упаковке энергия связей С — С составляет  $\sim 5 \cdot 10^2$  эрг/см<sup>2</sup>. Это в тысячи раз меньше того, что дает для величины  $T$  опыт.

Причина этого расхождения заключается в том, что разрушение полимеров сопровождается значительным деформированием материала в районе вершины трещины, на осуществление которого затрачивается практически вся освобождаемая при росте трещины упругая энергия \*). Это подтверждается и более непосредственными наблюдениями. Так, в <sup>24, 25</sup> отмечается, что поверхности расколов полимеров в отраженном свете кажутся ярко окрашенными. Это свидетельствует о наличии тонкого приповерхностного слоя ориентированного (подвергнутого «холодной» вытяжке) полимерного материала. Анализ интерференционных картин, наблюдаемых у вершины трещины в полиметилметакрилате <sup>28</sup>, приводит к выводу о том, что разрушению предшествует образование узкой клиновидной зоны видоизмененного полимерного материала. Из фотографии выхода трещины расклинивания на поверхность образца (рис. 4) видно, что для полиметилметакрилата при комнатной температуре ширина этой зоны (удвоенная толщина приповерхностного слоя) составляет  $\sim 4$  мк. Полагая, что напряжения и деформации у вершины трещины не меньше соответствующих макроскопических величин, отнесенных к моменту разрыва ( $\sigma_p \approx 8$  кг/мин<sup>2</sup>,  $\epsilon_p \approx 0,1$ ), легко подсчитать, что энергия местного деформирования, отнесенная к единице площади поверхности трещины, для этого полимера должна быть не менее  $10^4$  эрг/см<sup>2</sup>. Этот расчет непосредственно показывает, что величина  $T$  характеризует именно процесс местного деформирования, предшествующий разрушению. Поскольку для полимеров деформации вблизи трещины в обычном смысле этого слова

\*) Аналогичная картина установлена ранее для металлов <sup>26,27</sup>.

необратимы \*), величина  $T$  является мерой диссипации энергии и теряет смысл термодинамического параметра, каким считал ее Гриффитс.

Этот же эффект приводит к тому, что при попытке <sup>129</sup> сопоставить теоретически рассчитанные значения скорости распространения трещины Гриффитса \*\*) в идеально упругом теле с экспериментальными данными, полученными при разрыве листов полиметилметакрилата, наблюдается

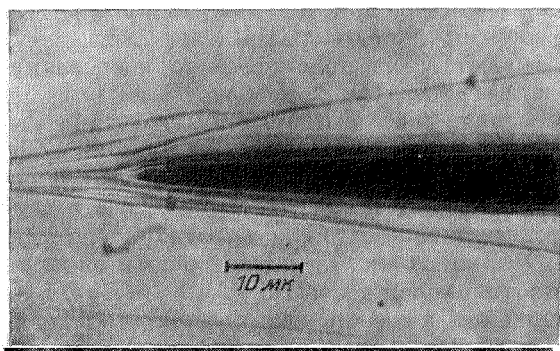


Рис. 4. Микрофотография в отраженном свете устья трещины расклинивания в полиметилметакрилате,  $\theta = 20^\circ \text{C}$ .

резкое расхождение расчета с опытом для начальных стадий разрушения.

Возможности феноменологического подхода к разрушению реальных материалов, основы которого заложил Гриффитс, далеко еще не исчерпаны<sup>13</sup>. Однако, как видно из предыдущего, в настоящее время этот подход позволяет анализировать разрушение полимеров только в таких условиях, когда их можно моделировать гукovým телом. Обычно это выполняется для последних, «быстрых» стадий разрушения.

Наиболее интересные с физической точки зрения начальные стадии разрушения, когда проявляются релаксационные закономерности механического поведения полимера в зоне разрушения и неизбежно связанные с ними временные эффекты, энергетическими теориями разрушения не описываются. Значительно больше сведений в этом отношении было получено при изучении статической усталости полимеров.

## 2. З а в и с и м о с т ь   п р о ч н о с т и   п о л и м е р о в о т   в р е м е н и

Основной экспериментальной характеристикой сопротивления материала статическому разрушению является механическая долговечность — время  $\tau$ , прошедшее от момента нагружения постоянной нагрузкой до момента разрушения. Основной закономерностью, определяемой на опыте, является зависимость долговечности  $\tau$  от напряжения  $\sigma$  и температуры  $T$ , называемая обычно температурно-временной зависимостью прочности. Чаще всего долговечности определяют при одноосном растяжении, обеспечивая постоянство растягивающего напряжения независимо от величины деформации образца с помощью специальных устройств<sup>29-34</sup>. Значительно реже, главным образом в прикладных работах, временная зависимость прочности изучается для других напряженных состояний.

В литературе имеются сведения о температурно-временной зависимости прочности при растяжении для полистирола<sup>35-37</sup>, полиметилметакри-

\*) То есть не исчезают при разгрузке, хотя и могут быть сняты при прогреве выше температуры размягчения. Такие деформации для полимеров принято называть «вынужденно эластическими»<sup>128</sup>. Закономерности их возникновения имеют ярко выраженный релаксационный характер. По существу, это «замедленные» высокоэластические деформации, скорость установления которых резко зависит от напряжения и температуры.

\*\*) Для этого в уравнении (1) дополнительно учитывается кинетическая энергия смещения материала при росте трещины.

лата и его сополимеров<sup>38-42</sup>, поливинилхлорида<sup>85</sup>, эбонита<sup>42</sup>, полиамидов<sup>35, 43, 44</sup>, производных целлюлозы<sup>35, 41, 45, 42, 32</sup>, волокон из капрона, полипропилена, тефлона и других полимеров<sup>46-50</sup>. Статическое разрушение поливинилхлорида изучалось также при всестороннем растяжении<sup>31, 52</sup>, полиметилметакрилата при кручении и изгибе<sup>53</sup>, слоистых пластинок при сжатии<sup>54</sup>. Изучение статического разрушения полимеров в высокоэластическом состоянии проведено в<sup>55-57</sup> и др. работах.

Основная задача, решаемая в отмеченных работах, заключалась в установлении аналитического вида эмпирической зависимости между

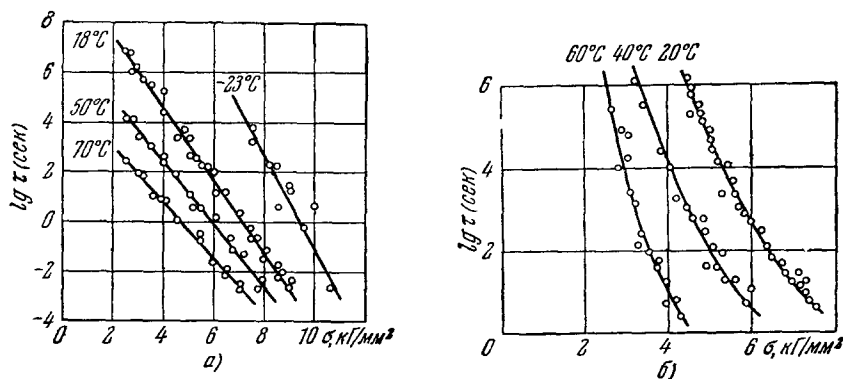


Рис. 5. Временные зависимости прочности для полиметилметакрилата (а) и для эбонита<sup>58</sup> (б) при различных температурах<sup>39</sup>.

$\tau$ ,  $\sigma$  и  $T$ . Наиболее известны в этом отношении исследования С. Н. Журкова с сотрудниками. Уже в первой своей работе<sup>35</sup> они показали, что соотношения

$$\tau = Ae^{-\sigma\sigma} \text{ при } T = \text{const}, \quad (4)$$

$$\tau = Be^{\frac{U}{kT}} \text{ при } \sigma = \text{const}, \quad (5)$$

установленные ранее<sup>46</sup> для нитей из нейлона, вискозы и хлопка, хорошо описывают экспериментальные данные о долговечностях при растяжении для широкого круга полимерных (и неполимерных) материалов.

Примером, подтверждающим справедливость формулы (4), могут служить данные для полиметилметакрилата<sup>39</sup> (рис. 5, а). Для этого материала она оправдывается при 20°С в пределах изменения долговечности на 8—9 порядков. В некоторых случаях, однако, линейная зависимость между  $\lg \tau$  и  $\sigma$ , следующая из (4), не соблюдается уже при комнатных температурах (рис. 5, б, эбонит, данные из<sup>42, 59</sup>). Обычно это явление объясняют изменением свойств исходного материала в период пребывания его под нагрузкой. Причиной изменения свойств могут быть кристаллизация<sup>35</sup> или ориентационное упрочнение<sup>58</sup> при растяжении \*). С этой точки зрения поведение эбонита объяснить трудно, так как кристаллизация и ориентационное упрочнение наблюдаются только при больших деформациях. Для эбонита при 20°С, когда нелинейность экспериментальной зависимости  $\lg \tau - \sigma$  уже очевидна, деформации не превышают 7—8%. Возможно, этот случай — пример преждевременного «естественного» отклонения от зависимости (4), которое для других полимеров наблюдается только в области малых напряжений. В этой области (4) теряет физический смысл, так как из него следует, что тело разрушится при  $\sigma = 0$ .

\*) В отношении кристаллизации нет единого мнения (ср. <sup>35</sup> и <sup>55, 56</sup>).

Долговечность реального образца не может быть меньше времени распространения упругих колебаний на расстояния, равные поперечным размерам образца. Поэтому со стороны высоких напряжений применимость (4) также ограничена <sup>60</sup>.

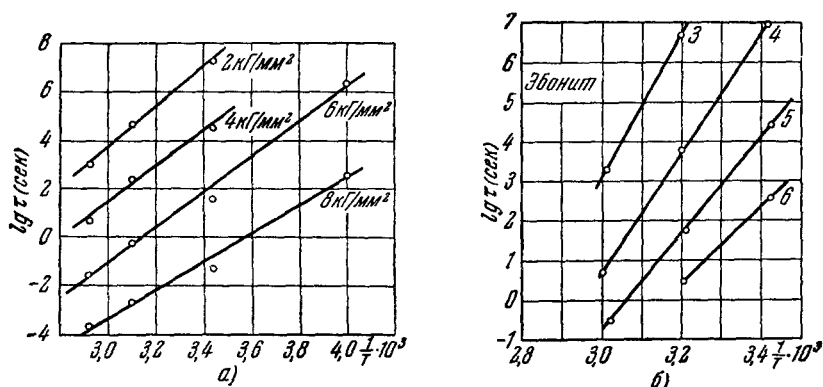


Рис. 6. Температурные зависимости прочности для: а) полиметилметакрилата и б) эбонита, построенные по данным рис. 5. Цифрами указано напряжение в кг/мм².

Что касается соотношения (5), то оно подтверждается всеми имеющимися для полимеров экспериментальными данными. В качестве примера приводится график зависимостей  $\lg \tau - \frac{1}{T}$  для полиметилметакрилата и эбонита (рис. 6). Анализ таких зависимостей показывает, что величина  $U$  в формуле (5) —

линейная функция напряжения вида  $U = U_0 - \gamma \sigma$  (рис. 7), где  $\gamma$  — постоянная. В противоположность твердым полимерам для резин показано, что  $U$  от напряжения не зависит <sup>55, 56, 61</sup>. Для описания температурно-временных зависимостей прочности резин предлагается <sup>61</sup> выражение вида

$$\tau = A \sigma^{-m} e^{\frac{U_0}{kT}}. \quad (6)$$

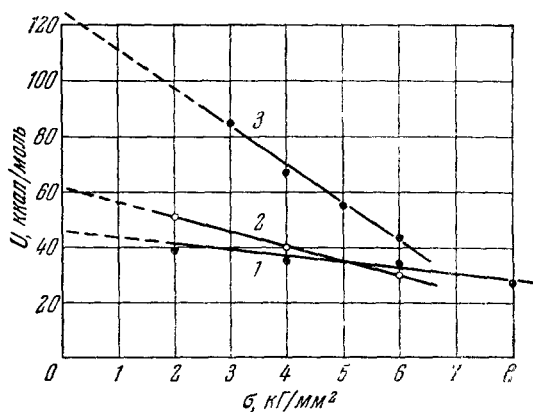


Рис. 7. Графики зависимостей коэффициента  $U$  от напряжения для: 1 — полиметилметакрилата <sup>39</sup>, 2 — целлюлозы <sup>17</sup> и 3 — эбонита <sup>58</sup>.

ности ограничены довольно узким интервалом температур, для строгого описания температурно-временной зависимости прочности полимеров следует принять уравнение вида

$$\tau = f(\sigma, T) e^{\frac{U_0 - \gamma \sigma}{kT}}. \quad (7)$$

Для точного определения  $f(\sigma, T)$  требуется дальнейшее расширение диапазона напряжений и температур, при которых определяются долговеч-



ности, и тщательная статистическая обработка данных. Попытка уточнить  $f(\sigma, T)$  для полиметилметакрилата имеется в <sup>62</sup>.

Как показано С. Н. Журковым <sup>39</sup>, в значительном диапазоне напряжений и температур можно пренебречь зависимостью предэкспоненциального множителя от  $\sigma$  и  $T$  и описывать экспериментальные данные по долговечностям соотношением

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_0 - \gamma \sigma}{kT}}, \quad (8)$$

где  $\tau_0$ ,  $U_0$  и  $\gamma$  — постоянные коэффициенты. Такая же зависимость была установлена ранее для металлов. При этом оказалось <sup>39, 63, 64</sup>, что в большинстве случаев множитель  $\tau_0$  равен  $10^{-11} - 10^{-13}$  сек и совпадает с характеристическим периодом колебаний атомов в решетке,  $U_0$  — численно равно энергии сублимации данного металла, а  $\gamma$  зависит от таких условий изготовления образца, как наклеп, отжиг и т. д.

В последнее время С. Н. Журков и С. А. Абасов провели исследование долговременной прочности волокон из вискозы, полипропилена, капрона и других полимеров <sup>47-50</sup>. Было установлено, что соотношение (8) оправдывается для всех случаев. Анализ изменения коэффициентов в этом соотношении при переходе от одного типа полимера к другому и при вариации для данного полимера таких характеристик, как степень ориентации, содержание пластификатора и степень полимеризации, показал следующее. Множитель  $\tau_0$  во всех случаях оставался постоянным и равным  $10^{-12}$  сек. Оказалось, что величина  $U_0$  не зависит от ориентации, содержания пластификатора и молекулярного веса и изменяется только при переходе от одного полимера к другому. Существенно, что  $U_0$  с высокой точностью совпадает с имеющимися в литературе величинами энергии активации процесса термодеструкции соответствующих полимеров. Структурночувствительным, как и для металлов, оказался только коэффициент  $\gamma$ . Всякие воздействия, приводящие к росту долговечностей, например увеличение степени вытяжки волокон из данного полимера, приводят к закономерному уменьшению  $\gamma$ . Наоборот, изменения структурных характеристик, приводящие к уменьшению долговечности, вызывают рост этого коэффициента. Следует особо отметить исследование влияния степени полимеризации, проведенное на волокнах капрона <sup>50</sup>. Вариация степени полимеризации проводилась путем деструкции при облучении волокон ультрафиолетом. Этот прием позволял сохранять другие параметры (например, ориентацию макромолекул) строго фиксированными. Удалось установить количественную зависимость  $\gamma$  от степени полимеризации  $P$  в форме уравнения

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\gamma_\infty} - \frac{p}{\gamma_\infty} \frac{1}{P}$$

( $p$ ,  $\gamma_\infty$  — постоянные). Этот результат был предсказан теоретически в <sup>65</sup>. Экспериментальная зависимость  $\gamma$  от  $P$  для капрона воспроизведена на рис. 8.

Указанные закономерности позволили Журкову сформулировать следующие представления о физических особенностях процесса разрушения полимеров <sup>46</sup>. Факт наличия зависимости прочности от времени и общность эмпирических временных закономерностей для любых твердых полимеров позволяет утверждать, что разрушение — кинетический процесс и время — фундаментальная характеристика разрушения. Форма зависимости долговечности от температуры свидетельствует о том, что разрушение — активационный процесс, скорость которого существенно зависит от энергии тепловых флуктуаций  $kT$ . Равенство предэкспоненциального

множителя  $\tau_0$  периоду колебаний атомов, связанных химической связью, равенство величины  $U_0$  энергии химической связи, зависящей от структуры боковых заместителей <sup>66</sup> (см. таблицу), совпадение  $U_0$  с энергией активации термодеструкции и неизменность  $U_0$  при вариации факто-

Сопоставление энергий  $U_0$  активации процесса разрушения с энергиями  $Q_0$  активации термодеструкции и теоретическими энергиями  $W_0$  соответствующих связей С—С

Материал	$U_0$ , ккал/моль <sup>49</sup>	$Q_0$ , ккал/моль *)	$W_0$ , ккал/моль <sup>66</sup>
Тефлон . .	75,0	76—80	69,6
Полипропилен . . .	56,0	55—58	55
Полиметил-метакрилат . . .	54,0	52—53	—
Полистирол	54,0	55	52,5
Поливинилхлорид	35,0	32	36

\*) Из разных источников.

ров, определяющих межмолекулярное взаимодействие, свидетельствуют, что в основе разрушения полимеров лежит процесс разрыва химических связей. Этот процесс требует преодоления энергетического барьера  $U_0$  —  $\gamma\sigma$ , величина которого зависит от напряжения. С этой точки зрения разрушение полимеров есть механотермический процесс, в котором роль механического напряжения сводится к ускорению реакции разрыва С—С-связей тепловыми флуктуациями. Важную роль при этом играют, однако, межмолекулярные взаимодействия, так

как снижение энергетического барьера определяется величиной  $\gamma$ , зависящей от факторов, определяющих межцепные взаимодействия. По мнению Журкова, величина  $\gamma$  является характеристикой равномерности распределения нагрузки по полимерным цепям.

Прямым подтверждением этих представлений считаются эксперименты, в которых показано, что при механическом дроблении полимеров образуются макрорадикалы (работа <sup>144</sup> и др.) и что химические продукты, выделяющиеся при термодеструкции и разрушении, близки <sup>145</sup>. Следует, однако, заметить, что имеются эксперименты <sup>146</sup> по сопоставлению количества макрорадикалов при дроблении с образующейся свободной поверхностью и с молекулярным весом дробленого полимера, из которых следует, что разрыв химических цепей и образование макрорадикалов могут и не быть первичным актом разрушения полимеров \*). Процесс термодеструкции — также сложная комбинация многих реакций, и вопрос о смысле энергии активации термодеструкции до сих пор точно не выяснен.

Во многих работах <sup>41, 45, 46, 35, 40, 67</sup> показано, что общее время до разрушения не зависит от того, как действовала нагрузка — непрерывно вплоть до разрыва образца или с перерывами («отдыхами») любой длительности. Равенство долговечности при обычном испытании сумме вре-

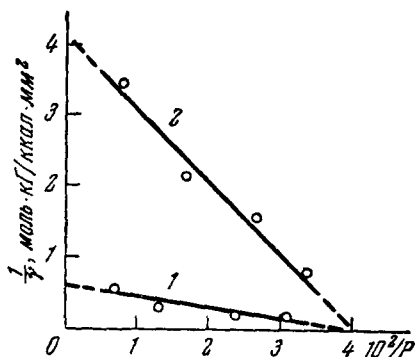


Рис. 8. Графики зависимости коэффициента  $\gamma$  от степени полимеризации  $P$  для капрона.

1 — Ориентированное волокно; 2 — неориентированное волокно <sup>50</sup>.

\*) См. также <sup>140</sup>, откуда следует, что разрыв химических связей происходит не только по поверхности разрушения, но и в толще сплошного материала.

мен пребывания образца под нагрузкой в случае прерывистого нагружения сохраняется независимо от условий «отдыха» образцов, будь то при температуре опыта, при температурах, больших температуры размягчения, или при облучении<sup>40, 42</sup>. Эти наблюдения показывают, что характерной особенностью развития разрушения во времени является его необратимость. Всякое силовое воздействие на материал приводит к тому, что он теряет способность сопротивляться последующим нагружениям. В<sup>68</sup> предложен ряд гипотез, вытекающих из факта необратимости разрушения, позволяющих количественно описать процесс наложения «частичных» разрушений. Простейшая из них приводит к тому, что условием разрыва должно быть равенство суммы парциальных времен действия нагрузки единице. Для ступенчатого нагружения условие разрыва записывается как

$$\sum_i \frac{\Delta t_i}{\tau(\sigma_i)} = 1, \quad (9a)$$

для непрерывного — как

$$\int_0^{t_p} \frac{dt}{\tau[\sigma(t)]} = 1, \quad (9b)$$

где  $\Delta t_i$  — время действия  $i$ -й нагрузки,  $\tau(\sigma_i)$  — соответствующая ей долговечность,  $t_p$  — время до разрыва при плавном изменении нагрузки со временем как  $\sigma = \sigma(t)$ .

Равенства (9) послужили основой для экспериментального сопоставления временных зависимостей прочности с результатами испытаний при растяжении с постоянной скоростью и при циклическом нагружении<sup>67</sup>. Объектом исследования были пленки из полиметилметакрилата. Удалось показать, что, зная параметры временной зависимости прочности ( $A$  и  $\alpha$  в (4)), можно с помощью равенств (9) предсказать результаты испытаний в других режимах нагружения. Это значит, что временные эффекты разрушения, особенно явно вскрывающиеся в опытах при постоянной нагрузке, имеют место и при любых других видах нагружения.

Количественный переход от статических закономерностей к динамическим с помощью уравнений (9) осуществить удается не всегда. Для массивных полимерных образцов основная причина этого — невозможность учета перегрева образцов при динамических испытаниях. В тех случаях, когда эта и другие методические трудности устранены<sup>70</sup>, полного совпадения динамических и статических долговечностей добиться также не удается. В<sup>70</sup> это обстоятельство объясняется тем, что в динамических условиях величина  $\gamma$  в формуле (8) не может считаться постоянной. Действительно, если величине  $\gamma$  приписывать смысл меры равномерности распределения нагрузки в различных точках образца, для полимеров его величина должна определяться процессами релаксации напряжений на местных дефектах. Естественно, что эти процессы могут для случаев статического и динамического нагружений развиваться по-разному.

Неизбежным для опытов по определению долговечностей является значительный разброс данных от образца к образцу. Экспериментально характер статистического распределения долговечностей для полимеров изучался в<sup>35, 40</sup>. В работах<sup>71, 72</sup> на основе анализа закономерностей разброса долговечностей предлагаются методы статистической обработки данных по длительной прочности и обсуждается вопрос об учете разброса при экстраполяции временных зависимостей в область больших долговечностей. Последнее обстоятельство имеет важное техническое значение,

потому что непосредственное определение практических сроков службы (долговечностей  $\tau \sim 10^7$  сек и более) затруднительно. Приемы экстраполяции экспериментальных данных по долговечностям, основанные на форме аналитической зависимости  $\tau = \tau(\sigma, T)$ , описаны в <sup>73-75</sup> и др. работах.

В работах <sup>40, 42</sup> показано, что для полимеров близкого химического строения (например, чистого и пластифицированного полиметилметакрилата и сополимеров на его основе) графики временных зависимостей прочности  $\lg \tau - \sigma$ , относящиеся к одной температуре, параллельны и сдвинуты друг относительно друга вдоль оси  $\sigma$ . Сдвиг графиков коррелирует с величинами прочности полимеров при испытаниях на растяжение с постоянной скоростью деформирования. Отсюда следует практически важный вывод о возможности оценки сопротивления статическому разрушению полимеров близкого строения по их прочностям на разрыв, если временная зависимость прочности для одного из них известна. Это обстоятельство вполне согласуется с результатами работ <sup>67, 70</sup>.

### 3. Связь между закономерностями разрушения и деформирования

При испытании полимеров на длительную прочность легко заметить, что подобно другим твердым телам они деформируются. Процесс накопления деформации при неизменной нагрузке (ползучесть) является предметом многочисленных исследований. Одна из главных задач — отыскание простых эмпирических закономерностей, описывающих зависимость деформации ползучести от времени, температуры и напряжения и пригодных для технических расчетов. Наиболее известны в этом отношении работы Марина и Финдли (см., например, обзоры <sup>76-78</sup>). Целый ряд работ посвящен установлению общих реологических законов ползучести полимеров на основе принципа суперпозиции Больцмана <sup>79-82</sup>. Рассмотрение молекулярной природы ползучести полимеров проведено в <sup>81-84</sup>.

Обычно ползучесть полимеров и их разрушение изучаются и рассматриваются порознь. Экспериментальные исследования ползучести проводятся, как правило, при малых напряжениях, когда время до разрушения трудно определить на опыте. В этих условиях прослеживается только начальный участок ползучести. Наоборот, длительная прочность изучается при относительно больших напряжениях и чаще всего без регистрации кривых ползучести (зависимостей деформация — время). В теоретических работах разрушение рассматривают как процесс, связанный с разрывом связей, обуславливающих прочность полимера. При рассмотрении ползучести разрыв этих связей не учитывается.

Совместное изучение ползучести и длительной прочности представляет большой интерес, как первый этап решения общего вопроса о том, как связаны друг с другом процессы деформирования и разрушения полимеров. Кроме того, оно необходимо в связи с применением полимеров в силовых конструкциях. Такие исследования широко поставлены для металлов. Основной их итог заключается в том, что удалось установить закономерную связь между макроскопическими характеристиками разрушения и деформирования при статических нагрузках. В <sup>85-89</sup> и др. показано, что для металлов существует простое эмпирическое соотношение между долговечностью  $\tau$  и скоростью установившейся ползучести  $v$

$$\tau v^a = A, \quad (10)$$

где  $a$  и  $A$  зависят от температуры и природы материала. Это соотношение вытекает из однотипного характера зависимости  $\tau$  и  $v$  от напряжения и температуры<sup>88</sup>.

Исследование закономерностей накопления деформаций ползучести вплоть до момента разрыва для твердых полимеров проведено в работе <sup>90</sup>. Было показано, что в этих условиях закономерности деформирования значительно усложняются по сравнению с тем, что наблюдается при обычных испытаниях на ползучесть. Так, не для всех полимеров можно было обнаружить хорошо выраженную стадию установившейся ползучести. Обычно существует целый ряд участков на кривых ползучести, где скорость деформирования изменяется со временем по различным законам. В то же

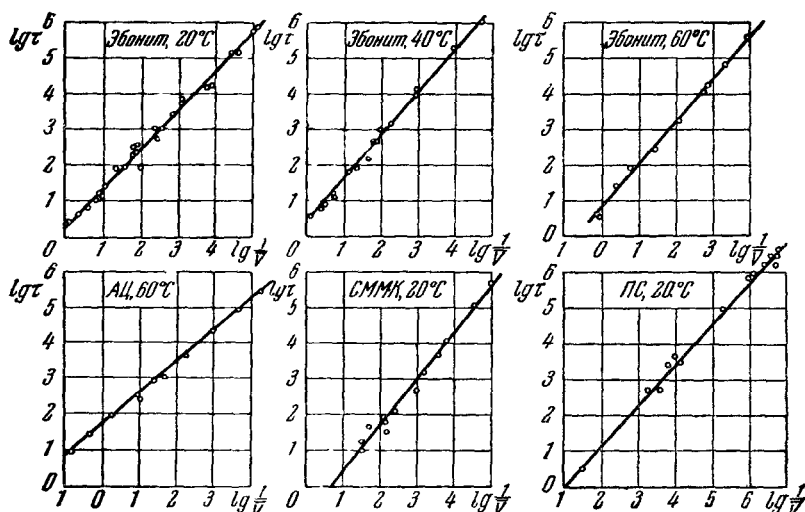


Рис. 9. Экспериментальные зависимости между логарифмами соответствующих значений долговечности и скорости ползучести для разных полимеров <sup>91</sup>.

Для полистирола значками  $\circ$  обозначены данные, которые можно определить из других работ.

время разделить процесс деформирования на физически различные стадии не представляется возможным. В большинстве случаев на всех участках накапливались только вынужденно-эластические деформации.

Как указывалось выше, сопротивление статическому разрушению характеризуется величиной долговечности  $\tau$ . Отношение  $1/\tau$  можно считать мерой средней скорости разрушения в данных условиях. Учитывая отмеченные особенности ползучести полимеров и ряд других соображений (например, равнозначность различных характеристик ползучести), можно считать <sup>42, 91</sup>, что для анализа связи между разрушением и деформированием по экспериментальным кривым ползучести достаточно характеризовать скорость деформирования ее средним значением

$$\bar{v} = \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_y}{\tau}.$$

Здесь  $\varepsilon_y$  — упругая деформация при нагружении,  $\varepsilon_p$  — деформация при разрыве. Сопоставление соответствующих величин  $1/\tau$  и  $\bar{v}$  для различных полимеров проведено в <sup>91</sup>. Как следует из экспериментальных зависимостей (рис. 9), величины  $1/\tau$  и  $\bar{v}$  связаны соотношением

$$\frac{1}{\tau} = \bar{v}^m A, \quad (11)$$

вполне аналогичным (10). Коэффициенты  $m$  и  $A$  зависят от температуры и типа полимера. Например, для полиметилметакрилата  $m$  меняется от 1,3 до 1,1 при повышении температуры от 20 до 80° С.

Для металлов во многих случаях  $m=1$ <sup>88</sup>. Это значит, что зависимость скорости ползучести от напряжения и температуры выражается экспоненциальной формулой с точно такими же численными коэффициентами, как в соответствующем выражении для долговечности. Отсюда в<sup>88</sup> делается вывод, что для металлов процессы разрушения и деформирования имеют одну и ту же физическую природу. Это не исключает, однако, других предположений.

Существование (11) указывает, что для полимеров также можно предполагать наличие взаимосвязи между разрушением и деформированием. Как указывалось, для полимеров  $m \neq 1$  и меняется с температурой. Это значит, что темпы накопления разрушения и деформирования, характеризующиеся величинами  $1/\tau$  и  $\bar{v}$ , при изменении условий опыта меняются в различной мере. Так, если  $m > 1$  (полиметилметакрилат, эбонит, полистирол и другие полимеры), можно говорить, что с убывлением напряжения разрушение замедляется в большей мере, чем деформирование, и наоборот, если  $m < 1$  (ацетил-целлюлоза), можно считать, что деформирование «отстает» от разрушения и т. д. Итак, это же соотношение показывает, что для полимеров разрушение и деформирование — различные процессы.

Различия разрушения и деформирования полимеров особенно четко подчеркиваются в опытах с прерывистым нагружением и отжигом продеформировавшихся образцов в период их пребывания в ненагруженном состоянии<sup>42, 91</sup>. Оказывается, что в противоположность разрушению, которое всегда накапливается необратимо независимо от условий «отдыха» образцов, процесс деформирования обратим в том смысле, что отжиг снимает деформации ползучести и позволяет многократно воспроизводить заново весь ход накопления деформаций. Этот результат говорит, что соотношение (11) имеет ограниченное значение и справедливо лишь для определенных условий испытания — при непрерывном воздействии нагрузки и при сохранении напряжения и температуры постоянными в течение всего опыта. В этих условиях, как следует из (11), разрушение наступает лишь при строго фиксированной деформации. В опытах с отжигом разрыв может наступить при значительно меньших деформациях, хотя долговечность сохраняется для тех же  $\sigma$  и прежней  $T$ . Отсюда следует, что разрушение — локальный процесс, охватывающий небольшие участки материала и непосредственно связанный с деформированием только этих участков. Ясно, что макроскопические характеристики деформирования, как это и было показано, далеко не во всех случаях будут коррелировать с локальным деформированием в зоне разрушения. С этой точки зрения дальнейшее уточнение соотношения между  $\tau$  и  $\bar{v}$  для выяснения физической природы взаимосвязи разрушения и деформирования не имеет большого значения.

#### 4. Растрескивание полимеров под действием механических нагрузок, распространение трещин разрушения и морфология поверхностей разрыва

При изучении механизма разрушения приходится неизбежно сталкиваться с вопросом о возникновении и росте трещин. Теоретическое рассмотрение этого вопроса, даже для простых случаев, связано с большими математическими трудностями и введением произвольных допущений. Поэтому очень большое значение имеют экспериментальные исследования

трещин. Для многих материалов, например силикатных стекол в атмосфере сухого воздуха, обнаружить трещины и проследить за их ростом в условиях испытания на длительную прочность весьма трудно. В твердых полимерах наблюдать трещины значительно легче. Поэтому часто предлагается использовать их в качестве модельных объектов для изучения разрушения твердых тел вообще <sup>38, 92-94</sup>.

Под растрескиванием твердых полимеров следует понимать появление тонких («волосных») поверхностных трещин. В прозрачных полимерах (органических стеклах) трещины легко обнаруживаются по интенсивному блеску — отражению света их поверхностями. Отсюда возник термин «серебрение» органических стекол, который будет использоваться наравне с термином «растрескивание».

Здесь рассматривается растрескивание полимеров, вызванное только механической нагрузкой. Растрескиваться могут и ненагруженные полимеры при воздействии органических и неорганических растворителей, ультрафиолетового, электронного и ядерного излучений, погодных условий и других факторов <sup>38, 95-98</sup>. Однако в большинстве этих случаев первопричиной растрескивания являются также механические напряжения, обусловленные внутренними неоднородностями материала <sup>38, 95, 99</sup>.

Хотя первые наблюдения растрескивания полимеров относятся к началу 30-х годов <sup>100</sup>, оно до сих пор является предметом главным образом прикладных исследований, основные задачи которых заключаются в разработке методов оценки сопротивления растрескиванию <sup>101-103</sup> и способов улучшения этой характеристики полимеров, среди которых следует отметить такие, как предварительная вытяжка (ориентация) <sup>104, 105</sup>, поверхностные покрытия <sup>106, 107</sup> и химическая сшивка линейных макромолекул <sup>106, 42</sup>.

Исследования, посвященные выяснению общих закономерностей растрескивания, его природы, строения трещин и т. п., немногочисленны. В <sup>108</sup> изучалась кинетика растрескивания полистирола при постоянной растягивающей нагрузке. «Степень» растрескивания оценивалась по интенсивности света, рассеянного трещинами. Оказалось, что кривые ползучести и релаксации деформации после разгрузки по форме аналогичны кривым изменения интенсивности света со временем в соответствующих условиях. Отсюда делается вывод о том, что появление и рост трещин «серебра» есть одна из причин ползучести полистирола, поскольку трещины должны разгружать поверхностные слои материала. В <sup>38, 92</sup> исследовалось изменение во времени длины поверхностных следов трещин «серебра» и их концентрации на поверхности растягиваемых постоянной силой образцов полиметилметакрилата с различным содержанием пластификатора. Показано, что следы трещин располагаются перпендикулярно к растягивающим напряжениям. Число трещин на  $1 \text{ см}^2$  поверхности сначала возрастает, а затем остается постоянным вплоть до разрушения образца. Чем выше напряжение, тем больше концентрация трещин и тем меньше их размеры. Скорость роста длины поверхностного следа трещин со временем монотонно убывает. Зависимость времени  $\tau_0$  до появления первых видимых в микроскоп трещин от напряжения аналогична соответствующей зависимости для долговечности  $\tau$  (рис. 10). Видно, что  $\tau_0 \ll \tau$ . Отсюда в <sup>92</sup> делается вывод, что время до разрушения определяется не скоростью образования невидимых «зародышей» разрушения, а скоростью роста трещин «серебра», и что временная зависимость прочности полимеров непосредственно связана с закономерностями этого последнего процесса.

В работе <sup>109</sup> приводятся данные для полистирола о кинетике роста трещин «серебра» с поверхности в глубь материала. Оказалось, что рост

трещин в глубину происходит с постоянной скоростью, величина которой зависит от растягивающей нагрузки. Там же отмечено, что полистирол трещит во время пребывания под нагрузкой. Имеются попытки использовать этот эффект металлов и кристаллов для анализа изменений, происходящих в нагруженном материале <sup>4, 110</sup>. В работах <sup>111-113</sup> методами оптической и электронной микроскопии исследовались искажения поверхности полимеров, вызванные растрескиванием. Показано, что вблизи трещин материал вспучивается, а у вершин трещин наблюдаются следы интенсивных сдвиговых деформаций. Показано, что не существует трещин, длина следа которых на поверхности меньше определенного предела. Для полиметилметакрилата он составляет  $\sim 2$  мк. Показатель преломления в трещине меньше, чем показатель преломления сплошного вещества,

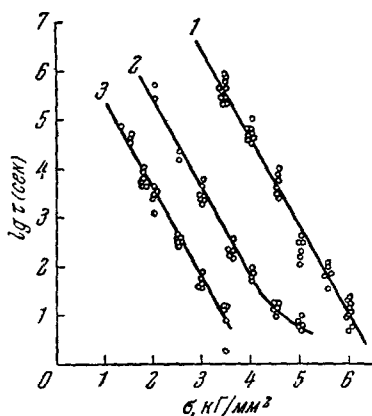


Рис. 10. Полиметилметакрилат (данные из <sup>92</sup>).

1 — Зависимость логарифма долговечности от напряжения при 25° С, 2 и 3 — зависимости логарифма появления первых трещин «серебра» от напряжения при 25 и 45° С.

его прочность снижалась по сравнению с исходной не более чем на 30—40 %. Одновременно возрастала деформируемость. Эти и другие факты объясняются в <sup>36, 109, 114</sup> следующим образом. Блочный аморфный линейный полимер является не конгломератом равномерно перепутанных макромолекул, а системой палочковидных образований — «домёнов». Домены состоят из параллельно уложенных макромолекул и распределены в блоке беспорядочно. Под действием растягивающей нагрузки часть доменов отслаивается друг от друга. Другие, расположенные вблизи направления растяжения, поворачиваются и принимают на себя нагрузку. То, что принималось за полые трещины, на самом деле является областями скопления микроскопических расслоений, скрепленных ориентированными вдоль растяжения и неразрушившимися доменами. О наличии ориентации в растрескавшемся полистироле свидетельствуют рентгенограммы, а о возможности объединения макромолекул в вытянутые надмолекулярные образования — электронно-микроскопические наблюдения \*). В <sup>36, 109, 114</sup> полагается, что растрескивание гораздо ближе к процессу деформирования, чем к разрушению в смысле образования полых трещин.

\*) В последние годы образование надмолекулярных «пачечных» структур в линейных аморфных полимерах было исследовано в работах В. А. Каргина с соавторами <sup>130</sup>.

отсюда делается вывод, что трещины «серебра» полые. При отжиге всякие следы трещин и искажения поверхности исчезают.

В большинстве упомянутых работ заранее предполагается, что трещины «серебра» в твердых полимерах тождественны трещинам разрушения типа трещин Гриффитса, т. е. являются клиновидными полыми нарушениями сплошности. С этой точки зрения объясняются наблюдавшиеся закономерности, хотя никаких решающих подтверждений ее не приводится.

Первые указания, что растрескивание полимеров под нагрузкой нельзя прямо сводить к росту трещин разрушения, содержатся в <sup>36, 109, 114</sup>. В опытах с растрескиванием полистирола под действием постоянных растягивающих нагрузок не было обнаружено заметного снижения прочности. Даже когда множество трещин «серебра» перерезало образец насквозь,



Эти представления о природе растрескивания твердых полимеров были подтверждены и развиты в работах <sup>28, 59, 115-117</sup>. Был разработан метод микроскопического наблюдения трещин «серебра» в прозрачных полимерах, позволивший по интерференционным картинам точно оценивать размеры этих образований (рис. 11). Метод был применен для изучения роста трещин в растягиваемых постоянной силой полимерных образцах

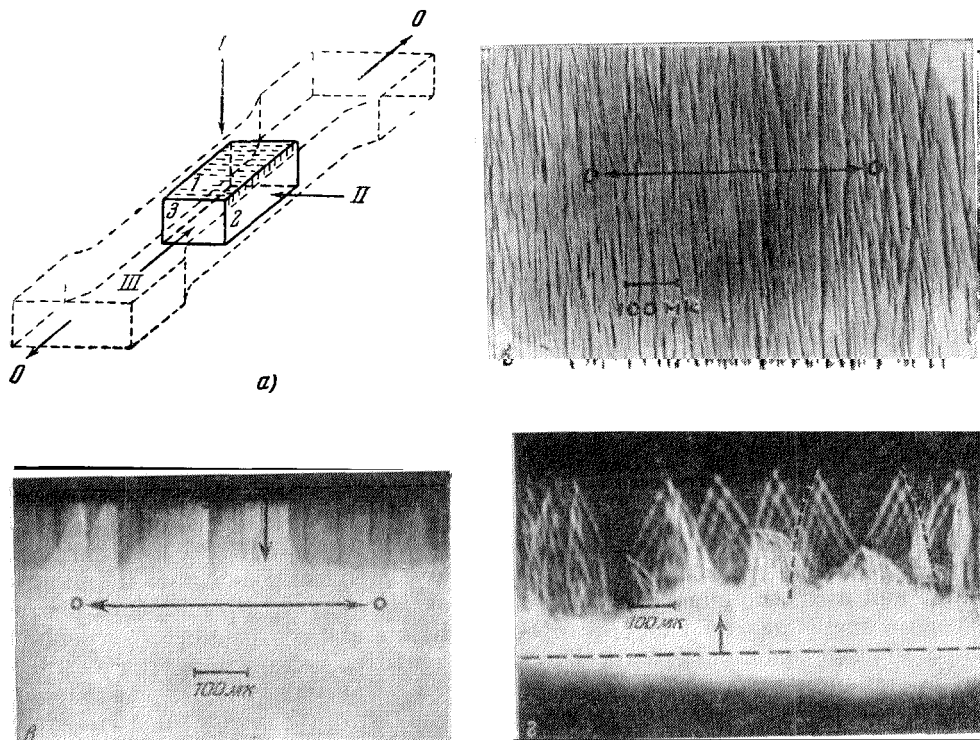


Рис. 11. а) Схема возможных способов наблюдения трещин; *I, II, III* — направления наблюдения,  $\bigcirc - \bigcirc$  — направление растяжения. б) Поверхностные следы трещин «серебра» в полиметилметакрилате при наблюдении в проходящем свете по направлению *I*;  $\bigcirc - \bigcirc$  — направление растяжения. в) Трещины «серебра» при наблюдении в проходящем свете по направлению *II*,  $\bigcirc - \bigcirc$  — направление растяжения; указано стрелкой от поверхности к центру образца. г) То же при наблюдении в отраженном свете по направлению *III*, указано направление от поверхности к центру образца (по <sup>115</sup>).

при различных температурах опыта. Одновременно фиксировались долговечности и деформации ползучести. Эксперименты, проведенные на полиметилметакрилате и линейном сшитом полистироле, позволили обнаружить следующие характерные отличия трещин «серебра» от классических трещин разрушения. В период пребывания образца под нагрузкой трещины «серебра» могут достигать размеров, сравнимых с размерами его сечения, и даже перерезать его нацело во многих местах. Размер трещин к моменту разрыва тем больше, чем меньше напряжение. Даже после полного «перерезания» образца трещинами время до разрыва составляет значительную часть полной долговечности: 20—25% для полиметилметакрилата и 70—90% для полистирола. Интерференционная картина от трещин «серебра» не изменяется при разгрузке образца и при длительном его хранении при комнатной температуре. Это значит, что размеры

этих трещин, в отличие от трещин разрушения, при разгрузке не меняются. При нагреве интенсивность интерференции падает и полосы, не смещаясь, исчезают при переходе через температуру размягчения. Появление массы истинных трещин, растущих от поверхности в глубь материала, должно приводить к монотонной убыли измеряемых величин модуля упругости за счет уменьшения эффективного сечения образца. Модуль упругости «засеребрившихся» полимерных образцов практически не отличается от модуля исходного материала, как бы велики и многочисленны ни были трещины «серебра».

В работе <sup>118</sup> исследовалась кинетика роста сквозных трещин в пленках ацетилцеллюлозы при растяжении их постоянной силой. Показано, что сквозные трещины растут с ускорением, так как с увеличением длины трещины  $l$  напряжение  $\sigma'$  у ее вершины, пропорциональное среднему напряжению  $\sigma_l$  в неразрушившейся части образца, возрастает:

$$\sigma' \sim \sigma_l = \frac{\sigma_0}{1 - \frac{l}{L}},$$

где  $\sigma_0$  — начальное напряжение,  $L$  — ширина образца. Мгновенная скорость  $V$  роста трещины зависит от напряжения как

$$V = V_0 e^{\frac{\beta \sigma_0}{1 - \frac{l}{L}}}.$$

Трещины «серебра» в этих же условиях растут с постоянной скоростью, зависящей от начального напряжения как  $W = W_0 e^{\beta \sigma_0}$ . Это значит, что их рост не приводит к существенному перераспределению напряжений, как в случае сквозных трещин. Отсюда следует, что скорость роста трещин «серебра» не зависит от соотношения между размерами трещин и размерами сечения образца. Это обстоятельство иллюстрируется на примере закономерностей, наблюдавшихся в образцах разных размеров, изготовленных из полиметилметакрилата, которые испытывались при одинаковых напряжениях и температурах (рис. 12). Для трещин разрушения при условии независимости долговечности от размера образца, что соблюдается в данном случае, наблюдалась бы обратная картина: кривые изменения абсолютных размеров трещин должны расходиться, кривые изменения относительных размеров — совпадать.

Этих данных достаточно, чтобы утверждать, что трещины «серебра» в полимерах не являются трещинами в обычном понимании этого слова, хотя и напоминают их своим внешним видом. На самом деле они являются клиновидными областями большей частью изолированных друг от друга микрорасслоений. Промежутки между микрорасслоениями — это участки сильно деформированного и подвергнутого ориентационному упрочнению полимерного материала \*). Деформации этих участков, как показывают прикидки, основанные на сопоставлении размеров трещин, их числа и макроскопической деформации образца, в сотни раз больше деформаций окружающего трещины материала. «Серебрение» полимеров под нагрузкой, как и близкое к нему по природе явление «молочного» побеления, заключающееся в образовании массы микрорасслоений, равномерно распределенных по всему объему <sup>38, 119</sup>, есть следствие существования в аморфных линейных полимерах надмолекулярных структур типа вытянутых «пачек» или «доменов», боковое взаимодействие между которыми

\*) В работе <sup>147</sup> наличие «тяжей» в трещинах «серебра» доказано прямым наблюдением.

ми относительно невелико и, по-видимому, не вносит значительного вклада в прочность.

Общепринято определение разрушения как процесса разделения нагруженного тела на части путем образования новых свободных поверхностей, т. е. путем перерезания его полой трещиной. Совершенно ясно,

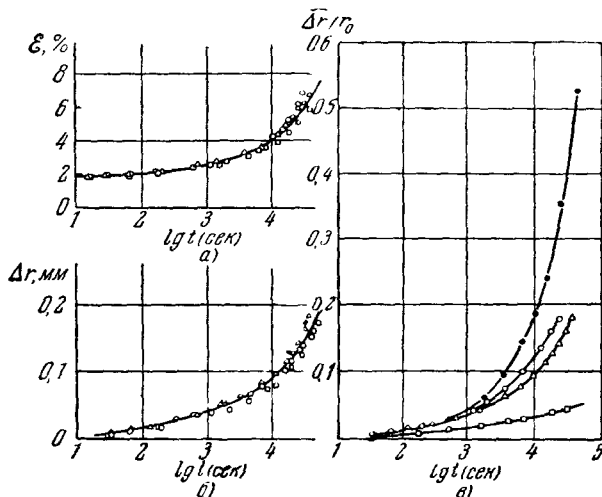


Рис. 12. Полиметилметакрилат с 6% дибутилфталата,  $\sigma_0 = 4,6 \text{ кг/мм}^2$ ,  $\theta = 20^\circ \text{ C}$ ; образцы разных размеров <sup>59</sup>.

а) Кривые ползучести; б) кривые роста средней глубины  $\Delta r$  трещин «серебра»; в) кривые роста средней относительной глубины  $\Delta r/r_0$  трещин серебра;  $r_0$  — радиус сечения образца;  $\bullet$   $r_0 = 0,5 \text{ мм}$ ;  $\circ$   $r_0 = 0,7 \text{ мм}$ ;  $\Delta$   $r_0 = 1 \text{ мм}$ ;  $\square$   $r_0 = 1,5 \text{ мм}$ .

что с таким процессом растрескивание полимеров, о котором говорилось выше, отождествлять нельзя. С этой точки зрения выводы о закономерностях разрушения на основании опытов только с трещинами «серебра» (например, в работах <sup>92, 93</sup>) неубедительны. В то же время существует ряд данных, показывающих, что «серебрение» тесно связано с разрушением. Об этом свидетельствует существование простых эмпирических соотношений, связывающих долговечность  $\tau$  со скоростью  $W$  роста трещин «серебра» <sup>42</sup>. По форме они аналогичны зависимости (11), связывающей долговечность и скорость ползучести. Опыт показывает также, что некоторые из трещин «серебра» определяют место локализации разрыва. Это легко видеть из сопоставления размеров так называемых «гладких зон» на поверхностях разрушения полимерных образцов и размеров имеющихся в них трещин «серебра» <sup>115, 42</sup> (рис. 13). Наконец, было проведено тщательное микроскопическое изучение строения вершины стабильной и медленно прорастающей трещины разрыва в полиметилметакрилате в условиях «контролируемого» разрушения <sup>28</sup>. Эти опыты показали, что явления, аналогичные «серебрению», разыгрываются вблизи вершины трещины разрыва и предшествуют полному разрушению полимера.

Приведенные данные, совместно с измерениями поверхностной энергии, позволяют уверенно утверждать, что разрушение твердых полимеров, как и всех прочих материалов, связано с гаммой других процессов, являющихся своеобразной «подготовкой» материала к разрушению. Для аморфных линейных полимеров, например полиметилметакрилата, эти процессы можно свести к образованию локальной системы микрорасслоений

и к деформированию и упрочнению сплошных участков материала между ними, в зоне, непосредственно примыкающей к вершине трещины разрыва. Разрушение заключается в непрерывном надрезании этой зоны и ее воссоздании при росте трещины разрыва. Совершенно ясно, что скорость разрыва будет зависеть от скорости релаксации напряжений в зоне предразрушения, концентрации микрорасслоений, характера изменения свойств сплошных участков этой зоны при их деформировании и других

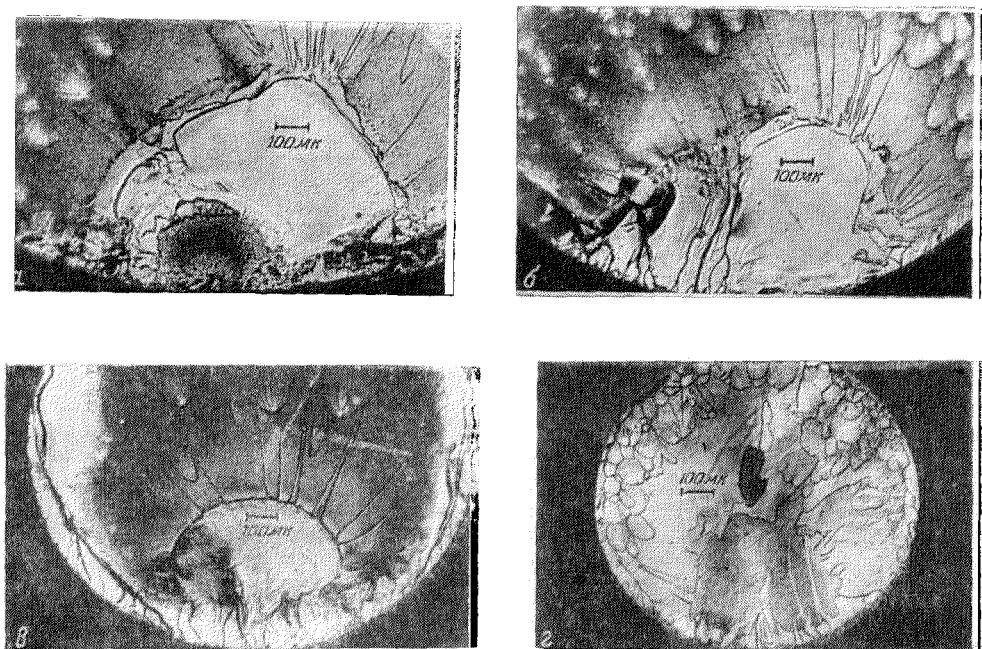


Рис. 13. Поверхности разрушения образцов разных размеров из полиметилметакрилата с 6% дибутилфталата при  $\sigma_0 = 4,6 \text{ кг/мм}^2$ ,  $\theta = 20^\circ \text{ C}$ , отраженный свет, одинаковые увеличения <sup>42</sup>.

а)  $r_0 = 1,5 \text{ мм}$ ; б)  $r_0 = 1,0 \text{ мм}$ ; в)  $r_0 = 0,7 \text{ мм}$ ; г)  $r_0 = 0,5 \text{ мм}$ ;  $r_0$  — радиус сечения образца (ср. с рис. 12).

факторов. Количественные закономерности этих процессов пока не известны (см. примечание при корректуре на стр. 133).

Одним из давних средств информации о закономерностях разрушения является изучение морфологии поверхностей разрыва. Давно замечено, что на поверхностях разрушения твердых полимеров можно различить ряд зон с характерным рельефом — «зеркальную» или гладкую зону, зону мелких уступов с гиперболическими или параболическими очертаниями и зону грубых сколов <sup>38, 120, 121</sup>. Соотношение между размерами зон зависит от напряжения, скорости деформирования, температуры и молекулярного веса полимера <sup>114, 122, 123, 141</sup>. При уменьшении напряжения и повышении температуры увеличивается размер гладкой зоны; зоны гипербол и грубых сколов как бы вытесняются за пределы образца. Микроскопическое изучение рельефа поверхностей разрушения позволило впервые составить представление о закономерностях распространения трещин разрушения в твердых полимерах <sup>38, 120, 121</sup>. Гладкая зона имеет обычно очертания, близкие к круговым очертаниям, и представляет собой след одной, «начальной» трещины разрыва. Иногда на ней можно обна-

ружить «очаг» разрушения — дефект, который оказался источником трещины. Поскольку размеры гладкой зоны практически не зависят от размера испытуемого в данных условиях образца (рис. 13; см. также <sup>141</sup>), можно утверждать, что она образована за счет превращения одной из трещин «серебра» в трещину разрыва. Появление гиперболических сколов, обращенных вершинами к гладкой зоне, вызвано возникновением вторичных очагов разрушения, разрастающихся в виде круговых трещин в плоскостях, параллельных плоскости распространения начальной трещины. По геометрической форме границ сколов можно судить о соотношении между скоростями распространения начальной и вторичных трещин <sup>38</sup>. Интерферометрические исследования показывают, что на границах сколов наблюдаются значительные необратимые сдвиговые микродеформации <sup>121 124</sup>. Тонкий шероховатый рельеф и интерференционная окраска, наблюдаемые в отраженном свете на гладкой зоне и зоне гиперболических сколов, своим происхождением обязаны «доменной» структуре полимера, расслоению и ориентированию «пачек» молекул. Электронномикроскопическое изучение «очагов» разрушения показывает, что они являются чечевицеобразными полостями диаметром  $\sim 0,3 \text{ мк}$  <sup>121</sup>. Существование таких же полостей обнаружено при рентгеномикрофотографическом изучении растрескавшихся и «молочных» полимерных образцов <sup>119</sup>.

Зона грубого рельефа образована за счет ветвления трещины разрыва, отклонения направления ее роста от направления, нормального к растягивающим напряжениям <sup>125</sup>, и отвечает наибольшей скорости разрушения. Сопоставление непосредственных измерений скорости распространения трещины разрыва в полиметилметакрилате с рельефом поверхностей разрушения <sup>126, 127</sup> подтверждает эти соображения.

Как видно из сказанного, топография поверхностей разрыва свидетельствует о весьма сложном характере распространения трещин разрушения, особенно на последних его стадиях, когда возникают вторичные очаги разрушения и происходит ветвление трещины разрыва.

### III. ТЕОРИИ СТАТИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ И ДРУГИХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

В большинстве современных работ разрушение рассматривается как процесс роста трещин, состоящий из двух стадий: 1) стадия «медленного» роста трещин до появления у одной из них напряжений, близких к критическим, и 2) стадия «быстрого» роста трещин по механизму Гриффитса. Задача о росте трещин Гриффитса рассматривается обычно в пределах «равновесных» теории упругости и термодинамики. Решение задачи о росте трещин при нагрузках, меньших предела прочности, т. е. объяснение природы статической усталости, потребовало привлечения кинетических представлений.

Мергетройд <sup>131</sup> объяснял статическую усталость силикатного стекла, приписывая ему двухфазную структуру. Развитие разрушения во времени трактовалось как постепенный рост напряжений в упругой фазе до критических значений за счет релаксации напряжений в вязкой фазе. Эта схема может быть формально применена для любых вязкоупругих тел. Орован <sup>132</sup> считает, что статическое разрушение происходит путем изменения степени «опасности» трещин Гриффитса за счет постепенного уменьшения поверхностной энергии при адсорбции влаги и поверхностно-активных веществ на створках трещин. С этой точки зрения зависимость прочности от времени в вакууме должна отсутствовать, что подтверждается в <sup>133</sup>. Имеются, однако, данные, противоречащие представлениям Орована <sup>134</sup>.

В работах <sup>135-137</sup>, задаваясь а priori зависимостью скорости роста трещины от напряжения у ее вершины, была получена теоретическая зависимость долговечности от нагрузки вида  $\tau = C\sigma^{-\gamma}$ , удовлетворяющая опытным данным для стекла и резин <sup>55, 56</sup>. По существу, здесь подбирался закон движения трещины, который удовлетворял указанной опытной зависимости  $\tau$  от  $\sigma$ .

Во многих исследованиях временные зависимости прочности рассматриваются на основе молекулярно-кинетических представлений. Тейлор <sup>138</sup> считает, что при любой нагрузке в теле существуют связи, деформации которых близки к предельным. Кинетика разрушения заключается в процессе сосредоточения таких связей в одном сечении за счет тепловых флуктуаций. Предполагается, что энергия  $U$  активации этого процесса зависит от напряжения как  $U = U_0/\sigma$ . В этом случае время сосредоточения критически деформированных связей в одном сечении, т. е. долговечность,

$$\tau = Ae^{\frac{U_0}{\sigma kT}}.$$

Это отвечает опытной зависимости для стекла, установленной в <sup>139</sup>.

Первая работа по толкованию молекулярной природы статической усталости полимеров принадлежит Тобольскому и Эйрингу <sup>82</sup>. Они предположили, что долговечность определяется скоростью активационного процесса разрыва связей, природа которых заранее не уточнялась. При наличии механического напряжения рекомбинацией разорванных связей можно пренебречь.

Тогда скорость уменьшения числа  $N$  неразорванных связей на  $1 \text{ см}^2$  поперечного сечения определяется как

$$-\frac{dN}{dt} = ANT e^{-\frac{\Delta F}{kT}} e^{\frac{\sigma\lambda}{kT}}.$$

Здесь  $\lambda$  — деформация связи при разрыве,  $\Delta F$  — барьер свободной энергии, с преодолением которого связан разрыв связей при  $\sigma=0$ . Интегрирование этого выражения при условии, что  $N = N_0$  и  $N = 0$  в момент разрыва соответственно, дает для долговечности

$$\tau = A \frac{N_0}{\sigma} e^{\frac{\Delta F - \sigma\lambda}{N_0 kT}}.$$

Как указывается в <sup>82</sup>, данным по долговечностям полимерных волокон, имеющихся в <sup>46</sup>, отвечают значения  $\Delta F = 27 \text{ ккал/моль}$  и  $N_0 = 7 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ , что трудно, однако, сопоставить с характеристиками молекулярных связей, имеющихся в полимерах.

Фактически такую же теорию развивает Коулман <sup>43</sup>, приходя к выражению для долговечности при постоянной растягивающей силе вида

$$\tau = A \frac{\epsilon_B}{T} e^{\frac{U_0 - (1 + \epsilon_B)\lambda S \sigma}{kT}},$$

где  $\epsilon_B$  — деформация образца при разрыве. Предполагается, что относительные удлинения связей и всего образца одинаковы. Обработка данных для волокон из нейлона-66 с помощью этой зависимости показала, что с увеличением степени вытяжки волокон  $U_0$  уменьшается от 41 до 36  $\text{ккал/моль}$ , а произведение  $\lambda S$  — от 567 до 200  $\text{\AA}^3$ . Если  $S$  отождествить с площадью поперечного сечения, приходящейся на одну цепь, то при наибольшей вытяжке  $\lambda$  оказывается близкой к расстоянию вдоль цепи между бли-

жайшими водородными связями. Отсюда делается вывод, что в полиамидах разрушение связано с разрывом водородных связей. Остается не ясным, однако, почему величина  $U_0$ , являющаяся по своему смыслу характеристикой тех же связей, в десятки раз больше энергии водородной связи.

Г. М. Бартенев<sup>60</sup> предложил теорию разрушения полимеров, в которой рассматривается рост трещины за счет разрыва связей у ее вершины флуктуациями теплового движения. Существование перенапряжений у трещины сдвигает равновесие реакции разрыв — восстановление связи в сторону разрыва. Предполагается, что в элементарном акте разрыва может участвовать сразу группа связей. Полагается так же, что по достижении критических напряжений «флуктуационная» трещина превращается в трещину Гриффитса. Для долговечности при постоянной нагрузке получена формула

$$\tau = A \frac{T}{\sigma} e^{\frac{Q-q\sigma}{kT}},$$

где  $Q$  имеет смысл энергии группы связей, участвующих в элементарном акте разрыва,  $q$  — объем этих связей. Предполагается, что никаких изменений свойств материала вблизи вершины трещины в полимерах не происходит. Природа связей не уточняется.

В. Е. Гуль<sup>142</sup> считает, что разрушение полимеров обусловлено постепенным активационным разрывом межмолекулярных связей и ростом напряжений на химических связях до критических значений. Как видно, здесь конкретизируются на молекулярном уровне представления Мергетройда. Предполагается, что нагрузка на химические связи возрастает пропорционально вероятности  $e^{-\frac{U}{kT}}$  разрыва межмолекулярной связи и обратно пропорционально скорости  $v$  роста трещины. Считая, что

$$U = U_0 - \gamma\sigma, \quad v \sim \frac{1}{\tau^m},$$

для долговечности получена формула

$$\tau = \frac{k}{(\sigma - \sigma_x)^m} e^{\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}} n,$$

где  $k$ ,  $m$ ,  $n$ ,  $\sigma_x$  — эмпирические константы. Это выражение при малых  $\sigma$  отвечает экспериментальным данным для резин, при больших  $\sigma$  — данным по долговечностям для твердых полимеров.

По Бюхе<sup>37</sup>, в разрушении полимеров участвуют только химические связи, каждой из которых приписывается потенциальная кривая с барьером  $U$ , высота которого зависит от нагрузки  $F$  на связь как  $U = U_0 - F\delta$  ( $\delta$  — деформация связи при разрыве). Учитывается, что при разрыве каждой связи нагрузка на неразорванные связи возрастает. За долговечность  $t$  принимается время, необходимое для разрыва всех нагруженных связей, приходящихся на сечение образца. Нагруженными считаются связи, параллельные оси растяжения ( $1/3$  всех связей для изотропного полимера). Долговечность рассчитывается из условия  $p\omega t \approx 1$ , где

$$p = e^{-\frac{U_0 - F\delta}{kT}}$$

— вероятность разрыва связи,  $\omega$  — частота колебаний. Условие  $p\omega t = 1$  определяет время  $t$ , при котором нагрузка на неразорванные связи

начинает резко возрастать. Переходя от  $F$  к среднему напряжению  $\sigma$ , Бюхе получил, что

$$\tau = \frac{1}{\omega} e^{-\frac{U_0 - 2,76S\sigma}{kT}},$$

где  $S$  — площадь поперечного сечения  $C-C$  связи ( $\sim 10^{-15} \text{ см}^2$ ),  $\omega$  — собственная частота колебаний связи. Пользуясь своими данными по долговечностям для полистирола и полиэтилметакрилата, Бюхе рассчитал, что  $\delta \geq 4 \text{ \AA}$ , т. е. что при разрыве химическая связь  $C-C$  должна удлиняться втрое. Если принять  $U_0 = 60 \text{ ккал/моль}$ , то из данных Бюхе и его формулы следует, что частота колебаний  $\omega \approx 10^{40} \text{ сек}^{-1}$ , что также неразумно. Позднее <sup>143</sup> Бюхе сделал попытку усовершенствовать свою теорию, учтя, что распределение связей по направлениям и распределение нагрузки по связям хаотичны. Допускается, что разрушение начинается с разрыва наиболее нагруженных связей и продолжается путем последовательного разрыва связей по периметру круговой плоской трещины. С учетом этого  $\omega$  и  $\delta$  оказались по-прежнему значительно большими, чем ожидалось. Тогда было сделано предположение, что рост нагрузки на химические связи происходит не только за счет убыли их числа, но и путем релаксации напряжений в части нагруженных связей при вязком проскальзывании полимерных цепей друг относительно друга (схема Мергетройда). Этот эффект оказался весьма большим. В новой окончательной формуле для долговечностей

$$\tau = \frac{A}{\omega_0} e^{-\frac{\sigma a}{N_0 kT}}$$

вместо характеристик отдельной связи  $\omega$ ,  $\delta$ ,  $U_0$  содержатся характеристики сегментального движения макромолекул: амплитуда  $a$  и частота  $\omega_0$  колебаний сегмента. Длина сегмента полагается равной длине мономерного звена, хотя очевидно, что моделирование твердого полимера системой абсолютно гибких цепных молекул неоправданно. Кроме того, из последнего уравнения следует, что  $\tau$  растет при увеличении температуры. Это противоречит опытным данным самого Бюхе.

А. И. Губанов и А. Д. Чевычелов <sup>65</sup> усовершенствовали первый вариант теории Бюхе. Для описания потенциальной энергии соседних атомов цепи используется потенциал Морзе. Вероятность  $p$  необратимого разрыва одиночной связи полагается равной разности вероятности диссоциации нагруженной связи и вероятности ее рекомбинации после «разгрузки» при диссоциации:

$$p = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} - e^{-\frac{D}{kT}},$$

где  $\Delta E$  — потенциальный барьер для диссоциации нагруженной связи,  $D$  — энергия диссоциации свободной связи. Рассчитав зависимость  $\Delta E$  от нагрузки и полагая, что условием разрыва является равенство  $p\omega\tau = 1$ , авторы <sup>65</sup> получили для долговечности формулу

$$\ln \frac{\tau}{\tau_0} = \frac{D}{kT} - \ln \left\{ \exp \left[ \frac{a\sigma e}{kTN} \left( 1 + \ln \frac{2D}{a\sigma} N \right) \right] - 1 \right\}. \quad (12)$$

Здесь  $\tau_0 = \frac{1}{\omega}$ ,  $a$  характеризует кривизну потенциальной ямы вблизи минимума,  $N$  — число нагруженных связей, приходящихся на  $1 \text{ см}^2$ ,  $e$  — основание натуральных логарифмов. Для полимеров с углеродными цепями, у которых порядок величин  $D$  и  $a$  известен, в доступном для



опыта интервале  $\sigma$  и  $T$  формула (12) может быть приближенно записана как

$$\ln \frac{\tau}{\tau_0} = \frac{D}{kT} - \frac{\gamma\sigma}{kT}, \quad (13)$$

где  $\gamma \sim 1/N$ . Формула (12) была сопоставлена с экспериментальными данными <sup>47</sup> для ориентированных полимерных волокон. Величина  $D$  принята равной энергии  $U_0$  активации процесса разрушения, определенной в <sup>47</sup> при обработке опытных данных по формуле (13). Теоретические кривые рассчитывались для неупорядоченного и упорядоченного полимеров. Из рис. 14 видно, что только в одном случае (капрон) теоретические кривые легли по обе стороны экспериментальной. Как правило, наклон теоретических кривых — множитель  $\gamma$  в формуле (13) — меньше наклона опытных зависимостей. Это значит, что экспериментальная прочность меньше минимальной теоретической. Причинами расхождения могут быть такие эффекты, как конечность длин полимерных цепей, неоднородности типа трещин и т. д. Учет конечности длин цепей, проведенный в <sup>65</sup>, приводит к тому, что эффективное число  $N_1$  цепей, несущих нагрузку, оказывается меньшим общего числа  $N$  цепей на  $1 \text{ см}^2$ :

$$N_1 = N \left( 1 - \frac{P}{P} \right),$$

где  $P$  — степень полимеризации,  $p$  — постоянная, характеризующая взаимное трение цепей. Это приводит к соответствующей зависимости множителя  $\gamma$  от степени полимеризации, что, как указывалось, подтверждается опытом.

Если рассматривать молекулярные теории разрушения полимеров в целом, то нельзя не убедиться в том, что их можно считать лишь первыми попытками трактовки этого процесса. Авторы многих работ удовлетворяются качественным соответствием теоретических формул для долговечностей эмпирическим зависимостям, не учитывая, что другие авторы пришли к такому же результату, исходя из совершенно других предпосылок. Не учитывается тот факт <sup>16</sup>, что многие экспериментальные данные могут быть описаны различными эмпирическими зависимостями. Эти противоречия нигде не обсуждаются. Из многих теоретических формул для долговечностей следует, что  $\tau$  конечно при  $\sigma=0$ . С этим известным недостатком выражений типа (8) можно примириться, когда они предлагаются только для описания экспериментальных данных в ограниченном диапазоне напряжений. Все теоретические формулы годятся лишь для случая растяжения ( $\sigma > 0$ ); при сжатии ( $\sigma < 0$ ) из них следует, что  $\tau$  растет с увеличением нагрузки. Опыт <sup>54</sup> приводит к противоположному результату. Можно было бы считать критерием справедливости теории численное совпадение коэффициентов типа  $U_0$  и  $\gamma$  в теоретической формуле для долговечностей после сопоставления ее с опытом, с характеристиками положенного в основу расчета молекулярного механизма разрушения. Однако чаще всего с принятой молекулярной моделью согласуется

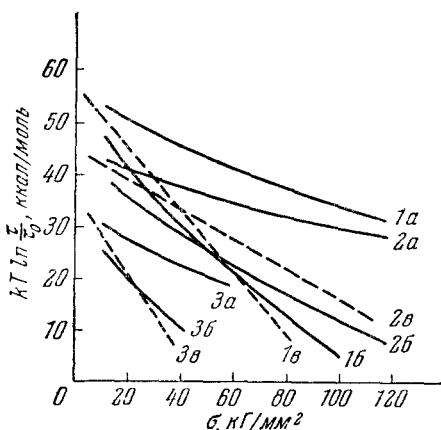


Рис. 14. Сопоставление теоретических зависимостей для долговечностей с экспериментальными <sup>65</sup>.

1 — Полипропилен; 2 — капрон; 3 — поливинилхлорид. а и б) Расчет для упорядоченного и неупорядоченного полимеров соответственно; в) эксперимент для ориентированных волокон.

значение только одного из этих коэффициентов. Попытки добиться полного количественного совпадения расчета с опытом в ряде случаев <sup>37,143</sup> приводят к отрицанию исходной модели. Можно сомневаться в некоторых основных предпосылках теорий, таких, как безоговорочное применение теории абсолютных скоростей реакций к единичным связям в твердом полимере без учета кооперативных эффектов, формальный переход от средних макроскопических напряжений к силам, действующим на единичные связи, рассмотрение в большинстве случаев разрушения как объемного, а не локализованного процесса и т. д.

В выяснение принципиального вопроса о природе элементарного акта разрушения полимеров теоретические работы также не внесли существенного вклада, хотя бы путем указания на наиболее вероятную природу этого акта и помощи в постановке соответствующих экспериментов. Достаточно сказать, что наиболее разработанная концепция разрушения С. Н. Журкова, по которой разрушение полимеров есть процесс разрыва химических связей тепловыми флуктуациями в поле напряжений, могла быть сформулирована лишь на основе поставленных независимо от теоретических работ опытов, детальный теоретический анализ которых — дело будущего.

Вполне понятно, что указанное отставание теории от эксперимента во многом определяется отсутствием общей теории аморфных тел.

#### IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вопрос о закономерностях и природе разрушения полимеров является в настоящее время одним из центральных в физике полимеров. От решения этого вопроса во многом зависит успех практического применения этих материалов. Как видно из предыдущего, изучение разрушения полимеров стало предметом многочисленных работ, количество которых год от года возрастает. Особое внимание привлекают временные эффекты разрушения, которые для полимеров имеют, по-видимому, основное значение. Установлены основные эмпирические закономерности этих эффектов и связь их с другими временными процессами, протекающими одновременно с разрушением. Сделаны попытки исследовать процессы видоизменения полимерного материала, предшествующие разрушению и, видимо, определяющие многие закономерности последнего. Высказан целый ряд предположений о молекулярном механизме разрушения. Получены первые экспериментальные данные о разрыве химических связей при разрушении и о сходстве этого последнего процесса с процессом термодеструкции.

Тем не менее полное физически ясное и законченное представление о разрушении полимеров, как, впрочем, и других твердых тел, составить трудно. Причина этого заключается, по-видимому, в том, что до сих пор основные усилия исследователей заключались в установлении макроскопических закономерностей разрушения типа температурно-временных зависимостей прочности и в попытках объяснения этих зависимостей непосредственно на молекулярном уровне. Учитывая недостатки молекулярных теорий разрушения и их ограниченные возможности по отношению к блочным твердым полимерам, можно думать, что наиболее надежным путем выяснения природы этого явления следует считать накопление экспериментального материала, позволяющего перекинуть мост между макроскопическими закономерностями разрушения и молекулярными процессами, лежащими в его основе. В этом отношении следует упомянуть о необходимости решения вопросов о зарождении трещин разрушения в сплошном полимере, закономерностях роста трещин на «медленной»

стадии разрушения, количественной характеристике процессов микродеформирования и микроразрывов, разыгрывающихся в устье трещин и в прилегающей к нему зоне «предразрушения», дальнейшего изучения физико-химических процессов при разрушении и т. д. Совершенно не изучены наблюдающиеся при разрушении полимеров люминесценция и электризация. Разрушение необходимо увязать с существованием надмолекулярных структур типа пачек, доменов, сферолитов и т. д. Не исключено, что их роль в этом отношении окажется такой же, как роль зерен и т. п. структур в поликристаллах. По-видимому, только при условии решения этих и многих других сложных задач вопрос о природе разрушения полимеров может считаться выясненным.

*Примечание при корректуре.* Первая попытка теоретически учесть эти эффекты сделана в самое последнее время Г. М. Бартевым и И. В. Разумовской (ФТТ 6 (3), 651 (1964)).

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Р. И. Гарбер и И. А. Гиндип, УФН 70, 57 (1960).
2. В. Н. Саррак, УФН 67, 339 (1959).
3. М. Бори и М. Гепперт-Майер, Динамическая теория кристаллической решетки, М., Гостехиздат, 1938.
4. А. Ф. Иоффе, Физика кристаллов, М.-Л., ГИЗ, 1929.
5. F. Zwicky, Phys. Zs. 24, 131 (1923).
6. С. Т. Конобеевский, Вестн. АН СССР, № 7, 15 (1955).
7. A. A. Griffith, Phil. Trans. Roy. Soc. 221, 163 (1920).
8. A. A. Griffith, Proc. Int. Congr. Appl. Mech., Delft, 1924.
9. Б. Я. Пинес, ЖТФ 16, 981 (1946).
10. Я. И. Френкель, ЖТФ 22, 1857 (1952).
11. А. И. Орлов, ФММ 8, 481 (1959).
12. Г. М. Бартев, ДАН СССР 133, 341 (1960).
13. Г. И. Баренблатт, ПМТФ, № 4, 3 (1961).
14. А. П. Александров и С. Н. Журков, Явление хрупкого разрыва, М., ОНТИ, 1933.
15. Б. Б. Чечулин, ЖТФ 24, 292 (1954).
16. Г. М. Бартев, Успехи химии 24, 815 (1955).
17. J. P. Berry, J. Pol. Sci. 50, 107 (1961).
18. J. P. Berry, J. Pol. Sci. 50, 313 (1961).
19. J. J. Benbow, F. C. Roesler, Proc. Phys. Soc. B70, 201 (1957).
20. J. J. Benbow, Proc. Phys. Soc. 78, 970 (1961).
21. N. L. Svensson, Proc. Phys. Soc. 71 136 (1958).
22. N. L. Svensson, Proc. Phys. Soc. 77, 876 (1961).
23. R. S. Rivlin, A. Thomas, J. Polym. Sci. 10, 291 (1953).
24. M. Higuchi, Repts. Res. Inst. Appl. Mech. Japan 6, 173 (1958).
25. J. P. Berry, Nature 185, 91 (1960).
26. G. Irwin, Handb. d. Phys. Bd. 6, Springer Verlag, Lpz., 1958, стр. 551.
27. E. Orowan, Fatigue and Fracture of Metals, LISP, 1959, стр. 113.
28. М. И. Бессонов и Е. В. Кувшинский, ФТТ 3, 607 (1961).
29. L. Hopkin, Proc. Phys. Soc. B63, 346 (1950).
30. A. Latin, J. Sci. Instr. 29, 98 (1952).
31. A. Kennedy, J. Sci. Instr. 29, 40 (1952).
32. С. Н. Журков и Э. Е. Томашевский, ЖТФ 25, 66 (1955).
33. R. Voettner, Rev. Sci. Instr. 27, 1037 (1956).
34. М. И. Бессонов и Е. В. Кувшинский, Заводск. лабор. 25, 1117 (1959).
35. С. Н. Журков и Б. К. Нарзулаев, ЖТФ 23, 1677 (1953).
36. C. C. Hsiao, J. A. Sauer, J. Appl. Phys. 21, 1071 (1950).
37. F. Bueche, J. Appl. Phys. 28, 784 (1957).
38. В. Р. Регель, ЖТФ 21, 287 (1951).
39. С. Н. Журков, Вестн. АН СССР, № 11, 78 (1957).
40. Е. Е. Рылов и И. Н. Разинская, ФТТ 2, 967 (1960).
41. R. Howard, Trans. Farad. Soc. 38, 394 (1942).
42. М. И. Бессонов, Диссертация (ФТИ, Ленинград, 1961).
43. B. D. Colman, J. Pol. Sci. 20, 447 (1956).
44. B. D. Colman, J. Text. Res. 28, 393 (1958).

45. R. Howard, Trans. Farad. Soc. 30, 267 (1943).
46. W. Busse и др. J. Appl. Phys. 13, 715 (1942).
47. С. Н. Журков и С. А. Абасов, Высокомол. соед. 3, 441 (1961).
48. С. Н. Журков и С. А. Абасов, Высокомол. соед. 3, 450 (1961).
49. С. Н. Журков и С. А. Абасов, Высокомол. соед. 4, 1703 (1962).
50. С. Н. Журков и С. А. Абасов, ФТТ 4, 2184 (1962).
51. J. Faurel, Mod. Plast., No. 7, 120 (1958).
52. J. Faurel, Mod. Plast., No. 8, 132 (1958).
53. C. Garney, Proc. Phys. Soc. 61, 446 (1948).
54. S. Goldgrein, Mod. Plast. 32 (4), 148 (1954).
55. Г. М. Бартнев и С. В. Буров, ЖТФ 26, 2558 (1956).
56. Г. М. Бартнев и Л. С. Брюханова, ЖТФ 28, 287 (1958).
57. F. Buesche, J. Appl. Phys. 26, 1133 (1955).
58. М. И. Бессонов и Н. П. Кузнецов, Высокомол. соед. 1, 761 (1959).
59. М. И. Бессонов и Е. В. Кувшинский, Пласт. массы, № 5, 57 (1961).
60. Г. М. Бартнев, Изв. АН СССР, ОТН, № 9, 53 (1955).
61. Г. М. Бартнев, Пласт. массы, № 9, 48 (1960).
62. Г. Б. Германова, Дипломная работа (ЛПИ, 1960).
63. С. Н. Журков и Т. П. Санфирова, ДАН СССР 95, 1215 (1954).
64. С. Н. Журков и А. В. Савицкий, ДАН СССР 129, 91 (1959).
65. А. И. Губанов и А. Д. Чевычелов, ФТТ 4, 928 (1962).
66. А. И. Губанов и А. Д. Чевычелов, ФТТ 5, 91 (1963).
67. С. Н. Журков и Э. Е. Томашевский, в сб. «Некоторые проблемы прочности твердых тел», М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 68.
68. Т. Алфрей, Механические свойства высокополимеров, М., ИЛ, 1952.
69. Б. И. Пяшин, Г. М. Бартнев, Г. И. Филюгенов, Пласт. массы, № 11, 47 (1960).
70. В. Р. Регель и А. М. Лесковский, ФТТ 4, 949 (1962).
71. В. К. Геминев, Заводск. лабор. 25, 1358 (1959).
72. С. В. Серенсен и И. А. Бородин, Заводск. лабор. 25, 722 (1959).
73. F. Larson, J. Miller, Trans. ASME 74, 765 (1952).
74. Л. Я. Лидерман, Заводск. лабор. 24, 1501 (1958).
75. Г. Крюгер, Заводск. лабор. 25, 1358 (1959).
76. J. Marin, Appl. Mech. Rev. 4, 683 (1951).
77. W. Findley, Appl. Mech. Rev. 6, 49 (1953).
78. W. Findley, в сб. «High Temperature Effects in Aircraft Structures», NY, ISP, 1958, стр. 152.
79. Г. Л. Слонимский, ЖТФ 9, 1791 (1939).
80. В. А. Каргин и Г. Л. Слонимский, ЖТФ 11, 341 (1941).
81. H. Leaderman, Elastic and Creep Properties of Filamentous Materials and other High Polymers, Washington, 1943.
82. A. Tobolsky, H. Eyring, J. Chem. Phys. 11, 125 (1943).
83. F. Buesche, J. Chem. Phys. 22, 603 (1954).
84. F. Buesche, J. Appl. Phys. 26, 738 (1955).
85. И. А. Одины В. С. Иванова, Теплоэнергетика, № 1, 23 (1955).
86. И. А. Одины В. С. Иванова, в сб. «Исследования по жаропрочным металлам», М., Изд-во АН СССР, 1956, стр. 52.
87. F. Monkman, N. Grant, Proc. ASTM 56, 293 (1956).
88. С. Н. Журков и Т. П. Санфирова, ЖТФ 28, 1719 (1958).
89. Б. Я. Пинес и А. Ф. Сиренко, ФТТ 4, 1901, 2727 (1962).
90. М. И. Бессонов и Е. В. Кувшинский, в сб. «Физика твердого тела», т. 1, М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 265.
91. М. И. Бессонов и Е. В. Кувшинский, Высокомол. соед. 2, 397 (1960).
92. В. Р. Регель, ЖТФ 26, 359 (1956).
93. В. А. Павлов и М. В. Якутович, ДАН СССР 77, 49 (1951).
94. Н. Д. Соболев, ЖТФ 27, 2273 (1957).
95. E. W. Russel, Nature 165, 92 (1950).
96. F. Esser, Kunststoffe 40, 305 (1950).
97. L. Nielsen, J. Appl. Pol. Sci. 1, 24 (1959).
98. Б. Л. Цетлин, Н. Г. Зайцева и В. А. Каргин, ДАН СССР 113, 380 (1957).
99. E. Ziegler, Kunststoffe 46, 20 (1956).
100. А. П. Александров, ЖТФ 3, 823 (1933).
101. И. А. Монахов, Заводск. лабор. 22, 9892 (1956).
102. В. Р. Регель и Ю. И. Недошивин, ЖТФ 23, 1333 (1953).
103. М. И. Бессонов, В. С. Ващенко и Е. В. Кувшинский, Заводск. лабор. 26, 1390 (1960).
104. B. Axilrod, Mod. Plast., № 12, 117 (1952).
105. D. A. Hurst, SPE Journ. 12, № 5, 18 (1956).

106. W. Sweeney, J. Dental. Res. **34**, 306 (1955).
  107. J. Snyder, Mod. Plast. **83**, № 10, 252 (1956).
  108. B. Maxwell, Ind. Eng. Chem. **41**, 1988 (1949).
  109. J. Sauer, C. Hsiao, India Rubber World, 1953, June, стр. 51.
  110. J. Kaiser, Arch. für Eisenhüttenwesen **24**, 43 (1953).
  111. S. Newman, J. Res. NBS **58**, 339 (1957).
  112. S. Newman, Plast. World. **16**, № 6, 6 (1958).
  113. NBS Tech. New. Bull. **41**, № 12, 194 (1957).
  114. J. Sauer, J. Appl. Phys. **20**, 507 (1949).
  115. М. И. Бессонов и Е. В. Кувшинский, ФТТ **1**, 1441 (1959).
  116. М. И. Бессонов и Е. В. Кувшинский, Высокомол. соед. **1**, 1561 (1958).
  117. М. И. Бессонов и Е. В. Кувшинский, ФТТ **3**, 1314 (1961).
  118. С. Н. Журков и Э. Е. Томашевский, ЖТФ **27**, 1249 (1957).
  119. С. Н. Журков, А. И. Слудкер и В. А. Марихин, ФТТ **1**, 1159, 1752 (1959).
  120. А. П. Александров, Вестн. АН СССР **14**, 51 (1944).
  121. L. Leeuwerik, Rheol. Acta. **2**, 10 (1962).
  122. S. Newman, J. Wolock, J. Appl. Phys. **29**, 43 (1958).
  123. F. Zandman, Publ. sci. tech. min. de l'Air, № 291 (1954).
  124. Г. А. Лебедев и Е. В. Кувшинский, ДАН СССР **108**, 1096 (1956).
  125. E. H. Joffe, Phil. Mag. **42**, 739 (1951).
  126. F. Kerkhof, Naturwiss. **18**, 478 (1953).
  127. H. Scharadin, Kunststoffe **44**, 48 (1954).
  128. Ю. С. Лазуркин, Диссертация (ИФП, Москва, 1954).
  129. E. Dulaneu, W. Grase, J. Appl. Phys. **31**, 2233 (1960).
  130. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский и Г. Л. Слонимский, Коллоид. ж. **19** 131 (1957).
  131. J. Margatroyed, Nature **154**, 51 (1944).
  132. E. Orowan, Nature **154**, 341 (1944).
  133. S. Pearson, Proc. Phys. Soc. **B69**, 1293 (1956).
  134. С. Н. Журков, Б. Я. Левин, Э. Е. Томашевский, ФТТ **2**, 2066 (1960).
  135. Т. А. Конторова, ДАН СССР **54**, 23 (1946).
  136. Г. М. Бартенев, ДАН СССР **71**, 23 (1950).
  137. М. И. Розовский, ЖТФ **21**, 1311 (1951).
  138. N. Taylor, J. Appl. Phys. **18**, 943 (1947).
  139. F. Preston, Nature **156**, 55 (1945).
  140. М. Вершинина и Е. Кувшинский, Высокомол. соед. **2**, 1486, (1960).
  141. Е. В. Кувшинский и др., Доклад на Международн. конф. по неметаллам, УФН **67**, 177 (1959).
  142. В. Е. Гуль, в сб. «Успехи химии и технологии полимеров», ч. II, М., Госхимиздат, 1957, стр. 202.
  143. F. Buesche, J. Appl. Phys. **29**, 1231 (1958).
  144. С. Е. Бреслер, С. Н. Журков и др., ЖТФ **29**, 358 (1959).
  145. В. Р. Регель, Т. М. Мусинов и О. Ф. Поздняков, ФТТ **4**, 2468 (1962).
  146. П. Ю. Бутягин, ДАН СССР **140**, 145 (1961).
  147. Г. А. Лебедев, Е. В. Кувшинский, ФТТ **3**, 2672 (1961).
-

