

УДК 541.64 : 539.3

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБЪЕМНОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ
ПОЛИМЕРОВ**

*Г. Б. Манелис, Л. П. Смирнов, Е. В. Полианчик,
С. Н. Блошенко*

Исследуются закономерности объемного разрушения полимеров для трех кинетических моделей деструкции материала (односторонняя простая реакция, две параллельных реакции первого порядка, обратимая реакция); проанализированы характер кривых накопления повреждений и кривых долговечности в зависимости от интенсивности механического поля и кинетических параметров модели. Проведено сопоставление результатов расчета с литературными экспериментальными данными.

Согласно кинетической теории прочности разрушение полимеров можно рассматривать как химическую реакцию разрыва несущих связей [1], скорость которой определяется не только температурой и глубиной превращения, но и величиной растягивающего напряжения σ [2, 3]. Дальнейшее развитие кинетической теории прочности требует детального исследования вопроса о соотношении кинетических закономерностей процессов объемной механической и термической деструкции. Подобный анализ и, в частности, сопоставление характера расчетных и экспериментальных закономерностей образования продуктов механодеструкции может дать существенную информацию об особенностях этого процесса, которая позволит подойти к построению кинетической модели разрушения реального тела. Достаточно полный анализ кинетических закономерностей механодеструкции отсутствует [4]. Как правило, имеющиеся работы посвящены установлению связи долговечности t_p с напряжением [5–12]; к тому же при этом делается ряд произвольных и иногда противоречивых допущений [10–12].

Цель настоящей работы – анализ кинетических закономерностей объемного разрушения полимеров при постоянной величине σ для трех относительно простых кинетических моделей деструкции материала. При этом будем исходить из предположения, что химизм реакции разрыва несущих связей остается неизменным, а влияние механического поля на скорость реакции сводится к уменьшению энергетического барьера элементарного акта распада межатомной связи U . Расчеты, проведенные с учетом взаимодействия атомов с помощью потенциала Морзе [12–15], позволили установить, что зависимость U от напряжения связи f имеет нелинейный характер, допускающий, однако, линейную аппроксимацию в сравнительно широком интервале изменения f . Полагая, что нагрузка распределена на всех несущих связях, и учитывая, что при постоянном σ накопление разрывов связей приводит к увеличению напряжения уцелевших связей, можно записать, что

$$U(\sigma) = U_0 - \frac{\alpha \sigma n_0}{n}, \quad (1)$$

Зависимость τ (μ , Π) и $\tau_p(\mu)$

Таблица 1

m	$\Phi(\Pi)$	$\tau (\mu, \Pi)$	$\tau_p(\mu)$	a	b
0	1	$\mu \left[Ei(-\mu) - Ei\left(-\frac{\mu}{1-\Pi}\right) \right] + \exp(-\mu) - (1-\Pi) \exp\left(-\frac{\mu}{1-\Pi}\right)$	$\mu Ei(-\mu) + \exp(-\mu)$	$0,4 n_0$	1,17
1	$1-\Pi$	$Ei\left(-\frac{\mu}{1-\Pi}\right) - Ei(-\mu)$	$-Ei(-\mu)^*$	0,44	1,17
2	$(1-\Pi)^2$	$\mu^{-1} \left[\exp(-\mu) - \exp\left(-\frac{\mu}{1-\Pi}\right) \right]$	$\mu^{-1} \exp(-\mu)$	$\frac{0,5}{n_0}$	1,17
2	$(\Pi + \Pi_0)(1-\Pi)$	$\left\{ Ei\left[-\frac{\mu(\Pi + \Pi_0)}{(1-\Pi)(1+\Pi_0)}\right] - Ei\left[-\frac{\mu\Pi_0}{1+\Pi_0}\right] \right\} / (1+\Pi_0) \exp\left(\frac{\mu}{1+\Pi_0}\right)$	$-Ei\left(-\frac{\mu\Pi_0}{1+\Pi_0}\right) / ((1+\Pi_0) \exp\left(\frac{\mu}{1+\Pi_0}\right))$	—	—

* Формула ранее получена в работе [5].

Критические параметры механической деструкции

Таблица 2

m_1	m_2	$\Pi_{kp} = \Pi (\mu_{kp})$	$x_{kp} = x (\mu_{kp})$	$x_{kp} = x_1 (\Pi_{kp})$
0	2	$\frac{\mu + 4 - \sqrt{\mu^2 + 8\mu}}{4}$	$\frac{\mu^2 + 8\mu + 8 - (4 + \mu)\sqrt{\mu^2 + 8\mu}}{2 \exp\left(\frac{4\mu}{\sqrt{\mu^2 + 8\mu} - \mu}\right)}$	$\frac{\Pi^2}{\exp\left[\frac{2(1-\Pi)}{\Pi}\right]}$
1	2	$\frac{\mu + 3 - \sqrt{\mu^2 + 6\mu + 1}}{2}$	$\frac{\mu^2 + 6\mu + 5 - (3 + \mu)\sqrt{\mu^2 + 6\mu + 1}}{(V\mu^2 + 6\mu + 1 - 1 - \mu) \exp\left(\frac{2\mu}{\sqrt{\mu^2 + 6\mu + 1} - 1 - \mu}\right)}$	$\frac{\Pi^2}{(1-\Pi) \exp\left(\frac{2-\Pi}{\Pi}\right)}$
0	1	$\frac{\mu + 2 - \sqrt{\mu^2 + 4\mu}}{2}$	$\frac{\mu + 2 - \sqrt{\mu^2 + 4\mu}}{2 \exp\left(\frac{2\mu}{\sqrt{\mu^2 + 4\mu} - \mu}\right)}$	$\frac{\Pi}{\exp\left(\frac{1-\Pi}{\Pi}\right)}$
1	1	$\frac{1}{\mu + 1}$	$\frac{1}{\mu \exp(\mu + 1)}$	$\frac{\Pi}{(1-\Pi) \exp\frac{1}{\Pi}}$

где U_0 — энергия разрыва межатомной связи в отсутствие механического поля, n_0 — начальная концентрация несущих связей, n — концентрация несущих связей в момент времени t , α — коэффициент, определяемый природой и структурой тела. Отметим, что соотношение (1) справедливо до тех пор, пока $\Delta U = \frac{\alpha \sigma n_0}{n} < U_0$. При $\Delta U > U_0$ разрушение определяется скоростью распространения упругих волн в материале [6].

Простая односторонняя реакция. В этом случае скорость механодеструкции можно описать следующим безразмерным уравнением [2]:

$$\frac{d\Pi}{d\tau} = \varphi(\Pi) \exp \frac{\mu}{1-\Pi}, \quad (2)$$

где $\Pi = 1 - n/n_0$ — относительная концентрация разорванных связей (степень накопления повреждений), $\tau = k t n^{0m-1}^*$ — безразмерное время, $\mu = \alpha \sigma / RT$ — параметр, характеризующий интенсивность механического поля, $\varphi(\Pi)$ — кинетический закон термодеструкции.

Интегрирование уравнения (2) при постоянном μ приводит к следующим зависимостям $\tau(\mu, \Pi)$ и $\tau_p(\mu)$ (табл. 1). Поскольку безразмерная долговечность τ_p определяется только параметром μ и кинетическим законом реакции, зависимость $\tau_p(\mu)$ для данного вида $\varphi(\Pi)$ имеет универсальный характер. Кривые $\lg \tau_p(\mu)$ (рис. 1), соответствующие разным кинетическим законам, имеют много общего между собой: они нелинейны при малых значениях μ , а при $\mu > 2$ с хорошей точностью описываются уравнением прямой, т. е. для временной зависимости прочности при $\mu > 2$ в размерном виде справедливо выражение

$$t_p = \frac{a}{k_0} \exp \left(\frac{U_0 - b \alpha \sigma}{RT} \right), \quad (3)$$

значения параметров a и b которого даны в табл. 1. Сопоставление уравнения (3) с эмпирическим уравнением Журкова для долговечности твердых тел [1] дает следующие соотношения между параметрами этих формул: $t_0 = a/k_0$ и $\gamma = b\alpha$. Экспериментально показано в ряде случаев, что энергии активации термодеструкции, протекающей по радикально-цепному механизму, и механодеструкции совпадают с хорошей точностью [1]. Это свидетельствует о том, что процесс разрушения полимеров связан не только со стадией инициирования, приводящей к разрыву полимерной цепи, но и со стадиями роста, передачи и обрыва кинетической цепи; поэтому при механодеструкции полимеров предэкспоненциальный множитель $t_0 \sim k_0^{-1}$ не является средним периодом тепловых колебаний атомов [1, 16], а определяется соотношением предэкспоненциальных членов всех элементарных стадий термодеструкции.

При $\mu = 0$ время завершения процесса деструкции τ_p конечно только для реакции нулевого порядка, а в остальных случаях оно становится бесконечно большим (табл. 1), что находится в согласии с обычными представлениями химической кинетики. Отклонение зависимости $\lg \tau_p(\mu)$ от прямолинейности в области малых напряжений ($\mu < 2$) на опыте наблюдается во всех изученных случаях и обычно связывается с протеканием рекомбинационных либо каких-нибудь других процессов [1]. Следует отметить, что зависимость $\tau_p(\mu)$ при $\mu < 2$ удовлетворительно описывается уравнением $t_p = A \sigma^{-c} \exp(U_0/RT)$ (рис. 1). Выражение подобного типа было предложено для описания долговечности спицовых эластомеров [17]. Вполне возможно, что этот характер временной зависимости прочности спицовых эластомеров связан с отмеченной выше нелинейностью зависимости $\lg \tau_p(\mu)$ при $\mu < 2$. Действительно, если константа скорости термиче-

* $k = k_0 \exp(-U_0/RT)$ — константа скорости термодеструкции, m — порядок реакции, k_0 — предэкспоненциальный множитель.

ской деструкции велика, то при малых σ времена разрушения будут достаточно малыми. Если при этом интервал изменения σ на опыте невелик, то экспериментальные данные могут оказаться целиком лежащими в области $\mu < 2$.

В рассмотренном случае накопление повреждений происходит самоускорением (рис. 2), причем качественно можно различить две стадии в развитии процесса: вначале сравнительно медленное, идущее с почти постоянной скоростью, а затем быстрое, «лавинообразное» увеличение кон-

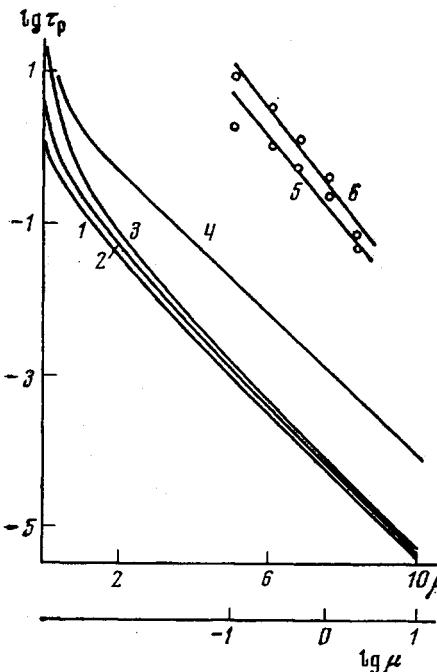


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $\lg \tau_p$ от μ (1-4) и $\lg \mu$ (5, 6)
 $\varphi(\Pi)=1$ (1), $1-\Pi$ (2, 5), $(1-\Pi)^2$ (3, 6) и $(1-\Pi)/(1+\mu)$ (4)

Рис. 2. Кинетические кривые накопления повреждений
 $\varphi(\Pi)=1-\Pi$; $\mu=4$ (1), 3 (2), 2 (3) и 1 (4);
 $\varphi(\Pi)=1$; $\mu=2$ (5), $\varphi(\Pi)=(1-\Pi)^2$, $\mu=2$ (6)

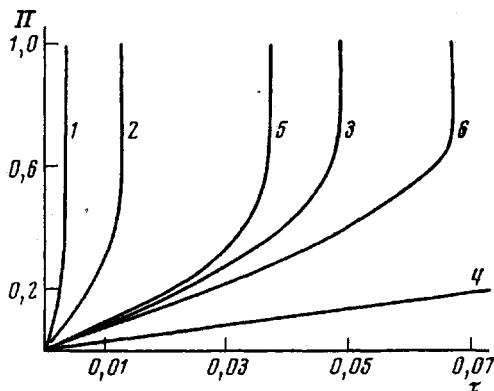


Рис. 2

центрации разорванных связей. Степень накопления повреждений Π^* , при которой происходит переход от медленной стадии процесса к быстрой, уменьшается по мере увеличения параметра μ . Отметим, что форма кинетических кривых образования летучих продуктов [18] и изменения интенсивности пропускания света [19] при механодеструкции ПС аналогична кинетической кривой $\Pi(\tau)$ для простой односторонней реакции.

Две параллельные реакции первого порядка. Скорость термодеструкции полимеров нередко описывается уравнениями для двух параллельных реакций первого порядка, что объясняется наличием в исходном полимере кинетически неравноценных, так называемых «слабых» и «прочных» связей [20, 21]. Расчеты энергии связей C—C [22–24], а также опыты по термодеструкции [1, 25–27] показывают, что разность энергий активации радикально-цепной термодеструкции при инициировании по слабым и нормальным связям может составлять от 1–3 до нескольких десятков килокалорий на моль; при этом можно предполагать существование разных типов ослабленных межуглеродных связей, прочность которых отличается от прочности нормальных связей C—C. Общее число слабых связей, по-видимому, обычно невелико; показано, что в зависимости от способа полимеризации оно составляет 0,01–0,1% от общего числа химических связей в ПС [28, 29]. Однако, судя по данным, приведенным в [20, 21, 25, 26], инициирование деструкции путем разрыва слабых связей определяет начальную конверсию до 10–30%.

У гетероцепных полимеров и сополимеров наличие параллельных реакций, имеющих разные константы скорости, может быть обусловлено различием природы разрываемых связей полимерной цепи. Различие термической стабильности аморфной и кристаллической фаз частично кристаллических полимеров может также привести к параллельным реакциям разложения с неодинаковыми константами скорости. Приближенно полагают, что различие в реакционной способности твердого тела и жидкости обусловлено целиком разностью их внутренних энергий [30], которая для большинства полимеров равна 1–10 ккал/моль [31].

Уравнение для скорости реакции первого порядка механического разрушения i -х связей можно записать в безразмерном виде следующим образом:

$$\frac{d\Pi_i}{d\tau} = \kappa_i(1-\Pi_i) \exp \frac{\mu_i}{1-\Pi}, \quad (4)$$

где $\Pi_i = 1 - n_i/n_{0i}$ – степень накопления повреждений i -х связей, $\tau = k_i t$ – безразмерное время, $\kappa_i = k_{0i}/k_i \exp(U_i - U_0)/RT$ – параметр, характеризующий соотношение констант скорости термодеструкции, $\Pi = \varepsilon \Pi_1 + (1-\varepsilon) \Pi_2$ – суммарная степень накопления повреждений, ε – доля прочных связей. В данной работе рассмотрен случай $\mu_1 = \mu_2 = \mu$. Оценка характерного диапазона изменения параметра κ при механодеструкции по кинетическим закономерностям термического разложения полимеров [1, 20, 21, 25] для значений разности $U_1 - U_2$ от нескольких до 30 ккал/моль дает величины κ при комнатной температуре от нескольких единиц до $\sim 10^{10}$. Так как число связей, разрываемых при механодеструкции, значительно меньше числа связей, разрываемых при термическом разложении [16], можно предполагать, что инициирование реакции при механодеструкции происходит только путем разрыва ослабленных связей, прочность которых определяет значения энергий активации U_1 и U_2 . При этом в роли слабых выступают наименее прочные связи, а в роли прочных – связи, имеющие энергию диссоциации, меньшую прочности нормальных связей С–С, последние же не принимают практически участия в инициировании. Иными словами, можно полагать, что разность энергий активации $U_1 - U_2$, определяемая в опытах по термодеструкции, является верхним пределом разности энергий активации механического разрушения по прочным и слабым связям.

При сравнительно малых значениях κ (~ 10) кривые $\Pi(\tau)$ качественно не отличаются от соответствующих кривых в случае одной простой реакции (рис. 3). По мере увеличения параметра κ форма кривых $\Pi(\tau)$ постепенно изменяется и при $\kappa > 10^2 - 10^3$ в развитии процесса можно выделить три стадии: сначала скорость накопления повреждений постепенно уменьшается во времени, далее имеется более или менее пологий участок кривой, на котором накопление повреждений происходит сравнительно медленно, с почти постоянной скоростью, в конце процесса разрушение развивается с очень большой скоростью. Значения параметра κ , соответствующие переходной области от двухстадийной формы кривой $\Pi(\tau)$ к трехстадийной, растут при увеличении параметра μ . В переходной области кривые $\Pi(\tau)$ имеют довольно своеобразный вид с двумя точками перегиба (рис. 3, б, кривая 2).

По мере уменьшения ε при постоянных μ и κ протяженность пологого участка кривой $\Pi(\tau)$ постепенно уменьшается и при $\varepsilon < 1 - \Pi^*$ точка перегиба на кинетической кривой исчезает: последняя вырождается в кривую, характерную для модели с кинетически равноценными связями (рис. 4). Время разрушения τ_p определяется в этом случае параметрами слабых связей. Подобным же образом происходит изменение формы кинетических кривых накопления повреждений при увеличении параметра μ и постоянных значениях параметров κ и ε .

Из сопоставления кривых $\Pi(\tau)$, $\Pi_1(\tau)$ и $\Pi_2(\tau)$ (рис. 5) следует, что в случае разрушения тела с кинетически неравнозначными связями первая стадия процесса в основном определяется разрушением слабых связей. Искрепление этих связей при достаточно больших κ и ε наступает существенно раньше полного завершения объемного разрушения. Зависимость $\Pi_1(\tau)$ в этом случае может быть приближено описана уравнением для

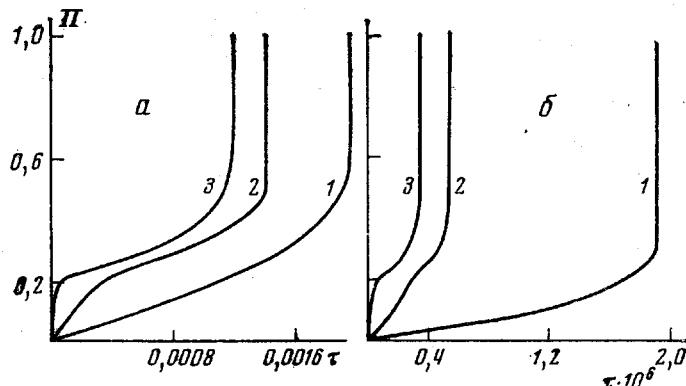


Рис. 3. Кинетические кривые накопления повреждений $\Pi(\tau)$ при $\varepsilon=0,8$, $\mu=4$ (a) и 10 (б); $\kappa=10$ (1); 100 (2); 1000 (3)

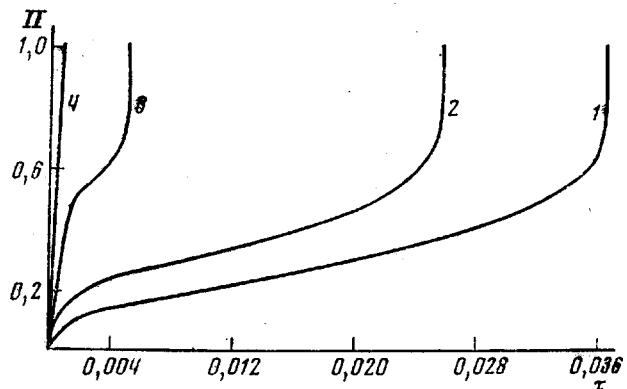


Рис. 4. Кинетические кривые накопления повреждений $\Pi(\tau)$ при $\mu=2$ и $\kappa=1000$; $\varepsilon=0,9$ (1), 0,8 (2), 0,5 (3) и 0,2 (4)

реакции первого порядка. Кривая $\Pi_1(\tau)$ по своему виду сходна с кривыми накопления повреждений при протекании простой односторонней реакции. Отметим подобие полученных при расчете кинетических кривых $\Pi(\tau)$ и $\Pi_2(\tau)$ экспериментально установленным кинетическим закономерностям накопления продуктов механодеструкции и субмикротрещин [1, 16, 32–34], а также кривым ползучести, которые, как это неоднократно подчеркивалось, имеют значительное сходство с кинетическими кривыми продуктов механодеструкции.

Безразмерное время разрушения падает по мере уменьшения ε и тем сильнее, чем больше значение параметра κ . Зависимость $\lg \tau_p(\mu)$ для малых κ при всех значениях ε сохраняет в основных чертах тот же характер, что и в случае простой односторонней реакции. С увеличением κ форма зависимости $\lg \tau_p(\mu)$ в значительной степени определяется величиной ε (рис. 6). При значениях ε , близких к нулю или единице, эта зависимость, как и в предыдущем случае, описывается уравнением прямой линии (3) при $\mu > 2$, а в области $\mu < 2$ она нелинейна, причем особенно резко нелинейность выражена при малых ε . Когда доли слабых и прочных связей примерно равны между собой, зависимость $\lg \tau_p(\mu)$ становится нелинейной

ной в более широком диапазоне изменения параметра μ и может быть описана двумя отрезками прямой линии (рис. 6, кривая 3).

Кинетическая неравноценность несущих межатомных связей, возможно, является существенной не только для механодеструкции полимеров: у низкомолекулярных твердых веществ и металлов наличие слабых связей может быть обусловлено примесями, дислокациями и т. п. В работе [1] отмечается, что введение в металлы незначительного количества добавки изменяет энергию активации разрушения U_0 на несколько килокалорий на

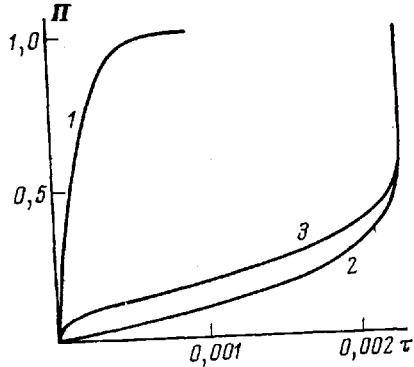


Рис. 5

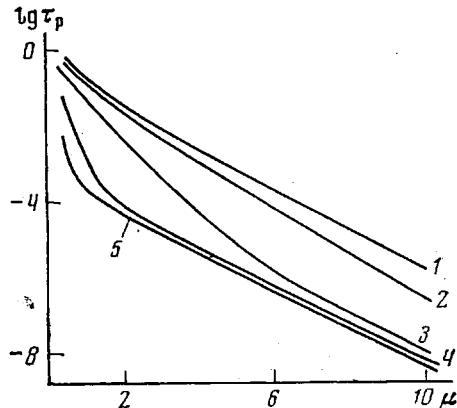


Рис. 6

Рис. 5. Кинетические кривые накопления повреждений при $\mu=4$, $\varepsilon=0,9$ и $\kappa=100$:
1 – $\Pi_2(\tau)$; 2 – $\Pi_1(\tau)$; 3 – $\Pi(\tau)$

Рис. 6. Зависимость $\lg \tau_p - \mu$ при $\kappa=1000$; $\varepsilon=0,9$ (1), 0,8 (2), 0,5 (3), 0,2 (4) и 0,1 (5)

моль. Трехстадийный характер кинетических кривых микроразрушений каменной соли при постоянном σ , возможно, вызывается наличием в ней кинетически неравноценных разрушаемых связей [35].

Обратимая реакция. Предположение об обратимом характере механодеструкции было высказано несколько лет тому назад в связи с обсуждением некоторых особенностей изменения долговечности твердых тел различной химической природы, наблюдавшихся при относительно небольших напряжениях и высоких температурах [36]. Ранее аналогичный деструктивно-рекомбинационный механизм был предложен при описании так называемого химического течения спицовых эластомеров [37].

В случае обратимой реакции скорость механодеструкции в предположении, что энергия активации восстановления связей не зависит от напряжения *, можно описать следующим безразмерным уравнением [3]:

$$\frac{d\Pi}{d\tau} = (1-\Pi)^{m_1} \exp \frac{\mu}{1-\Pi} - \frac{\Pi^{m_2}}{\kappa}, \quad (5)$$

где $\tau = k_1 t n_0^{m_1-1}$ – безразмерное время, $\kappa = \frac{k_1}{k_2} n_0^{m_1-m_2}$ – безразмерный параметр, характеризующий соотношение констант скорости разрыва k_1 и восстановления k_2 связей, m_1 – порядок реакции разрыва, m_2 – порядок реакции восстановления связей.

Для системы, описываемой уравнением (5), существует область параметров μ и κ , в которой при малом изменении внешних условий возможен переход от стационарного режима к нестационарному, т. е. возможны критические явления. Конкретный вид критического условия $\mu_{cr}=\mu(\kappa)$,

* В работе [15] показано, что при не слишком больших нагрузках и активационных объемах энергия активации разрыва связи зависит от напряжения гораздо сильнее, чем энергия активации восстановления связей.

характерный для определенной пары значений m_1 и m_2 , легко найти с помощью метода Семенова [38]. В табл. 2 приведены выражения для соотношений между параметрами уравнения (5) в критической точке, полученные для наиболее вероятных кинетических законов разрыва и восстановления связей. Анализ полученных решений показал, что с увеличением параметра μ_{kp} значения Π_{kp} и χ_{kp} уменьшаются. При этом для достаточно

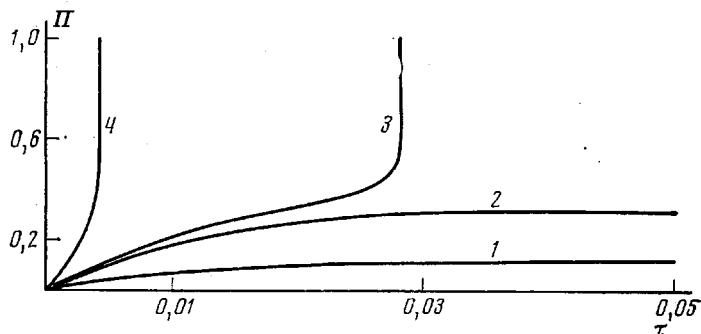


Рис. 7. Кинетические кривые накопления повреждений $\Pi(\tau)$ при $m_1=1$, $m_2=2$ и $\kappa=1,7 \cdot 10^{-3}$; $\mu=2$ (1), 3 (2), 3,1 (3) и 4 (4)

больших μ_{kp} ($\mu > 2$) значения Π_{kp} и χ_{kp} в основном определяются величиной m_2 и слабо зависят от m_1 ; при $\mu_{kp} \rightarrow 0$ наблюдается обратная картина. Большим значениям Π_{kp} соответствуют большие величины χ_{kp} , причем в области значений Π_{kp} , близких к единице, величина χ_{kp} зависит главным образом от m_1 , а при $\Pi_{kp} < 0,65$ в основном определяется значением m_2 .

Характер кривых $\Pi(\tau)$ при переходе μ через значение μ_{kp} резко изменяется (рис. 7). Если при $\mu < \mu_{kp}$ происходит установление стационарного значения Π , то при $\mu < \mu_{kp}$ процесс развивается нестационарно и заканчивается полным разрушением образца. Отметим, что существование устойчивого стационарного решения уравнения (5) означает, что при некотором $\Pi_{st} = \Pi(\mu, \chi)$ образец не разрушается бесконечно долго. Физически равновесие между процессами разрыва и восстановления связей означает существование стационарного течения («химическое течение» спицых эластомеров, в частности), рассмотрение которого не входит в круг вопросов настоящей работы.

Влияние реакции восстановления связей на время разрушения τ_p существенно только при μ , мало превосходящих μ_{kp} (рис. 8); в этом случае основной вклад в долговечность образца вносит время прохождения малой (по Π) области, где суммарная скорость разрушения минимальна. Можно показать, что при больших значениях параметра μ (в смысле $\exp \mu \gg \chi^{-1}$) влияние восстановления связей на процесс разрушения становится несущественным.

Если при этом $\exp \mu \gg 1$, то зависимость $\tau_p(\mu)$ можно приближенно передать уравнением (3), полученным для простой односторонней реакции. Следует отметить, что недавно существование безопасных напряжений было подтверждено экспериментально при изучении разрушения спицых эластомеров [39].

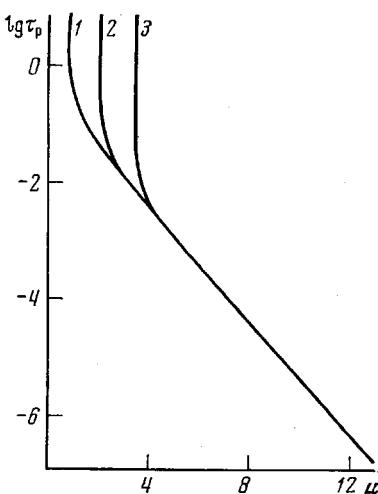


Рис. 8. Зависимость $\lg \tau_p - \mu$ при $m_1=1$ и $m_2=2$; $\kappa=0,2$ (1), 10^{-2} (2), 10^{-3} (3)

При теоретическом анализе процесса разрушения иногда рассматривают вторую модель нагружения межатомных связей, согласно которой первоначально нагрузка распределяется только на часть межатомных связей $\bar{n} < n_0$. По мере разрыва нагруженных связей ранее ненагруженные связи загружаются, причем с выбыванием одной связи включается также одна связь с натяжением, равным натяжению выбывшей связи [1]. Таким образом, в этом случае натяжение нагруженных связей и их число остаются постоянными до тех пор, пока $n > \bar{n}$. Однако, когда n станет меньше \bar{n} , по мере дальнейшего разрыва связей будет происходить увеличение натяжения уцелевших связей.

Можно показать, что в случае простой односторонней реакции кинетика накопления повреждений при второй модели нагружения несущих связей в интервале изменения Π от 0 до $\Pi = 1 - \bar{n}/n_0$, описывается уравнением для реакции нулевого порядка с константой, равной $\varphi(\Pi) \exp \mu$, а при $\Pi > \Pi$ в зависимости от вида кинетического закона соответствующим уравнением для $\tau(\mu, \Pi)$, приведенным в табл. 1, при замене μ на $\mu(1 - \Pi)$.

Критические явления при второй модели нагружения несущих связей могут быть только при $\Pi \geq \bar{\Pi}$, при этом соответствующие критические параметры могут быть определены по формулам табл. 2 при замене μ на $\mu(1 - \Pi)$.

Отделение института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
27 V 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974.
2. Г. Б. Манелис, Л. П. Смирнов, Е. В. Полианчик, Докл. АН СССР, 215, 1157, 1974.
3. Г. Б. Манелис, Л. П. Смирнов, Е. В. Полианчик, Докл. АН СССР, 217, 139, 1974.
4. П. Ю. Бугаягин, Успехи химии, 40, 1935, 1971.
5. А. Д. Чевычелов, Физика твердого тела, 5, 1394, 1963.
6. Е. С. Переображен, Физико-химич. механика материалов, 1972, № 8, 57.
7. В. D. Coleman, J. Polymer Sci., 20, 447, 1956.
8. В. Е. Гуль, Механика полимеров, 1972, 489.
9. H. H. Kausch von Schmetting, S. R. Moghe, C. C. Hsiao, J. Appl. Phys., 38, 201, 1967.
10. В. П. Тамуж, П. В. Тихомиров, Механика полимеров, 1972, 227.
11. О. Ф. Шленский, В. В. Лаврентьев, Механика полимеров, 1970, 668.
12. А. И. Губанов, А. Д. Чевычелов, Физика твердого тела, 4, 928, 1962.
13. J. H. de Boer, Trans. Faraday Soc., 32, 10, 1936.
14. W. Kauzmann, H. Eyring, J. Amer. Chem. Soc., 62, 3113, 1940.
15. Э. Е. Томашевский, Физика твердого тела, 12, 3202, 1970.
16. С. Н. Журков, В. Е. Корсуков, Физика твердого тела, 15, 2071, 1973.
17. Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокозластических материалов, «Химия», 1964.
18. В. Р. Регель, Т. М. Муинов, Физика твердого тела, 8, 2364, 1966.
19. B. Maxwell, L. F. Rahm, Industr. and Engng Chem., 41, 1938, 1949.
20. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959.
21. С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, «Мир», 1967.
22. A. H. Sehon, M. Szwarc, Proc. Roy. Soc. London, A202, 263, 1950.
23. M. Szwarc, J. W. Taylor, J. Chem. Phys., 23, 2310, 1955.
24. J. A. Kerr, Chem. Rev., 66, 465, 1966.
25. Х. Елинек, Минг Дин-лю, Химия и технол. полимеров, 1967, № 1, 126.
26. V. R. Regel, A. V. Amelin, O. F. Pozdnyakov, T. F. Sanfirova, J. Polymer Sci., C 42, 1400, 1973.
27. А. В. Амелин, Ю. А. Глаголева, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Высокомолек. соед., A11, 1926, 1969.
28. N. Grassie, W. W. Kerr, Trans. Faraday Soc., 53, 234, 1957.
29. Н. Б. Зайцев, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., A17, 1130, 1975.
30. Химия твердого состояния, под ред. В. Гарнера, Изд-во иностр. лит., 1961.
31. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.
32. W. J. Wettenberg, W. J. Korsukow, J. J. Novak, Plaste und Kautschuk, 19, 86, 1972.
33. С. И. Велиев, В. И. Веттегренъ, И. И. Новак, Механика полимеров, 1970, 433.
34. В. Е. Корсуков, В. И. Веттегренъ, И. И. Новак, Л. П. Зайцева, Высокомолек. соед., A16, 1538, 1974.
35. В. И. Бегетхин, Ф. Шмидт, А. Зарипов, Физика твердого тела, 17, 87, 1975.
36. С. Н. Журков, Неорганические материалы, 3, 1763, 1967.
37. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Докл. АН СССР, 108, 662, 1956.
38. N. N. Semenoff, Z. phys. Chem., 48, 571, 1928.
39. М. Г. Фальковский, В. И. Железнов, Ю. А. Антонов, Л. Д. Гальперина, Н. Ф. Матвеева, Высокомолек. соед. A17, 1678, 1975.