

УДК 541.64:539.3

ПРОЦЕССЫ РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ В ХРУПКОМ
И КВАЗИХРУПКОМ СОСТОЯНИЯХ*Карташов Э. М., Бартенев Г. М.*

Рассмотрены термофлуктуационные процессы разрушения полимерных стекол в хрупком и квазихрупком состояниях, характеризуемые переходом от группового разрыва химических связей к индивидуальному разрыву отдельных полимерных цепей. Рассмотрено применение термофлуктуационной теории прочности твердых тел к квазихрупкому разрушению. Приведены соответствующие числовые расчеты.

Характерной чертой развития физики прочности твердых тел за последние десятилетия явился кинетический подход к процессу разрушения [1–4]. Отличительная особенность этого подхода — термофлуктуационный характер разрыва и восстановления напряженных химических связей при совместном воздействии на них тепловых колебаний и напряжений. Растигивающее напряжение увеличивает вероятность разрыва связей и уменьшает вероятность их восстановления.

Проведены фундаментальные исследования, доказавшие общность этого механизма для твердых тел (см. лит. ссылки в работе [2]). Между тем даже для одного класса твердых тел — полимеров — имеются разновидности термофлуктуационного механизма [5]. В наиболее чистом виде он реализуется при хрупком разрушении, а при других видах разрушения ему сопутствуют релаксационные процессы, которые по мере увеличения температуры играют все большую роль.

При хрупком разрушении полимерных материалов разделение образца на части происходит в результате роста наиболее опасной микротрещины. Разрушение материала в этом случае локализовано в малой окрестности вершины трещины ω (флуктуационный объем), где перенапряжения σ^* , активизирующие процесс разрыва межатомных связей, значительно превышают напряжения в остальном объеме образца.

Аналитический вид уравнения для полной кривой долговечности. Скорость роста трещины в хрупком полимере при термофлуктуационном механизме разрыва связей в ее вершине, согласно теории [4–8], может быть представлена в виде

$$v(l, \sigma, T) = 2\lambda v_0 \exp\left(-\frac{U - \omega\sigma^*}{kT}\right) \operatorname{sh} \left[\frac{\omega}{kT}(\sigma^* - \sigma_0^*)\right], \quad (1)$$

где λ — элементарный путь порядка межчастичного расстояния, на который продвигается вершина трещины при каждой флуктуации, приводящей к разрыву связей, v_0 — частота тепловых колебаний кинетических единиц, участвующих в разрыве и восстановлении связей ($v_0 = 10^{13} \text{ c}^{-1}$); U — потенциальный барьер процесса разрыва связей (в отсутствие напряжения), уменьшающийся с повышением температуры в первом приближении по линейному закону $U = U_0 - qT$, где q — температурный коэффициент энергии активации, U_0 — значение энергии активации U , экстраполированное к абсолютному нулю; флуктуационный объем $\omega = \lambda\lambda_p\lambda_m$, где λ_p — элементарный периметр фронта трещины, состоящий из одной или не-

скольких связей, одновременно охваченных флюктуацией, λ_m — предразрывное удлинение связи; величина ω рассчитывается на основе предположений о строении полимера; $\sigma_0^* = \alpha_{\text{п}}/\lambda_m$ ($\alpha_{\text{п}}$ — свободная поверхностная энергия материала) — безопасное перенапряжение в вершине трещины, соответствующее ее устойчивому состоянию, k — постоянная Больцмана, T — температура испытания. Локальное перенапряжение σ^* в малой окрестности вершины трещины, согласно [9], равно

$$\sigma^* = \beta(l_0) \sigma \sqrt{l/l_0}, \quad (2)$$

где $l=l(t)$ — длина поверхностной трещины (или полудлина внутренней трещины) к моменту времени t , l_0 — ее начальное значение. Для поверхностной трещины в образцах в виде тонкой пластиинки $\beta(l_0) = 0,79\sqrt{l_0/\lambda}$, для внутренней трещины — $0,71\sqrt{l_0/\lambda}$, для внутренней круговой осесимметричной (дискообразной) трещины в круглых стержнях — $0,5\sqrt{l_0/\lambda}$, где l_0 — радиус начальной трещины.

Выражение (2) в равной степени справедливо и при симметричном двухосном растяжении образцов для трещин, ориентированных любым образом в плоскости образца, при записи уравнения (2) предполагалось, что $\lambda \ll l \ll L$, где L — полный путь трещины до окончательного разрыва образца, например, ширина пластины, что практически всегда выполняется [2]. Долговечность образца (для определенности типа тонкой пластины шириной L) под действием заданного напряжения σ в полном интервале напряжений $[\sigma_0, \sigma_k]$ от безопасного

$$\sigma_0 = \alpha_{\text{п}}/\beta\lambda_m \quad (3)$$

до критического

$$\begin{cases} \sigma_k = \sigma_k^{(0)} - (q/\omega\beta)T \\ \sigma_k^{(0)} = U_0/\omega\beta \end{cases} \quad (4)$$

можно представить в виде

$$\tau = \int_{l_0}^{l_k} \frac{dl}{v(l, \sigma, T)} + \frac{L-l_k}{V_k} (\sigma_0 \leq \sigma \leq \sigma_k), \quad (5)$$

где первый член отражает вклад в долговечность термофлюктуационной стадии разрушения со скоростью $v(l, \sigma, T)$, определяемой выражением (1), а второй — атермической стадии с критической скоростью v_k , величина которой не зависит от температуры испытания [2] и (практически) от внешней нагрузки [5]. При атермическом механизме разрушения характерен чисто механический разрыв связей, для которого нет необходимости ожидать тепловой флюктуации, так как потенциальный барьер процесса разрыва связей $U - \omega\sigma^*$ обращается в нуль. Вычисляя интеграл (5) с учетом выражений (2) — (3), находим для интервала напряжений $\sigma_0 \leq \sigma \leq \sigma_k$

$$\tau = \tau_\phi + \tau_k = \frac{2l_0 f_0 \exp(-q/k)}{\lambda v_0 \alpha \delta} \exp\left(\frac{U_0 - \omega\beta\sigma}{kT}\right) + \frac{L-l_k}{v_k}, \quad (6)$$

где

$$f_0 = 1 + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \exp[-2n\alpha(\sigma - \sigma_0)] \quad (7)$$

и введено обозначение $\alpha = \omega\beta/kT$. При уменьшении напряжения ($\sigma \rightarrow \sigma_0$), согласно уравнению (7), $\lim_{\sigma \rightarrow \sigma_0} f_0 = +\infty$ и предэкспоненциальный множитель в выражении (6) начинает играть существенную роль в окрестности безопасного напряжения $\lim_{\sigma \rightarrow \sigma_0} \lg \tau(\sigma) = +\infty$ и кривая $\lg \tau(\sigma)$ асимптотически приближается к оси $\sigma = \sigma_0$. В интервале напряжений не слишком близких

к безопасному ($\sigma > \sigma_0$) практически $f_0 = 1$ и влияние σ и T на предэкспоненциальный множитель становится малым по сравнению с их влиянием в экспоненте. На участке напряжений (σ_0, σ_k) зависимость $\lg \tau(\sigma)$ практически линейна, что соответствует обычно рассматриваемому интервалу долговечностей от 10^{-3} до 10^8 с. Долговечность на этом участке описывается формулой

$$\tau_\phi = \frac{2l_0 \exp(-q/k)}{\lambda v_0 \alpha \sigma} \exp\left(\frac{U_0 - \omega \beta \sigma}{kT}\right) \quad \sigma_0 < \sigma < \sigma_k, \quad (8)$$

совпадающей с известным эмпирическим соотношением Журкова для температурно-временной зависимости прочности

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma \sigma}{kT}\right), \quad (9)$$

если константам уравнения (9) придать следующий молекулярный и структурный смысл:

$$\tau_0 = \frac{2l_0 \exp(-q/k)}{\alpha \sigma \lambda v_0}; \gamma = \omega \beta \quad (10)$$

При увеличении напряжения от σ_ϕ , определяемого из соотношения $\tau_\phi(\sigma, T) = \tau_k$ до критического σ_k основной вклад в долговечность начинает давать второе слагаемое в выражении (6), для интервала напряжения $\sigma \geq \sigma_k$ соответствующая долговечность

$$\tau_k = \frac{L - l_k}{v_k} = \frac{L - \lambda \beta^2}{v_k} (\sigma \geq \sigma_k) \quad (11)$$

Последнее означает, что зависимость $\lg \tau(\sigma)$ на этом участке изображается прямой, параллельной оси напряжений. Здесь было учтено, что при $\sigma \geq \sigma_k$ следует $l_k = l_0$ и $l_0 \approx \lambda \beta^2$ на основании определения $\beta = \beta(l_0)$. На рис. 1 изображена графическая зависимость $\lg \tau(\sigma)$ для ПММА — полная изотерма долговечности, полученная с помощью формулы (6) (использованные для расчета числовые характеристики приведены ниже). На графике выделены четыре области, соответствующие различным условиям проявления термофлуктуационного механизма разрушения: I ($\sigma \leq \sigma_0$) и IV ($\sigma \geq \sigma_k$) — предельные области безопасного и атермического механизма разрушения соответственно; область II ($\sigma_0 < \sigma < \sigma_\phi$) область (чистого) термофлуктуационного механизма; III ($\sigma_\phi < \sigma < \sigma_k$) — переходная область, где начинает проявляться атермический механизм и его вклад в общий механизм разрушения становится сравнимым с термофлуктуационным механизмом. Таким образом, область напряжений $\sigma_0 < \sigma < \sigma_\phi$ определяет границы применимости эмпирического соотношения (9).

Параметры τ_0, U_0, γ , входящие в выражения (8) и (9), считаются постоянными в некотором интервале температур и напряжений, соответствующем определенному механизму разрушения. При исследовании зависимостей (8) и (9) в широком интервале температур наблюдается изменение типа разрушения полимеров: при повышении температуры испытания до значений, превышающих температуру хрупкости, происходит переход от хрупкого разрушения к квазихрупкому, что приводит к заметному уменьшению энергии активации U_0 и изменению структурно-чувствительного коэффициента $\gamma = \omega \beta$.

Анализ процесса разрушения полимерного стекла при переходе из хрупкого состояния в квазихрупкое. Термофлуктуационный механизм, реализуемый в наиболее чистом виде в хрупком состоянии полимера, выше температуры хрупкости осложняется предшествующим ему деформационным микрорасслоением материала, что связано с проявлением релаксационных процессов в полимерах, и тем отчетливее, чем выше температура. Оба механизма разрушения являются проявлением общей кинетической

природы разрушения полимеров и должны приводить к несколько разным времененным зависимостям прочности при низких и высоких температурах. Этот факт экспериментально впервые был открыт Песчанской и Степановым [10] на ряде аморфных полимеров. Например, для ПММА (рис. 2) выше 244 К наблюдается одно семейство кривых долговечности, а ниже 244 К — другое. Две температурные области для ПММА, разделенные температурой хрупкости $T_{xp}=244$ К, отчетливо видны на рис. 3, где изображена температурная зависимость логарифма долговечности при напряжении растяжения $\sigma=11 \cdot 10^7$ Н/м². Ниже T_{xp} лежит температурная область хрупкого, выше — нехрупкого разрушения. На основании данных,

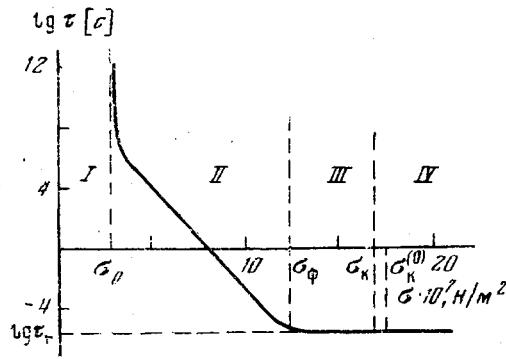


Рис. 1

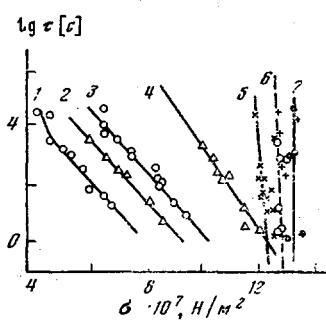


Рис. 2

Рис. 1. Полная изотерма долговечности полимерного стекла

Рис. 2. Кривые долговечности полиметилметакрилата при различных температурах [10]; 1 — 323, 2 — 308, 3 — 293, 4 — 253, 5 — 235, 6 — 223 и 7 — 173 К

приведенных на рис. 2, свидетельствующих о двух различных семействах кривых для полимеров при низких и повышенных температурах, в работе [11] был сделан вывод о переходе одного (низкотемпературного) термофлуктуационного механизма с групповым разрывом цепей к другому (высокотемпературному) термофлуктуационному механизму с последовательным разрывом отдельных полимерных цепей по Журкову. Исследуя долговечность и термодеструкцию полимеров, Журков с сотр. [12, 13] пришли к выводу, что при температурах опыта выше температуры хрупкости каждая флюктуация приводит к разрыву отдельно взятой цепи полимера. Поэтому энергия термодеструкции цепей полимера совпадает или близка к энергии активации разрушения полимера. При переходе через температуру хрупкости множитель в уравнении (8) практически не меняется ($\tau_0 = 10^{-13}$ с), в то время как U_0 и $\omega\beta$ имеют различные значения (ниже и выше T_{xp}). Обработка экспериментальных данных рис. 2 приводит к следующим значениям для указанных параметров: ниже температуры хрупкости $U_0 = 756 \cdot 10^3$ Дж/моль и $\omega\beta$ лежит в пределах $(8,8-9,4) \cdot 10^{-27}$ м³ (в дальнейшем для расчетов примем среднее значение $\omega\beta = 9,1 \cdot 10^{-27}$ м³), выше температуры хрупкости $U_0 = 134,4 \cdot 10^3$ Дж/моль и $\omega\beta = 1,08 \cdot 10^{-27}$ м³ (в ряде источников приводятся другие значения U_0 при $T > T_{xp}$; это связано с тем, что используемые в экспериментах образцы ПММА имеют различное содержание пластификатора [2]).

На рис. 4, а приведена температурная зависимость энергии активации U_0 , рассчитанная по данным рис. 2, а также по данным работ [1, 10, 14]. Как следует из рисунка при $T = 244$ К имеет место скачок величины U_0 ; учитывая, что энергия активации процесса разрушения в хрупком состоянии ($756 \cdot 10^3$ Дж/моль) в 5,6 раз больше энергии активации, соответствующей разрыву одной цепи ($134,4 \cdot 10^3$ Дж/моль), следует считать, что при хрупком разрушении ПММА флюктуация приводит к одновременному групповому разрыву шести цепей в среднем. Представления о групповом

разрыве связей соответствуют теории временной зависимости прочности твердых тел, предложенной в работах [4–7]. Рисунок 4, б, где приведена температурная зависимость $\omega\beta$ на основе экспериментальных данных авторов [1, 10, 14], также свидетельствует о переходе от группового термофлуктуационного механизма к индивидуальному в температурном интервале, включающем T_{xp} . Изменение $\omega\beta$ при переходе через температуру хрупкости может произойти как за счет изменения ω так и за счет изменения β , но вероятнее всего, за счет обоих этих эффектов. Рассчитаем величину $\omega=\lambda\lambda_n\lambda_m$ на основе предположений о строении полимеров. Если λ_0 –

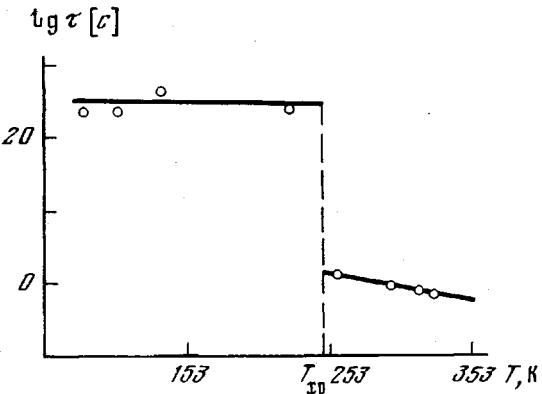


Рис. 3. Температурная зависимость логарифма долговечности полиметилметакрилата при напряжении растяжения $\sigma=11 \cdot 10^7$ Н/м² (определена по данным рис. 2)

среднее межмолекулярное расстояние в полимере (расстояние между соседними цепями), то, согласно [5–7], для неориентированного полимера $\lambda \approx 3\lambda_0$ и $\lambda_n \approx 2\lambda_0$. Для карбоцепных полимеров в [15] показано, что λ_m имеет значение порядка длины связи С–С, т. е. $\lambda_m=1,5 \cdot 10^{10}$ м. Таким образом, для полимерных стекол, образованных линейными полимерами ($\lambda_0=4 \cdot 10^{-10}$ м), $\omega=1,4 \cdot 10^{-28}$ м³, если при каждой флуктуации рвется одна полимерная цепь и $\omega=n \cdot 1,4 \cdot 10^{-28}$ м³, если рвется группа цепей ($\lambda_n=n\lambda_0$). Переходя отсюда к данным рис. 4, а, б для ПММА, находим, что ниже T_{xp} флукуционный объем $\omega=8,4 \cdot 10^{-28}$ м³ и коэффициент концентрации напряжения $\beta=11$, выше T_{xp} аналогичный расчет дает $\beta=8$ при $\omega=1,4 \cdot 10^{-28}$ м³ (рис. 4, в).

Таким образом, при переходе из хрупкого состояния в квазихрупкое у ПММА происходит переход от группового термофлуктуационного механизма разрушения связей к индивидуальному. При этом концентрация напряжения у вершины трещины меняется.

Долговечность полимера в квазихрупком состоянии. Рассмотрим далее применение термофлуктуационной теории к квазихрупкому разрушению. Как и в хрупком состоянии, кинетика роста трещин определяется термофлуктуационным механизмом и скорость роста трещины разрушения по-прежнему описывается выражением (1), но в условиях проявления релаксационных свойств. При переходе через температуру хрупкости в области перенапряжения (прежде всего в малой окрестности вершины трещины) происходит локальная вынужденная высокоэластическая деформация, которая аналогично пластической деформации в металлах снижает коэффициент концентрации напряжения. Это подтверждается и более непосредственными наблюдениями. Так, в работе [16] отмечается, что поверхности расколов полимеров в отраженном свете кажутся ярко окрашенными. Это свидетельствует о наличии тонкого приповерхностного слоя ориентированного (подвернутого «холодной» вытяжке) полимерного материала. Анализ интерференционных картин, наблюдавшихся у вершины трещины в ПММА [17], приводит к выводу о том, что разрушению предшествует образование узкой клиновидной зоны видоизмененного полимерного материала. Одновременно с этим приобретают подвижность отдельные полимерные цепи, как это характерно для высокоэластической деформации по-

лимера, и становится возможным независимый разрыв отдельных полимерных цепей вместо группового разрыва в хрупком состоянии. При этом долговечность и прочность полимера значительно уменьшаются по сравнению с хрупкой прочностью, что отражается в понижении энергии активации при переходе к квазихрупкому разрушению.

Выше температуры хрупкости деформационное микрорасслоение полимера, являющееся следствием релаксационной природы деформации его, еще недостаточно развито и основным механизмом разрушения остается термофлуктуационный механизм. Релаксационные процессы, хотя и иг-

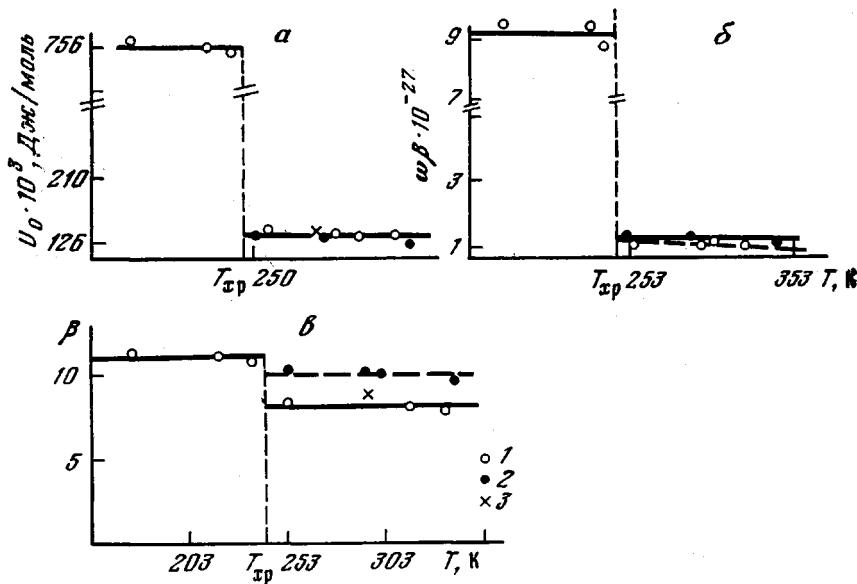


Рис. 4. Температурные зависимости энергии активации (а), структурно-чувствительного коэффициента (б) и коэффициента концентрации напряжения (в) для ПММА, рассчитанные по экспериментальным данным [10] (1), [1] (2) и [14] (3)

рают существенную роль, снижая концентрацию напряжения и уменьшая флюктуационный объем, однако не изменяют термофлуктуационную природу разрушения полимера, характерную для низких температур.

Многочисленные эксперименты Журкова с сотр. [2] показали, что в области квазихрупкого разрушения применимо уравнение Журкова (9). В то же время остаются справедливыми и уравнения (6), (8), к которым можно прийти, исходя из термофлуктуационной теории прочности твердых тел при квазихрупком разрушении. Здесь интересно отметить точку зрения механиков на основе теоретических исследований области деформирования полимерных материалов в окрестности вершины трещины, показавших, что сами по себе вязкие свойства полимеров не служат препятствием для применения к ним концепции механики хрупкого разрушения [18–19]. Авторами работы [18] исследовалась локальная пластическая зона вблизи конца трещины; было показано, что эта область представляет собой узкую полосу, расположенную на продолжении трещины. Полученные в этой работе размеры пластической области на основе точного решения упругопластической задачи для тонкой пластины с прямолинейным разрезом оказались близкими к приближенному решению Дагдейла [20], установившему, что пластические деформации сосредоточены на продолжении трещины вдоль узкого слоя «нулевой» толщины, так что пластическую линию можно считать просто линией разрыва упругого смещения, а решение задачи по определению локального напряжения σ^* , смещений и деформаций в малой окрестности вершины трещины искать в классе раз-

рывных решений теории упругости (поскольку главная часть этих величин определяется их мгновенными упругими составляющими).

Аналогичная точка зрения, но уже в более конкретной форме, была высказана в работах [21–23]. Идея заключалась в том, чтобы использовать выражение для $\beta = \kappa \sqrt{l_0/\lambda}$, предложенное для расчета концентрации напряжения в вершине микротрешины в упругой среде для материала, находящегося в квазихрупком состоянии, но под λ понимать величину λ^* , определяющую линейные размеры области микропластической деформации впереди растущей трещины. Размеры этой микрообласти часто связывают с линейными размерами элементов микроструктуры. В этом слу-

Рис. 5. Температурная зависимость λ^* для ПММА, рассчитанная по формуле (12) на основе обработки экспериментальных данных рис. 2

Рис. 6. Изотерма долговечности для ПММА при $223 \text{ K} < T_{xp} (244 \text{ K})$. Сплошная линия – теоретическая кривая, рассчитанная по формуле (6); точки – экспериментальные данные [10] (1) и [14] (2)

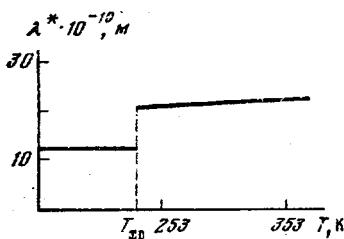


Рис. 5

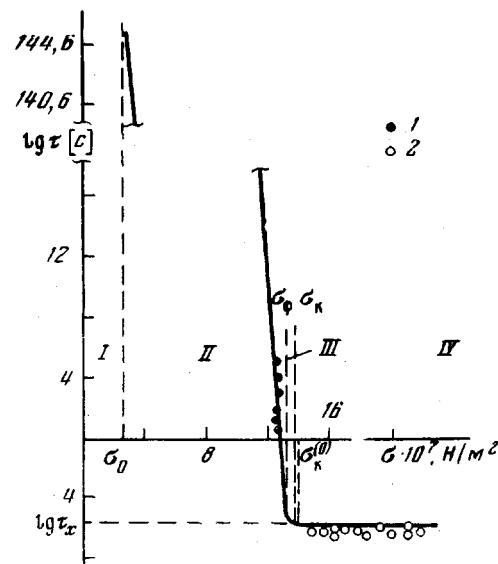


Рис. 6

чае λ^* становится больше, чем величина λ , что приводит к уменьшению коэффициента концентрации напряжения. Таким образом, уравнения долговечности (6) и (8) сохраняются и для квазихрупкого разрушения, но коэффициент концентрации напряжения должен быть записан в виде $\beta(l_0) = \kappa \sqrt{l_0/\lambda^*}$ $\kappa=0,5; 0,71$ и $0,79$ (в зависимости от конфигурации трещины и ее расположения в образце). В общем случае для температурного интервала, содержащего температуру хрупкости (при стеклообразном состоянии полимера), можно записать

$$\beta = \beta(l_0) = \begin{cases} \kappa \sqrt{l_0/\lambda^*}, & T \leq T_{xp} \\ \kappa \sqrt{l_0/\lambda^*}, & T > T_{xp} \end{cases} \quad (12)$$

Кроме того, энергия активации U_0 и флуктуационный объем ω , как отмечалось выше, также имеют различные значения до и при переходе через T_{xp} . Следует далее заметить, что с увеличением температуры испытания (при $T > T_{xp}$) размеры микропластической зоны λ^* изменяются, поэтому λ^* в общем случае не является величиной постоянной. На рис. 5 представлена температурная зависимость величины λ^* для ПММА. В качестве среднего значения λ^* при $T > T_{xp}$ можно взять $\lambda^* = 24 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. При расчете λ^* по формуле $\beta = 0,79 \sqrt{l_0/\lambda^*}$ фиксировалась длина начальной микротрещины и коэффициент концентрации напряжения. Первая величина как постоянная материала рассчитывалась по формуле (12) для хрупкого состояния при $\beta = 11$, $\lambda = 12 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ($l_0 = 2,3 \cdot 10^{-7} \text{ м}$), вторая величина определялась на основе экспериментальных значений $\omega\beta$ (рис. 2) при $T > T_{xp}$ при

расчетанном значении $\omega = 1,4 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3$. Следует также заметить, что большинство исследований по температурно-временной зависимости прочности полимеров выполнены при температурах выше температуры хрупкости, где реализуется квазихрупкий механизм разрушения. На рис. 6 представлены результаты расчета полной изотермы долговечности для органического стекла при $T=223\text{K}$ по формуле (6) (в области хрупкого разрушения): сплошная кривая — теоретическая, точки — экспериментальные данные работ [10, 14]. Протяженность начальной микротрешины была рассчитана выше: $l_0=2,3 \cdot 10^{-7} \text{ м}$; $U_0=756 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/моль}$; $q=8,4 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; $\beta=11$; $\lambda=12 \cdot 10^{-10} \text{ м}$; $\omega=8,4 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3$; ширина образца $L=3 \cdot 10^{-3} \text{ м}$; предельная скорость роста трещины выбиралась согласно работе [8] ($v_k=-800 \text{ м/с}$). Безопасное напряжение рассчитывалось по формуле (3) при $\alpha_n=39 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ [5]; $\sigma_0=2,6 \cdot 10^7 \text{ Н/м}^2$; критическое напряжение определялось по формуле (4) при $q=8,4 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ (если принять, согласно работе [2], $\tau_0=10^{-13} \text{ с}$); $\sigma_k=13,8 \cdot 10^7 \text{ Н/м}^2$; $v_0=10^{13} \text{ с}^{-1}$; $\sigma_\phi=12,4 \cdot 10^7 \text{ Н/м}^2$. На графике выделены описанные выше четыре области различного проявления термофлуктуационного механизма хрупкого разрушения при указанной температуре. Представленная на рис. 1 изотерма полной долговечности соответствует теоретической зависимости $\lg \tau(\sigma)$ для ПММА, вычисленной по формуле (14) при следующих данных: $T=293\text{K}$ (квазихрупкое разрушение), $l_0=2,3 \cdot 10^{-7} \text{ м}$; $\lambda^*=23 \cdot 10^{-10} \text{ м}$; $\beta=9$; $U_0=134,4 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$; $\omega=1,4 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3$; $\lambda=12 \cdot 10^{-10} \text{ м}$; $q=17 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; $\sigma_0=2,6 \cdot 10^7 \text{ Н/м}^2$; $\sigma_\phi=12,4 \cdot 10^7 \text{ Н/м}^2$; $\sigma_k=16,8 \cdot 10^7 \text{ Н/м}^2$, и также дает хорошее соответствие с экспериментом, приведенным в работе [1]. Как следует из представленных рисунков, в области безопасного и критического напряжений наблюдается отклонение зависимости $\lg \tau(\sigma)$ от линейной, что соответствует экспериментальным данным работ [2, 14, 24], подтвердившим существование безопасного и критического напряжений; в интервале напряжений $\sigma_0-\sigma_\phi$ эта зависимость практически линейна. Таким образом, интервал напряжений $\sigma_0-\sigma_\phi$ дает более строгий расчет области применимости эмпирического уравнения долговечности (9).

Хорошее согласие экспериментальных точек с теоретическими кривыми свидетельствует о справедливости принятой феноменологической модели разрушения полимерных материалов, в основе которой лежит кинетика роста трещины разрушения, описываемая методами молекулярной физики и механики разрушения.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, Изв. АН СССР, серия Неорганические материалы, 3, 1767, 1967.
2. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974.
3. Г. М. Бартенев, Изв. АН СССР, отдел. техн. наук, 1955, № 9, 53.
4. Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокоэластичных материалов, «Химия», 1964.
5. Сб. Релаксационные явления в полимерах, под ред. Г. М. Бартенева, Ю. В. Зеленева, «Химия», 1972, стр. 87.
6. Г. М. Бартенев, Механика полимеров, 1966, 700.
7. Г. М. Бартенев, Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла, «Стройиздат», 1974.
8. Г. М. Бартенев, Б. М. Тулинов, Механика полимеров, 1977, 3.
9. Э. М. Карташов, Г. М. Бартенев, Физика и химия стекла, 4, 427, 1978.
10. Н. Н. Песчанская, В. А. Степанов, Физика твердого тела, 7, 2962, 1965.
11. Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., А11, 2341, 1969.
12. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 441, 1961.
13. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 4, 1703, 1962.
14. Л. Д. Боловец, Н. А. Златин, Г. С. Пугачев, Ж. техн. физики, 4, 451, 1978.
15. А. И. Губанов, А. Д. Чевычелов, Физика твердого тела, 5, 91, 1963.
16. М. И. Бессонов, Успехи физ. наук, 83, 107, 1964.
17. М. И. Бессонов, Е. В. Кувшинский, Физика твердого тела, 3, 607, 1961.
18. Кудрявцев Б. А., Партон В. З., Песков Ю. А., Черепанов Г. Н., Изв. АН СССР, Механика твердого тела, 1970, № 1, 60.
19. Г. П. Черепанов, Механика хрупкого разрушения, «Наука», 1974.

20. D. S. Duqdale, J. Mech. Phys. Solids, 8, 100, 1960.
21. Г. И. Баренблатт, В. М. Ентов, Р. Л. Салганик, Изв. АН СССР, Механика твердого тела, 1967, № 1, 122.
22. В. М. Ентов, Р. Л. Салганик, Механика твердого тела, 1968, № 6, 87.
23. А. С. Ваевкин, Р. В. Гольдштейн, Р. Л. Салганик, Н. С. Ющенко, Механика полимеров, 1973, 634.
24. Г. М. Бартенев, И. М. Щербакова, Б. М. Тулинов, Физика и химия стекла, 2, 267, 1976.

Институт физической химии
АН СССР

Академия химической защиты
им. С. К. Тимошенко

Поступила в редакцию
19.II.1980

**PROCESSES OF POLYMERS FRACTURE IN BRITTLE
AND QUASI BRITTLE STATES**

Kartashov E. M., Bartenev G. M.

Summary

The thermofluctuation processes of the fracture of polymer glasses in brittle and quasi-brittle states characterized by the transition from group rupture of chemical bonds to the individual rupture of particular polymer chains have been studied. The possibility of applying the thermofluctuation theory of the strength of solids to the quasi-brittle fracture is discussed. The correspondent number calculations are given.