ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1998, том 40, № 9, с. 1465–1473

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ МАСШТАБНОГО ФАКТОРА НА МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ И ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

© 1998 г. Г. М. Бартенев*, Д. Шерматов**, А. Г. Бартенева***

*Институт физической химии Российской академии наук
117915 Москва, Ленинский пр., 31

**Таджикский государственный медицинский университет
734003 Душанбе, ул. Рудаки, 139

***Научно-исследовательский институт специальных полимеров и коррозии
125190 Москва, ул. Балтийская, 14

Поступила в редакцию 10.12.97 г.
Принята в печать 26.01.98 г.

Сформулирована концепция о двух механизмах влияния напряжения на разрушение и долговечность тонких полимерных пленок и волокон с дискретной структурой, не имеющих микротрещин до нагружения. При нагружении в слабых (аморфных) микроучастках дискретной структуры возникают микротрещины разных размеров, кратных размерам микроучастков дискретной структуры. Это приводит к появлению дискретного спектра прочности и долговечности. Напряжение не влияет на дискретные размеры микротрещин, но влияет на распределение образцов по уровням прочности, и тем самым на среднюю прочность и долговечность. В результате с увеличением напряжения растяжения средняя долговечность снижается за счет перераспределения образцов по уровням прочности. Перераспределение микротрещин различной длины по дискретным уровням прочности под действием напряжения и соответственно снижение прочности и долговечности связано не с изменением уровней прочности и долговечности, а с ростом числа низкопрочных образцов под действием напряжения. Термофлуктуационный механизм доминирует для массивных полимеров и толстых пленок, у которых из всего дискретного спектра уровней прочности присутствует только самый низкий.

Термофлуктуационный механизм разрушения полимеров, предложенный Журковым, является доминирующим для аморфных и аморфно-кристаллических полимеров ниже температуры стеклования T_g [1, 2]. Он связан с активационным разрывом химических связей в полимерных цепях в местах локальных перенапряжений, обычно сосредоточенных в вершинах микротрещин или в слабых местах структуры материала. Разрушение твердых тел при этом механизме происходит вследствие тепловых флуктуаций, приводящих к разрыву химических связей. Роль приложенных растягивающих напряжений сводится к увеличению вероятности разрыва связей. Иначе говоря, внешние напряжения ускоряют основной термофлуктуационный процесс.

Лишь при температурах, лежащих на границах области твердого состояния полимера, термофлуктуационный механизм в указанном выше смысле не является доминирующим. Это, во-первых, температуры вблизи абсолютного нуля, где реализуется атермический или чисто силовой механизм разрыва связей. При таких температурах время ожидания флуктуации, приводящей к разрыву связи, больше, чем время действия нагрузки, вызывающей разрыв образца. Во-вторых, это

температуры, примыкающие к температуре стеклования T_g, где происходит крейзообразование и появление трещин "серебра" и микротяжей между стенками трещины.

В массивных образцах полимера с линейными поперечными размерами, превышающими ~0.1 мм, термофлуктуационный механизм разрушения является главным в интервале температур, охватывающем хрупкое и квазихрупкое состояние полимера [2].

В наших работах [3–6] было показано, что для полимеров в виде пленок и волокон, линейные поперечные размеры которых меньше 0.1 мм, характерен наряду с термофлуктуационным еще один механизм разрушения. Этот механизм обусловлен наличием микроструктуры в пленках и волокнах и влиянием масштабного фактора на дискретный спектр микротрещин и субмикротрещин, возникающих под нагрузкой, и соответственно на дискретный спектр прочности и долговечности [2–7]. Данный механизм впервые был кратко сформулирован в работе одного из авторов [8] и назван синэнергетическим по причинам, которые будут рассмотрены далее.

В бездефектном реальном полимере достигается максимально возможная предельная прочность σ_n, близкая к теоретической прочности σ_m, рассчитанной для идеальной структуры с равномерно нагруженными связями и цепями при абсолютном нуле [2]. В таком полимере в исходном ненагруженном состоянии дефекты в виде микротрещин и субмикротрещин отсутствуют.

Сверхпрочные полимерные материалы и неорганические стекла получены в лабораториях лишь в отдельных случаях. К ним относятся впервые исследованные нами бездефектные стеклянные волокна [7], а также сверхориентированные волокна из высокомолекулярного ПЭ [9–11]. Первые имеют прочность порядка 4–5 ГПа, которая не зависит от масштабного фактора (диаметра и длины волокна), и разброс прочности 1–2%, который находится в пределах ошибок измерения. Вторые имеют прочность до 7 ГПа, близкую к теоретической, рассчитанной из прочности химических связей [2].

На практике широко применяются высокопрочные полимерные волокна и пленки с выраженной микронеоднородностью структуры как в аморфно-кристаллическом, так и в аморфно ориентированном состоянии. В механике разрушения эти материалы также могут считаться бездефектными в том смысле, что у них в ненагруженном состоянии отсутствуют микротрещины и субмикротрещины. Прочность таких материалов ниже, чем у сверхпрочных и составляет 1–2 ГПа. Чаще всего к ним относятся ориентированные аморфно-кристаллические пленочные и волоконные полимеры, в структуре которых регулярно чередуются аморфные (слабые) и кристаллические (прочные) микроучастки.

Бездефектные полимерные материалы можно разделить, таким образом, на две группы: сверхпрочные со слабо выраженной структурной неоднородностью и высокопрочные с сильно выраженной структурной микронеоднородностью. Пленки и волокна в отличие от массивных полимеров имеют малые размеры в одном или двух направлениях. Массивные полимеры с поперечными размерами более 0.1–1.0 мм не относятся к высокопрочным материалам. Поэтому роль масштабного фактора в прочностных свойствах и, как будет видно из дальнейшего, в механизме разрушения очень велика.

Бездефектные материалы со слабо выраженной микронеоднородностью (сверхвысокопрочные стеклянные волокна) разрушаются согласно данным [2, 12], в одну стадию при достижении критического значения нагрузки. Такие стеклянные волокна разрушаются взрывообразно, распадаясь в пыль. Этот механизм разрушения, названный фононным [2], объясняется тем, что при разрыве какой-либо одной напряженной химической связи и при сбросе упругой энергии возникают нетепловые фотоны. В результате фононной подкачки энергии ближайшие связи, находящиеся в предразрывном состоянии, разрываются, что вновь приводит к возникновению фононов. Происходит цепной процесс распада химических связей.

Бездефектными материалами с сильно выраженной микронеоднородностью является ориентированные кристаллические полимеры в виде волокон и пленок (ПЭ, капрон, ПЭТФ и т.д.). Дискретность структуры таких полимеров была изучена в работах [1, 13], а их дискретные спектры прочности и долговечности обнаружены в работах [3–5, 14, 15].

Дискретные спектры не наблюдаются в низкопрочных материалах, хотя последние содержат весь набор дефектов от субмикротрещин до микротрещин. Это связано с тем, что все образцы таких материалов содержат самые грубые дефекты – макротрещины, которые и определяют прочность. Тонкие дефекты в данном случае маскируются грубыми и себя не проявляют.

Чем ближе материал к высокопрочному состоянию, тем меньшую роль играют грубые дефекты. Они встречаются в серии образцов все реже и реже или отсутствуют совсем. Вследствие этого спектр дефектов и соответствующий спектр прочности можно наблюдать лишь на высокопрочных материалах, к которым относятся полимерные пленки и волокна. Для таких материалов при исследовании прочностных свойств статистическими методами на больших сериях образцов (N = = 200–300) показано, что образцы группируются около отдельных дискретных уровней прочности σ_1, σ_2, ..., σ_i (рис. 1, 2). Для реального бездефектного материала, у которого дефекты (субмикро- и микротрещины) отсутствуют и не успевают возникать по тем или иным причинам (например, при очень быстром нагружении), разрыв полимерных цепей будет происходить без участия микротрещин, снижающих прочность. В этом случае прочность названа предельной и обозначена σ_n [2]. Она, однако, ниже идеальной теоретической прочности σ_m. Тогда все образцы серии будут иметь наивысший уровень прочности σ_n, и распределение образцов по уровням прочности наблюдаться не будет. Пример – бездефектные стекловолокна с одним уровнем прочности σ_n [7, 12].

Для капронового волокна с диаметром d = = 24.6 мкм (рис. 1) каждому дискретному уровню прочности соответствует определенная дискретная длина l_i микротрещины, причем низшие уровни прочности σ_1, σ_2, ... соответствуют наибольшим микротрещинам. Расчет длины микротрещин, соответствующих дискретным уровням прочности, по формулам механики разрушения [2, 5] приводит к определенным дискретным значениям длин микротрещин, где $l = 0$ соответствует бездефектному материалу, l_1 – наименьшая длина микротрещины, отвечающая поперечному размеру микрофибриллы, а l_2 – удвоенное, l_3 – утроенное и т.д. значения наименьшей длины микротрещины l_1.

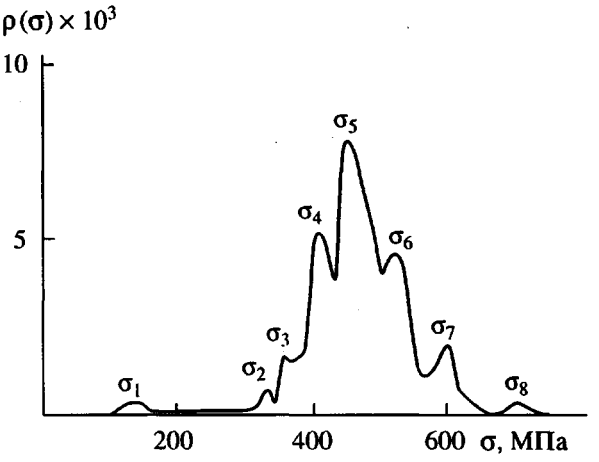

Рис. 1. Спектр прочности капронового волокна диаметром 24.6 мкм при 20°С и скорости растяжения 0.4%/с, по данным [5, 14]. σ – разрывное напряжение, ρ(σ) – функция распределения прочности (N = 300).

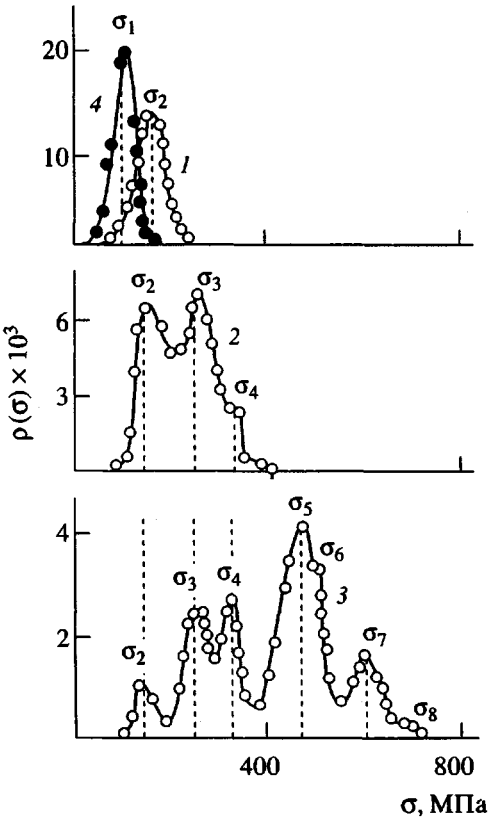

Рис. 2. Спектры прочности пленок ПЭТФ по данным [4]. *1–3* – для пленки толщиной 18 мкм при 120 (*1*), 90 (*2*) и 20°С (*3*); *4* – для пленки толщиной 150 мкм при 20°С. ρ(σ) – функция распределения прочности, полученная при испытаниях серии образцов (N = 300), σ – разрывное напряжение при скорости нагружения w = 2.9 МПа/с.

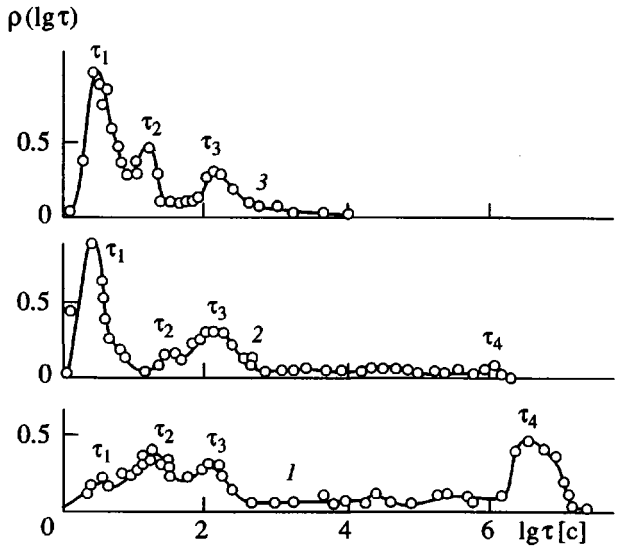

Рис. 3. Спектры долговечности пленок ПЭТФ толщиной 16 мкм при 20°C и σ = 352 (*1*), 386 (*2*) и 405 МПа (*3*). $\rho(\lg\tau)$ – функция распределения $\lg\tau$, τ дано в секундах. Серия образцов N = 100.

Дискретные микротрещины наблюдались [1, 13] методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей в ориентированных полимерных пленках и волокнах при нагрузках 100–200 МПа, малых по сравнению с разрывной, $\sigma \sim 1$ ГПа. При этом было показано, что в исходном состоянии микротрещины отсутствуют. Отсюда следует, что при нагружении при относительно малых нагрузках, задолго до разрушения, возникают те или иные внутренние повреждения в виде микротрещин с различной длиной, кратной по отношению к толщине микрофибрилл.

Таким образом, в образцах возникают микротрещины различной длины, и самые большие из них приводят в процессе дальнейшего нагружения к разрушению образцов. В различных образцах наиболее опасные микротрещины могут иметь разную длину, что и является причиной появления спектра дискретных значений прочности $\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_n$, где σ_n соответствует $l = 0$.

При нагружении микроразрывы накапливаются за счет слабых, например, аморфных участков микрофибрилл волокна. Микроразрывы в большинстве своем имеют линейные размеры l_1. Но в ряде образцов серии возникают микроразрывы с удвоенной длиной ($l_2 = 2l_1$). Они возникают в тех местах структуры, где случайно два аморфных участка соседних микрофибрилл находятся рядом. Аналогично образуются микротрещины с утроенной длиной ($l_3 = 3l_1$) и т.д. В результате в серии образцов появляются группы образцов с различной дискретной длиной максимально опасной микротрещины. Такие микротрещины при низком напряжении стабильны и при дальнейшем повышении нагрузки не растут, поскольку они блокируются прочными кристаллическими участками соседних микрофибрилл. И только при достижении прочности кристаллических участков будет происходить рост микротрещин и разрушение образцов.

Из сказанного следует, что разрушение, например, капронового волокна зависит от двух факторов: от прочности аморфных $\sigma_а$ (низкопрочных) и от прочности кристаллических $\sigma_к$ (высокопрочных) микрообластей в структуре волокна. Условие $\sigma_а = \sigma_к$ отвечает случаю сверхвысокопрочных волокон типа бездефектного стекловолокна. Если $\sigma_а = 0$, то волокно имеет микротрещины до нагружения (дефектный материал).

Аналогичная ситуация наблюдается у пленочного ПЭТФ [3, 4, 6]. Данные получены для аморфно-кристаллического ПЭТФ со степенью кристалличности $\alpha \sim 40\%$, температурой плавления $T_{пл} = 250$°C, $T_g = 65$°C, температурами хрупкости $T_{хр} = -5$°C и квазихрупкости $T_{кхр} \sim 100$°C.

На рис. 2 приведены дискретные спектры прочности для тонкой пленки ПЭТФ (18 мкм) при различных температурах и для толстой пленки (150 мкм) при 20°C. Как видно, для тонкой пленки в спектре имеется до семи различных уровней прочности $\sigma_2, \ldots, \sigma_8$, а для толстой пленки наблюдается унимодальная кривая распределения прочности с максимумом, соответствующим самому низкому уровню прочности σ_1 = 100 МПа, характерному для массивных образцов.

Исследование долговечности тонких пленок ПЭТФ (16 мкм) приводит к аналогичным дискретным спектрам долговечности (рис. 3). При большом напряжении наблюдается кривая с одним максимумом (рис. 4, кривая *2*), как и для толстых пленок (рис. 4, кривая *1*). Как показано в работе [6], дискретные спектры характерны и для волокон ПЭТФ.

Дискретность прочности и долговечности пленок и волокон ПЭТФ, как и у капроновых волокон, связана с тем, что в процессе нагружения задолго до разрывной нагрузки происходит накопление микро- и субмикротрещин на слабых участках структуры. Структурными методами исследования показано [1, 13], что в аморфно-кристаллических пленках и волокнах под нагрузкой образуются микроразрывы с линейными размерами порядка 10–20 нм или больше.

Таким образом, в пленках и волокнах ПЭТФ в процессе нагружения при $\sigma > \sigma_a$ возникают внутренние повреждения – микротрещины, которые при испытаниях на длительную прочность играют роль начальных. Долговечность зависит не только от σ и T, но и от длины наиболее опасных начальных микротрещин.

Исследования структуры и микромеханики разрушения полимерных волокон и пленок ПЭТФ [1, 13, 16] привели к заключению, что в этих материалах первичными надмолекулярными структурами являются микрофибриллы, состоящие из кристаллических и аморфных участков с поперечными размерами ~20 нм, а группы микрофибрилл образуют фибриллы с поперечными размерами ~100 нм. Для пленочного ПЭТФ аналогичная структура подтверждена в работе [17].

В нашей работе [6] показано, что для пленок и волокон ПЭТФ наблюдаются дискретные спектры прочности, соответствующие дискретному спектру микротрещин с длинами, кратными поперечным размерам микрофибрилл. Исследования долговечности приводят для ПЭТФ к аналогичным результатам (рис. 3 и 4), т.е. дискретным спектрам долговечности τ_1, τ_2... .

В опытах по долговечности, когда к образцам приложены относительно большие напряжения $\sigma = \text{const} < \sigma_к$, будут возникать большие внутренние повреждения и соответственно микротрещины больших размеров. В связи с этим, чем больше σ, тем вероятнее, что во всех образцах серии будут присутствовать наиболее опасные микротрещины, отвечающие низшему уровню прочности σ_1.

Следовательно, при переходе от тонких пленок ПЭТФ к массивным образцы серии перераспределяются по уровням прочности. Для пленки толщиной 150 мкм (рис. 2, кривая *4*) уже все образцы серии находятся на низшем уровне прочности σ_1 ~ 100 МПа (20°С), и спектр прочности вырождается в унимодальную кривую распределения. Очевидно влияние масштабного фактора – чем более массивен образец, тем более вероятно нанесение наиболее опасных повреждений.

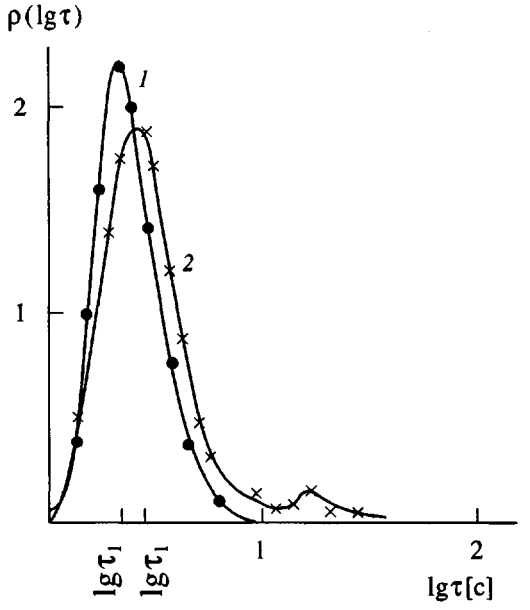

Рис. 4. Спектры долговечности пленок ПЭТФ при 20°С: *1* – толстая пленка (d = 70 мкм) при σ = 415 МПа ($\lg\tau_1$ = 0.35), *2* – тонкая пленка (d = 16 мкм) при σ = 456 МПа ($\lg\tau_1$ = 0.45).

Наиболее опасные микротрещины будут соответствовать низшему уровню долговечности τ_1 (рис. 3) и унимодальной кривой распределения долговечности (рис. 4), характерной для массивных образцов. Переход от полимодальной кривой распределения и дискретного спектра долговечности к унимодальной с низшим уровнем τ_1 происходит как в результате увеличения нагрузки σ = const, так и за счет масштабного фактора. Влияние нагрузки видно из данных для пленки ПЭТФ толщиной 16 мкм, полученных при σ = 352, 386 и 405 МПа (рис. 3) и σ = 456 МПа (рис. 4, кривая 2). Второй эффект виден из данных рис. 5, где приведены спектры долговечности пленок ПЭТФ при нагрузке 415 МПа для различной толщины.

Микронеоднородная структура характерна и для полимерных стекол. Например, ПММА имеет микронеоднородную структуру, состоящую из доменов и слабых переходных слоев между ними,

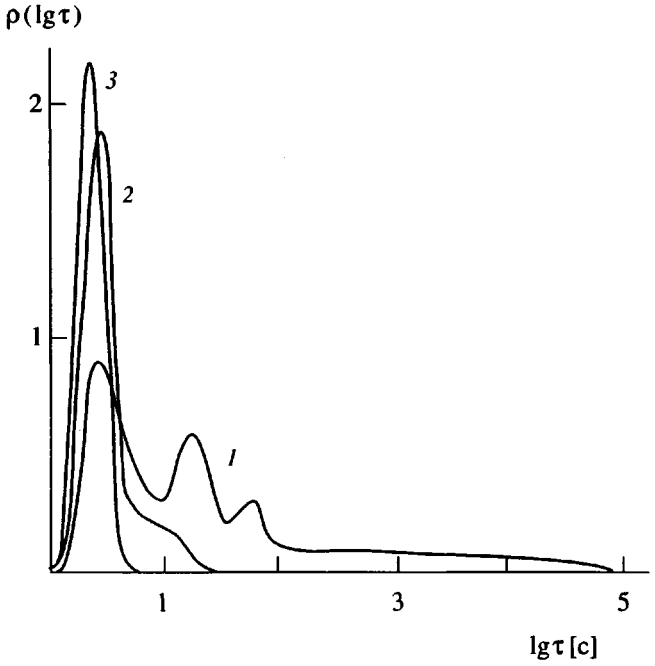

Рис. 5. Спектры долговечности пленок ПЭТФ при 20°С и σ = 415 МПа. Толщина пленки 16 (*1*), 50 (*2*) и 70 мкм (*3*).

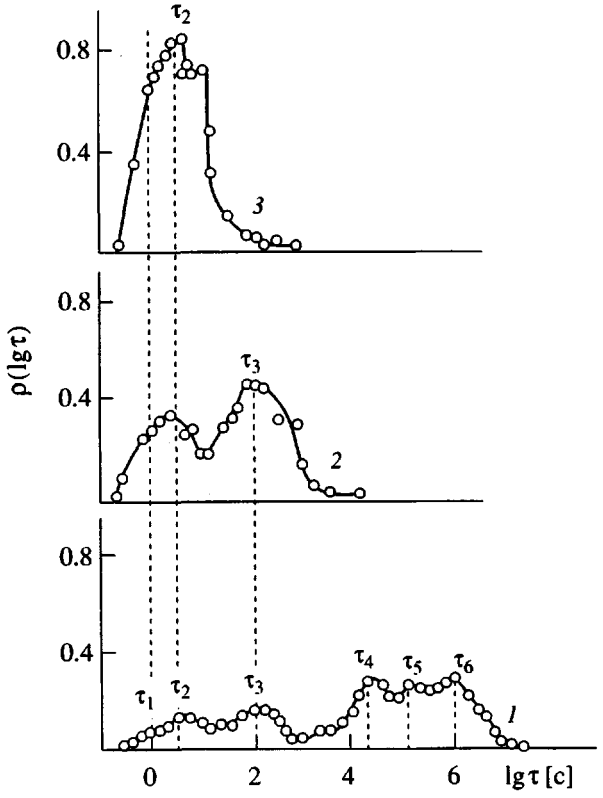

Рис. 6. Спектры долговечности пленок ПММА толщиной 20 мкм при 20°С и σ = 30 (*1*), 40 (*2*) и 60 МПа (*3*).

по которым происходит накопление повреждений. По структурным данным [18–20], у ПММА имеются домены с размерами ~10 и 1 мкм. Микроповреждения, возникающие на границах отдельных доменов с размерами 1 или 10 мкм, затем могут сливаться с микротрещинами соседних доменов, тогда они по размерам удваиваются, утраиваются и т.д. Спектры долговечности (рис. 6), по данным работы [21], для пленок ПММА (20 мкм, N = 300) свидетельствуют о существовании у ПММА уровней долговечности. Уровни долговечности у ПММА наблюдаются при напряжениях σ = 30–60 МПа, которые на порядок величины меньше, чем у пленок ПЭТФ (σ = 352–405 МПа) той же толщины (рис. 3). Соответственно дискретные микротрещины в том и другом случае по размерам сильно различаются: для ПММА дискретные длины микротрещин составляют ~5–10 мкм, а для ПЭТФ ~0.1–1.0 мкм.

Таким образом, существование дискретных спектров прочности и долговечности характерно как для аморфно-кристаллических, так и для аморфных твердых полимеров. Причиной этого является микронеоднородная структура полимеров, состоящая из периодически повторяющихся прочных и слабых мест.

В итоге анализ данных показывает, что у высокопрочных полимерных материалов в виде пленок и волокон имеется по крайней мере два механизма влияния напряжения на долговечность. Доминирующий механизм связан с хорошо известным влиянием напряжения на энергию активации процесса разрушения $U = U_0 - \gamma\sigma$. Он получил название термофлуктуационного механизма Журкова [1, 2, 13]. Второй механизм относится к влиянию напряжения на накопление внутренних повреждений в виде дискретных микротрещин и, следовательно, на распределение образцов по уровням прочности и долговечности. Отсюда следует, что долговечность серии образцов пленок и волокон в отличие от массивных полимерных материалов снижается под действием нагрузки по двум механизмам.

Если термофлуктуационный механизм можно назвать активационно-силовым, то второй механизм, обусловленный накоплением дискретных внутренних повреждений и имеющий структурно-синэргетическую природу, связан с предысторией полимерного материала, т.е. с процессами

самоорганизации, приводящими к созданию термодинамически неравновесной, но кинетически устойчивой микронеоднородной структуры.

Проявление второго механизма зависит как от величины растягивающего напряжения, так и от масштабного фактора. При большом напряжении все образцы в виде пленок и волокон находятся на низшем уровне долговечности, и механизм влияния напряжения в основном будет активационно-силовым. То же наблюдается и при переходе к массивным образцам. Поэтому в случае толстых пленок и массивных образцов, полученных обычной технологией, все образцы находятся на самом низшем уровне долговечности.

Рассмотрим теперь случай тонких пленок и волокон. Обратим внимание на уровни прочности σ_4 и σ_5, занимающие центральное положение в спектре прочности для пленок ПЭТФ с толщиной 20 мкм при 20°C (рис. 2, спектр *3*), и рассчитаем кривые долговечности в координатах $\lg\tau-\sigma$ для образцов, содержащих только один тип дефектов (уровень прочности). Уровню прочности σ_4 = = 330 МПа соответствуют [6] микротрещины с длиной l = 0.34 мкм, коэффициент перенапряжений β = 11.4 и структурный коэффициент в уравнении долговечности $\gamma = 6.5 \times 10^{-19}$ мм^3. Уровню σ_5 отвечает $l = 0.166$ мкм, $\beta = 8.25$, $\gamma = 4.65 \times 10^{-19}$ мм^3. Средняя прочность всей серии образцов $\langle\sigma\rangle$ = = 426 МПа занимает промежуточное значение между уровнями прочности σ_4 и σ_5.

На рис. 7 приведены зависимости $\lg\tau-\sigma$ для указанных двух случаев – прямые *1* и *2*, построенные по уравнению долговечности термофлуктуационной теории [2]:

$$\lg\tau = \lg\tau^{(0)} - \frac{\gamma\sigma}{2.3kT}$$

Здесь τ – наиболее вероятная долговечность серии образцов с унимодальным спектром прочности и с одной длиной микротрещины l и γ = const, где

$$\lg\tau^{(0)} = \lg A + U_0/2.3kT$$

($A \approx 10^{-13}$ с).

Энергия активации процесса разрушения U_0 для ПЭТФ по данным [2, 6, 22] составляет 175–210 кДж/моль (мы для расчета берем U_0 = = 200 кДж/моль), структурный коэффициент γ = = $V_a\beta$, где V_a – флуктуационный объем, равный для ПЭТФ [6] 5.7×10^{-20} мм^3, β – коэффициент концентрации напряжения в вершине микротрещины. Для T = 293 K $\lg\tau^{(0)}$ = 22.6 (с).

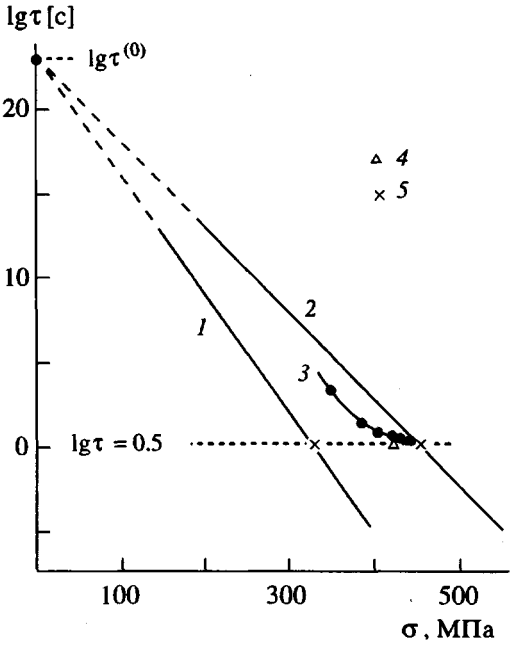

Рис. 7. Зависимости $\lg\tau$ от напряжений растяжения σ = const для пленок ПЭТФ толщиной 20 мкм при 20°C: *1* – долговечность, рассчитанная для пленок, имеющих только один уровень прочности σ_4 = 330 МПа (w = 2.9 МПа/с); *2* – долговечность, рассчитанная для пленок, имеющих только один уровень прочности σ_5 = 455 МПа (w = 2.9 МПа/с); *3* – средняя долговечность $\langle\lg\tau\rangle$ для серии образцов, содержащей все уровни прочности; *4* – точка, соответствующая средней прочности $\langle\sigma\rangle$ = 426 МПа при $\lg\tau$ = 0.5 (спектр *3* прочности на рис. 2); *5* – точки, соответствующие долговечности $\lg\tau$, эквивалентной скорости нагружения w = 2.9 МПа/с.

При испытании пленок ПЭТФ на прочность разрывное напряжение σ измерялось на разрывной микромашине при скорости нагружения w = 2.9 МПа/с. Этому временному режиму, согласно работе [23], соответствует эквивалентная долговечность τ, рассчитываемая по формуле Журкова и Томашевского $\tau = 1/\alpha w$, где $\alpha = \gamma/kT$. Для уровня прочности σ_4 при $\gamma = 6.5 \times 10^{-19}$ мм^3 получим $\alpha = 15.8 \times 10^{-2}$ 1/МПа и τ = 2.2 с ($\lg\tau$ = 0.34). Для уровня прочности σ_5 при $\gamma = 4.65 \times 10^{-19}$ мм^3 получим $\alpha = 11.5 \times 10^{-2}$ 1/МПа и τ = 3.0 с ($\lg\tau$ = 0.48).

Эти значения долговечности показаны на рис. 7 крестиками. Видно, что они ложатся на прямые долговечности *1* и *2*. Расчеты τ при других уровнях долговечности показывают, что при всех уровнях прочности эквивалентное τ находится между 1 и 3 с.

Кривая *3* на рис. 7 отвечает средним значениям $\langle \lg\tau \rangle$ для спектров долговечности при различных σ. Видно, что приведенные данные располагаются между прямыми *1* и *2*, соответствующими пленкам ПЭТФ с длиной микротрещин $l = 0.34$ мкм, $\gamma = 6.5 \times 10^{-19}$ мм^3, уровнем прочности $\sigma_4 = 330$ МПа при $\tau = 2.2$ с и пленкам с длиной микротрещин $l = 0.166$ мкм, $\gamma = 4.65 \times 10^{-19}$ мм^3, уровнем прочности $\sigma_5 = 455$ МПа при $\tau = 3.0$ с. Это объясняется особенностями полимодальных кривых прочности тонких пленок и волокон (рис. 1 и 2). Рассмотрим, например, спектр прочности для пленок ПЭТФ при 20°С (рис. 2, кривая *3*). Средняя прочность всей серии образцов $\langle\sigma\rangle = 426$ МПа находится между уровнями σ_4 и σ_5 при значении $\tau = 2$–3 с. При меньших скоростях нагружения w значения τ на прямых *1* и *2* будут больше, чем 2–3 с, а σ_4 и σ_5 – меньше. Меньше будет и среднее значение $\langle\sigma\rangle$, а соответствующая средняя долговечность будет больше, что и показывает кривая *3*.

Из спектра *3* на рис. 2 наглядно видно, что справа от уровня σ_4 располагаются уровни, которым соответствует большая часть образцов. Поэтому $\langle\sigma\rangle > \sigma_4$ при всех режимах испытания $w = \text{const}$ (или $\tau = \text{const}$) и, следовательно, кривая *3* на рис. 7 располагается справа от прямой *1*. В свою очередь расположение уровня σ_5 в спектре указывает на то, что $\langle\sigma\rangle < \sigma_5$ при всех режимах испытания. Кривая *3* поэтому располагается слева от прямой *2*.

В заключение можно сказать, что второй механизм влияния напряжения на долговечность связан с ярко выраженным накоплением повреждений в полимерных пленках и волокнах с неоднородной микроструктурой, которое происходит при нагрузках, далеких от разрывных. Этот механизм является дополнительным к основному термофлуктуационному механизму разрушения полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е.* Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
2. *Бартенев Г.М.* Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984.
3. *Бартенев Г.М., Каримов С.Н., Нарзуллаев Б.Н., Цой Б., Шерматов Д.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1981.
4. *Бартенев Г.М., Каримов С.Н., Шерматов Д., Цой Б.* // Физико-химическая механика материалов. 1985. № 2. С. 101.
5. *Бартенев Г.М., Кобляков А.И., Бартенева А.Г., Чалых А.Е.* // Физико-химическая механика материалов. 1985. № 6. С. 70.
6. *Шерматов Д., Бартенев Г.М.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 468.
7. *Бартенев Г.М.* Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла. М.: Стройиздат, 1974.
8. *Бартенев Г.М.* // Нелинейные эффекты в кинетике разрушения. Л.: Изд-во ФТИ им. А.И. Иоффе АН СССР, 1988. С. 95.
9. *Савицкий А.В., Горшкова И.А., Демичева В.Н., Фролова И.Л., Шмикк Г.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1801.
10. *Константинопольская М.Б., Чвалун С.Н., Селихова В.И., Озерин А.Н., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 538.
11. *Слуцкер А.И., Савицкий А.В., Исмонкулов К., Сидрович А.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 28. № 2. С. 140.
12. *Бартенев Г.М., Измаилова Л.К.* // Докл. АН СССР. 1962. Т. 146. № 5. С. 1196.
13. *Тамуж В.П., Куксенко В.С.* Микромеханика разрушения полимерных материалов. Рига: Зинатне, 1978.
14. *Бартенев Г.М., Косарева Л.Т., Бартенева А.Г.* // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 6. С. 441.
15. *Бартенев Г.М., Цой Б.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1787.
16. *Марихин В.А., Мясникова Л.П.* Надмолекулярная структура в полимерах. Л.: Химия, 1977.
17. *Scherz D., Hinrichsen G.* // Colloid and Polym. Sci. 1985. V. 263. № 12. P. 973.
18. *Новиков Н.П., Холодилов А.А., Чернявский Н.Ф., Каргин В.А.* // Докл. АН СССР. 1968. Т. 183. № 6. С. 1375.

19. *Новиков Н.П.* // Механика полимеров. 1977. № 3. С. 531.

20. *Козлов Г.В., Микитаев А.К., Мильман Л.Д.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 482.

21. *Бартенев Г.М., Каримов С.Н., Цой Б.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 269.

22. *Веттегрень В.И., Новак И.И., Тохметов А.Т., Порецкий С.А., Якименко И.Ю.* // Нелинейные эффекты в кинетике разрушения. Л.: Изд-во ФТИ им. А.И. Иоффе АН СССР, 1988. С. 105.

23. *Журков С.Н., Томашевский Э.Е.* // Некоторые проблемы прочности твердого тела. Л.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 68.

The Role of Scaling Factor in the Mechanism of Fracture and Durability of Polymers in the Solid State

G. M. Bartenev*, D. Shermatov, and A. G. Barteneva*****

** Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 31, Moscow, 117915 Russia*

*** Tajik State Medical University, pr. Rudaki 139, Dushanbe, 734003 Tajikistan*

**** Research Institute of Special Polymers and Corrosion, ul. Baltiiskaya 14, Moscow, 125190 Russia*

Abstract—A notion of two mechanisms of the stress influence on the fracture and durability of thin polymeric films and fibers with discrete structures, free of microcracks prior to loading, is formulated. The loading leads to the appearance of microcracks in the weak (amorphous) microscopic regions of the discrete structure. The microcracks have various dimensions, multiple of the size of the microscopic regions in the discrete structure. This results in the formation of a discrete spectrum of strength and durability. The stress does not affect the discrete dimensions of the microcracks, but determines the distribution of samples over the strength levels and, hence, on the average strength and durability values. An increase in the tensile stress leads to a decrease in the average durability as a result of the redistribution of samples between the strength levels. Redistribution of the microcracks with various lengths over the various strength levels under the action of stress and, accordingly, a decrease in the strength and durability, is related to an increase in the number of low-strength samples under the action of stress, rather than to a change in the levels of strength and durability. The thermofluctuation mechanism dominates in massive polymers and thick films, in which the discrete spectrum of strength levels is represented by a single lowest level.