

578
Г. 94

В.Е.ГУЛЬ

СТРУКТУРА
И ПРОЧНОСТЬ
ПОЛИМЕРОВ



В.Е.ГУЛЬ

**СТРУКТУРА
И ПРОЧНОСТЬ
ПОЛИМЕРОВ**

ИЗДАНИЕ ТРЕТЬЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ



МОСКВА, ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» 1978

Гуль В. Е.

Структура и прочность полимеров. — 3-е изд., перераб. и доп.
М.: Химия, 1978. — 328 с., 170 ил.

В книге собраны и систематизированы результаты работ советских и зарубежных исследователей по проблеме прочности полимеров. Изложены основные концепции прочности твердых тел и полимеров. Рассмотрены некоторые закономерности влияния химического строения, размеров и формы макромолекул, а также типа надмолекулярных образований на прочность полимеров.

Приведенный материал иллюстрируется экспериментальными данными, полученными при разрушении пластиков, полимерных стекол, эластомеров, волокон и твердых полимерных систем с большой степенью поперечного сшивания. В заключительной части приводятся зависимости, с помощью которых можно определить прочность комбинированных материалов.

Книга представляет интерес для широкого круга инженеров и научных работников, занимающихся переработкой и применением полимерных материалов, а также может быть полезна аспирантам и студентам старших курсов технологических вузов.

328 с., 170 рис., 1 табл., список литературы 658 ссылок.

Г 31410-045-45-78
050(01)-78

© Издательство «Химия», 1978 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие к первому изданию	5
От автора	6
Глава I. Основные понятия и определения	7
Основные характеристики прочности	11
Статистическая природа прочности полимерных материалов	17
Определение прочности полимерных материалов (режимы испытаний)	29
Теоретическая и техническая прочность	49
Глава II. Типы разрушения полимеров	56
Особенности строения полимеров, влияющие на их механические свойства	56
Особенности механических свойств полимеров, обусловленные их строением	64
Феноменологическое рассмотрение процессов разрушения	70
Хрупкое разрушение полимеров	96
Специфика разрушения полимеров в высокоэластическом состоянии	101
Пластическое разрушение полимеров	115
Переход от хрупкого к высокоэластическому разрушению	117
Разрушение волокон	122
Кинетическая теория адгезионного разрушения полимеров	128
Глава III. Влияние внешних факторов на процесс разрушения полимеров	140
Временная зависимость прочности твердых тел	140
Скоростная зависимость прочности	147
Температурная зависимость прочности	152
Влияние агрессивных сред на прочность	162
Влияние излучений высокой энергии на прочность	169
Глава IV. Влияние химического строения и надмолекулярной организации на прочность полимеров	173
Влияние степени полимеризации и ориентации	173
Влияние межмолекулярного взаимодействия	180
Влияние молекулярной и надмолекулярной организации	188
Влияние степени поперечного сшивания и типа поперечных связей	204
Влияние пластификаторов	210
Влияние наполнителей	214

Глава V. Разрушение полимеров	222
Молекулярно-кинетическая концепция разрушения	222
Возможные механизмы разрушения полимеров	234
Энергетическое рассмотрение процесса разрушения	253
Кинетика разрушения полимеров	270
О некоторых путях увеличения прочности полимерных материалов	295
Литература	307
Предметный указатель	323

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Практически ни в одной области применения полимерных материалов нельзя отвлечься от их прочности. Поэтому как конструкторов, использующих полимерные материалы, так и технологов, изготавливающих их, интересуют прежде всего факторы, от которых зависит прочность изделий в условиях эксплуатации. К сожалению, особенности полимерных материалов таковы, что инженеры лишены возможности пользоваться классическими представлениями о сопротивлении материалов. Создание сопромата для полимеров является одной из наиболее существенных научно-технических задач, а предпосылкой должна явиться теория прочности и деформационных процессов. Разработка ее осуществлялась, в первую очередь, путем исследования релаксационных явлений. В последнее время достигнуты также значительные успехи в области изучения надмолекулярных структур полимерных материалов и обнаружено большое влияние типа таких структур на механические свойства полимеров, в особенности на их прочность.

Отсутствие до настоящего времени монографии, посвященной прочности полимеров, является удивительным и печальным фактом. Поэтому книга В. Е. Гуля, как первая попытка такого рода, заслуживает пристального внимания. В ней собран и систематизирован большой фактический материал, представляющий несомненный интерес для технологов, конструкторов и исследователей, работающих в области изучения природы прочности полимерных материалов.

Мне кажется справедливой и основная концепция автора, которая сводится к тому, что специфические особенности строения высокополимеров проявляются в специфических закономерностях их разрушения. Способность макромолекул деформироваться проявляется в эффекте дополнительной ориентации. Материал, взятый для испытания, имеет структуру, существенно отличающуюся от структуры материала в том месте, где она разрушается. Релаксационные свойства, проявляющиеся в процессе разрушения, существенно отличаются от тех, которые оцениваются при обычных методах (например, релаксация напряжения при значениях деформации, малых по сравнению с разрывными).

При изучении проблемы прочности полимеров желательно возможно больше уделять внимания структуре полимеров, учитывая, что получаемые в последнее время интересные данные заставят, по-видимому, по-новому переосмыслить многие сложившиеся

представления о механизмах проявления необычных механических свойств высокомолекулярных веществ.

Автор книги известен своими исследованиями прочности полимеров. Предлагаемая книга является обобщением тех представлений, которые развиваются советскими исследователями, в том числе и самим проф. В. Е. Гулем, в области прочности полимеров. Она, несомненно, должна заинтересовать широкие круги специалистов, работы которых в той или иной мере связаны с вопросами прочности полимеров.

1964 г.

Академик В. А. Каргин

ОТ АВТОРА

В настоящее время проблема прочности полимеров продолжает привлекать пристальное внимание исследователей, технологов и конструкторов, работающих в различных отраслях народного хозяйства.

С момента выхода в свет предыдущего издания прошло семь лет. Эти годы ознаменовались дальнейшим развитием физики полимеров — раздела науки, в котором наряду с другими вопросами изучаются закономерности разрушения полимерных материалов.

Сейчас уже стало общепризнанным определяющее влияние специфического изменения структуры полимеров в процессе их разрушения, сформулированное автором в работах 1951—1964 гг. Все больше сторонников приобретает концепция, развитая автором в 50-х годах, в которой существенная роль в механизме разрушения полимеров отводится разрыву межмолекулярных связей.

Кроме того, за прошедшее время накопилось большое количество экспериментальных данных, многие из которых являются довольно противоречивыми. Поэтому возникла настоятельная потребность в их всестороннем анализе, критической переработке и обобщении.

И, наконец, материал, изложенный в предыдущих изданиях, в значительной степени устарел.

Все это и побудило автора написать новую книгу.

Этот труд представляет собой попытку изложить по возможности в простой форме наиболее существенные достижения науки о прочности полимеров и наряду с общими закономерностями оттенить свойственные им особенности.

Автор считает своим приятным долгом выразить глубокую признательность докт. хим. наук Г. В. Виноградову, чл.-корр. АН СССР В. А. Кабанову, докт. техн. наук В. В. Ковриге, докт. физ.-мат. наук А. Я. Малкину и академику АН Латв. ССР А. К. Малмейстеру за проявленный интерес к рукописи и сделанные ими полезные замечания.

1977 г.

В. Е. Гуль

Для формулирования проблемы прочности и дальнейшего обсуждения различных аспектов этой проблемы необходимо прежде всего внести ясность в значение тех понятий, которыми мы будем оперировать, излагая состояние вопроса.

Прочностью называют свойство тела противостоять разрушению, происходящему в результате действия внешних сил. Под разрушением материала понимают прекращение его сопротивления деформированию, вызванному воздействием внешних сил. Причинами прекращения сопротивления являются: макроразрушение, т. е. нарушение сплошности материала и разделение его на части; микроразрушение структуры, т. е. появление множества микротрещин или микронадрывов; протекание химической деструкции и т. п. [1, с. 519].

Внешние силы, вызывающие разрушение, могут иметь различную природу. Так, разрушение полимерного материала под действием электрического поля определяет электрическую прочность. Если разрушение полимерного материала происходит под воздействием механических сил, то говорят о механической прочности. В дальнейшем изложении под прочностью подразумевается только *механическая прочность*, а под разрушением материала — нарушение его сплошности и разделение на части под действием деформирующих механических сил.

Изделия из пластмасс, резин, волокон практически всегда эксплуатируются в условиях воздействия внешних механических сил. Необходимость регулирования прочности полимерных материалов характерна не только для производства пластмасс, резины и волокон, но также для всех отраслей техники, в которых используются полимерные материалы.

При исследовании прочности следует получить ответы на следующие вопросы: какое химическое строение полимера может обеспечить определенное значение прочности материала в конкретных условиях эксплуатации и какая надмолекулярная структура должна быть сформирована в процессе переработки в изделия с целью получения материала с заданной прочностью при конкретных условиях эксплуатации.

Для химиков-синтетиков, производящих полимеры, ответ на первый вопрос поможет правильно определить необходимую химическую структуру макромолекул. Работающим в области переработки легче, руководствуясь выводами теории, найти наиболее рациональные состав ингредиентов и технологические приемы, необходимые для формирования определенного типа надмолекулярной структуры.

К сожалению, до настоящего времени распространено ошибочное мнение, что независимо от условий работы изделия, существуют структуры, обеспечивающие максимальные и минимальные значения прочности. На самом же деле в одних условиях (температура, скорость нагружения) для получения материала большей прочности требуется создание одних структур, а в других условиях оптимальной будет иная структура.

Процесс изготовления изделий из полимерных материалов включает, как правило, получение полимера, его переработку и создание конструкции с использованием различных материалов или различных комбинаций одного и того же материала. На прочность готового изделия влияет технология получения полимера (режим полимеризации или поликонденсации, природа катализатора, состав реакционной смеси, т. е. соотношение мономеров, инициатора, ингибитора, регулятора, растворителя, отвердителя) и технология переработки полимера (например, режимы экструзии, прессования, вытяжки, кручения, режимы термообработки и т. п.).

Прочность изделий зависит также от того, в каких конструкциях они работают. Полимерные материалы, хорошо зарекомендовавшие себя в одних конструкциях, в других могут не обеспечить достаточной прочности. Так, применяя высокопрочные сорта корда и эластомеров, получают достаточно прочные авто- и авиапокрышки только в том случае, если при их конструировании достигается прочная связь между текстильным материалом корда и эластомером, обеспечивается развитие соответствующих согласующихся деформаций в отдельных элементах конструкции и т. п. Полимерные материалы и волокна, имеющие хорошую прочность при их отдельных испытаниях, могут не обеспечить удовлетворительных показателей, изготовленных из них армированных пластиков.

До недавних пор машиностроители вынуждены были создавать конструкцию применительно к существующим видам материалов. В настоящее время появилась возможность создавать материалы с заранее заданными свойствами. Поэтому для конструирования изделий необходимо хорошо знать механические свойства полимерных материалов [2, с. 338; 3, с. 11—16] и как эти свойства связаны с составом и химическим строением полимера.

Теоретические представления о разрушении тел значительно отстают от теории упругой, пластической и высокоэластической деформаций, так как разрушение является процессом неравно-

весным и в большинстве случаев нестационарным [4, с. 406; 5, с. 3—15]. Теория процесса разрушения относится к области физической кинетики, которая разработана значительно слабее, чем физика равновесных процессов. Термодинамика необратимых процессов [6, 7] должна дать в руки исследователей ключ к пониманию многих явлений, сопровождающих необратимый процесс разрушения твердых тел и эластомеров.

Начиная с конца сороковых годов, внимание исследователей к проблеме прочности полимеров значительно усилилось [4, с. 8—14; 36]. В 1951 г. автором была разработана молекулярная кинетическая концепция разрушения полимеров, в соответствии с которой с повышением температуры уменьшается число межмолекулярных связей, несущих нагрузку при данной частоте приложения деформирующей силы. Увеличение частоты приложения деформирующей нагрузки приводит к тому, что уменьшается число межмолекулярных связей, разрушающихся за время действия силы и, следовательно, не участвующих в распределении нагрузки по объему образца.

Возрастание значений деформирующих нагрузок должно приводить к уменьшению времени существования таких связей в соответствии с известной зависимостью [15, с. 425]:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U - \alpha \sigma}{kT}}$$

Приведенное уравнение было впервые предложено А. П. Александровым в виде

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U - F}{kT}}$$

где τ — время релаксации, необходимое для перегруппировки элементов структуры [16, с. 49].

В том виде, в котором представлено первое уравнение, зависимость времени релаксации от механического напряжения была предложена Г. И. Гуревичем [17, с. 1491].

В рассматриваемой работе [15] впервые дано количественное описание временной или скоростной зависимости прочности в непосредственной связи с механизмом разрушения. В этом виде временная зависимость прочности развивалась в систематических исследованиях С. Н. Журкова, В. Р. Регеля, А. И. Слуцкера, Э. А. Томашевского и др. [10, с. 1677; 11, с. 1992; 12, с. 53; 30, с. 287]. Особую роль в теоретическом обосновании приведенной зависимости, применительно к разрушению полимеров, сыграли исследования Г. М. Бартенева, в которых он впервые показал возможность получения этой зависимости, используя выражения частоты флуктуационного разрушения и восстановления связей в результате теплового движения [12, с. 53].

В 1951—1952 гг. автором было показано, что температурная, временная и скоростная зависимости прочности определяются

молекулярно-кинетической природой процесса разрушения и количественное выражение этих зависимостей основано на правильной оценке члена $e^{U/kT}$ где U — потенциальный барьер, преодолеваемый в ходе элементарного акта разрушения, а kT — кинетическая энергия теплового движения, расходуемая в ходе элементарного акта [8, с. 145].

Предшествующие этим работам попытки объяснения температурной, временной или скоростной зависимости прочности основывались на статическом описании акта механического разрушения материала [75, с. 163].

Теории Галилея, Лейбница, Мариотта, Ренкина, Кулона, Сен-Венана, Мора, Гриффита, Бельтрами, Губера, Генки и др. [36, 19—24, 110] основаны на существовании некоторых критических предельных условий (например, предельными значениями нормального напряжения или удлинения, либо энергии упругой деформации), зависящих от свойств материала, по достижении которых происходит разрушение.

Противоречие между тезисом о критическом характере разрыва и обильным экспериментальным материалом, свидетельствующем о зависимости характеристик прочности от температуры и времени или скорости нагружения, пытались устранить различными допущениями. Например, химическими изменениями, связанными с процессом сорбции влаги из воздуха поверхностью трещин в стекле. Сорбция паров воды протекает во времени и сопровождается понижением поверхностного натяжения, которое определяет критическое напряжение разрушения [25, с. 34; 26; 27]. Временную зависимость прочности объясняли также повышением напряжения на упругих элементах вследствие релаксации напряжения в вязкопластичных частях системы [28, 29].

Принципиальное отличие работ [15; 8, с. 145; 10, с. 1677; 11, с. 1992; 12, с. 53; 30, с. 287] от рассмотренных выше заключается в том, что в первых температурная, временная или скоростная зависимости определяются природой элементарного акта разрушения, а в рассмотренных выше теориях «критического разрушения» эти зависимости обусловлены протеканием побочных процессов, сопровождающих механическое разрушение твердых или твердообразных тел.

Прочность полимерного материала зависит в первую очередь от фазового и физического состояния, в котором он находится. Например, прочность полиметилметакрилата в стеклообразном состоянии, несомненно, больше, чем в высокоэластическом. Поэтому испытание прочности твердого и размягченного полиметилметакрилата проводится главным образом для того, чтобы определить, насколько уменьшилась прочность полимера с изменением его физического состояния при повышении температуры. Сравнивая прочность полимеров, следует принимать во внимание, что одной и той же температуре могут соответствовать разные

физические и фазовые состояния различных полимеров: полимер, более прочный при одной температуре, оказывается менее прочным при другой. Это объясняется несовпадением температурных областей перехода полимеров из одного состояния в другое.

Таким образом, изучение прочности полимерных материалов необходимо начать с рассмотрения основных особенностей физических и фазовых состояний полимеров.

Понятие о различных физических (или агрегатных) состояниях связано с соотношением энергий межмолекулярного взаимодействия и теплового движения. Полимеры могут находиться в трех физических состояниях: *твердом*, *высокоэластическом* и *жидком* [18, с. 80]. Твердое состояние характеризуется наличием собственного объема и формы и стремлением сохранить их. Тела, находящиеся в этом состоянии, изменяют объем и форму только под действием внешних сил. К полимерам в твердом состоянии относятся кристаллические и стеклообразные полимеры. Полимеры в жидком состоянии также имеют собственные объемы. Они сопротивляются изменению собственного объема под действием внешних сил, но практически не оказывают сопротивления изменению формы, т. е. текут. Даже под действием силы тяжести они лежат. Полимеры в высокоэластическом состоянии легко изменяют форму под действием внешних сил, но доля необратимой деформации несоизмерима с обратимой деформацией тела.

Основные характеристики прочности

Для выяснения как общих, так и специфических законов разрушения полимеров необходимо определить основные характеристики прочности и методы ее оценки.

Когда испытывают типичные хрупкие материалы, такие, как жесткие эластомеры типа эбонита или фенолоформальдегидной смолы с высокой степенью поперечного сшивания (рис. 1.1), то обычно не возникает сомнения, какая точка кривой напряжение — деформация характеризует прочность материала. Иное положение, когда кривые имеют вид [31, с. 250], подобный кривой 3 на рис. 1.1 или кривым, показанным на рис. 1.2. С точки зрения оценки технологических свойств, а также с точки зрения использования материала в качестве конструкционного его прочность удобнее характеризовать не точкой *Б*, а точкой *А*. Из рис. 1.2 видно, что с увеличением скорости деформации различия между характеристиками прочности в точках *А* и *Б* уменьшается и даже исчезает. Такой же эффект проявляется при понижении температуры.

Для количественной оценки прочности введено несколько характеристик. Одной из таких характеристик является *предел прочности* σ_p — значение напряжения, при котором в данных условиях происходит разрушение образца. В физике эту

величину называют просто прочностью, поскольку понятие «предел», как будет показано ниже, неприменимо. Однако обозначать свойство и его характеристику одним и тем же термином неудобно.

Поэтому в дальнейшем мы будем пользоваться более правильным выражением — *разрушающее напряжение*. Разрушающее напряжение может определяться при различных видах деформации: при растяжении, сжатии, изгибе и т. п.

Разрушающее напряжение зависит не только от свойств полимера, но также от температуры и времени действия деформирующей силы (от скорости деформации). Следовательно, при сравнении прочности разных полимеров по значениям σ_p необходимо определять эту величину при одних и тех же значениях температуры и скорости деформации с учетом физического и фазового состояний.

Зависимость σ_p от режима деформации и от температуры приводит к тому, что эта величина, определенная по стандартной методике, часто оказывается неидентичной разрушающему напряжению, найденному в условиях эксплуатации, когда температура и скорость деформации могут существенно отличаться от принятых при стандартном испытании. Этот вопрос

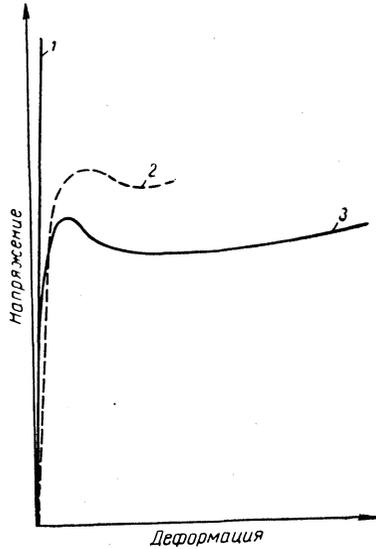


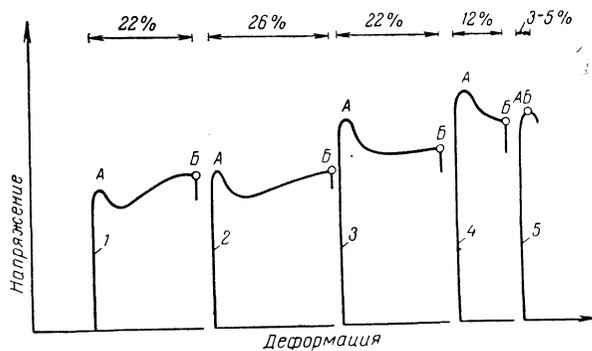
Рис. 1.1. Кривые растяжения:

1 — фенолоформальдегидная смола;
2 — ацетат целлюлозы; 3 — сшитый полистирол.

будет подробно разобран в соответствующих разделах книги. Здесь уместно отметить, что для полного описания напряженного состояния в данной точке нагруженного тела требуется введение довольно сложных характеристик.

Рис. 1.2. Кривые растяжения сшитого полистирола. Скорость растяжения:

1 — 1 мм/мин; 2 — 6;
3 — 30; 4 — 100; 5 — 500 мм/мин.



будет подробно разобран в соответствующих разделах книги. Здесь уместно отметить, что для полного описания напряженного состояния в данной точке нагруженного тела требуется введение довольно сложных характеристик.

Поскольку изменением силы в пределах бесконечно малой площади можно пренебречь, *напряжение* определяют как силу, отнесенную к бесконечно малому элементу площади, на которой находится данная точка. Однако через каждую точку можно провести бесконечное множество различно ориентированных сечений. Поэтому при данном способе нагружения компоненты напряжения будут зависеть от ориентации выбранного сечения. Поскольку сила и нормаль к элементарной площадке являются векторными величинами, напряжение в данной точке тела характеризуется векторной функцией от векторного аргумента. Каждому вектору нормали к выбранному сечению соответствует определенное напряжение. При известных допущениях такая векторная функция однозначно характеризуется шестью скалярными коэффициентами. Она называется *тензором напряжения* [1, с. 519; 3, с. 39; 19—20]. Изучение сложных напряженных состояний в терминах тензорного исчисления имеет большое значение при аналитическом описании этих состояний.

Из шести компонентов тензора напряжений три величины представляют собой нормальные, а три — касательные напряжения. Всегда можно выбрать систему координат, в которой для трех взаимно перпендикулярных элементов площади касательные напряжения будут равны нулю. Направления, соответствующие направлению осей такой системы координат, называются *главными*. Нормальные напряжения, действующие на главных площадках (перпендикулярных главным направлениям), также называются главными.

При определении напряжения можно относить силу к площади сечения образца до деформации, получая при этом *условное напряжение*. Можно также относить силу к фактическому значению площади сечения в каждый момент деформации и определять *истинное напряжение*. Поскольку при деформации полимеров уменьшение поперечного сечения иногда связано не с уменьшением числа структурных элементов в сечении, а лишь с изменением формы цепных молекул, преимущество определения истинного напряжения не является безусловным. В дальнейшем, за исключением специально оговоренных случаев, рассматривается линейная деформация и определяется условное напряжение, при котором сила относится к начальному сечению образца.

Важной характеристикой прочности является максимальная деформация, развивающаяся к моменту разрыва. Эту величину называют *максимальной относительной деформацией* (относительная деформация при разрыве) ϵ_p . Значение ϵ_p , как и значение σ_p , зависит от температуры, вида деформации (растяжение, сжатие, изгиб) и скорости деформирования.

По величине ϵ_p в известной мере можно судить о том, в каком состоянии находился полимер в момент разрыва. При разрыве хрупкого тела значение ϵ_p не превышает доли процента, в высоко-

эластическом состоянии ϵ_p достигает сотен процентов, а в некоторых случаях превышает тысячу процентов.

Задавая постоянным значением σ (или ϵ), можно определить время воздействия деформирующей силы, необходимое для разрушения образца. Прочность при испытании в режиме, характеризуемом условием $\sigma = \text{const}$, оценивается *долговечностью*, т. е. временем τ_p , прошедшим от начала действия деформирующей силы до разделения образца на части. Иногда величину τ_p называют *статической усталостью*. Долговечность определяют обычно при практически мгновенном наложении деформирующего напряжения, значение которого вплоть до разрушения образца сохраняется постоянным. Долговечность зависит не только от свойств материала, но и от температуры и приложенного деформирующего напряжения.

Может показаться, что σ_p , ϵ_p и τ_p всегда соответствуют двум принципиально различным режимам испытания. Значения σ_p и ϵ_p определяются при непрерывном увеличении деформации, причем скорость увеличения линейных размеров образца задается обычно скоростью перемещения зажимов испытательной машины. В отличие от этого величина τ_p определяется при постоянном значении деформирующего напряжения. Однако результаты, полученные при этих испытаниях, можно сравнить между собой [37, с. 66; 38, с. 1249] при условии, что структура материала при используемых методах существенно не изменяется. В самом деле, можно принять, что при изменении напряжений от 0 до σ_p разрыв происходит под действием некоторого усредненного значения за время τ_p , соответствующее разрушению при постоянном напряжении.

Если разрушение происходит в результате циклического нагружения при сравнительно небольшом числе циклов до разрушения [39, с. 949], то зависимость $\lg \tau_p - f(\sigma_p)$ является линейной, что позволяет производить оценку прочности при таком режиме, сравнивая результаты этой оценки с результатами, полученными при режимах, описанных выше. Причина расхождения результатов статических и динамических испытаний при большом числе циклов заключается в преобладающем значении в последнем случае химических процессов [40, с. 284; 41, с. 1025—1027; 42, с. 997], которые активируются за счет работы деформации.

В некоторых случаях представляет интерес определение удельной работы деформации до разрыва A_p , равной

$$A_p = \int_0^{\epsilon_p} \sigma(\epsilon) d\epsilon \quad (1.1)$$

Эта величина вычисляется графически по кривой напряжение—относительная деформация. Она численно равна площади, ограниченной кривой $\sigma(\epsilon)$, осью деформаций и ординатой в точке σ_p .

Работа, затрачиваемая на разрушение при ударе и отнесенная к единице поверхности разрушения, называется *ударной вязкостью*, хотя, разумеется, эта величина вовсе не является вязкостью.

Перечисленные методы оценки прочности стандартизованы в СССР и других странах. Прочность нитей (волокон) оценивается специфическими методами. Она может характеризоваться абсолютной прочностью, т. е. наибольшей нагрузкой, которую выдерживает волокно или нить перед разрывом, удельной прочностью, т. е. прочностью, отнесенной к единице, характеризующей тонины нити или волокна (к площади поперечного сечения, номеру нити, тексту).

Согласно рекомендациям международной организации по стандартизации (ИСО), за единицу толщины нити принимают текс (Т):

$$T = \frac{m \cdot 1000}{L} \quad (1.2)$$

где m — масса волокна; L — длина.

Текс прямо пропорционален площади поперечного сечения нити S :

$$T = S\rho \quad (1.3)$$

где ρ — плотность.

Удельная прочность может выражаться разрывной длиной; прочностью, отнесенной к весовой единице, характеризующей толщину (эта прочность называется *относительной прочностью*); разрывным напряжением.

Под разрывной длиной R понимают длину, при которой нить или волокно рвется под действием собственного веса:

$$R = \sigma_p N \quad (1.4)$$

где N — номер метрический, деленный на величину g (ускорение свободного падения).

«Относительная прочность» P_0 представляет собой отношение «абсолютной прочности» P_p к весовой характеристике толщины нити (волокна).

Определение характеристик прочности обычно связано с достижением высоких значений напряжений и деформаций. При этом точность определения значений характеристик прочности зависит от корректного выбора испытательных приборов и машин. Основные требования к испытательной аппаратуре сводятся в основном к тому, чтобы деформации их рабочих частей не были соизмеримы с деформацией испытуемых образцов и, чтобы инерционность подвижных частей не искажали результаты замеров [43, с. 54—58].

Скорость нарастания нагрузки должна быть меньше возможной скорости регистрации нагрузки. Жесткость измерительного устройства должна быть, по крайней мере, на порядок выше жесткости испытуемых материалов.

При сравнении прочности различных полимеров возникает одно затруднение принципиального характера. Оно заключается в том, что зависимость характеристик прочности от температуры изображается кривыми с экстремумами. Эти кривые имеют различных наклон, и положение точек экстремумов зависит от режима деформирования. Для того чтобы ответить на вопрос, какой из двух сравниваемых полимеров прочнее, необходимо конкретизировать условия испытания по температуре и режиму деформирования. Сравнение прочности полимеров независимо от режима деформирования производят, определяя максимальную прочность путем измерений в широком интервале температур и скоростей деформации.

Была предпринята попытка использовать метод приведенных переменных [45, с. 495; 46, с. 99] для определения прочности при заданной температуре приведения и различных скоростях деформации. Характеристики прочности являются функциями скорости деформации и температуры. Если, например, повышение температуры от T_s до T вызывает уменьшение всех времен релаксации [45, с. 495] в a_T раз, то, согласно Ферри, количество энергии, вызывающее разрушение, должно накапливаться за эквивалентное время t/a_T (t — время разрушения при стандартной температуре T_s) при скорости деформирования Va_T . Значение Va_T определяется временем до разрушения. Отсюда следует, что данные по разрушающему напряжению могут быть приведены к одной стандартной температуре, если построить зависимость произведения $\sigma_p T_s / T$ от Va_T . Такая зависимость была получена Смитом [46, с. 99] для вулканизата бутадиев-стирольного каучука при стандартной температуре приведения $T_s = 263^\circ \text{К}$ (рис. 1.3). Отклонение, наблюдаемое при низких температурах, Ферри связывает с возникновением температурного градиента при наступлении вынужденноэластической деформации [45, с. 496]. Метод приведенных переменных, по-видимому, применим не только в области высокоэластического состояния, но распространяется также на область стеклообразного состояния.

При рассмотрении прочности необходимо ознакомиться также с характеристиками, определяемыми при динамических режимах испытания. Это — *усталостная прочность* и *сопротивление утомлению* [40, с. 271].

При многократных деформациях (многократных нагружениях) происходит *утомление* полимерного материала, т. е. ухудшение его свойств, заканчивающееся его разрушением. Утомление связано не только с действием физических факторов в вершине наиболее опасного дефекта, но также и с протеканием химических процессов во всем объеме образца. В каждом цикле механическая работа деформации частично затрачивается на преодоление внутреннего трения, причем не вся затраченная энергия превращается в тепло [40, с. 284]. Частично происходит непосредственная активация химических реакций. Однако, если за каждый цикл

деформации развиваются столь большие напряжения и деформации, что число циклов до разрушения невелико, то химическими превращениями материала в процессе утомления можно пренебречь.

Прочность при многократных деформациях можно характеризовать значением *усталостной прочности*, т. е. амплитудой на-

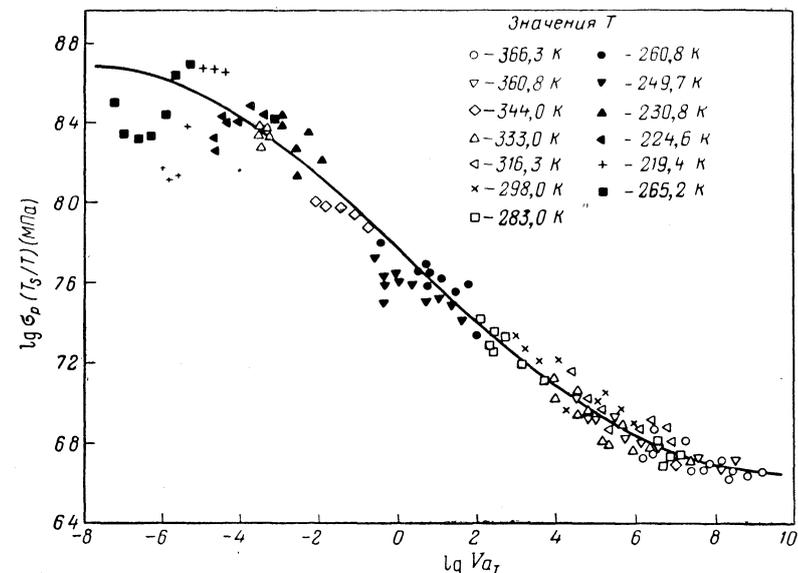


Рис. 1.3. Зависимость разрушающего напряжения от скорости деформации (температура T_s , к которой приведены ординаты и абсциссы, равна 263 К)

пряжения, при котором разрушение наступает через заданное число циклов, или *сопротивлением утомлению*, т. е. числом циклов деформации до разрушения. Последнюю величину иногда называют также *выносливостью*. Естественно, что прочность при многократных деформациях существенно зависит как от частоты деформации, так и от температуры.

Статистическая природа прочности полимерных материалов

А. П. Александров и С. Н. Журков [99] предложили статистическую теорию прочности хрупких тел. Согласно развитым ими представлениям разрыв происходит не только одновременно по всей поверхности разрушения, но и постепенно. Разрыв начинается с самого опасного очага разрушения, где напряжение достигает значения, сравнимого с величиной теоретической прочности. Затем происходит разрушение в других дефектных местах. Рост трещины заканчивается разрывом материала.

Одно из основных положений статистической теории прочности хрупких тел сводится к тому, что распределение дефектов в образце подчиняется законам статистики. Более опасные дефекты встречаются реже, чем менее опасные, а прочность определяется самым опасным дефектом; поэтому образцы с малым поперечным сечением, например тонкие нити, имеют повышенную прочность не только за счет особенностей структуры поверхностного слоя.

По мере растяжения образца в результате его утонения возрастает напряжение. Если материал пластичен, то одновременно с возрастанием напряжения происходит перегруппировка частиц материала, приводящая к снижению («рассасыванию») напряжения. Когда скорость возрастания напряжения становится больше скорости уменьшения перенапряжений, на неоднородностях возникают перенапряжения, ведущие к разрыву. В принципе эта схема приложима и к кристаллам, так как показано, что кристаллы в определенных условиях обладают пластичностью.

Для разных тел, по-видимому, характерны различные механизмы образования трещин. В поликристаллах роль трещин играют участки неплотного контакта между отдельными кристаллическими зернами [100, с. 981]. В монокристаллах слабыми местами следует считать места выхода пластических сдвигов на поверхность [101, 102, с. 271]. Трещины могут возникать также на включениях или неоднородностях, механические свойства которых отличаются от механических свойств образца в целом [103, с. 51].

В настоящее время, когда установлено наличие многообразных надмолекулярных структур в полимерах, есть все основания предполагать, что от характера и распределения надмолекулярных образований существенно зависит однородность полимерного материала и, следовательно, распределение в нем микродефектов.

Статистическая теория прочности помимо установления общих закономерностей дает возможность более точно рассчитать разрушающие напряжения, которые приближаются к опытным значениям.

Статистическая природа прочности полимеров проявляется достаточно четко при их хрупком разрушении [104, с. 287]. Статистическая теория хрупкого разрушения была развита рядом авторов [99, 105—111].

При хрупком разрушении низкомолекулярных твердых тел нарастание напряжений в процессе предшествующей деформации может быть компенсировано и ограничено течением или релаксационными процессами. Особенностью хрупкого разрушения полимерных материалов является относительно большое значение релаксационных процессов в деформациях, предшествующих разрушению [104, с. 287]. Это относится также к образованию и росту первичных трещин.

При наблюдении поверхностей разрыва большого числа образцов из различных полимеров оказалось, что эти поверхности

разделяются на две зоны — зеркальную и матовую (шероховатую) [104, с. 287]. Рассмотрение поверхности хрупкого разрыва образцов из полиметилметакрилата и полистирола под микроскопом показало, что как зеркальная, так и матовая зоны характеризуются определенным рисунком. Вокруг зеркальной зоны расположены в беспорядке кривые, имеющие вид гипербол (рис. 1.4), что подтверждает развитие разрушения во времени.

Установлено, что зеркальные зоны, представляющие собой поверхности разрыва по месту первичных трещин, встречаются

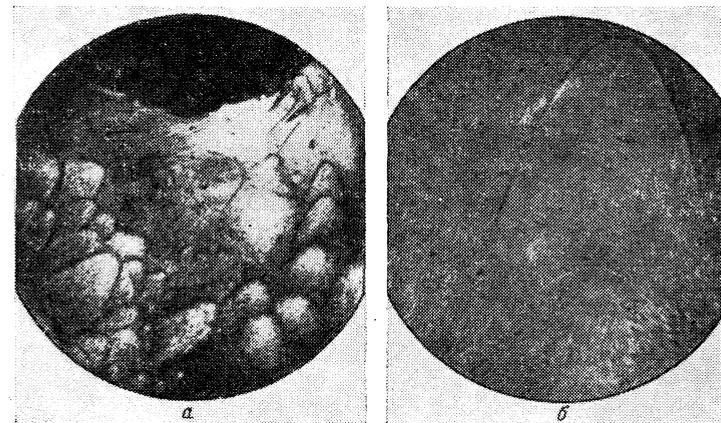


Рис. 1.4. Поверхность хрупкого разрушения при 288 К образцов полиметилметакрилата без пластификатора:

а — увеличение в 50 раз; б — отдельная гипербола при увеличении в 300 раз.

чаще всего у поверхности образца. Следовательно, вероятность нахождения опасного дефекта на поверхности больше, чем в объеме. По мере роста первичной трещины среднее напряжение в неразрушенной части образца увеличивается. Вследствие увеличения среднего напряжения возрастает перенапряжение на других внутренних дефектах, и начинают развиваться вторичные трещины. Линии встречи первичной и вторичной трещин создают на поверхности, образовавшейся после разрыва, характерный рисунок [104, с. 287].

Причины, вызывающие появление трещин в образце полимера, могут быть разными. К их числу относятся испарение растворителя или незаполимеризовавшегося мономера, царапины, наносимые в процессе изготовления изделия, и т. п.

Статистическая природа прочности полимеров проявляется не только при хрупком разрушении. Хорошо известно, что при определении прочности полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, когда разрушению предшествует значи-

тельная обратимая деформация, наблюдается разброс экспериментальных данных, обусловленный проявлением статистической природы прочности.

Распределение значений разрушающих напряжений для однотипных образцов обычно выражают с помощью функции распределения

$$dP = \rho(\sigma_p) d\sigma_p \quad (1.5)$$

где $\rho(\sigma_p) d\sigma_p$ — доля разрывов под действием разрушающих напряжений, лежащих между σ_p и $\sigma_p + d\sigma_p$.

Функция распределения характеризуется двумя величинами — модулем и средним значением разрушающего напряжения.

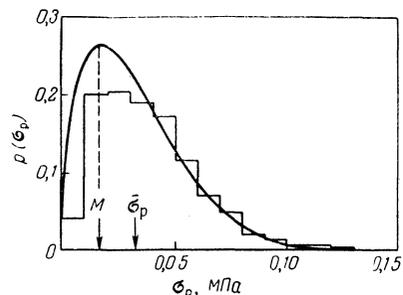


Рис. 1.5. Экспериментальная и расчетная кривые распределения разрушающего напряжения волокон.

Статистические теории прочности рассматривают характер статистического распределения степени опасности дефектов, которые при прочих равных условиях определяют прочность материала [105—110]. При хрупком разрушении полимеров наиболее опасные дефекты в них образуются не случайно, а определяются свойствами самого материала [111, с. 313].

Помимо влияния механической обработки и абразивного износа поверхности образцов большое значение имеют условия изготовления, возникновение анизотропии и «замораживание» напряжений.

Модуль M (рис. 1.5 и 1.6) численно равен напряжению, которому соответствует максимум на кривой распределения. Модуль, следовательно, представляет собой наиболее часто встречающееся значение разрушающего напряжения. Среднее значение разрушающего напряжения определяется уравнением

$$\bar{\sigma}_p = \int_0^{\infty} \sigma_p \rho(\sigma_p) d\sigma_p \quad (1.6)$$

и приблизительно равно среднеарифметическому значению из ряда измерений. Среднеарифметическое значение и модуль точно совпадают только при симметричной форме кривой распределения, например при распределении типа гауссова.

Величина распределения определяется стандартным отклонением по уравнению

$$\bar{S}^2 = \int_0^{\infty} (\sigma_p - \bar{\sigma}_p)^2 \rho(\sigma_p) d\sigma_p \quad (1.7)$$

Часто используют интегральное распределение:

$$q(\sigma_p) = \int_0^{\sigma_p} \rho(\sigma_p) d\sigma_p \quad (1.8)$$

Кривая распределения характеризует вероятность того, что образец разрушится под напряжением, меньшим или равным σ_p . Иными словами, $q(\sigma_p)$ — это часть образцов, которая характеризуется значением разрушающего напряжения, лежащим в интервале от 0 до σ_p .

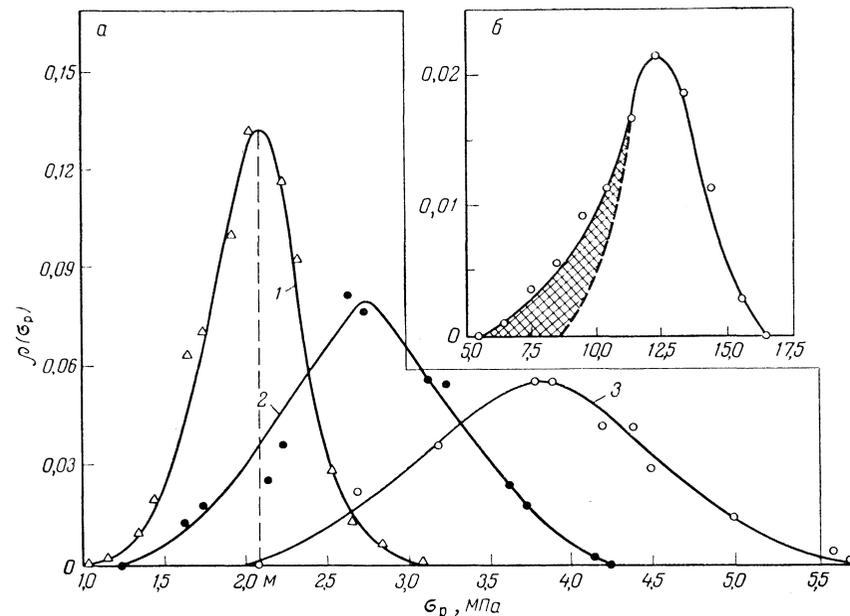


Рис. 1.6. Кривые распределения разрушающего напряжения вулканизатов бутадиен-стирольного каучука:

a — ненаполненный каучук, толщина образца: 1 — 2,2 мм; 2 — 1,2; 3 — 0,4 мм; b — наполненный каучук, толщина образца 1 мм.

На рис. 1.5 представлено распределение значений разрушающих напряжений, полученное в результате испытания на разрыв 1000 образцов целлюлозных волокон [112, с. 325]. Ступенчатая кривая представляет собой функцию распределения, найденную опытным путем. Площадь каждой ступени равна относительному числу волокон, для которых значения разрушающих напряжений лежат между 0,0 и 0,1; 0,1 и 0,2 и т. д. Плавная кривая построена в соответствии с теоретическим уравнением Вейбула [105]:

$$q(\sigma_p) \approx \left(\frac{\sigma_p}{3,77} \right)^{0,53} e^{-(\sigma_p/3,77)^{1,53}} \quad (1.9)$$

Из рис. 1.5 видно, что большая часть опытных значений разрушающего напряжения лежит правее максимума кривой. Из этого следует, что значение молекулярной массы M и среднее значение разрушающего напряжения $\bar{\sigma}_p$ не совпадают: модуль меньше среднего значения. Для натурального каучука получен противоположный результат [113, с. 425] — значение модуля оказалось больше среднего значения разрушающего напряжения. Г. М. Бартенев [115, с. 49] впервые теоретически рассмотрел функции распределения разрушающего напряжения для резин. Несколько позже появилась аналогичная работа Кейса [113, с. 425]. Из работ Эпштейна [114, с. 140] следует, что в материале распределены микронадрывы или дефекты, вызывающие его ослабление по аналогии с хрупкими стеклами.

На рис. 1.6 приведены кривые распределения разрушающих напряжений, рассчитанных на начальное сечение образца вулканизата бутадиен-стирольного (некристаллизующегося) каучука [115, с. 50]. По оси ординат отложено значение

$$\rho(\sigma_p) = \frac{1}{N} \frac{\Delta N}{\Delta \sigma_p}$$

где N — число образцов данной серии; ΔN — число образцов, характеризующихся значениями разрушающего напряжения, лежащими в интервале от σ_p до $\sigma_p + \Delta \sigma_p$; $\rho(\sigma_p)$ — относительное число образцов со значением σ_p , лежащим в выбранном интервале, деленное на величину выбранного интервала.

Из рассмотрения кривых следует, что среди образцов вулканизатов попадают образцы с различными значениями σ_p . Образцы с очень малым значением σ_p и с очень большим значением σ_p встречаются редко. Следовательно, если в результате испытаний технологу необходимо дать ответ, каково значение σ_p , характеризующее данный полимер, то целесообразно определять наиболее вероятное значение σ_p , соответствующее максимуму на кривой $\rho(\sigma_p) = f(\sigma_p)$. Вместе с тем необходимо иметь в виду, что даже при строго определенных условиях испытания будут встречаться образцы с большим и образцы с меньшим значениями прочности.

Возникает вопрос, следует ли при расчетах изделий ориентироваться на наименьшее из возможных значений или принять прочность материала равной статистически усредненному значению этой величины. По-видимому, целесообразно последнее, так как, взяв определенный запас прочности, как это обычно делается при конструировании изделий, можно фактически учесть вероятность разрыва при напряжениях меньше среднего.

Разброс значений σ_p , поскольку он связан с неоднородностью материала, может служить характеристикой ее, а количественная оценка разброса — количественной оценкой механической неоднородности.

В зависимости от технологии получения полимерного материала характер кривых распределения может быть различным.

Так, кривые на рис. 1.6 симметричны и с уменьшением толщины образца смещаются в сторону повышения прочности. Чем больше толщина образца, тем меньше разность между наибольшими и наименьшими значениями σ_p . В то же время максимальное значение $\rho(\sigma_p)$ с увеличением толщины образца возрастает. Если по оси ординат откладывать отношение $\rho(\sigma_p)$ к $\rho(\sigma_{p, \max})$, а по оси абсцисс — отношение $\sigma_p/\sigma_{p, \max}$, то получится кривая (рис. 1.7), соответствующая распределению Гаусса. Как уже упоминалось, для материалов, характеристики прочности которых подчиняются распределению Гаусса, наиболее вероятное значение прочности совпадает со средним арифметическим [116].

Гауссово распределение наблюдается не всегда. Так, кривые распределения для вулканизатов, наполненных сажей (см. рис. 1.6), несимметричны. Появляется большее число образцов с низкими значениями σ_p , что объясняется увеличением числа неоднородностей с введением в резину такого компонента, как сажа. Показано [113, с. 425], что для несимметричного распределения применим двойной экспоненциальный закон. Таким образом, площадь, заштрихованная на рис. 1.6, может быть использована для оценки качества смешения наполнителя с полимером.

Из рассмотрения приведенных кривых следует также, что значение разрушающего напряжения σ_p , соответствующее максимуму кривой, уменьшается с увеличением толщины образцов (см. рис. 1.6). Естественно, что чем больше объем испытываемых образцов, тем вероятнее наличие в нем более опасных крупных дефектов. При деформации увеличиваются все дефекты, но наибольший дефект разрастается быстрее и его рост заканчивается разрывом образца. Отсюда следует, что размеры образца влияют на абсолютные значения характеристики прочности. Поэтому сравнение характеристик прочности возможно при условии испытания образцов одинаковых формы и размера.

При выборе формы образца учитывается то обстоятельство, что в местах, сжатых зажимами, образцы подвергаются дополнительному воздействию тем большему, чем сильнее сжатие. Образцы вследствие недостаточно сильного сжатия зажимами выскальзывают, так как удлинение образцов сопровождается уменьшением их поперечного сечения. Чтобы избежать разрушения образ-

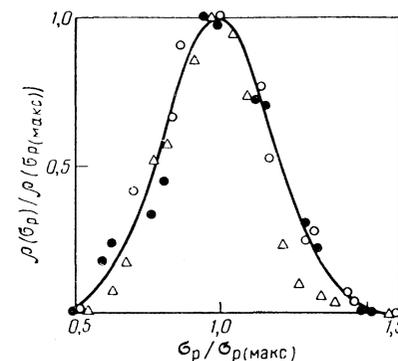


Рис. 1.7. Данные рис. 1.6, изображенные в относительных координатах:

△ — данные для образцов толщиной 2,2 мм; ● — толщина 1,2 мм; ○ — толщина 0,4 мм.

цов в местах воздействия зажимов, в этих местах обычно увеличивают сечение образцов [32, с. 66; 50, с. 165; 117; 658, с. 203]. Если испытываются пленки или тонкие пластины, то штанцевым ножом вырезают образцы в виде двойных лопаточек. Если же испытанию подвергается полимер в виде блока, то из него вытачиваются образцы в виде утолщенных в местах зажимов цилиндров, поверхность которых подвергается шлифовке и полировке (чтобы избежать уменьшения прочности образца за счет царапин, нанесенных на поверхность в процессе ее обработки). Применяются также образцы в форме колец, надеваемых на специальные зажимы и растягиваемых до разрыва [117—120]. В некоторых случаях на образцы предварительно наносят надрез или зарубку. При этом определяется сопротивление материала разрастанию надреза под влиянием деформирующего напряжения [121, с. 12].

Представляется целесообразным обсудить основные принципы статистического рассмотрения прочности полимерного материала.

В качестве примера рассмотрим результаты, полученные Кейсом для резины [113, с. 425]. Он исходил из того, что каждый образец материала, объем которого V , содержит nV дефектов, различающихся размерами. Каждый образец содержит дефекты наибольшего и наименьшего размеров. В дальнейшем предполагается, что каждому дефекту соответствует определенная эффективность понижения прочности.

Разрыв происходит тогда, когда напряжение, приложенное к образцу, становится равным наименьшему значению прочности. Последнее определяется дефектом, вызывающим наибольшее ослабление (что противоречит молекулярно-кинетическим представлениям механизма разрушения полимеров). Анализ распределения значений прочности по Кейсу может быть осуществлен в двух вариантах.

Образец материала можно сравнить с таблицей случайных чисел и, если последнюю разделить на части равных размеров (образцов), каждая из которых содержит несколько чисел, то в каждой части будет содержаться некоторое наименьшее число. Можно принять, что эти числа пропорциональны прочности, тогда разрушение образца произойдет при достижении наименьшего значения прочности, выраженного наименьшим из случайных чисел. Распределение значений характеристик прочности оказывается по Кейсу аналогичным распределению наименьших чисел.

Можно считать иначе: дефекты имеют различные размеры. В этом случае модель представляет собой образец, содержащий дефекты, размеры которых распределены по определенному закону. Если такой образец разрезать на части, то в каждой из них среди различных дефектов будет дефект наибольших размеров. В этом случае следует ожидать, что образец разрушится по сечению, содержащему дефект наибольших размеров, и, следовательно,

разброс значений прочности будет определяться распределением наибольших дефектов в образцах.

Оба эти способа определения эффективности дефектов, которые приводят к понижению прочности материала, сводятся к одному и тому же способу математического описания.

Предполагается, что приложенная сила вызывает концентрацию напряжений, определяемую наибольшим дефектом, после чего происходит процесс, вызывающий разрушение образца. Если функция распределения дефектов $f(x)$ (где x — переменная, определяющая прочность образца, содержащего этот дефект, или размеры дефекта) вычислена для какой-либо конкретной модели рассматриваемой системы или сделано предположение о ее виде, то с помощью общего метода можно рассчитать распределение наибольших или наименьших значений [122, 123].

Пусть $f(x)$ — непрерывная функция, описывающая распределение дефектов по их размерам, где x — разрушающее напряжение. Тогда функция распределения $q_{nV}(x)$ для x_1 (наименьшего значения x) в образце, имеющем размеры nV , дается выражением [122]

$$q_{nV}(x_1) = nVf(x_1)[1 - F(x_1)]^{nV-1} \quad (I.10)$$

где $F(x)$ — интегральная функция распределения, соответствующая $f(x)$.

Поскольку предполагается, что разрушение образца за данное время происходит тогда, когда достигается напряжение, определяемое наибольшим дефектом в образце, то значение x_1 будет соответствовать наблюдаемой прочности образцов. Если же предположить, что $f(x)$ — непрерывная функция, описывающая распределение дефектов по их размерам, то функция распределения x_m (наибольших значений x) имеет вид

$$q_{nV}(x_m) = nVf(x_m)[F(x_m)]^{nV-1} \quad (I.11)$$

Из уравнений (I.10) и I.11) можно вычислить моды, или наиболее вероятные значения x_1 и x_m . Интегральные функции распределения, соответствующие уравнениям (I.10) и (I.11), имеют вид

$$G_{nV}(x_1) = 1 - [1 - F(x_1)]^{nV} \quad (I.12)$$

$$G_{nV}(x_m) = [F(x_m)]^{nV} \quad (I.13)$$

Можно показать, что при больших значениях nV уравнения (I.12) и (I.13) стремятся к пределам:

$$\Phi'(x) = 1 - \exp[-nVF(x)] \quad (I.14)$$

$$\Phi''(x) = \exp\{-nV[1 - F(x)]\} \quad (I.15)$$

Приведенные выражения для $\Phi'(x)$ и $\Phi''(x)$ справедливы для любого вида функции $f(x)$. В общем случае уравнения (I.14) и (I.15) имеют несколько возможных (асимптотических) параметрических форм, позволяющих удовлетворить определенным

начальным условиям. Так, если $f(x)$ — экспоненциальная функция, т. е. $f(x) = \delta \exp(-\delta x)$, то правая часть уравнений (I.14) и (I.15) становится двойной экспоненциальной функцией x (один из асимптотических типов). Другой важный случай — это когда $f(x)$ представляет собой предельное распределение. При этом распределение для меньших значений x , получаемое из уравнения (I.14), приобретает вид

$$\Phi'(x) = 1 - \exp[-(x/x_0)^\beta] \quad (\text{I. 16})$$

где x_0 и β — константы.

Уравнение (I.16) определяет интегральную функцию распределения (другой асимптотический тип) [123]. Эта функция использовалась Вейбуллом при изучении прочностных и усталостных свойств [124]. Уравнению (I.16) соответствует функция распределения дефектов вида

$$\Phi(x) = (\beta/x_0) (x/x_0)^{\beta-1} \exp(x/x_0) \quad (\text{I. 17})$$

В приведенных выводах и сделанных приближениях предполагали, что влияние каждого дефекта на прочность не зависит от присутствия других дефектов. Предполагалось также, что их распределение или распределение характеризующих их параметров не изменяется в процессе опыта. Если первое из указанных условий выполняется не вполне строго, то формы уравнений (I.14) и (I.15) все равно сохраняются. Отклонения от второго условия приводят к более серьезным возражениям.

Кейс предположил, что разрушающее напряжение σ_p определяется выражением

$$\sigma_p = \sigma_0 (1 - \gamma x) \quad (\text{I. 18})$$

где σ_0 — разрушающее напряжение образца без дефектов; γ — положительная константа; x — первоначальная площадь трещины.

Он предположил также, что функция распределения x для $x > 0$ имеет вид

$$f(x) = \delta \exp(-\delta x) \quad (\text{I. 19})$$

где δ — константа.

Из уравнения (I.19) видно, что вероятность появления дефекта, имеющего размер x , монотонно убывает с увеличением его размеров. Поскольку размеры дефекта определяют его эффективность, то рассматривают распределение размеров наибольших дефектов. Интегральная функция распределения σ_p в этом случае получается подстановкой x из уравнений (I.18) и (I.19) в уравнение (I.15):

$$\Phi_V(\sigma_p) = 1 - \exp\left[-\exp\left\{\frac{\delta}{\gamma\sigma_0}(\sigma_p - \sigma^*)\right\}\right] \quad (\text{I. 20})$$

Здесь σ^* — наиболее вероятное значение разрушающего напряжения, связанное с объемом образца V и плотностью дефектов n соотношением

$$\sigma^* = \sigma_0 [(1 - C\gamma/\sigma) \ln nV] \quad (\text{I. 21})$$

Соответствующее дифференциальное распределение значений прочности определяется выражением:

$$\Phi_V(\sigma_p) = \frac{\delta}{\gamma\sigma_0} \exp\left\{\frac{\delta}{\gamma\sigma_0}(\sigma_p - \sigma^*)\right\} \exp\left[-\exp\left\{\frac{\delta}{\gamma\sigma_0}(\sigma_p - \sigma^*)\right\}\right] \quad (\text{I. 22})$$

Из уравнения (I.21) следует, что наиболее вероятное значение прочности должно уменьшаться линейно с увеличением логарифма объема образца, а из уравнения (I.22) — что распределение значений прочности должно быть «вытянуто» в сторону меньших значений.

Кейс испытал 200 образцов в виде двусторонних лопаток из резины на основе НК и БСК, наполненных канальной сажей, при скорости растяжения 8,3 мм/с. Значения σ_p для НК и для БСК оказались соответственно равными 18,72 и 10,13 МПа, а значения $\sigma_0\gamma/\delta$ равными 1,07 и 0,89 МПа. Согласие между теорией и опытом оказалось хорошим. Однако данные Кейса могут быть также описаны распределением типа Вейбулла [4, с. 356] со значением $\beta = 16,6$.

Таким образом, согласие между теоретическим и экспериментальным распределением прочности еще недостаточно для того, чтобы подтвердить преимущество какого-либо определенного выражения для $f(x)$. Существует еще один метод проверки правильности предположения о виде функции $f(x)$, заключающейся в изучении зависимости моды прочности, определяемой уравнениями (I.10) и (I.11), от размеров образца. Дело в том, что вид функции $f(x)$ определяет характер этой зависимости. Так, функция (x) , выбранная Кейсом, предсказывает линейное изменение σ^* в зависимости от $\lg V$ [см. уравнение (I.21)]. Другой вид $f(x)$ приведет к другой зависимости σ^* от V . Например, при распределении Вейбулла значение σ^* изменяется как $V^{-1/3}$, а если $f(x)$ описывает нормальное распределение, то σ^* изменяется приблизительно как $(\lg V)^{-1/2}$. Следовательно, подтверждение возможности использования какого-либо конкретного вида функции $f(x)$ должно быть основано на изучении зависимости прочности от объема или размеров образца.

Хигучи [125, с. 173] нашел для трех саженатолненных резины (одной на основе НК и двух на основе БСК), что зависимость среднего значения σ_p от $\lg V$ для них приблизительно линейна; это подтверждает справедливость представлений Кейса. Статистические теории позволяют быстро и удобно обрабатывать экспериментальные данные, в особенности применяя ЭВМ.

Существенный интерес представляет статистическая теория накопления повреждений в композиционных материалах и масштабный эффект надежности, рассмотренные в последнее время Болотиным [606, с. 247—255]. Разработка общих принципов переноса результатов испытания образцов или малых моделей на реальные изделия и конструкции представляет существенный практический интерес. Естественно, что наиболее общий подход

к задаче прогнозирования разрушения композиционных материалов должен основываться на использовании кинетических моделей. Однако размерность пространства, координатами которого являются характеристики состояний тела для моделей, соответствующих практическим ситуациям, в большинстве случаев оказывается столь большой, что затрудняет их использование [607]. Болотин, используя концепцию накопления квазинезависимых дефектов, разработал стохастические модели, позволяющие вычислять функции надежности и долговечности с учетом масштабного эффекта. При этом делается ряд допущений.

1. Концентрация дефектов, предшествующая моменту разрушения столь мала, что взаимодействием отдельных дефектов можно пренебречь.

2. Объем разрушающего тела (или часть объема, ответственного за разрушение тела в целом) может быть разбит на весьма большие числа первичных объемов, в пределах которых локализуются возникающие при нагружении тела дефекты. Все дефекты разделены по классам, в пределах которых они не различаются ни по размерам, ни по ориентации.

3. Разрушение тела происходит, когда число дефектов в нем достигнет некоторого предельного значения, зависящего от значения напряжения в этот момент времени.

4. Возникновение повреждения класса j за время t во взятом наугад элементе является случайным событием с вероятностью $F_j(t)$, зависящей только от $\sigma_p(t)$.

5. Число повреждений, приводящих к разрушению, достаточно велико, чтобы к относительным мерам повреждения можно было применять предельные теоремы теории вероятностей.

Исходя из сформулированных выше допущений, Болотин для функции надежности [608] для тела объемом V получил:

$$R(t) \sim \int_{\Omega} p(y; t) dy; \Omega = \{y: g[y(t), \sigma(t)] < 1\} \quad (1.23)$$

где $p(y; t)$ — плотность вероятности соответствующей меры дефекта; $y(t)$ — r -мерный векторный процесс (здесь $y_j = \mu_j/m_j$, μ_j — число дефектов класса j , m_j — максимальное число дефектов этого класса).

В общем случае тело рассматривается состоящим из совокупности n критических объемов V_1, V_2, \dots, V_n , разрушение каждого из которых приводит к разрушению тела в целом. Соответствующие функции надежности обозначаются через: $R_1(t), R_2(t), \dots, R_n(t)$. Функция надежности для тела в целом дается соотношением

$$R(t) = \prod_{h=1}^n R_h(t) \quad (1.24)$$

Выражение (1.24) представляет собой концепцию «слабого звена» на уровне микрообъемов V_1, V_2, \dots, V_n . При увеличении числа таких макрообъемов надежность системы должна уменьшаться.

В зависимости от условий эксплуатации изделий из полимерного материала к ним предъявляют определенные требования в отношении прочности. В связи с этим возникает необходимость характеризовать прочность значением разрушающего напряжения, максимальным значением удлинения, долговечностью и т. п. Режим деформации в ходе испытаний должен соответствовать режиму работы материала в изделии и быть удобным для определения искомой характеристики прочности. При выяснении общих закономерностей прочности удобно пользоваться режимами, при которых можно проследить влияние одного из факторов (например, температуры) на данный показатель прочности (например, на σ_p) при сохранении других факторов неизменными.

Различают несколько основных режимов деформаций, при которых определяют соответствующие показатели прочности: режим постоянства деформирующего напряжения; режим постоянства скорости нагружения; режим постоянства скорости разгрузки; режим постоянной скорости деформации, который в большинстве случаев заменяется неадекватным ему режимом постоянной скорости растяжения (в последнем случае аппаратное оформление сравнительно легко обеспечивает постоянство скорости перемещения одного из зажимов); режим циклического нагружения. Особо следует выделить режим деформации в условиях воздействия агрессивных сред. Если скорость нагружения достаточно велика, то испытание носит характер удара. Прочность при таком режиме характеризуется величиной *ударной вязкости*. В последние годы все больший интерес со стороны исследователей прочности полимерных материалов проявляется к показателям резания [4, с. 386—404].

Испытание полимеров на долговечность при постоянном деформирующем напряжении

Для измерения небольших изменений долговечности необходимы устройства для быстрого нагружения образцов и малоинерционные системы, способные регистрировать напряжения, кратковременно возникающие в образце. В противном случае время нагружения при переменном напряжении может оказаться сравнимым с долговечностью, определяемой при постоянном напряжении.

Для правильного измерения долговечности необходимо, чтобы напряжение оставалось постоянным на протяжении всего времени испытания, иначе потребуются проведение громоздких пересчетов.

Наилучшим образом этим требованиям удовлетворяет механический импульс в виде ступеньки с достаточно резким передним фронтом. Однако возможна ситуация, когда сила мгновенно воз-

растает, но возникающие в образце напряжения и деформации устанавливаются не сразу, а процесс установления заданного напряжения может значительно исказить результаты измерений.

Удобная и строгая методика определения долговечности была разработана С. Н. Журковым и Э. Е. Томашевским [47, с. 933], которые проводили быстрое нагружение с помощью электродинамического устройства, показанного на рис. 1.8. Легкая пластмассовая катушка 1 с обмоткой из алюминиевой эмалированной проволоки свободно перемещается в кольцевом зазоре электромагнита 2.

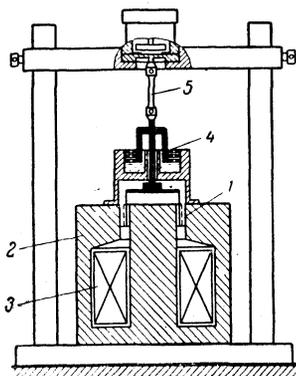


Рис. 1.8. Устройство для быстрого нагружения:

1 — катушка с алюминиевой обмоткой; 2 — электромагнит; 3 — обмотка электромагнита; 4 — демпфер; 5 — испытуемый образец.

Индукция магнитного поля в зазоре, создаваемого обмоткой 3, достигает 1 Т. Изменяя силу тока в катушке, можно прикладывать к испытуемому образцу 5, присоединенному к подвижной системе, растягивающую силу необходимой величины. Чтобы иметь возможность управлять формой силового импульса при ударном нагружении, между образцом и подвижной катушкой включен жидкостный демпфер 4, выполненный в виде трех легких дюралюминовых дисков с отверстиями, помещенных в стакан с маслом. Необходимый коэффициент затухания подбирают, поворачивая один диск относительно другого и изменяя тем самым степень открытия отверстий. Вместо механического демпфера можно применить электрическое устройство.

Кратковременные усилия, действующие на образец, удобно регистрировать осциллографическим методом. Схема состоит из емкостного датчика, производящего амплитудную модуляцию тока высокой частоты, усилителя, детектора и катодного осциллографа. Благодаря высокой частоте собственных колебаний датчика (до 100 кГц) достигается неискаженная запись усилий в диапазоне частот от 0 до 5000—10 000 Гц. Прибор работает следующим образом. Усилие, действующее на образец, вызывает прогиб мембраны датчика, изменение емкости которого преобразуется в изменение электрического напряжения. Полученный электрический сигнал усиливается и производит вертикальное смещение луча на экране трубки осциллографа. Одновременно с подачей тока на катушку 1 (см. рис. 1.8) включается временная разверстка, которая осуществляет горизонтальное смещение луча осциллографа. На экране трубки осциллографа регистрируется изменение приложенного к образцу усилия во времени.

При длительных испытаниях, когда долговечность велика, возникает необходимость в специальных приспособлениях для поддержания напряжения в образце постоянным. Напряжение

в образце, находящемся под постоянной нагрузкой, постепенно увеличивается вследствие уменьшения поперечного сечения образца. Обычно применяют приспособления поплавкового или рычажного типа, автоматически уменьшающие нагрузку пропорционально изменению поперечного сечения образца. Схема одного из таких приспособлений [37, с. 66] приведена на рис. 1.9. Полагая, что объем образца при деформации остается практически по-

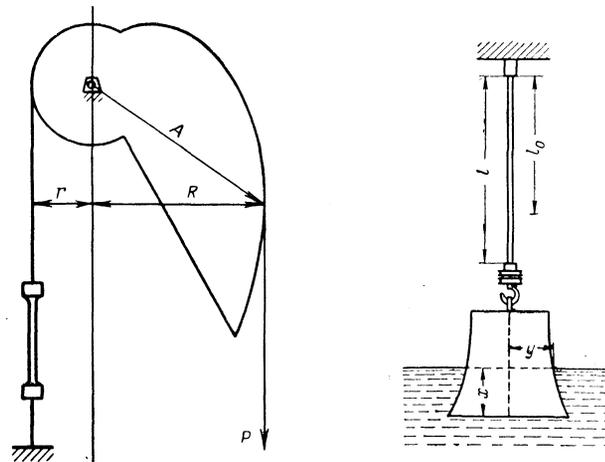


Рис. 1.9. Схема приспособления для поддержания постоянного напряжения.

Рис. 1.10. Устройство Андраде для поддержания постоянного напряжения.

стоянным, и образец растягивается однородно по длине, можно рассчитать профиль фигурного эксцентрика, исходя из следующего соотношения:

$$\frac{R}{r} = \frac{R_0}{r} \frac{1}{1 + \varepsilon} \quad (1.25)$$

где r — радиус круглого диска; R_0 и R — проекции радиуса-вектора A на горизонтальную ось в начальном и заданном положениях фигурного эксцентрика; ε — относительное удлинение образца.

Схема другого приспособления приведена на рис. 1.10. При опускании груза его вес уменьшается на величину веса вытесненной им жидкости, и благодаря этому напряжение остается постоянным. Форму груза подбирают так, чтобы при возрастании длины образца на x объем погружающейся при этом части груза соответствовал выталкивающей силе, компенсирующей уменьшение поперечного сечения образца. Радиус фигурного груза y на различной высоте x , соответствующей деформации образца и глубине погружения груза, рассчитывают по формуле:

$$y = \sqrt{\frac{ml}{\rho} \frac{1}{l_0 + x}} \quad (1.26)$$

где m — масса груза; l — длина образца на данной стадии деформирования; ρ — плотность жидкости; l_0 — длина деформированного образца.

На рис. 1.11 приведены результаты измерений долговечности органического стекла. Экспериментальные данные, полученные при прямом определении долговечности, охватывающие интервал

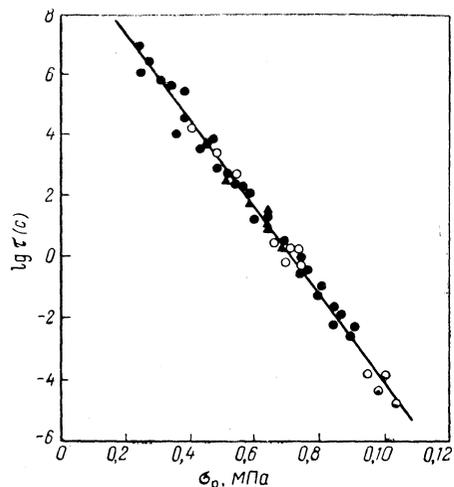


Рис. 1.11. Зависимость времени до разрыва от приложенного напряжения для органического стекла [49, с. 68]:

● — прямое измерение долговечности при постоянном напряжении; ▲ — время до разрыва при циклическом нагружении; ○ — долговечность, вычисленная по данным испытаний при непрерывном нагружении.

стоит в определении разрушающей силы при растяжении образца под действием постепенно увеличивающейся нагрузки. Определение прочности пластмасс при постоянной скорости перемещения зажимов можно проводить с помощью разрывной машины, позволяющей обычно измерять нагрузки на образец с погрешностью от 1 до 10% и варьировать скорость растяжения от 0,05 до 1000 мм/мин [658, с. 208]. При испытании резин применяются разрывные машины, обеспечивающие скорости растяжения от 1,67 до 16,7 мм/с. Разрушающее напряжение при растяжении (в Па) вычисляют по формуле

$$\sigma_p = \frac{P}{bh}$$

где P — разрушающая нагрузка; b — ширина образца до испытания; h — толщина образца до испытания.

Испытания по различным описанным выше программам могут проводиться на различных установках. Одной из наиболее современных испытательных машин является модель фирмы «Инстрон».

времен от 10^{-3} до 10^7 с, сопоставлены со значениями долговечности, рассчитанными по данным опытов с непрерывным нагружением, и с результатами определения долговечности при циклическом нагружении.

Испытание прочности при постоянной скорости нагружения

Применяемые обычно для механических испытаний полимерных материалов машины работают при постоянной скорости перемещения зажимов. Долгое время серийных машин для стандартных испытаний полимеров с постоянной скоростью нагружения не было [50, с. 126].

Испытание с постоянной скоростью нагружения со-

стоит в определении разрушающей силы при растяжении образца под действием постепенно увеличивающейся нагрузки. Если тело подвергается действию изменяющихся во времени напряжений, то его разрушение происходит непрерывно в соответствии с характером изменений действующего напряжения. Если напряжение σ_1 действовало в течение времени Δt_1 , то вследствие необратимости процесса разрушения долговечность после испытания уменьшится. Можно принять это относительное уменьшение долговечности равным $\Delta t_1/\tau_p$. При дальнейшем воздействии деформирующей нагрузки происходит дальнейшее уменьшение долговечности, соответствующее $\Delta t_2/\tau_p$, и т. д. Когда сумма относительных уменьшений долговечности станет равной единице, произойдет разрушение. Эта схема, по-видимому, справедлива в тех случаях, когда при деформации не происходит значительного изменения структуры материала, так как в противном случае каждому состоянию деформированного материала будет соответствовать свое, отличное от других состояний, значение относительного уменьшения долговечности.

Рассматривая материалы, находящиеся в определенном физическом и фазовом состоянии, не изменяющемся в процессе деформации, можно прийти к следующим выводам.

Если образец подвергнут в произвольной последовательности действию напряжений σ_i , каждому из которых соответствует долговечность $\tau_p(\sigma_i)$, а время действия равно Δt_i , то разрыв в соответствии с критерием Бейли [434, с. 21] произойдет при условии [51, с. 127]:

$$\sum \frac{\Delta t_i}{\tau_p(\sigma_i)} = 1 \quad (1.27)$$

При непрерывном изменении σ со временем $\sigma = f(t)$ суммирование заменяется интегрированием:

$$\int_0^{\tau'_p} \frac{dt}{\tau_p[\sigma(t)]} = 1 \quad (1.28)$$

где τ'_p — время с момента нагружения образца до его разрушения под действием переменной нагрузки.

Результаты испытаний на долговечность, полученные при $\sigma_p = \text{const}$, можно выразить в терминах характеристик прочности при постоянной скорости роста напряжения ω . При возрастании напряжения с постоянной скоростью ω , согласно приведенному выше критерию разрыва, для определения напряжения $\sigma = \omega t$, при котором произойдет разрыв образца, надо проинтегрировать уравнение [49, с. 68]:

$$\int_0^{\tau'_p} \frac{dt}{Ae^{-\alpha\omega t}} = 1 \quad (1.29)$$

где A и α — параметры, зависящие от свойства материала, которые можно определить экспериментально по прямому $\ln \tau'_p = f(\sigma)$.

Знаменатель подынтегрального выражения характеризует временную зависимость прочности, которая будет обсуждаться в дальнейшем более подробно. Учитывая, что $Ae^{-\alpha\sigma_1} = \tau'_p$ (где σ_1 — максимальное напряжение), получим:

$$\frac{1}{\tau'_p} - \frac{1}{A} = \alpha\omega \quad (I.30)$$

В подавляющем большинстве случаев $\tau'_p \ll A$, и вторым членом можно пренебречь, т. е.

$$\frac{1}{\tau'_p} = \alpha\omega \quad (I.31)$$

Логарифмируя это выражение, получаем:

$$-\ln \tau'_p = \ln \alpha\omega \quad (I.32)$$

Так как

$$\tau'_p = Ae^{-\alpha\sigma_1}$$

то

$$\sigma_1 = \frac{\ln A\alpha}{\alpha} + \frac{1}{\alpha} \ln \omega \quad (I.33)$$

Полученное выражение связывает прочность при постоянном напряжении с прочностью при постоянной скорости роста напряжения.

Используя данные по разрыву при непрерывном нагружении, можно также определять величины долговечности. Долговечность τ'_p , соответствующая максимальному напряжению σ_1 , обратно пропорциональна скорости нарастания напряжения ω :

$$\tau'_p = \frac{1}{\alpha\omega} \quad (I.34)$$

Значения долговечности, вычисленные таким образом, представлены на рис. I.11 (белые кружки).

Предложенная схема пересчета применима при соблюдении следующих условий: каждый из режимов, из которых составляется общий режим нагружения до разрушения, должен описываться линейным уравнением вида $\ln \tau'_p = f(\sigma)$; в процессе нагружения не должно происходить существенного изменения структуры материала; процесс разрушения не должен осложняться протеканием химических реакций, активируемых полем механических сил. Последнее условие в общем виде не соблюдается при многократном нагружении [40, с. 286] (утомление, износ). Однако если число циклов до разрушения невелико, то роль химических процессов не успевает заметно проявиться [52, с. 1045] и приведенная выше схема может быть использована.

Экспериментальное исследование долговечности ряда конструкционных пластмасс при постоянных растягивающих нагрузках показало, что долговечность этих материалов зависит от продолжительности нагружения и «отдыха». Уменьшение продолжительности нагружения или увеличение продолжительности «отдыха» (в известных пределах) сопровождается увеличением долговечности, которое в ряде случаев на 3—4 порядка больше по сравнению с долговечностью при режиме $\sigma = \text{const}$. Получены данные, свидетельствующие о релаксационной природе процессов, обуславливающих разную долговечность при непрерывном нагружении и нагружении с «отдыхом» [53, с. 1731].

Уместно подчеркнуть, что все сказанное относится к случаю одноосного растяжения. Между тем, даже в пределах одноосной деформации механические свойства полимеров зависят от вида деформации (растяжение или сжатие). Так, отношение пределов вынужденной эластичности, определенных при испытании на сжатие $\sigma_{в(сжат)}$ и растяжение $\sigma_{в(раст)}$, $K = \sigma_{в(сжат)}/\sigma_{в(раст)}$ обычно больше единицы [54, с. 375].

Интересно, что как в случае растяжения, так и в случае сжатия гидростатическое давление значительно увеличивает прочность и пластичность полимерных материалов, разрушающихся хрупко при одноосном растяжении [55, с. 1043; 658].

Для практического использования деталей из полимерных материалов необходимо иметь данные сравнительных испытаний при разных напряженных состояниях. Существуют машины для механических испытаний полимеров, позволяющие проводить такие сравнительные испытания [56].

При решении вопроса, какому виду деформации следует подвергать полимер, чтобы определить, будет ли он работать в данном изделии, в ряде случаев необходимо использовать поляризационно-оптический метод определения напряжений [57, с. 1250; 58, с. 859].

Следует отметить, что полимер можно разорвать не увеличивая, а уменьшая нагрузку. Если в образце в начальный момент создано напряжение σ' , которому соответствует долговечность τ'_p ; то можно подобрать такую скорость нагружения, чтобы в определенный момент истекло время, в течение которого образец может находиться под нагрузкой, не разрываясь. В этот момент образец разорвется. Такой режим соответствует режиму постоянной скорости разгрузки.

Испытание прочности при циклическом нагружении

При циклическом нагружении значения циклического напряжения и деформации изменяются по определенному закону, колеблясь от минимальных значений до максимальных. Устройство испытательных машин обычно таково, что деформации и напряжения изменяются по синусоидальному закону. В тех случаях,

когда изменение напряжения и деформации происходит по более сложному периодическому закону, его тоже можно представить в виде суммы синусоидальных изменений. Итак, значения деформации колеблются от Y_{cp} до $Y_{cp} + 2Y$ (Y — амплитуда динамической деформации). Напряжения, в свою очередь, колеблются от X_{cp} до $X_{cp} + 2X$ (X — амплитуда динамических напряжений). Средние значения деформации и напряжения равны соответственно X_{cp} и Y_{cp} . Таким образом, имеются четыре характеристики динамического режима: две динамические (X и Y) и две статические (X_{cp} и Y_{cp}).

Поскольку многократное циклическое нагружение приводит к утомлению полимерного материала, целесообразно классифицировать испытания при циклическом нагружении в соответствии с сочетанием перечисленных характеристик так, как это принято при анализе результатов утомления полимеров. На рис. 1.12—1.15 показаны основные режимы испытаний и представлены возможные комбинации параметров циклического нагружения. Для каждого из четырех основных классов испытаний характерно изменение во времени каких-либо двух из четырех перечисленных параметров при постоянстве двух других.

Если при данном режиме сохраняется постоянным среднее значение деформации, относительно которого значения деформации колеблются во времени, то среднее значение напряжения будет непрерывно уменьшаться вследствие релаксации напряжения. И наоборот, если сохраняется постоянным среднее значение напряжения, то среднее значение деформации непрерывно возрастает вследствие явления ползучести. Аналогичные рассуждения применимы к значениям X и Y .

Таким образом, различают четыре класса испытаний при режиме циклического нагружения и два класса испытаний при постоянной скорости деформации и постоянной скорости нагружения. В большинстве случаев, однако, вместо постоянной скорости деформации осуществляется постоянная скорость перемещения зажимов.

Для сравнения результатов испытаний при циклическом нагружении с результатами, получающимися при использовании описанного ранее метода определения долговечности, удобно рассмотреть циклическое растяжение при воздействии импульсов, при которых напряжение периодически изменяется от нуля до некоторого постоянного значения. Считают, что при таком способе нагружения разрыв наступает, когда суммарная длительность пребывания образца под нагрузкой становится равной долговечности материала [49, с. 68]:

$$\sum \Delta t = \tau_p \quad (1.35)$$

где Δt — продолжительность импульса.

При испытании полимеров на прочность под воздействием циклических нагрузок следует учитывать химические процессы,

развивающиеся в объеме образца вследствие механической активации и повышения температуры [59, с. 339; 62, с. 824]. Характерные закономерности прочности не усложняются наложением химических процессов, если максимальные напряжения и деформации в каждом цикле соизмеримы с напряжениями и деформациями, приводящими к разрушению за один цикл [59, с. 339; 68, с. 109].

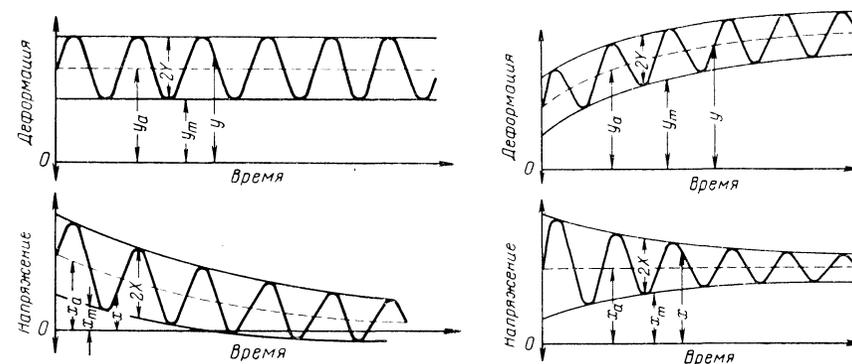


Рис. 1.12. Класс утомления А. Переменные: амплитуда динамического напряжения X и среднее статическое напряжение x_a ; постоянны: амплитуда динамической деформации Y и средняя статическая деформация y_a .

Подклассы:

1. Утомление при динамическом растяжении: $Y > 0$; $y_m > 0$.
2. Утомление при динамическом сжатии: $Y > 0$; $y_m \leq Y$.
3. Асимметричный цикл утомления: $Y > 0$; $[y_a] < Y$.
4. Симметричный цикл утомления: $Y = 0$; $y_a = 0$.
5. Релаксация при статическом растяжении: $Y = 0$; $y_a > 0$.
6. Релаксация при статическом сжатии: $Y = 0$; $y_a < 0$.
7. Прерывистая релаксация: $Y = 0$; $y_a = 0$.

Рис. 1.13. Класс утомления В. Переменные: амплитуда динамического напряжения X и средняя деформация y_a ; постоянны: амплитуда динамической деформации Y и среднее статическое напряжение x_a .

Подклассы:

1. Утомление при динамическом растяжении: $Y > 0$; $x_m \geq 0$.
2. Утомление при динамическом сжатии: $Y > 0$; $x_m \leq -2X$.
3. Асимметричный цикл утомления: $Y > 0$; $[x_a] < X$.
4. Симметричный цикл утомления: $Y > 0$; $x_a = 0$.
5. Ползучесть при статическом растяжении: $Y = 0$; $x_a > 0$.
6. Ползучесть при статическом сжатии: $Y = 0$; $x_a < 0$.
7. Прерывистая ползучесть: $Y = 0$; $x_a = 0$.

В зависимости от значений максимального напряжения и деформаций, развивающихся за цикл, решающее влияние на прочность оказывают либо химические, либо физические факторы.

Если режим утомления таков, что в каждом цикле развиваются малые напряжения и деформации, вызывающие разрушение только при большом числе циклов, то определяющую роль при разрушении играют потери энергии на внутреннее трение.

В каждом цикле деформации часть механической энергии расходуется на активацию химических процессов. Доля этих затрат тем больше, чем больше межмолекулярное взаимодействие.

Наоборот, при таких режимах, когда за цикл деформации развиваются большие напряжения и деформации, близкие к статистическим характеристикам прочности, прочность полимера

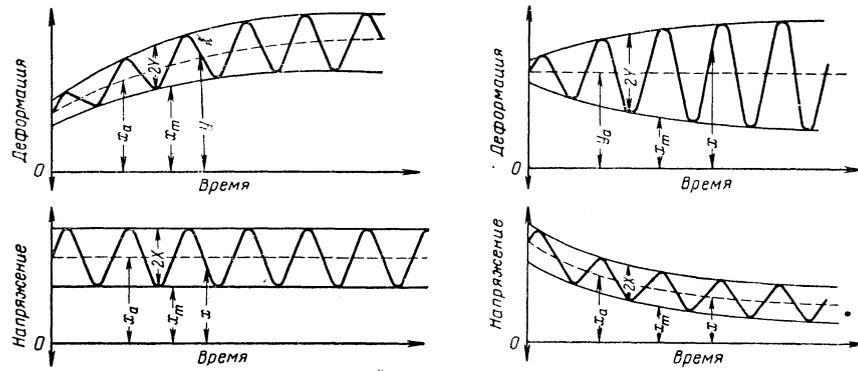


Рис. 1.14. Класс утомления С. Переменные: амплитуда динамической деформации и средняя статическая деформация y_a ; постоянны: амплитуда динамического напряжения X и среднее статическое напряжение x_a .

Подклассы:

1. Утомление при динамическом растяжении: $X > 0$; $x_m \geq 0$.
2. Утомление при динамическом сжатии: $X > 0$; $x_m \leq -2X$.
3. Асимметричный цикл утомления: $X > 0$; $[x_a] < X$.
4. Симметричный цикл утомления: $X > 0$; $x_a = 0$.
5. Ползучесть при статическом растяжении: $X = 0$; $x = 0$.
6. Ползучесть при статическом сжатии: $X = 0$; $x_a < 0$.
7. Прерывистая ползучесть: $X = 0$; $x_a = 0$.

Рис. 1.15. Класс утомления D. Переменные: амплитуда динамической деформации Y и среднее статическое напряжение x_a ; постоянны: амплитуда динамического напряжения X и средняя статическая деформация y_a .

Подклассы:

1. Утомление при динамическом растяжении: $X > 0$; $y_m \geq 0$.
2. Утомление при динамическом сжатии: $X > 0$; $y_m \leq -2Y$.
3. Асимметричный цикл утомления: $X > 0$; $[y_a] < Y$.
4. Симметричный цикл утомления: $0 < X$; $y_a = 0$.
5. Релаксация при статическом растяжении: $X = 0$; $y_a > 0$.
6. Релаксация при статическом сжатии: $X = 0$; $y_a \leq 0$.
7. Прерывистая релаксация: $X = 0$; $y_a = 0$.

определяется числом и прочностью связей, противостоящих разделению образца на части. В этом случае возрастание межмолекулярного взаимодействия способствует повышению сопротивления утомлению и динамической прочности.

Гуль и Щукин [41, с. 1025; 42, с. 997], используя в качестве критерия разрушения равенство значений разрушающего напряжения (σ_p) и максимального напряжения (σ_{\max}) (точнее

величины, мало отличающейся от σ_{\max}), действующего за цикл, вывели выражение для определения числа циклов N , необходимого для разрушения образца полимера в высокоэластическом состоянии:

$$N = \frac{RT}{\Delta U} \ln \frac{\sigma_p'}{\sigma_{\max}} \quad (1.36)$$

где ΔU — изменение потенциального барьера процесса разрушения за один цикл; σ_p' — первоначальная прочность образца до его утомления; σ_{\max} — максимальное действующее напряжение за цикл, позволяющий прогнозировать работоспособность эластомеров при длительном циклическом нагружении.

Ими сконструирован прибор, обеспечивающий утомление при циклических деформациях в режиме $\sigma_{\max} = \text{const}$, $\sigma_{\min} = \text{const}$ и позволяющий проверить пригодность формулы (1.36) для эластомеров, которые сильно изменяют структуру в процессе утомления.

Гуль и Щукин показали, что число циклов до разрушения образца, вычисленное по формуле (1.36), согласуется с результатами утомления при многократной деформации, приведенными в работах других исследователей, что дает возможность прогнозировать работоспособность полимеров при различных циклических испытаниях.

Они показали также, что изменение потенциального барьера ΔU и величина гистерезисных потерь связаны зависимостью:

$$\Delta U = \Omega \Delta A \quad (1.37)$$

где ΔU — изменение потенциального барьера за один цикл; ΔA — гистерезисные потери; Ω — коэффициент пропорциональности.

Показано, что поведение исследуемых объектов на всех стадиях утомления описывается уравнением, предложенным Гулем:

$$\sigma_p = K_1 V_1^n \exp \frac{U}{RT} \quad (1.38)$$

где U — потенциальный барьер процесса разрушения; V_1 — скорость растяжения; K_1 и n — параметры, определяемые природой материала, размерами и формой образца.

Для использования уравнения (1.36) необходимо определить максимальное напряжение, развивающееся за цикл деформации, и режим утомления, соответствующий условию $\sigma_{\max} = \text{const}$ и $\Delta \sigma = \text{const}$. Это осуществляется на приборе, представляющем собой модификацию ранее предложенного устройства для определения ползучести при циклических нагрузках [540].

Схема прибора представлена на рис. 1.16. Прибор состоит из электродвигателя 2, клиноременной передачи 3, редуктора 4 (с набором передаточных чисел $i = 1, 10, 100, 1000, 10\ 000$), механизма возвратно-поступательного движения 5, 6; захватов 7, 8 для крепления образца 1, термостата 9, 10, в который помещается образец, нагрузочного устройства 13, 14, 15, 16 (или

узла регулируемого торможения тяги нижнего захвата 8), сосуда 18 с жидкостью, в который погружается фигурный груз 17.

Прибор позволяет проводить испытания в интервале температур от -200°C до $+200^{\circ}\text{C}$ в различных газовых средах. Изменяя передаточное число редуктора, можно определять усталость при различных частотах; частоту можно изменять в пределах пяти порядков ($\nu=1420; 142; 14,2; 1,42; 0,142$ колебаний/мин). Максимальная допустимая нагрузка на образец составляет 2 кН (200 кг).

Прибор приводится в действие электродвигателем 2 мощностью 1 кВт и частотой вращения 14 220 об/мин. Среднее напряжение $\sigma_{\text{ср}}$, действующее на образец 1, определяется профилированным грузом 17, а амплитудное напряжение $\Delta\sigma$ задается нагрузочным устройством 13, 14, 15, 16. Циклическость испытания осуществляется за счет кривошипно-шатунного механизма 5, 6. Изменение среднего напряжения $\sigma_{\text{ср}}$ осуществляется за счет изменения веса груза 17, а амплитудного напряжения $\Delta\sigma$ — за счет изменения степени сжатия пружины 16.

При циклическом нагружении полимерные материалы значительно вытягиваются (до 500—1000%), что приводит к существенным изменениям поперечных размеров образца. Поскольку испытания на циклическую нагрузку проводятся в данном случае при условии $\sigma_{\text{макс}} = \text{const}$ и $\sigma_{\text{мин}} = \text{const}$, то при изменении поперечных размеров образца необходимо изменять силу, действующую на образец,

синхронно с изменением поперечных размеров. За основу устройства, обеспечивающего соответствующее уменьшение деформирующей силы, в спроектированном приборе взято устройство Андрее (см. рис. I.10). По мере вытягивания образца профилированный груз 17 опускается в сосуд 18 с жидкостью (см. рис. I.16). Вес груза будет уменьшаться (согласно закону Архимеда) во столько раз, во сколько уменьшилось поперечное сечение образца.

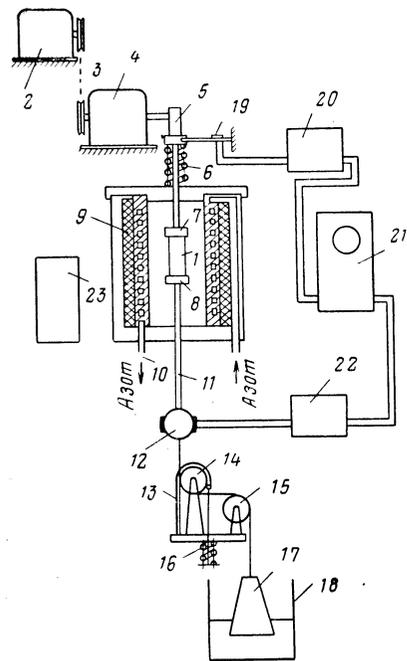


Рис. I.16. Схема установки для циклических испытаний в режимах $\sigma_{\text{макс}} = \text{const}$, $\Delta\sigma_{\text{макс}} = \text{const}$:

1 — образец; 2 — электродвигатель; 3 — клиноременная передача; 4 — редуктор; 5 — эксцентрик; 6 — пружина; 7, 8 — зажимы; 9 — электронагреватель; 10 — холодильник; 11 — тяга; 12 — динамометр; 13 — гибкая лента; 14, 15 — блоки; 16 — пружина; 17 — профилированный груз; 18 — резервуар с жидкостью; 19 — балка с тензометрами; 20, 22 — прибор В-2-3; 21 — катодный осциллограф; 23 — потенциометр.

Прибор работает следующим образом. Образец 1 (см. рис. I.16) из полимерного материала толщиной 20—500 мкм закрепляется в захватах 7, 8. Затем включается электродвигатель 2, вращение от которого передается с помощью клиноременной передачи 3 на редуктор 4, а затем на эксцентрик 5. При вращении эксцентрика 5 и за счет пружины 6 верхний захват 7 совершает возвратно-поступательное движение. При перемещении верхнего захвата 7 вниз образец нагружен только грузом 17, вес которого равен G (за вычетом потерь на трение в блоках 14, 15), а при перемещении вверх — на образец добавляется нагрузка ΔP при помощи нагрузочного устройства 13, 14, 16 (т. е. узла регулируемого торможения), состоящего из блока 14, гибкой ленты 13 и пружины 16. При испытании образец значительно деформируется, поэтому перемещение верхнего захвата 7 отличается от перемещения нижнего захвата 8. За счет подбора эксцентрика 5, груза 17 и величины ΔP можно добиться перемещения нижнего захвата равного нулю, поэтому инерционными силами системы можно пренебречь.

Для сопоставления временных зависимостей прочности твердых тел при статическом и циклических режимах нагружения была предложена установка [643, с. 766, 767], принципиальная схема которой изображена на рис. I.17. Мотор 1 с эксцентриком 2 на валу с помощью кривошипно-шатунного механизма 3 растягивает пружину 4, которая с помощью тяги 5, соединенной с демпфером 6, передает усилие образцу 7 и динамометру 8.

Устройство для измерения усилий представляет собой мембранный конденсатор с емкостью, зависящей от прилагаемой к нему силы. Изменение емкости конденсатора, включенного в один из контуров связи генератора синусоидальных колебаний с частотой 5 МГц, сопровождается изменением на выходе величины сигнала, регистрируемого с помощью осциллографа. Градуировка динамометра производится с помощью рычажного устройства 9. Масляный демпфер 6 в основном гасит паразитные пики напряжения. Система нагружения обеспечивает в течение опыта приблизительно постоянную амплитуду напряжения при циклическом

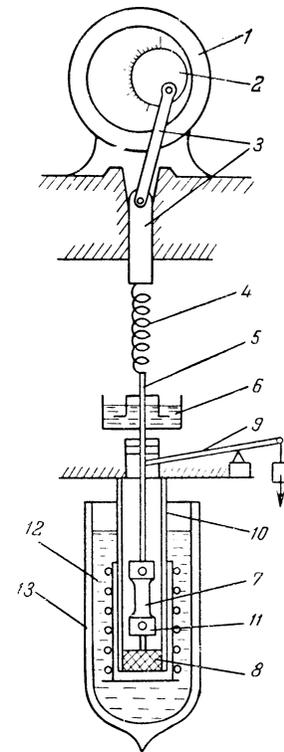


Рис. I.17. Схема установки для испытания материалов на долговечность при циклическом нагружении [646].

нагружении. В описанной выше схеме (см. рис. I.16) это условие выполняется более строго.

В установке, изображенной на рис. I.17, пружина 4 подобрана так, чтобы удовлетворялось условие $\Delta l_n = l_0 + \Delta l$, где Δl_n — первоначальная амплитуда деформации пружины, l_0 — исходная длина рабочей части образца; Δl — удлинение образца при разрыве. Это условие вытекает из требования постоянства напряжения $\sigma_t/\sigma_0 = 1$ и следует из уравнения, определяющего значение напряжения при разрыве образца:

$$\sigma_t = \frac{P_t}{S_t} = \frac{1 + \varepsilon}{S_0} K (\Delta l_n - \Delta l) \quad (I.39)$$

где P_t — конечная нагрузка; S_t — сечение образца перед разрывом; S_0 — исходное сечение образца; $\varepsilon = \Delta l/l_0$ — относительное удлинение образца перед разрывом; K — жесткость пружины.

Выражение (I.39) можно переписать в виде:

$$\sigma_t = \sigma_0 (1 + \varepsilon) \left(1 - \frac{\Delta l}{\Delta l_n} \right) \quad (I.40)$$

При $\sigma_t/\sigma_0 = 1$ величина $\Delta l_n = l_0 + \Delta l$.

Необходимая для соблюдения этих условий деформация пружины задается эксцентриком 2. Изменение амплитуды напряжения при заданном значении эксцентриситета осуществляется сменой пружин 4.

В настоящее время разработано два варианта установок описанной схемы: в виде настольной машины и в виде стенда, состоящего из нескольких установок.

Термостатирование образцов проводится путем использования трубки-держателя. В дне трубки устанавливается динамометр, к мембране которого крепится неподвижный зажим. Такая конструкция позволяет применять методы термостатирования с использованием съемного трубчатого нагревателя и сосуда Дьюара с охлаждающей жидкостью.

Стенд позволяет проводить циклические испытания в интервале температур от -196 до $+600^\circ\text{C}$. Диапазон изменения частот нагружения от $2,4 \cdot 10$ до $1,8 \cdot 10^{-4}$ Гц обеспечивается применением соответствующих редукторов.

Описанные выше установки позволяют испытывать образцы в виде пленок, фольги или волокон только на растяжение. Однако, применяя рессиверы, можно испытывать также малогабаритные образцы и при знакопеременном нагружении. Такого рода испытания, в том числе и при симметричном цикле, рассмотрены, например, в [644, с. 948; 645, с. 433].

Испытание полимеров резанием

Процесс резания полимерного материала представляет как самостоятельный интерес, так, по-видимому, может быть в дальнейшем использован для оценки изменения прочности полимеров при разных деформациях, а также их сопротивления абразивному износу.

Резание является разновидностью регулируемого разрушения. Оно может проводиться в статических и динамических условиях. Рассмотрим сначала первый случай.

Разрезание образцов резины, предварительно растянутых и нерастянутых, осуществляли на приборе [646, с. 31], схема которого показана на рис. I.18. Основными частями прибора являются подложка 1 и клиновидный нож 2. Все подвижные узлы прибора укреплены на штоке 4, их вес скомпенсирован противовесом.

Разрезание образцов происходит под действием постоянного груза. Для поддержания постоянной температуры в зоне разрезания прибор оборудован камерой, в полые стенки которой подается вода из ультратермостата или пары азота.

Кинетическая кривая разрезания записывалась автоматически с помощью фотодиода, который перемещался вместе с ножом относительно неподвижного осветителя; изменяющееся при этом электрическое напряжение подавалось на самописец.

За основные параметры разрезания принимали сопротивление разрезанию, определяемое нагрузкой P_{pz} или условным контактным напряжением σ_{pz} ($\sigma_{pz} = P_{pz}/S$, где S — площадь контакта режущей кромки ножа с образцом), и продолжительностью разрезания t_{pz} образца.

На кинетических кривых разрезания в общем случае можно выделить три стадии процесса (рис. I.19):

I. Быстрое упругое деформирование образца. При снятии нагрузки образец полностью восстанавливается, и след ножа на нем исчезает; глубина внедрения ножа h на этой стадии пропорциональна величине нагрузки.

II. Медленное нарастание остаточных деформаций вследствие химического течения материала. После снятия нагрузки на об-

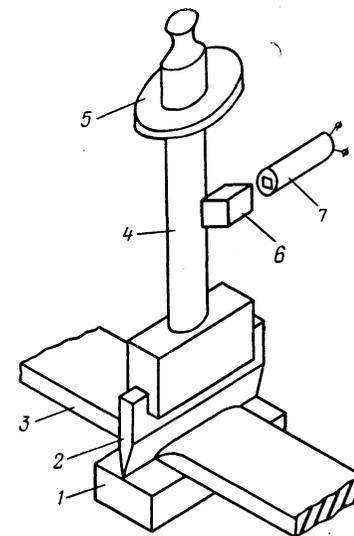


Рис. I.18. Схема прибора для исследования процесса разрезания резины:

1 — подложка; 2 — клиновидный нож; 3 — образец; 4 — шток; 5 — груз; 6 — фотодиод; 7 — осветитель [646, с. 31].

разце остается неисчезающий след ножа и образуются отдельные надрезы. Внедрение ножа на этой стадии происходит с постоянной скоростью V_{II} .

III. Резкое ускорение процесса разрезания вследствие разрастания образовавшегося надреза. На этом этапе хорошо видно разрушение образца.

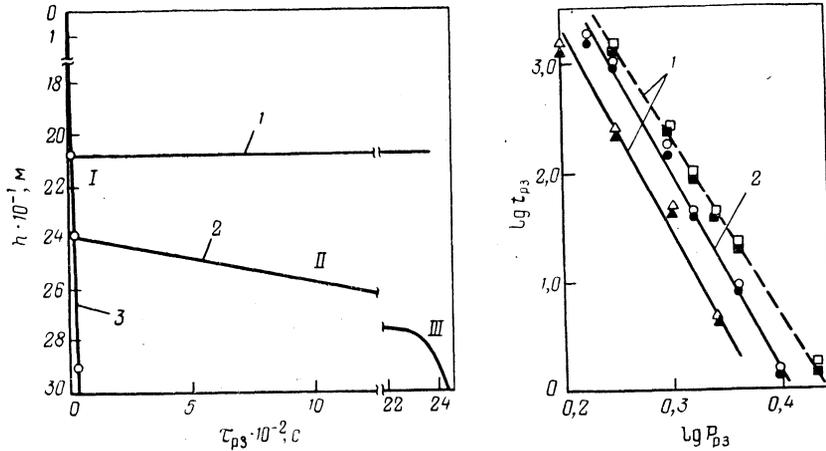


Рис. 1.19. Кинетика разрезания ненаполненной резины из НК при разных нагрузке P_{pz} и степени предварительного растяжения ϵ_n образцов [646, с. 31]: 1 — $\epsilon_n = 0\%$; $P_{pz} = 1$ Н; 2 — $\epsilon_n = 250\%$, $P_{pz} = 19$ Н; 3 — $\epsilon_n = 0\%$, $P_{pz} = 30$ Н.

Рис. 1.20. Зависимость продолжительности разрезания ненаполненной резины из НК вдоль (—) и поперек (---) оси растяжения от нагрузки P_{pz} и степени предварительного растяжения ϵ_n образцов [646, с. 31]:

○, △, □ — эксперимент; ●, ▲, ■ — расчет; 1 — $\epsilon_n = 50\%$; 2 — $\epsilon_n = 0\%$.

Зависимости $V_{II} - \sigma_{pz}$ и $t_{pz} - \sigma_{pz}$ однотипны:

$$V_{II} = A\sigma_{pz}^n \quad (I.41)$$

$$t_{pz} = B\sigma_{pz}^{-n} \quad (I.42)$$

На рис. 1.20 показано влияние величины P_{pz} , пропорциональной σ_{pz} , и степени предварительного растяжения ϵ_n на значение t_{pz} как экспериментально определенное, так и вычисленное по уравнению

$$\lg t_{pz} = \lg AB - \lg V_{II} \quad (I.43)$$

Из этих данных видно, что величина t_{pz} в основном характеризуется скоростью разрезания на второй стадии.

Общий вид кинетической кривой разрезания образца зависит от величины прикладываемой нагрузки. При малых нагрузках, практически неспособных вызывать заметное химическое течение

и разрушение материала, наблюдается только первая стадия процесса разрезания, а участки II и III кривой 2 (см. рис. 1.19) переходят на кривой 1 в прямую, параллельную оси абсцисс; при средних нагрузках процесс разрезания включает все три стадии; при больших нагрузках образец разрушается уже в процессе нагружения, и участки II и III кривой исчезают, сливаясь с участком I.

Величина нагрузки, при уменьшении которой наблюдается только упругое деформирование материала, а при увеличении — его разрушение, условно названа критической $P_{кр}$.

Обнаружено резкое возрастание модуля упругости, связанное с возникновением в образце при $P_{pz} > P_{кр}$ зоны всестороннего сжатия, обнаруженной при исследовании распределения напряжений в нем методом фотоупругости.

Зона всестороннего сжатия при небольшой глубине внедрения ножа (менее 50%) расположена в области непосредственного контакта режущей кромки с образцом. Разрушение в этой области маловероятно. На этом этапе наблюдается внутреннее разрушение образца, но только при достаточном воздействии нагрузки. При дальнейшем внедрении ножа напряжения в образце становятся столь большими, что происходит проскальзывание материала по периметру режущей кромки, вызывающее перераспределение напряжений. В результате в области контакта режущей кромки с образцом возникает растягивающие напряжения, и образец начинает разрушаться с поверхности (рис. 1.21).

Как видно из изложенного выше, деформация и разрушающее напряжение полимера при резании сопровождаются его сопротивлением внедрению подвижного тела. Это тело, как правило, имеет вид острого предмета (рис. 1.22). Если острый резец внедряется в материал вдоль некоторой оси, сила R' воздействует на резец в точке, соответствующей вершине угла заточки. Эта сила является результирующей между нормальными F_{fn} и тангенциальными усилиями и силой трения F_f . Материал деформируется и разрушается под действием силы R_1 , уравновешивающей силу R' . Направление этой силы определяется как глубиной резания, так и значением переднего угла. На рис. 1.23 показано направление силы резания для образцов политетрафторэтилена, для которого угол трения $\beta = \mu/\tg \alpha$ ($\mu = F_f/F_{fn}$) близок к нулю. В этом частном случае направление результирующей силы резания совпадает

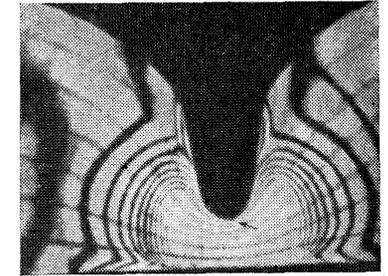


Рис. 1.21. Разрезание образца при внедрении ножа со скругленной вершиной (кинокадр в поляризованном свете, стрелка указывает на участок начала разрушения) [647, с. 31].

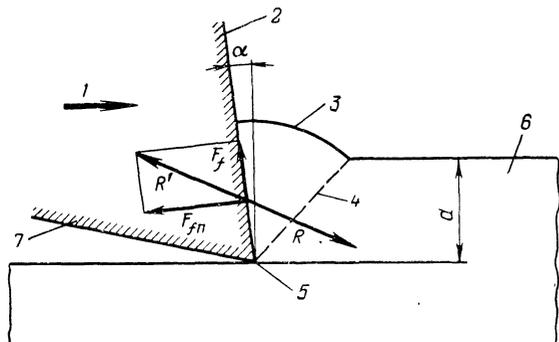


Рис. I.22. Силы, возникающие при резании:

F_f — сила трения на передней поверхности; F_{fn} — нормальная сила на передней поверхности; R' — результирующая сила на передней поверхности; R — реакция обрабатываемого материала; d — глубина резания; α — передний угол; 1 — резец; 2 — передняя поверхность резца; 3 — стружка; 4 — плоскость сдвига; 5 — вершина резца; 6 — обрабатываемый материал; 7 — задняя поверхность резца.

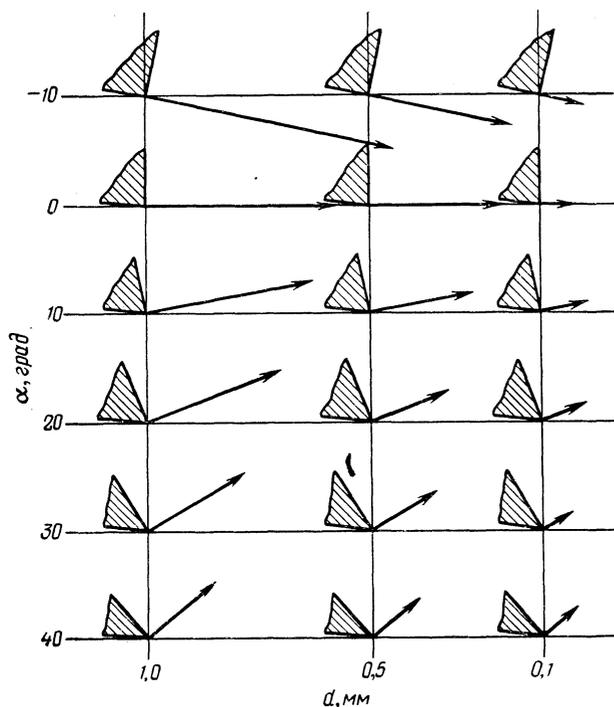


Рис. I.23. Направление силы разрезания при различных глубинах резания и величинах передних углов ($\beta \approx 0$, $V = 1,14$ м/с).

с нормалью передней поверхности. На рис. I.24 показаны соотношения между параметрами уравнения [4, с. 396], позволяющего описать направление стружки при условии $dW/d\Phi = 0$, где W — совершенная работа, Φ — угол резания. При этих допущениях

$$2\Phi + \beta - \alpha = \pi/2 \quad (I.44)$$

Испытание при сложных типах напряженного состояния

Испытания этого типа представляют не только практический, но и теоретический интерес: они важны для решения таких принципиальных вопросов, как, например, изменяется ли вид температурно-временной зависимости характеристик прочности при переходе от одноосной к сложному виду деформаций и изменяются ли при этом параметры уравнений?

Методики испытания при сложном типе напряженного состояния описывались неоднократно [648, с. 191; 649, с. 162, 175, 192, 214; 649; 650, с. 191]. В качестве примера рассмотрим принцип действия установки (рис. I.25) для испытания ползучести и прочности при кручении, описанной в [49, с. 43].

Из представленной схемы следует, что крутящий момент определяется двумя грузами $P/2$ и радиусом r шкива 3, жестко связанного с образцом 5. Тщательное центрирование образцов в захватах и большое расстояние между направляющими подшипниками 4, шкив 3 был выполнен из трех секций. Таким образом, нагрузка P делилась на две части, уравнивающие прижимы тяги к подшипникам. Для сохранения постоянного напряжения достаточно поддерживать постоянное значение крутящего момента. Нагревание осуществляется посредством спирали 6, а запись деформации — с помощью часового барабана 7. Вес тяги, шкива и упорного подшипника 2 уравнивается противовесом 1.

На рис. I.26 изображена схема установки для испытания на долговечность при быстром кручении. Электромагнитная муфта 3 включается после того, как двигатель 1 набирает заданную скорость. В этот момент крутящее усилие передается на образец 7, зажатый в зажимах 5. Тензодатчики 4, наклеенные под углом 45° к образующей на боковую поверхность тонкостенного дюралюминиевого цилиндра, передают сигнал, пропорциональный крутящему моменту, через усилитель на шлейфовый осциллограф. Скорость закручивания рассчитывалась по меткам, которые давало контактное устройство при повороте на заданный угол. Это устройство представляет собой бегунок, приводимый в движение шкивом 2, скользящим по контактам, которые расположены по окружности и соединены последовательно друг с другом и с бегунком в одну электрическую цепь. При отходе бегунка от контакта цепь разрывается, что фиксируется на осциллограмме.

Испытание полимерных материалов при ударе (определение ударной вязкости)

Определение основано на измерении работы, необходимой для разрушения свободно лежащего на двух опорах стандартного образца при испытании его на изгиб при ударном нагружении. Обычно ударную вязкость определяют на маятниковом копре; образец свободно лежит на двух опорах, и ударная нагрузка прикладывается к середине образца (между опорами) со скоростью $3; 5 \pm 0,5$ м/с. Ударную вязкость A (в Па·с) вычисляют по формуле

$$A = \frac{a}{bh} \quad (1.45)$$

где a — работа, затраченная на излом образца; b — ширина образца; h — толщина образца.

При определении ударной вязкости следует учитывать, что работа деформации полимера до разрыва при прочих равных условиях немонотонно изменяется в зависимости от температуры [422, с. 160; 423, с. 365] и скорости деформации. В настоящее время большое число изделий из полимеров эксплуатируются в режимах больших скоростей деформации, между тем как стандартная скорость испытания на маятниковом копре сравнительно мала [64, с. 13].

Влияние скорости деформации на работу деформации до разрушения очень велико. Кривая $A = f(T)$ с увеличением скорости деформации смещается в область более высоких температур. Таким образом, несоответствие между скоростью деформации при испытании и в реальных условиях работы полимера в изделии может привести не только к резкому несоответствию значений A при испытании и при эксплуатации, но даже к противоположным температурным зависимостям.

Рассмотрим зависимость величины A от температуры. На рис. 1.27 изображены зависимости $A = f(T)$ для двух скоростей испытания. Рассмотрим зависимость $A = f(T)$ в интервале температур от T_1 до T_2 . Для меньшей скорости испытания (кривая 1) справедливо утверждение, что величина A уменьшается с уменьшением температуры. Однако, если изделие эксплуатируется при большей скорости (кривая 2), то, наоборот, величина A с повышением температуры возрастает.

Теоретическая и техническая прочность

Характеристики прочности, например величины σ_p , могут быть рассчитаны по суммарной прочности связей, препятствующих разрыву образца [65]. Как будет ясно из дальнейшего рас-

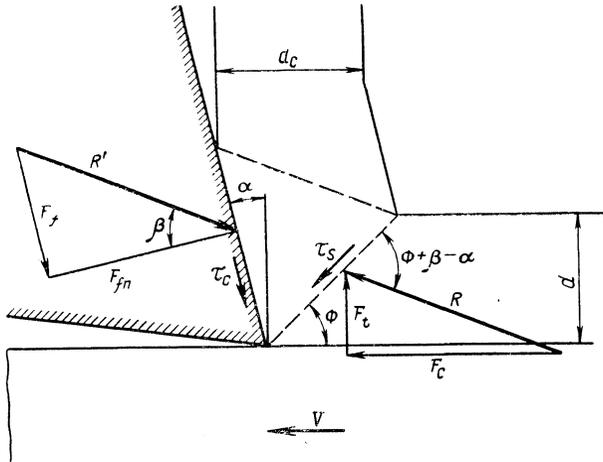


Рис. 1.24. Схема прямоугольного резания:

Φ — угол резания; β — угол трения на передней поверхности; F_t — осевая сила резания; F_c — сила резания; τ_s — напряжение среза в плоскости среза; τ_c — напряжение среза на передней поверхности.

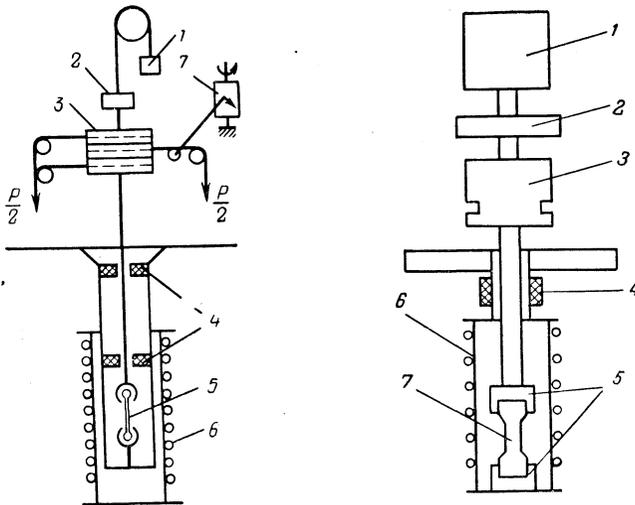


Рис. 1.25. Схема установки для испытания материалов на долговечность и ползучесть при кручении [36, с. 43].

Рис. 1.26. Схема установки для испытания материалов на долговечность при быстром кручении [36, с. 44].

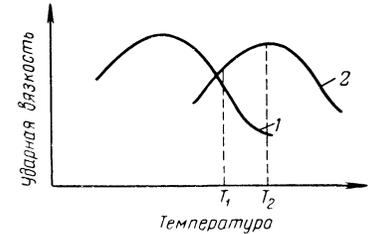


Рис. 1.27. Влияние скорости деформации при испытании на удар на характер зависимости ударной вязкости от температуры (кривая 1 соответствует меньшей скорости испытания, чем кривая 2).

смотрения, необходим еще учет весьма важного фактора, а именно — флуктуаций тепловой энергии. Однако первые попытки расчета значений разрушающего напряжения предпринимались без учета теплового движения элементов разрушаемой структуры. Так, при расчетах теоретических значений механической прочности твердых тел в качестве отправных пунктов использовали зависимость потенциальной энергии системы W от расстояния r между элементами структуры и соображение о равенстве сил притяжения и отталкивания при равновесии. Примером может служить относительно простой расчет теоретической прочности каменной соли.

Энергию химического взаимодействия обычно вычисляют при помощи уравнения Морзе [65], выражающего зависимость потенциальной энергии W от расстояния:

$$W = De^{-2b(r-r_0)} - 2De^{-b(r-r_0)} \quad (I.46)$$

где D — энергия связи; b — постоянная, равная обратной величине амплитуды колебаний взаимодействующих частиц, умноженной на корень квадратный из учетверенного значения фактора ангармоничности $\chi \frac{\omega}{4D}$ (ω — частота собственных колебаний); r_0 — расстояние между центрами взаимодействующих частиц в состоянии равновесия.

Это уравнение, вообще говоря, справедливо для любого типа связи. Для того чтобы по значению энергии определить значение напряжения σ , необходимо продифференцировать W по r :

$$\sigma = \frac{dW}{dr} = -2bDe^{-2b(r-r_0)} + 2bDe^{-b(r-r_0)} \quad (I.47)$$

Значения W и σ в зависимости от r изменяются немонотонно.

Если на тело не действуют деформирующие силы, то силы притяжения и отталкивания уравновешивают друг друга и $\sigma = 0$. Внешняя деформирующая сила увеличивает значение σ . Равновесие между силами притяжения и отталкивания и деформирующей силой сохраняется до некоторого предела $\sigma_{\text{макс}} = \sigma_{\text{р(теор)}}$, при котором r принимает значение $r_{\text{макс}}$. До $r_{\text{макс}}$ включительно силы притяжения и отталкивания стремятся вернуть тело в состояние равновесия. Дальнейшее увеличение деформирующей силы приводит к увеличению расстояния между элементами структуры. Оно становится больше $r_{\text{макс}}$, равновесие нарушается и происходит разрушение. Таким образом, значение $r_{\text{макс}}$ соответствует предельной допустимой величине напряжения, выше которой происходит разрыв твердого тела. Оно равно теоретическому значению механической прочности.

Для определения $\sigma_{\text{макс}}$ находят значение $r_{\text{макс}}$ и подставляют его в уравнение (I.47). В результате преобразований получают

$$\sigma_{\text{макс}} = 2bD(e^{-\ln 2} - e^{-2 \ln 2}) = \frac{bD}{2} \quad (I.48)$$

Итак, для расчета $\sigma_{\text{р(теор)}}$ необходимо знать значение энергии связи D и уметь определять величину b .

Значение D обычно вычисляется из теплот сгорания, а значение b рассчитывается из спектральных данных.

Полагая энергию связи C—C и отвечающую ей частоту собственных колебаний в полиэтилене такими же, как в этане [66], рассчитывают теоретическую прочность полиэтилена $\sigma_{\text{C—C}}$, которая оказывается равной: $\sigma_{\text{C—C}} = \frac{bD}{2} \approx 6 \cdot 10^{-4}$ дин/связь. Экспериментальным путем найдено, что $\sigma_{\text{C—C}} = 5,7 \cdot 10^{-4}$ дин/связь.

Практически полное совпадение результатов и расчета эксперимента в данном примере случайно, поскольку расчеты носят приближенный характер. Теоретическую прочность можно также рассчитать, пользуясь соотношением

$$\Delta\sigma = \frac{\Delta r}{r_0} E \quad (I.49)$$

где E — модуль упругости.

Из уравнения (I.49) следует

$$E = \left(\frac{d\sigma}{dr} \right)_{r=r_0} r_0$$

Используя уравнение (V.47), для полиэтилена можно получить следующее значение модуля:

$$E_{\text{C—C}} = 2b^2Dr_0 = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ дин/связь}$$

Таким образом, значение $E_{\text{C—C}}$ примерно в 10 раз больше значения $\sigma_{\text{C—C}}$. Для грубого определения $\sigma_{\text{р(теор)}}$ можно исходить из этого соотношения и, измерив модули упругости вещества в стеклообразном и кристаллическом состоянии, оценивать величину $\sigma_{\text{р(теор)}}$. При расчетах следует иметь в виду, что работа, затрачиваемая на разъединение элементов структуры, складывается из работы внешней силы и из энергии теплового движения, способствующей разрыву связей между элементами структуры.

Оценка сопротивления разрыву, исходя из значений энергий кристаллических решеток соответствующих веществ, приводит к большому расхождению расчетных и экспериментальных значений прочности. В 1923 г. Цвикки [67] в результате расчета сил сцепления в кристалле поваренной соли получил вместо экспериментального значения прочности 5,3 МПа (0,531 кгс/мм²) величину, почти в 400 раз большую — $2 \cdot 10^3$ МПа (200 кгс/мм²). Автор считал, что при расчете сопротивления разрыву следует учитывать тепловое движение, приближающее элементы структуры к тому энергетическому состоянию, которое они имеют после разрыва. Де Бур [66] в своих расчетах пытался учесть также влияние дисперсионных сил. В зависимости от метода вычисления им получены значения $\sigma_{\text{р(теор)}} = 2680$ МПа и $\sigma_{\text{р(теор)}} = 4000$ МПа.

Попытки теоретически рассчитать прочность, исходя из числа и природы связей, которые должны разрушиться, а также исходя из известной или предполагаемой структуры материала и геометрии разрушения, предпринимались неоднократно [68—75]. Во всех случаях наблюдалось большое расхождение между теоретическим и техническим значениями прочности. Ниже приведены теоретические (σ_p (теор)) и технические ($\sigma_{р\text{т}}$) значения прочности монокристалла поваренной соли для трех направлений растяжения (МПа) [74, с. 163]:

Направление растяжения	σ_p (теор)	$\sigma_{р\text{т}}$	$\frac{\sigma_{р\text{т}}}{\sigma_p \text{ (теор)}}$
100	2000 [68]	0,6	0,0030
101	3860 [75]	12	0,0031
111	7150 [75]	22	0,0031

Одним из основных и, как нам кажется, принципиальных недостатков приведенных расчетов является допущение, что энергия решетки преодолевается только за счет механической работы (вклад энергии теплового движения не учитывается).

Для объяснения различий расчетных и опытных значений разрывных напряжений Гриффит [75] предположил, что в испытываемых кристаллах всегда имеются трещины, и вычислил, при каком значении напряжения, перпендикулярного трещине, равновесие нарушится и начнется ее разрастание. Физическая картина разрыва хрупкого однородного материала, нарисованная Гриффитом, основана на предположении о существовании критического разрывного напряжения. Временные эффекты не учитывались. Согласно Гриффиту разрыв может наступить лишь тогда, когда перенапряжение у вершины хотя бы одной из трещин достигнет теоретического значения, определяемого межатомными силами сцепления. Пока напряжение в вершине трещины не достигло предельного значения, трещина не растет. После того, как определенное напряжение у вершины трещины достигнуто, последняя начинает расти со скоростью, близкой к скорости распространения упругих волн, рассекая тело на части.

В реальном теле обязательно имеются дефекты структуры, присущие самому материалу (например, дефекты кристаллов) или возникающие при переработке его в изделие. При механической обработке также возникают случайные царапины, трещины и другие дефекты.

Если размеры таких дефектов превышают размеры кинетических и структурных единиц (ионы, молекулы, звенья цепных молекул), то реакцию тела на действие механических сил можно представить как реакцию непрерывной упругой среды — континуума. Такие случаи можно рассматривать, пользуясь методами теории упругости. Однако наблюдаемые явления не удается интерпретировать с точки зрения теории молекулярного строения вещества.

Гипотеза о существовании микротрещин нашла полное подтверждение в изящном эксперименте А. Ф. Иоффе с сотрудниками и получила значительное развитие в работах этих исследователей. А. Ф. Иоффе, Н. В. Кирпичева и М. А. Левитская [81, с. 1489] определяли прочность кристалла поваренной соли, поверхность которого омывалась горячей водой. Горячая вода быстро растворяла поверхность кристалла, выравнивала ее и освобождала от трещин. Разрушающее напряжение, измеренное в этих условиях, достигало 80% от теоретического. Этим и другими аналогичными опытами была подтверждена значительная роль микротрещин в разрыве твердых тел. Попытки приблизиться к значениям теоретической прочности путем специальных тщательно контролируемых опытов предпринимали также другие исследователи [82—84].

У краев микротрещин напряжение имеет повышенное значение по сравнению со средним. При заостренной форме вершины надреза максимальное значение напряжения в несколько раз превышает его среднюю величину. Разность между значениями напряжений в вершине надреза и средним напряжением уменьшается при сглаживании контуров надреза.

Максимальное напряжение в вершине поверхностной трещины может оказаться во много раз больше напряжения, определенного как отношение деформирующей нагрузки к сечению ослабленного образца. Это явление называется «концентрацией напряжений». Трещина растет под действием не среднего, а максимального напряжения. Одновременно с ростом трещины увеличивается среднее значение напряжения. Этим объясняется расхождение между опытными и теоретическими значениями прочности твердых тел.

Влияние дефектов на распределение напряжений в двумерном теле было впервые рассмотрено Инглисом [84, с. 219]. Гриффит [75] рассмотрел модель Инглиса применительно к случаю линейной трещины. Для определения условий механического разрушения были приняты два критерия. Первый — механическое разрушение происходит тогда, когда напряжение в вершине микротрещины достигает критического значения, определяемого структурой и когезионными силами материала; второй — общая энергия системы уменьшается с увеличением размера дефекта с. Система становится нестабильной, и размер трещины будет увеличиваться, если

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial c} = 0$$

где H — изменение общей энергии системы в процессе роста трещины.

Второй критерий получил большое распространение. Анализ механизма роста трещин в хрупком материале представляет особый интерес в связи с возможностью рассмотрения этого процесса на молекулярном и надмолекулярном уровне. Так, известна молекулярная модель трещины по Г. М. Бартенеу [85, с. 655],

которая является обобщением моделей трещины Гриффита и П. А. Ребиндера [86; 87, с. 533].

Как в кристаллических, так и в аморфных телах имеются внутренние и поверхностные дефекты. Техническая прочность изделия определяется главным образом его поверхностными дефектами. Состояние поверхности, зависящее от обработки образца и от веществ, находящихся на его поверхности, может существенно влиять на рост трещин. Представляют интерес исследования П. А. Ребиндера и М. С. Аслановой [88, с. 299; 89], которые показали, что в поверхностно-активных средах трещины начинают обратимо деформироваться, благодаря чему нивелируется опасность поверхностных трещин. Благодаря обратимому раскрытию поверхностных трещин стеклянные образцы проявляют эластичность.

В последнее время при анализе результатов разрушения полимеров большое значение придается наличию так называемых «проходных макромолекул». Это макромолекулы, соединяющие различные элементы надмолекулярных образований. Было замечено [654, с. 367—387], что разрушение одного и того же полимера при одинаковых условиях происходит по-разному в зависимости от молекулярной массы. На примере полистирола было показано, что образование и рост микротрещин до определенного значения происходит по хрупкому механизму. Начиная с некоторого значения молекулярной массы, створки микротрещин оказываются соединенными микротяжами.

Петерлин [655, с. 172] рассмотрел модель фибрилл, состоящих из выпрямленных макромолекул, которые до деформации были определенным образом сложены. Участки, состоящие из сложных макромолекул, соединены в пределах одной микрофибриллы проходными макромолекулами. Проходные макромолекулы соединяют также соседние фибриллы. Однако проходных макромолекул, соединяющих соседние микрофибриллы, намного меньше по сравнению с макромолекулами или их частями, соединяющими участки сложных макромолекул. Этим, в частности, объясняется большая прочность образцов в направлении, в котором ориентированы микрофибриллы, по сравнению с прочностью в перпендикулярном направлении.

* * *

Особенности строения полимеров обуславливают характерные закономерности их механических свойств, в том числе и механической прочности. Основное специфическое свойство макромолекул — их гибкость накладывает отпечаток на процесс разрушения полимеров.

Для изучения закономерностей прочности полимеров используют методы испытания, отличающиеся от общепринятых методов определения механических свойств материалов.

Прочность полимерного материала не может быть рассчитана простым суммированием прочности всех связей, приходящихся на поперечное сечение образца и противодействующих разделению его на части. Причиной этого, в частности, является наличие микродефектов различной степени опасности, которые случайно распределены по объему образца. На краях этих микродефектов возникают перенапряжения тем большие, чем опаснее микродефект. Образование в полимерах надмолекулярных микроструктур может явиться причиной увеличения их неоднородности. Это особенно существенно для кристаллизующихся полимеров, которые иногда разрушаются по поверхностям, ограничивающим кристаллические образования. В тех случаях, когда кристаллические образования взаимно пронизывают друг друга, прочность полимеров при прочих равных условиях становится значительно больше.

Особое значение придается так называемым «проходным макромолекулам», соединяющим между собой элементы надмолекулярной структуры полимера. В тех направлениях, в которых имеется больше проходных макромолекул, прочность полимерного тела наибольшая.

Основными характеристиками прочности являются: разрушающее напряжение σ_p , максимальная относительная деформация ϵ_p и временная или скоростная характеристика прочности. Если время с начала нагружения до разрушения образца определяется при постоянном деформирующем напряжении, то такой показатель называют долговечностью τ_p .

Показатели прочности для одного и того же материала зависят от ряда факторов (температуры, скорости деформации и др.). Как правило, они изменяются немонотонно с изменением этих факторов. Поэтому, например, сравнение σ_p полимеров А и В при одних значениях температуры и скорости деформации может быть в пользу полимера А, а при других значениях — наоборот, в пользу В. Сравнение прочности вне конкретных условий эксплуатации, лишь по результатам стандартных испытаний, иногда приводит к грубым просчетам.

При экспериментальном определении прочности полимеров всегда наблюдается разброс получаемых значений. Этот разброс является следствием статистической природы прочности. В разных образцах имеются различные наборы микродефектов, наиболее опасный из которых в большинстве случаев определяет прочность образца. Поэтому для характеристики прочности материала, из которого изготовлен образец, необходимо прибегать к статистической обработке экспериментальных данных. Разброс значений прочности может служить указанием на неоднородность продукта, а количественная оценка разброса этих данных может явиться количественной оценкой неоднородности. С этой точки зрения весьма плодотворными оказываются теории, основанные на статистических законах появления повреждений.

ТИПЫ РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Прочность полимеров находится в тесной связи с их структурой и другими механическими свойствами. Поэтому изучение прочности вне учета особенностей строения и механических свойств полимеров не может быть плодотворным. Настоящая глава посвящается описанию механического разрушения полимеров.

Особенности строения полимеров, влияющие на их механические свойства

Основной особенностью полимеров, отличающей их от низкомолекулярных соединений, являются большие значения молекулярных масс. Длина макромолекул полимеров намного превышает их поперечные размеры. Следствием такой резко выраженной асимметрии молекул является их гибкость. Это общее специфическое свойство всех полимерных цепей проявляется тем сильнее, чем меньше взаимодействие их звеньев со своими соседями или чем чаще нарушается межмолекулярное взаимодействие вследствие теплового движения.

В зависимости от того, насколько интенсивно взаимодействие между звеньями соседних цепных молекул или соседними звеньями одной цепи, макромолекулы будут или легко изменять свою форму или деформироваться только под воздействием больших внешних сил. В первом случае полимер будет эластичным. Такие полимеры, как, например, каучуки (полиизопрен, полихлоропрен, полиизобутилен, полиуретановые и полисилоксановые каучуки), проявляющие при нормальных условиях высокую эластичность, объединяются общим названием *эластомеры*. Если же деформация цепных молекул при нормальных условиях затруднена, то такие полимеры находятся обычно в застеклованном или кристаллическом состоянии и проявляют высокоэластические свойства только при достаточно высоких температурах. Однако во всех случаях высокоэластические свойства проявляются лишь у полимеров с достаточно большой степенью полимеризации.

Помимо молекулярной массы и межмолекулярного взаимодействия на механические свойства оказывает большое влияние степень разветвленности цепных молекул [136; 137, с. 2].

Строение макромолекул (присутствие в них полярных групп, способность к образованию водородных связей, размер боковых заместителей) существенно влияет на гибкость полимерной цепи. Большое значение имеет специфика межмолекулярного взаимодействия: удельная когезионная энергия и характер силового поля, образуемого мономерными единицами [137, с. 2; 138, 139, 147, 148, с. 552]. Большую роль играет порядок взаимного расположения мономерных единиц и геометрические факторы, обуславливающие упаковку макромолекул [40], присутствие коротких или длинных боковых ответвлений и макроциклов [149], количество «проходных макромолекул» и т. п.

К важнейшим характеристикам полимеров относятся также длина цепных молекул и полидисперсность (распределение по молекулярным массам).

На свойства полимеров большое влияние оказывает упрочнение структуры, которое может происходить в результате сшивания макромолекул [151, 152, 530, 531, 535], при образовании межмолекулярных связей, при взаимодействии с активными наполнителями и т. п., или разрыхление структуры в результате добавления пластификаторов, неактивных наполнителей и т. д.

Очень важное значение имеет характер надмолекулярных образований в полимерах, т. е. взаимная упаковка макромолекул. Надмолекулярные образования в полимерах [153, с. 131; 159, с. 643; 160] могут иметь весьма разную форму. Особенно четко этот своего рода «полиморфизм» проявляется в кристаллических полимерах. Макромолекулы могут образовать отдельные монокристаллы, однако часто структурообразование не доходит до возникновения отдельных монокристаллов и заканчивается на промежуточных стадиях образованием пучков параллельно расположенных макромолекул, фибрилл, кристаллических лепестков, сферолитов (радиальных сростков, кристаллических плоскостей) и др. В ориентированных полимерах легко возникают текстуры.

Большое значение имеет соотношение количества макромолекул, вошедших в кристаллические образования и образующих аморфную фазу, которая обычно также присутствует в кристаллическом полимере. В аморфных полимерах надмолекулярные структуры менее четко выражены, однако в настоящее время можно уже с уверенностью сказать, что и в этом случае отсутствует хаотическое переплетение макромолекул. При ориентации аморфных полимеров эти структуры могут быть еще более усовершенствованы.

Взаимосвязь между макроскопическими свойствами линейных полимеров и важнейшими характеристиками их структуры остается одним из узловых вопросов современной физикохимии полимеров [160, 653, 656]. Наибольший интерес представляет зависимость прочности от структуры полимеров.

Ниже перечислены факторы, определяющие разрушающее напряжение и относительное удлинение в момент разрыва.

Разрушающее напряжение в сильной мере зависит от типа надмолекулярной структуры, ориентации, кристалличности, молекулярной массы, числа «проходных макромолекул», степени поперечного сшивания, присутствия наполнителей и т. п. Относительное удлинение в момент разрыва определяется главным образом ориентацией, числом «проходных макромолекул», кристалличностью и степенью поперечного сшивания.

Существует тесная взаимосвязь между различными механическими свойствами и процессом разрыва полимеров. Поэтому целесообразно хотя бы в общих чертах коснуться не только прочности, но и других механических свойств. Важными характеристиками полимера являются его статический и динамический модули, которые определяются главным образом межмолекулярным взаимодействием, ориентацией, кристалличностью, степенью поперечного сшивания, разветвленностью цепных молекул. Этими же факторами в значительной мере определяется хрупкость. Ударная вязкость сильно зависит от содержания низкомолекулярной части полимера, при ее повышении ударная вязкость уменьшается. Пластичность, как правило, увеличивается при добавлении веществ, присутствие которых делает надмолекулярную структуру менее плотной.

Деформируемость при высоких температурах определяется главным образом длиной макромолекул, их разветвленностью и числом «проходных макромолекул». На характер изменения деформации и напряжения во времени большое влияние оказывает межмолекулярное взаимодействие, кристалличность, степень поперечного сшивания и присутствие в полимере низкомолекулярных веществ.

В большинстве случаев на утомлении полимеров неблагоприятно сказывается присутствие даже незначительных количеств низкомолекулярных соединений.

В последнее время достаточно четко показана сильная зависимость свойств полимеров от разветвленности цепных молекул. По-видимому, строго линейное строение молекул возможно только в виде исключения [161, с. 2714].

Влияние степени разветвленности цепей на свойства полимера было подробно исследовано на примере полиэтилена. Было показано, что многие макроскопические свойства полиэтилена определяются разветвлением цепных молекул, которое ограничивает кристаллизацию полиэтилена [162, с. 370; 163, с. 398]. Короткие боковые цепи препятствуют кристаллизации и таким образом влияют на свойства, зависящие от степени кристалличности полимера. Увеличение числа коротких боковых цепей сопровождается уменьшением плотности полимерного материала, понижением температуры плавления. При этом материал легче деформируется, становится более растворимым и газопроницаемым. Граница появления текучести перемещается при этом в область более низких температур.

При равной молекулярной массе более разветвленные молекулы оказывают меньшее гидродинамическое сопротивление при течении, т. е. разветвление длинных цепей влияет на вязкоупругие свойства [164, с. 6127] расплава, а следовательно, на условия переработки. Сопротивление раздиру уменьшается с увеличением степени разветвленности. Относительное удлинение в момент разрыва, так же как твердость и теплостойкость, зависит прежде всего от числа коротких разветвлений и средней молекулярной массы.

Существенное влияние типа надмолекулярных структур на механические свойства полимеров особенно четко прослежено на примере полиарилатов [165—168]. Последние могут быть получены как в виде глобулярных, так и в виде фибриллярных структур. Образцы полиарилатов фибриллярной структуры характеризуются в несколько раз большими ударной вязкостью и максимальным удлинением, чем глобулярной.

Эти два типа полиарилатов различаются также своими релаксационными и термомеханическими свойствами. Значения структурно-чувствительных параметров, характеризующих влияние напряжения на время релаксации, зависят от типа надмолекулярных структур. Последний оказывает также большое влияние на значение энергии активации релаксационных процессов. Механизмы пластификации и действие наполнителей для образцов различной структуры также существенно различны.

Аналогичные исследования проведены и с другими полимерами [157, с. 486; 169, с. 24]. В частности, показано, что температурные зависимости равновесного и неравновесного модулей упругости при низких температурах располагаются выше для образцов полипропилена с крупносферолитной структурой, а при высоких температурах — мелкосферолитной структурой.

Большое влияние на прочность оказывает ориентация структурных элементов по отношению к направлению действия деформирующей силы. Элементами структуры полимерного материала могут являться звенья макромолекул, глобулы, пачки, домены, сферолиты, монокристаллы и т. п. В зависимости от механизма протекающего процесса могут происходить структурные изменения на различном уровне или одновременно на нескольких структурных уровнях [170—172]. Это положение полностью применимо к процессу деформации и разрушения.

Одновременно с деформацией происходит ориентация структурных элементов [7; 14, с. 40; 157, с. 486; 171, с. 312]. Деформация может частично реализоваться путем перемещения структурных элементов по направлению деформирующей силы без их ориентации, т. е. без изменения угла между осью симметрии элемента и направлением деформирующей силы. Поэтому хотя деформация функционально связана с ориентацией структурных элементов, изменение степени ориентации не всегда строго пропорционально изменению степени деформации.

Вследствие большой асимметрии макромолекул и почти всех элементов надмолекулярных структур деформация полимера обязательно в той или иной мере сопровождается ориентацией структурных элементов. Наиболее полное представление о степени ориентации структурных элементов в полимере дает функция распределения по углам относительно оси ориентации Θ : строится функциональная зависимость между значением θ и долей от общего числа структурных элементов тех из них, которые ориентированы относительно оси ориентации именно под этим углом.

Такая функция позволяет определять усредненные значения ориентации. Кроме того, функция распределения может соответствовать определенной физической модели, что помогает разобраться в механизме процесса ориентации.

Установление условий, благоприятствующих ориентации структурных элементов при минимальной скорости протекания процесса разрушения, означает, что решающая стадия разрушения будет протекать в структурно-подготовленном материале, характеристики прочности которого тем лучше, чем полнее реализуется процесс ориентации.

До недавнего времени наибольшее внимание уделяли ориентации материала на молекулярном уровне. Однако механизм ориентации включает в себя также изменения в кристаллической структуре и превращения надмолекулярных структур. Эти процессы играют важную роль при вытяжке волокна [170, с. 1877; 656, с. 2305] или при одноосной, а также двухосной деформации пленочных материалов [171, с. 312; 172, с. 350].

По-видимому, обратимая составляющая деформации не может развиваться без ориентации частей макромолекул. Соотношение обратимой и необратимой составляющих деформации должно быть внимательно оценено.

Механическая прочность при двумерной деформации подчиняется следующим закономерностям. Если материал деформируется одновременно в двух взаимно перпендикулярных направлениях x и y , то сумма значений относительной деформации при разрушении по оси x и по оси y сохраняется постоянной [172, с. 350] (в пределах ошибки опыта).

Разрушающее напряжение определяется только степенью предварительного растяжения в направлении действия силы при испытании материала и не зависит от степени предварительного растяжения в перпендикулярном направлении.

Интересно проследить структурные изменения, которые происходят вследствие предварительной деформации — как одноосной, так и двухосной. Эти структурные изменения следует сопоставить со степенью обратимости деформации, сопровождающей эти изменения, а также с изменением прочности материала. Такое исследование было проведено на пленках из гидрохлорида полиизопрена (ГХК) [171, с. 312—315].

Образцы ГХК растягивали до деформации 300% при каждой заданной температуре со скоростью 0,67 мм/с и выдерживали в нагруженном состоянии в течение 30 с при комнатной температуре. Часть деформации вследствие заторможенности релаксационных процессов при комнатной температуре остается неизменной в разгруженном образце в течение нескольких месяцев. Нагрев деформированных образцов вызывал их усадку. Величина усадки образцов при разных температурах нагрева отнесена к единице остаточной деформации в образце.

Представим эту зависимость в полулогарифмических координатах (рис. II.1). В этих координатах температурная зависимость выражается двумя прямолинейными участками с довольно резким переходом между ними. Переходные области для каждой кривой, отвечающей определенной температуре деформирования, лежат немного выше температуры деформирования полимеров. По наклону прямолинейных участков кривых можно вычислить кажущиеся энергии активации процесса релаксации. Процесс усадки (перехода путем нагревания из деформированного состояния в недеформированное) является типичным релаксационным процессом. Для всех образцов при температурах выше переходной области кажущаяся энергия активации релаксации оказалась равной примерно 16,8 кДж/моль. При температурах ниже переходной области кажущаяся энергия активации процесса релаксации при всех температурах деформирования равна около 8,4 кДж/моль.

Такой характер температурной зависимости позволяет предположить существование двух механизмов усадки, сопровождающих процесс восстановления ориентированных структурных элементов. При низких температурах нагрева (первая температурная область) усадка образцов происходит с большей энергией активации. Причем возможно одновременное протекание нескольких релаксационных процессов. Каждый из этих процессов может характеризоваться своим индивидуальным значением энергии активации. При температуре выше переходной области (вторая температурная область) процессы восстановления ориентированных структурных элементов характеризуются меньшей энер-

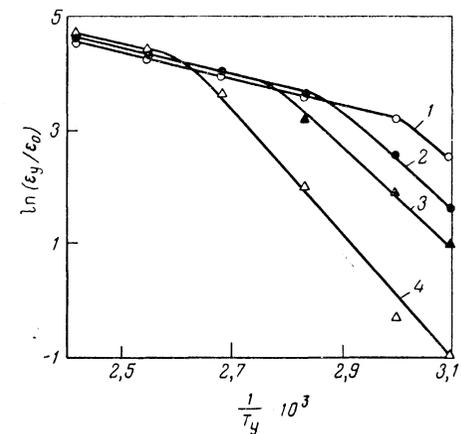


Рис. II.1. Зависимость относительной усадки от температуры усадки при различных температурах деформирования: 1 — 313 К; 2 — 333 К; 3 — 353 К; 4 — 373 К.

гией активации, приближающейся к энергии межмолекулярной связи. Это дает основание предполагать, что в первой температурной области восстановление размера образцов происходит за счет перегруппировок крупных структурных единиц (энергия активации процесса, отвечающая коллективному механизму перегруппировок, довольно велика). Во второй температурной области механизм восстановления размера образцов иной.

Для проверки развиваемых представлений целесообразно было бы сравнить структурные картины, соответствующие первой и второй температурным областям (см. рис. II.2). Кроме того, было интересно проследить изменение характера надмолекулярных структур по мере повышения температуры нагрева. Эти структурные превращения определяли для температур деформирования 40 и 100° С. Тончайшие пленки, структура которых просматривалась в электронном микроскопе, растягивали при 40 и 100° С до 300% со скоростью 0,83 мм/с. Деформированные образцы прогревали в термостате.

В исходном состоянии гидрохлорид полиизопрена имеет несовершенную мелкосферолитную структуру. Рентгенограммы исходного ГХК дают картину, соответствующую дальнему порядку. При растяжении образца на 300% при 40 и 100° С происходит перестройка его структуры (рис. II.2 и II.3). При температуре деформирования 100° С образуются асимметричные, ориентированные в направлении растяжения надмолекулярные структуры, тогда как при температуре деформирования 40° С наряду с возникшими ориентированными, упорядоченными структурами прослеживаются также не полностью разрушенные исходные структуры. С повышением температуры нагрева ориентация возникших при деформировании надмолекулярных структур уменьшается. Температура нагрева, при которой становится незаметной ориентация видимых в микроскопе надмолекулярных структур, зависит от температуры деформирования: чем выше температура деформирования, тем выше указанная температура нагрева.

Сопоставляя результаты электронно-микроскопических исследований с данными рис. II.1, видим, что при всех температурах нагрева, отвечающих первой температурной области, заметно в той или иной степени сохранение ориентации структурных элементов. При температурах нагрева выше переходной области (вторая температурная область) ориентация структур становится незаметной. Однако из рис. II.1 видно, что при температурах нагрева, отвечающих второй температурной области, восстановления размера растянутых образцов полностью не произошло. Полное восстановление растянутых образцов происходит только при 140° С — температуре плавления надмолекулярных образований. Можно предполагать, что в первой температурной области восстановление высокоэластической деформации растянутых образцов происходит за счет нарушения ориентации сложных струк-

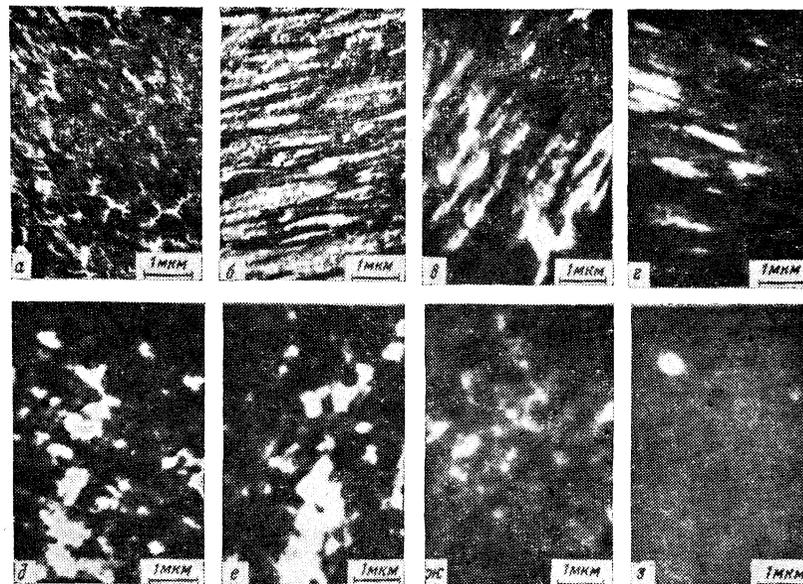


Рис. II.2. Микрофотографии образцов гидрохлорида полиизопрена: а — исходный; б — растяжение при 313 К до 300%; в—з — сокращение при 323 К, 333, 353, 373, 393 и 413 К соответственно.

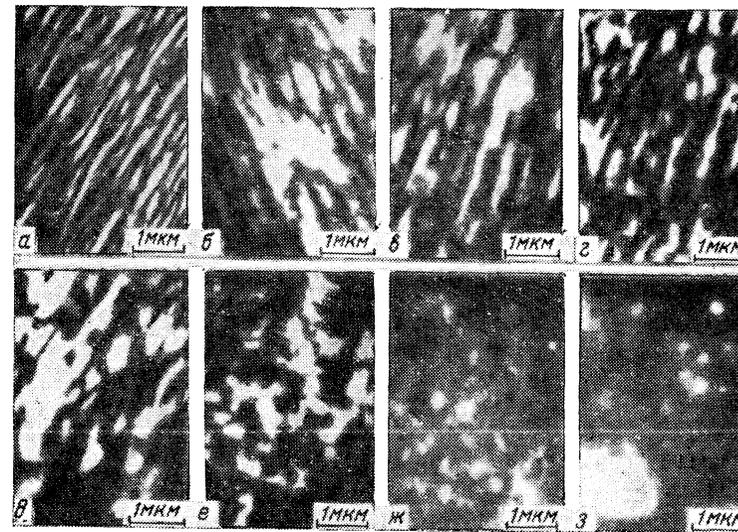


Рис. II.3. Микрофотографии образцов гидрохлорида полиизопрена: а — растяжение при 373 К до 300%; б—ж — сокращение при 323, 333, 353, 373, 393 и 413 К соответственно; з — нерастянутая пленка, прогретая при 418 К.

турных образований, а во второй — за счет перестройки более простых структурных элементов.

Итак, на основании полученных результатов, а также данных по снятию обратимой деформации [155, с. 5, 173—177] можно представить процесс восстановления деформации при нагреве следующим образом. На первой стадии восстановления формы растянутых образцов происходит дезориентация сложных структурных образований (способность к сохранению ориентации у этих надмолекулярных образований определяется температурой деформирования: чем выше температура деформирования, тем полнее осуществляется ориентация сложных структурных образований и тем выше их устойчивость к нагреву). На второй стадии (исчезновение высокоэластической деформации) структурные превращения протекают в уже дезориентированных сложных надмолекулярных структурах.

Полученные результаты подтверждают представления [171, с. 312; 589, с. 1154—1161] о ступенчатом характере деформации полимеров, связанном не с фазовым переходом первого рода (не с плавлением и кристаллизацией в привычном смысле слова), а с более сложным превращением надмолекулярных структур.

В отношении структуры аморфных полимеров существует две точки зрения. Одна из них, представленная работами Флори, Бенуа, Кирсте, Фишера и других, основана на том, что в аморфных полимерах, независимо от их физического состояния, отсутствует всякая упорядоченность расположения макромолекул (если материал не подвергался предварительной ориентации). Другая точка зрения исходит из возможной локальной упорядоченности расположения макромолекул (школа Каргина, Гейля, Иеха и другие).

Особенности механических свойств полимеров, обусловленные их строением

Особенности химического строения полимеров проявляются в многообразии способов организации макромолекул в блоке полимера. Характер образующихся надмолекулярных структур зависит от гибкости макромолекул и внешних условий (температуры, скорости изменения температуры, типа растворителя или наполнителя и т. п.).

Полимер, состоящий из глобул, не проявляет механических свойств, типичных для веществ, состоящих из макромолекул. В стеклообразном состоянии такое тело не способно к большим обратимым деформациям: оно разрушается хрупко. Выше температуры стеклования глобулы могут разворачиваться, и тогда тело приобретает высокоэластические свойства. Прочность таких тел может сильно отличаться друг от друга в зависимости от жесткости границ раздела между глобулами.

Если в процессе формирования надмолекулярной структуры полимера соблюдаются условия, при которых макромолекула

оказывается настолько жесткой, что не может свернуться в глобулы, то развернутые цепи образуют области упорядоченного расположения, но не обязательно кристаллические.

Макромолекулы могут агрегироваться, образуя фибриллы, но при этом они сохраняются как отдельные элементы.

Из простейших форм надмолекулярных структур путем слияния или соответствующей организации могут образоваться другие, более сложные типы структур. Одной из форм такой структурной организации является кристаллизация. Кристаллизоваться могут как полимеры, состоящие из глобул, так и полимеры иного строения.

Татсуми [182, с. 104] изучал связь между структурой монокристалла *транс*-1,4-полибутадиена, процессом его уплотнения и поглощения механической энергии. На основании полученных данных он предположил, что в одиночных кристаллах *транс*-1,4-полибутадиена содержатся рыхлые петли, которые под воздействием тепла могут превращаться в плотные петли (рис. II.4). Кристаллические образования не при всех условиях имеют тенденцию складываться в ламели. Уменьшение поверхности может достигаться также агрегацией с образованием фибрилл (рис. II.5).

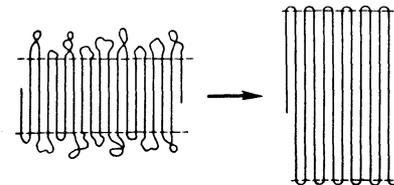


Рис. II.4. Схема уплотнения рыхлых петель в монокристалле *транс*-1,4-полибутадиена [182, с. 104].

Если полимер имеет регулярное строение, создающее необходимую предпосылку для кристаллизации, то при соответствующих условиях процесс уменьшения запаса энергии поверхности должен закончиться образованием монокристаллов. Изменение условий кристаллизации может привести к образованию кинетически наиболее выгодных кристаллических форм, например сферолитов (рис. II.6). В некоторых случаях развитие процесса кристаллизации протекает не одинаково легко по всем направлениям. Тогда кристаллические образования не характеризуются полной симметрией, как это имеет место при образовании сферолитов; формируется структура, подобная сферолитам, но только в некоторых преимущественных направлениях.

Результаты исследования размеров, формы и степени совершенства кристаллических образований в полимерах приводятся в ряде работ [155, с. 5; 185—195].

В зависимости от условий в полимере определенного химического строения могут формироваться надмолекулярные структуры различных типов [179, с. 1089]. Так, для полипропилена возможны типы надмолекулярной организации, показанные на рис. II.7—II.9. В зависимости от условий переработки полипропилена могут формироваться различные надмолекулярные структуры, которые, как будет показано в дальнейшем, обеспечивают различные комплексы механических свойств и разную прочность материала.



Рис. II.5. Фибриллярные кристаллические образования в полиамиде [183, с. 420].

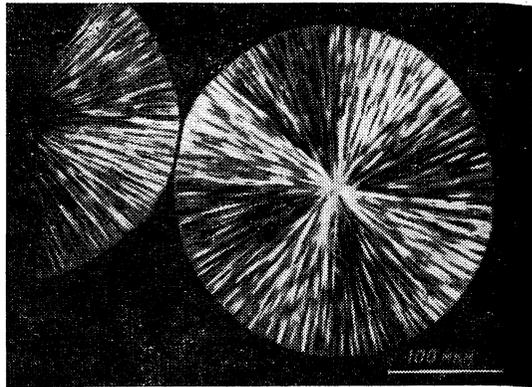


Рис. II.6. Сферолит изотактического полистирола [184].

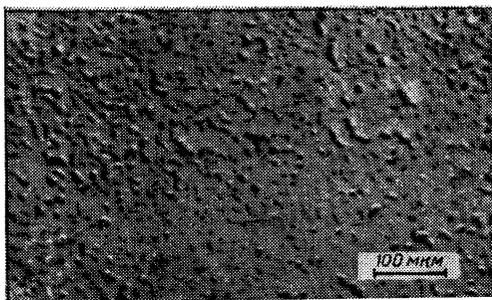


Рис. II.7. Глобулярная структура изотактического полипропилена [197, с. 1371].

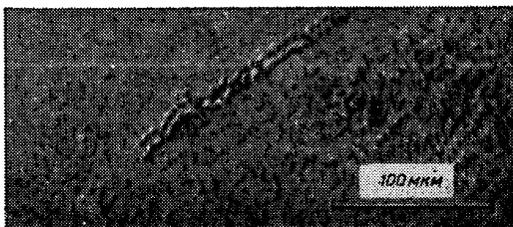


Рис. II.8. Простейшие фибриллы полипропилена [197].

Формирование определенного типа надмолекулярной структуры может происходить не только в процессе синтеза и переработки, но также и в процессе эксплуатации. На рис. II.4 была показана схема структурных изменений монокристалла *транс*-1,4-полибутадиена, которые могут происходить в процессе эксплуатации.

Преобразование одних типов надмолекулярных структур в другие происходит под влиянием внешних воздействий, из которых, по-видимому, наиболее важным является воздействие тепла, хотя, например, механическая нагрузка также влияет на характер теплового движения в полимерах [198—200, 656]. При сообщении полимерному телу тепловой энергии происходит не только изменение надмолекулярной структуры в пределах одного физического состояния, но и переход из одного состояния в другое.

Особенностью высокоэластического состояния полимера является возможность больших обратимых деформаций, реализующихся во времени. При высокоэластической деформации полимерного образца в нем совершается переход от одних среднестатистических конформаций цепных молекул к другим [45, с. 176; 40, с. 57; 202, с. 55; 203, с. 551]. Такой переход осуществляется в результате перемещения кинетических единиц, представляющих собой достаточно большие участки цепных молекул, и, следовательно, для завершения этого перехода требуется довольно большое время. Поэтому высокоэластическая деформация обычно характеризуется четко выраженными релаксационными зависимостями.

При растяжении под действием внешней силы полимерного образца, находящегося в высокоэластическом состоянии, макромолекулы приобретают вытянутые конформации. Вытянутые конформации могут быть осуществлены меньшим числом способов, чем свернутые, поэтому они характеризуются меньшей термодинамической вероятностью и меньшей энергией. Таким образом, при растяжении происходит вынужденный переход образца из состояния с большей энтропией к состоянию с меньшей энтропией, следствием чего является стремление образца к возврату в начальное состояние. Этим обусловлена обратимость высокоэластической деформации.

В аморфных полимерах, макромолекулы которых не связаны в единую трехмерную пространственную сетку, при достаточно высокой температуре тепловое движение становится настолько интенсивным, что появляется возможность перемещения центров тяжести цепных молекул относительно друг друга под действием

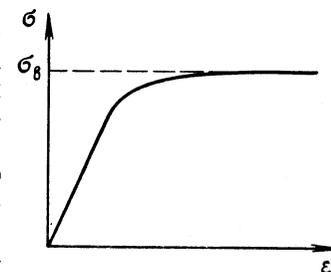


Рис. II.9. Зависимость между напряжением σ и деформацией ϵ полимера при температуре ниже T_c .

небольших сил. В этом случае воздействие внешней силы вызывает наряду с обратимой деформацией, связанной с изменением формы цепных молекул, также необратимую деформацию, вызванную перемещением макромолекул относительно друг друга, происходящим в результате согласованного движения участков цепных молекул [203, с. 551; 207, с. 85]. Такое состояние полимера называется *вязкотекучим*.

При понижении температуры полимер переходит из высокоэластического в *стеклообразное* состояние.

При переходе из высокоэластического состояния в стеклообразное модуль упругости вещества возрастает на три-четыре десятичных порядка. При этом наблюдаются перегибы на кривых температурной зависимости удельной теплоемкости, термического расширения, диэлектрической проницаемости и др. В настоящее время твердо установлен релаксационный характер происходящих при стекловании изменений механических [201, с. 563; 208, с. 329, 210, с. 280], электрических [211, с. 608; 212, с. 412], тепловых [213, с. 1114; 214, с. 329], оптических [215, с. 1861; 216, с. 489] и реологических свойств [611, с. 527—548]. Переход аморфных веществ в стеклообразное состояние обуславливается изменением межмолекулярного взаимодействия, связанным с образованием и разрывом межмолекулярных связей. Различают стеклование аморфных веществ в статических условиях, например при изменении температуры (*структурное стеклование*), и стеклование в динамических условиях, т. е. при действии на образец периодических внешних полей, в частности электрических или механических [217, с. 805; 219, с. 5].

При понижении температуры вплоть до температуры стеклования наблюдается непрерывное изменение равновесных концентраций образующихся и разорванных межмолекулярных связей. При температуре стеклования T_c это изменение прекращается. Охлаждение полимера ниже T_c должно было бы привести к изменению расположения кинетических единиц в пространстве до такого, которое соответствовало бы равновесному при данной температуре. Однако вследствие высокой вязкости системы перегруппировка кинетических единиц не успевает произойти, а при дальнейшем понижении температуры вязкость еще больше повышается. В результате в стеклообразном полимере фиксируется структура, соответствующая равновесной структуре жидкости, находящейся при температуре более высокой, чем температура стеклования. Факторами, определяющими структурное стеклование, являются межмолекулярное взаимодействие и свободный объем, в котором могут осуществляться элементарные акты перегруппировки кинетических единиц.

Кинетическая теория структурного стеклования была разработана М. В. Волькштейном и О. Б. Птицыным [220, с. 795; 221, с. 2204]. Если полимер находится при температуре более высокой, чем температура стеклования T_c , то происходят не только колебания

звеньев цепных молекул около положения, соответствующего минимуму потенциальной энергии, но и перемещение кинетических единиц из одних положений с минимумом потенциальной энергии в другие положения, также характеризующиеся минимумом потенциальной энергии. При этом за счет теплового движения преодолеваются силы внутри- и межмолекулярного взаимодействия [210, с. 280; 222, с. 305].

В интервале между температурой стеклования и температурой хрупкости полимерные стекла способны проявлять значительные обратимые деформации, достигающие иногда сотни процентов [223; 233].

Большие деформации, наблюдающиеся в полимерных стеклах, по многим внешним признакам похожи на пластические деформации поликристаллов. Однако в отличие от последних деформации полимерных стекол обратимы: исчезают при нагревании разгруженного образца выше температуры стеклования.

При достаточно низкой температуре или достаточно большой скорости деформации напряжения, необходимые для преодоления сил межмолекулярного взаимодействия, оказываются столь большими, что молекулы полимера легче разрушаются, чем изменяют свою форму. При таких условиях разрушение застеклованного полимера не сопровождается развитием высокоэластической деформации. Тело становится хрупким.

Закономерности прочности хрупких тел были подробно изучены на примерах низкомолекулярных веществ и полимеров*.

Рассмотренные выше физические состояния характерны для аморфных полимеров. Переход полимера из одного физического состояния в другое совершается при сохранении ближнего порядка между звеньями макромолекул без установления дальнего порядка, т. е. не сопровождается фазовым превращением. Однако имеется большое число полимеров, которые могут при соответствующих условиях переходить из аморфного в кристаллическое состояние.

Кристаллическое состояние полимеров характеризуется дальним порядком в расположении структурных элементов. Размеры областей упорядоченности в кристаллическом полимере оказываются значительно больше расстояния между ближайшими структурными элементами. Необходимым условием кристаллизации полимеров является регулярность строения их цепей. При кристаллизации происходит скачкообразный переход от присущей жидкостям структуры, характеризующейся ближним порядком, к структуре, характеризующейся дальним порядком. Этот переход сопровождается уменьшением удельного объема, теплоемкости, возрастанием модуля упругости и т. д. [226]. Кристаллизация полимеров часто не происходит полностью. Наряду с кристалличе-

* См. ссылки 67, 68, 75, 81, 85—87, 103, 104, 224.

скими в полимере сохраняются аморфные области, которые расположены беспорядочно (изотропно) или ориентированы в направлении действия внешней силы.

Феноменологическое рассмотрение процессов разрушения

Напряженное состояние в каждой точке деформированного тела, как уже упоминалось, не может быть описано одним числом, а определяется характеристикой, состоящей из шести компонентов, — тензором напряжений. Ограничимся рассмотрением изотропных материалов, которые сохраняют изотропность вплоть до момента разрушения. Для полимеров это предположение справедливо лишь в ограниченном интервале температур и скоростей деформации.

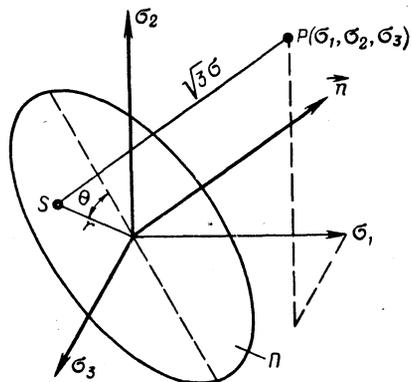


Рис. II.10. Изображение напряженного состояния в точке P в прямоугольной $(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$ и цилиндрической $(\theta, r, \sqrt{3}\sigma)$ системах координат.

Для полимеров это предположение справедливо лишь в ограниченном интервале температур и скоростей деформации.

Напряженное состояние, непосредственно приводящее к разрушению, определяется тремя главными напряжениями:

$$F(\sigma_1; \sigma_2; \sigma_3) = 0 \quad (II.1)$$

В прямоугольной системе координат каждому напряженному состоянию $(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$ отвечает некоторая точка P (рис. II.10). Это уравнение является уравнением частично ограниченной поверхности в пространстве $(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$. Напря-

женное состояние, характеризующееся точками, лежащими внутри поверхности F , не вызывает разрушения. Напряженное состояние, характеризующееся точками, лежащими на поверхности F или вне ее, вызывает разрушение. Итак, поверхность F — это *пограничная поверхность наступления разрушения*, т. е. геометрическое место точек, соответствующих разрушающим напряжениям. Если рассматривается разрушение изотропных материалов, то эта поверхность обладает рядом элементов симметрии.

Напряженное состояние можно также описать суммой гидростатического напряженного состояния и девиатора напряжения:

$$(\sigma_1; \sigma_2; \sigma_3) = (\sigma, \sigma, \sigma) + (\sigma_1 - \sigma; \sigma_2 - \sigma; \sigma_3 - \sigma) \quad (II.2)$$

причем

$$\sigma = \frac{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3}{3} \quad (II.3)$$

Изотропное напряженное состояние (σ, σ, σ) является всесторонним гидростатическим растяжением или сжатием, при ко-

тором не возникают напряжения сдвига. Девиатор напряжения $(\sigma_1 - \sigma; \sigma_2 - \sigma; \sigma_3 - \sigma)$ включает максимальные напряжения сдвига

$$\tau_1 = \frac{\sigma_2 - \sigma_3}{2}; \quad \tau_2 = \frac{\sigma_3 - \sigma_1}{2}; \quad \tau_3 = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} \quad (II.4)$$

но не содержит никаких гидростатических компонентов. Сумма компонент девиатора напряжения в главной координатной системе равна нулю. Геометрический смысл уравнения (II.2) становится понятен при рассмотрении рис. II.10. Гидростатическое напряженное состояние (σ, σ, σ) изображается точкой, лежащей на диагонали \vec{n} (косинусы углов, определяющих ее направление, равны $1/\sqrt{3}$).

Девиатор напряжения $(\sigma_1 - \sigma, \sigma_2 - \sigma, \sigma_3 - \sigma)$ должен лежать на плоскости Π (плоскость Π перпендикулярна \vec{n}), показанной на рис. II.10.

Для каждого напряженного состояния можно определить девиатор S , опуская перпендикуляр из точки P на плоскость Π . Отрезок \vec{PS} равен при этом $\sqrt{3}\sigma$. Точку девиатора S на плоскости Π можно определить в полярных координатах $(r; \nu)$. При этом координаты r и ν задаются следующими уравнениями [233; 274, с. 913; 275, с. 17]:

$$r = \frac{2}{\sqrt{3}} \sqrt{\tau_1^2 + \tau_2^2 + \tau_3^2} = \sqrt{3\tau_{okt}} \quad (II.5)$$

$$\operatorname{tg} \nu = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \frac{2\sigma_3 - \sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_2 - \sigma_1} \quad (II.6)$$

Можно также каждое напряженное состояние представить в цилиндрических координатах. Тогда уравнение граничной поверхности после несложных выкладок примет вид

$$f(\sqrt{3\tau_{okt}}, \sqrt{3}\sigma) = 0 \quad (II.7)$$

или

$$\sqrt{3\tau_{okt}} = f(\sqrt{3}\sigma) \quad (II.8)$$

Чтобы дать полную геометрическую характеристику разрушения, следует построить граничную кривую $r_{okt} - \sigma$.

Существуют различные методики определения величин, необходимых для построения этой кривой. Так, для нахождения разрушающего напряжения при растяжении (σ'_p), при сдвиге (σ''_p) и при сжатии (σ'''_p). На рис. II.11 приведены две граничные кривые, построенные по результатам измерения σ'_p , σ''_p и σ'''_p для полистирола [276, с. 117] и смеси стеариновой кислоты и гипса [277, с. 1020].

При рассмотрении геометрии распределения напряжений и условий, при которых наступает разрушение, не принималась во внимание зависимость разрушающего напряжения от времени. Для учета этой зависимости в приведенных выше уравнениях величины напряжения рассматривают как переменные, зависящие от предыстории образца. Полагают, что предыстория определяется каким-то параметром и измеренное напряжение является функцией этого параметра. Например, испытание на раздир проводится при постоянной скорости деформации $v = de/dt$, и параметром, определяющим предысторию, является v . Разрушающее напряжение связано с выбранной скоростью деформации $\sigma_p = \sigma(v)$.

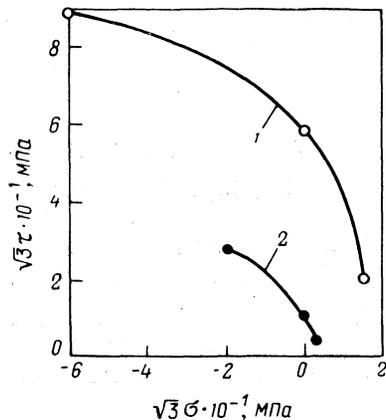


Рис. II.11. Граничные кривые:
1 — полистирол; 2 — смесь стеариновой кислоты с гипсом.

Другой пример — определение долговечности при постоянном напряжении. Напряжение, вызывающее разрушение образца, рассматривается как функция времени от начала нагружения до момента разрушения $\sigma_p = \sigma(\tau_p)$.

Практически, разумеется, мы задаем напряжение и определяем τ_p . Однако в данном случае принципиально важно, что σ_p и τ_p функционально связаны между собой. Задавая значение τ_p , можно определить соответствующее значение σ_p . Здесь параметром, определяющим предысторию, является время, в течение которого развивается процесс разрушения.

Наконец, при определении динамической усталости строят так называемые вёлеровские кривые $\sigma_p = \sigma(N)$ (где N — число циклов деформации до разрушения). Здесь параметром, определяющим предысторию, является N аналогично тому, как в уравнении долговечности таким параметром было время τ_p .

Таким образом, в приведенных выше примерах напряжение рассматривается как величина, зависящая от предыстории разрушения, функционально связанное с τ_p . Другой принцип установления зависимости характеристик прочности от различных факторов заключается в том, что разрушение полимеров рассматривается как предельный случай соотношений между напряжением, деформацией и временем или его производной.

Взаимосвязь между σ , ϵ и t можно представить в виде поверхности в трехмерном пространстве. Тогда условия разрушения изобразятся как граничные значения переменных, характеризующих эту поверхность. В дальнейшем она условно называется «поверхностью свойств».

Факторы, влияющие на один из параметров, определяющих «поверхность свойств», влияют также на форму поверхности в целом и на границы, которые отвечают условиям разрушения. Например, изменение степени поперечного сшивания влияет на вид поверхности, а следовательно, на модуль упругости, на σ_p , ϵ_p и τ_p . Исчерпывающее изучение прочности при данных условиях деформации сводится, таким образом, к изучению всей поверхности, а не только ее граничной области.

Вследствие того что полимеры обладают вязкоупругими свойствами, значения σ и ϵ в данный момент времени зависят от пути достижения этого состояния. Поверхность физических свойств в пространстве σ , ϵ , t характеризуется тем, что в случае сложного напряженного состояния каждая из компонент напряжения может иметь свою временную предысторию. Тогда условия разрушения описывают, используя изохронные значения σ_{pi} или ϵ_{pi} . При этом последние образуют поверхность разрыва, которая определяет связь между тремя главными значениями напряжения или деформации при разрыве. Аналогичные поверхности могут быть построены для таких характеристик разрушения, как предел текучести или предел вынужденной эластичности.

На рис. II.12 изображены кривые растяжения резины при шести температурах, полученные на кривых растяжения с постоянной скоростью [4, с. 296].

Условия разрыва изображаются кривой, ограничивающей поверхность, которая образуется при бесконечно малых перемещениях кривых вдоль оси $\lg t/a_T$. Если спроектировать эту кривую на плоскость σ , ϵ , то получим так называемую «оггибающую разрывов» [278, с. 61; 279, с. 3597].

Проекция этой кривой на плоскости σ , t и ϵ , t представляют собой зависимости σ_p и ϵ_p от времени. Изменение температуры будет сопровождаться сдвигом поверхности свойств вдоль оси времен в соответствии с принципом температурно-временной суперпозиции [45]. Все процессы протекают при этом быстрее.

Результаты изохронных (постоянное время наблюдения), изотонических (постоянное напряжение) и изометрических (постоянная деформация) опытов изображаются при описанном выше способе линий пересечения поверхности свойств плоскостями, перпендикулярными соответственно осям времен, напряжений и деформаций.

Если поверхность свойств можно описать некоторым общим уравнением, то условия разрыва определяются предельной поверхностью, т. е. поверхностью, нормальной одной из трех плоскостей σ , t ; ϵ , t или σ , ϵ и, кроме того, образованной точками разрыва в этой плоскости. Пересечение предельной поверхности с «поверхностью свойств» определяет линию разрыва в пространстве σ , ϵ , t .

Переходя от графического изображения явления к аналитическому описанию, можно видеть, что для определения условий

разрыва при одноосном растяжении при заданной температуре достаточно трех уравнений: описывающего связь между напряжением и деформацией, зависимость модуля от времени [4] и уравнения выбранной предельной поверхности. Совместное решение этих уравнений позволяет установить связь между σ_p , ϵ_p и τ_p . В качестве предельной поверхности можно выбрать огибающую разрывов.

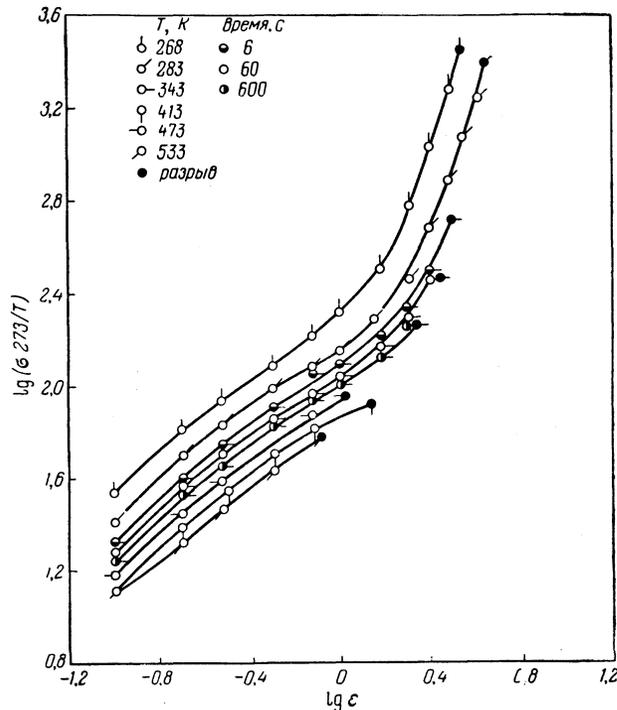


Рис. 11.12. Изохронные кривые напряжение—деформация для ненаполненного вулканизата фторкаучука, соответствующие 60 с при различных температурах в интервале от 268 до 533 К и соответствующие 6 и 600 с при 343 К. Напряжения приведены к температуре 273 К.

По-видимому, наиболее общий подход к геометрической интерпретации характеристик прочности дан А. К. Малмейстером [1] в теории, развитой им в результате обобщения теорий прочности непалимерных материалов [280—283]. За меру прочности им принято σ_p , которое рассматривается как тензор $\bar{\sigma}_p$ (тензор прочности). Тензор прочности выражается через свои компоненты, определенные в данной системе координат.

Малмейстер выбирает три системы координат. Оси первой системы координат $a, b, c \dots = I, II, III \dots$ совместимы с осями материала (могут совпадать с осями симметрии характеристик прочности или деформации или с осями испытываемого образца).

Оси второй системы координат $i, j, k \dots = 1, 2, 3 \dots$ всегда совместимы с осями главных напряжений. Оси третьей системы координат $\alpha, \beta, g \dots = x, y, z \dots$ расположены произвольно.

Взаимное расположение трех систем координат определяется тремя матрицами коэффициентов — косинусами углов между осями:

а) взаиморасположение осей материала и осей главных напряжений определяется матрицей (l_{ai}) :

$$a = I, II, III; i = 1, 2, 3$$

б) взаиморасположение осей главных напряжений и осей произвольной системы координат определяется матрицей $(l_{i\alpha})$:

$$i = 1, 2, 3; \alpha = x, y, z$$

в) взаиморасположение осей материала и осей произвольной системы координат определяется матрицей $(l_{a\alpha})$:

$$a = I, II, III; \alpha = x, y, z$$

При нагружении в произвольной системе координат каждая компонента тензора напряжений может изменяться по заданному закону во времени: $\sigma_{xx}(t), \sigma_{yy}(t), \sigma_{zz}(t), \sigma_{zy}(t), \sigma_{zx}(t), \sigma_{xy}(t)$, поэтому во времени будут меняться и коэффициенты матриц.

В самом общем случае тензор прочности будет определен шестью функционалами, взятыми по времени от начала нагружения $t = 0$ до момента разрушения $t = \tau_p$:

$$\bar{P}_{\alpha\beta} = \Phi_{\alpha\beta}^{\tau_p} \{T(t), \sigma_{xx}(t), \sigma_{yy}(t), \dots, \sigma_{xy}(t), [(l_{ai})(t)], [(l_{i\alpha})(t)]\} \quad (11.9)$$

Вид каждого из шести функционалов зависит от свойств материала, а также от функции изменения компонент напряжений, от функции изменения двух матриц во времени и от функции изменения температуры $T(t)$. Если рассматривать поведение изотропных материалов при условии, что за материальные оси можно принять оси любой системы координат, то при изменении только главных напряжений при $t = \text{const}$ выражение (11.9) примет вид

$$\bar{P}_{ij} = \Phi_{ij}^{\tau_p} [T_0, \sigma_1(t), \sigma_2(t), \sigma_3(t)] \quad (11.10)$$

Однако тензор прочности и при этом определяется шестью функционалами, зависящими как от свойств материала, так и от напряжений и температуры, при которой осуществляется процесс нагружения.

Ввиду сложности общих выражений (11.9) и (11.10) в ближайшее время экспериментальным путем раскрыть выражение функционалов прочности в общем виде вряд ли удастся. Поэтому придется искать решение проблемы, регламентируя процесс нагружения и используя понятие о простом нагружении [1].

Тензор напряжений принято геометрически изображать точкой в шестимерном пространстве напряжений, когда по шести

Ортогональным осям откладывают шесть значений компонент данного тензора. Процесс перехода от ненагруженного состояния до некоторого значения тензора напряжения в шестимерном пространстве напряжений изобразится кривой, называемой «путем нагружения». Если путь нагружения изображается лучом — прямой, исходящей из начала координат, то это будет простой путь нагружения. Малмейстер рассматривает методы определения тензоров прочности, полученных вследствие только простого нагружения при постоянной температуре. Другим ограничением являются пределы скорости нагружения.

Процесс нагружения может быть быстрым или медленным. Сначала рассматривается статическое нагружение — достаточно медленный и равномерный процесс роста напряжений, не вызывающий динамических (колебательных) эффектов. Таким же образом различают в зависимости от скорости статического нагружения прочность кратковременную (при быстром нагружении) и прочность длительную (при медленном нагружении). Рассматривают также кратковременную прочность, которая устанавливается простым одновременным нагружением и нормированной для каждого материала в отдельности стандартизированной скоростью.

Если процесс нагружения простой и нагружение проводится равномерно с постоянными скоростями роста напряжения $\dot{\sigma}_{xx}$, $\dot{\sigma}_{yy}$, $\dot{\sigma}_{zz}$, $\dot{\sigma}_{zy}$, $\dot{\sigma}_{zx}$, $\dot{\sigma}_{xy}$, то матрицы взаиморасположения осей α , β , i , j , а также осей i , j и a , b не меняются во времени, а остаются постоянными в течение всего процесса, путь нагружения в шестимерном пространстве напряжений изображается лучом, исходящим из начала координат, а тензор прочности определяется шестью функциями, зависящими от значения напряжений в момент разрушения, и значениями двух постоянных матриц. Выражение (II.9) тогда примет вид

$$\bar{P}_{\alpha\beta} = f_{\alpha\beta} [T_0, \tau_p, \dot{\sigma}_{xx}, \dot{\sigma}_{yy}, \dots, \dot{\sigma}_{xy}, (l_{i\alpha}), (l_{j\alpha})] \quad (\text{II.11})$$

Если нагружение ведется путем увеличения только главных напряжений, то тензор прочности определяется выражением

$$\bar{P}_{ij} = f_{ij} [T_0, \tau_p, \dot{\sigma}_1, \dot{\sigma}_2, \dot{\sigma}_3 (l_{i\alpha})] \quad (\text{II.12})$$

Главные оси материала могут быть совмещены с произвольными осями, тогда

$$\bar{P}_{ab} = f_{ab} [T_0, \tau_p, \dot{\sigma}_I, \dot{\sigma}_{II}, \dot{\sigma}_{III}, (l_{i\alpha})] \quad (\text{II.13})$$

Если главные оси напряжений совпадают с главными осями материала, то

$$\bar{P}_{ab} = f_{ab} [T_0, \tau_p, \dot{\sigma}_1, \dot{\sigma}_{II}, \dot{\sigma}_{III}] \quad (\text{II.14})$$

Тензор прочности, т. е. тензор предельных напряжений, предшествующих непосредственно разрушению материала после

простого, равномерного и статического нагружений, определяется шестью функциями (см. выражение II.11) от температуры и значения времени, прошедшего от начала нагружения до разрушения, шестью компонентами постоянных скоростей и изменениями компонент напряжений и значениями двух матриц, определяющих взаиморасположение осей нагружения, главных осей напряжений и осей материала. Число возможностей осуществления простых путей нагружения бесконечно. В зависимости от соотношений значений скоростей изменения напряжений $\dot{\sigma}_{xx}$, $\dot{\sigma}_{yy}$, ..., $\dot{\sigma}_{xy}$ имеют различные значения тензора прочности. Если функции $f_{\alpha\beta}$ в выражении (II.11) известны, то выражение (II.11) становится уравнением поверхности в шестимерном пространстве напряжений, в котором каждая точка поверхности определяет тензор прочности, соответствующий одному виду простого нагружения. Поверхность, описываемую уравнением (II.9), называют *поверхностью прочности*. Опытным путем определяют поверхность прочности для частных случаев простого нагружения, затем описывают эту прочность математической зависимостью и, если это удастся, получают феноменологическое представление о функциях $f_{\alpha\beta}$.

В принципе для каждого материала поверхность прочности можно построить эмпирически по достаточному числу экспериментов, но опыты дадут разброс значений прочности, и эти данные придется обрабатывать статистически.

Для описания поверхности прочности А. К. Малмейстер избрал тензорный способ. Поверхность прочности он изобразил в шестимерном пространстве напряжений, тогда уравнение поверхности прочности может быть записано в виде

$$P_{\alpha\beta}\sigma_{\alpha\beta} + P_{\alpha\beta\gamma\delta}\sigma_{\alpha\beta\gamma\delta} + P_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\xi}\sigma_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\xi} + \dots = 1 \quad (\text{II.15})$$

Здесь $P_{\alpha\beta}$, $P_{\alpha\beta\gamma\delta}$, $P_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\xi}$ — тензоры второго, четвертого, шестого и более высоких рангов — определяют поверхность прочности в шестимерном пространстве напряжений. Совокупность коэффициентов уравнения (II.15) — тензоры второго, четвертого и т. д. рангов — была названа *тензорами поверхности прочности*. В общем случае компоненты тензоров поверхности прочности должны определяться по опытным точкам с использованием метода наименьших квадратов.

Интересный вариант построения феноменологической теории разрушения предложили В. П. Тамуж и А. Ж. Лагздыньш [284, с. 638—647]. Они характеризуют рассеянное повреждение (величина и направление которого случайны) в материале под действием длительного нагружения постоянной или изменяющейся нагрузкой некоторой функцией на сфере. С помощью этой функции можно определить величину и направление повреждений в рассматриваемой точке материала. Эта функция является функционалом напряжений, вычисленных в соответствующей локальной системе координат.

Принимается, что разрушение происходит тогда, когда инвариантная величина функции на сфере достигнет критического значения.

На основе развитой в [284, с. 638—647] теории были получены кривые равнодлительной усталостной прочности в пространстве напряжений при сложноподвижном состоянии [285, с. 648—653]. В дальнейшем эта теория была распространена в обобщенном виде на анизотропные среды [286, с. 634—644].

Описанный феноменологический подход к построению теории прочности имеет то достоинство, что он в равной мере применим к любым материалам — полимерным и низкомолекулярным, аморфным и кристаллическим.

Однако пользуясь этим методом, трудно выяснить особенности закономерностей прочности полимерных материалов и установить связь между строением полимера и его прочностью. Между тем в настоящее время основная задача, стоящая перед химиком-технологом при создании нового полимерного материала и разработке технологии его переработки в изделие, обладающее заданными свойствами, состоит в установлении связи между строением и прочностью полимера. Учитывая это, мы будем основываться в дальнейшем изложении на экспериментальных фактах и обобщениях, позволяющих вскрыть в той или иной мере механизм разрушения и установить связь между особенностями строения полимера и его поведением в процессе разрушения.

Выше упоминалось, что один и тот же полимер может находиться в стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем состояниях. Поведение полимера при механических воздействиях зависит от того, в каком состоянии он находится. Релаксационная природа механических свойств полимеров проявляется в закономерностях прочности, которая существенно зависит от скорости деформирования. При длительно действующих напряжениях проявляется пластическая деформация веществ, обладающих большой вязкостью. При резких ударных нагрузках релаксационные процессы не успевают развиваться заметным образом даже в относительно маловязких системах. Тело реагирует на внешнее воздействие как упругое. Например, если струю жидкости подвергнуть действию быстрой ударной нагрузки нормально направлению течения [287], то до некоторых значений скоростей удара струя изгибается как одно целое, т. е. ведет себя как упругое тело. При увеличении скорости деформации наступает момент, когда при ударе струя разлетается на отдельные кусочки различной формы, т. е. ведет себя как хрупкое тело [287, с. 595].

При описании разрушения тел, находящихся в стеклообразном состоянии, весьма плодотворной оказывается упомянутая выше гипотеза слабых мест, согласно которой хрупкие тела содержат большое число дефектов, очень сильно влияющих на прочность.

Эти дефекты могут быть обусловлены нарушением регулярности строения вещества, микротрещинами и микроразрывами, а также инородными включениями. Каждый дефект создает возможность концентрации напряжений в непосредственной близости от него. Наиболее опасные неоднородности являются исходными точками, в которых начинается разрушение.

В настоящее время накоплено достаточно данных о размерах отдельных дефектов в полимерных материалах [487, с. 295; 572, с. 2071]. Надежные данные имеются также для силикатных стекол [288]. Оказывается, что средний размер микротрещин в силикатных стеклах составляет $5 \cdot 10^{-5}$ см. Наименьший размер микротрещин — $5 \cdot 10^{-6}$ см. Концентрация микротрещин в массивном куске стекла велика. Распределение микротрещин сильно зависит от формы изделия. В вытянутых из стекла нитях диаметром приблизительно 10^{-4} см практически не содержится микротрещин.

Интересная феноменологическая модель усталостного разрушения полимеров, учитывающая накопление слабых мест, предложена Бокшицким [289, с. 654—667].

При разрушении обычно различают две фазы: термическую (начальную) и атермическую (конечную). На поверхности разрыва различают первичный дефект D (рис. II.13), от которого радиально распространяется фронт разрушения — возникает полукруглая гладкая зеркальная поверхность [233]. Скорость распространения фронта разрыва является функцией пройденного им пути. Согласно Смекалу, тепловое движение существенно влияет именно на начальную фазу разрыва (термическую). При дальнейшем росте области разрыва тепловое движение не играет никакой роли (атермическая фаза). Часть поверхности разрыва, находящуюся непосредственно вблизи исходного дефекта, связывают с развитием термической фазы разрушения. Остальная часть поверхности разрыва (шероховатая) соответствует очень большой скорости распространения разрыва, ее связывают с атермической фазой разрушения. При рассмотрении процесса разрыва во времени полагают, что термическая фаза занимает практически все время, требующееся для разрушения образца при данных условиях. Если разрушение началось, то в дальнейшем оно распространяется

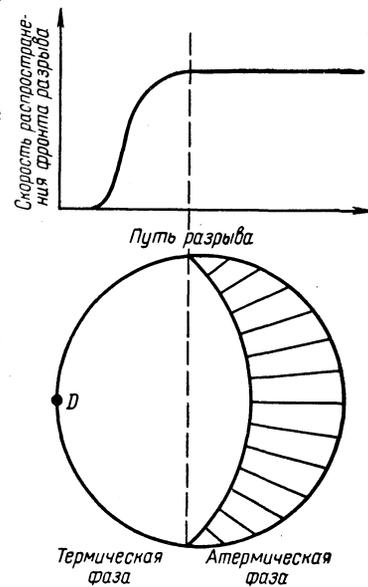


Рис. II.13. Схематическое изображение развития процесса разрушения по Смекалу.

атермически с очень большой скоростью. Время разрыва определяется временем, прошедшим с момента приложения нагрузки до начала разрушения, происходящего со скоростью звука [233].

Для объяснения механизма начала разрушения предложен ряд теорий, которые в различной форме приводят к временной и температурной зависимостям прочности [8, с. 145; 10, с. 1677; 109, с. 957; 290—293]. В соответствии с одной из схем объяснения изложенных факторов [293] рассмотрим элементы структуры, находящиеся на конце микротрещины или микродефекта.

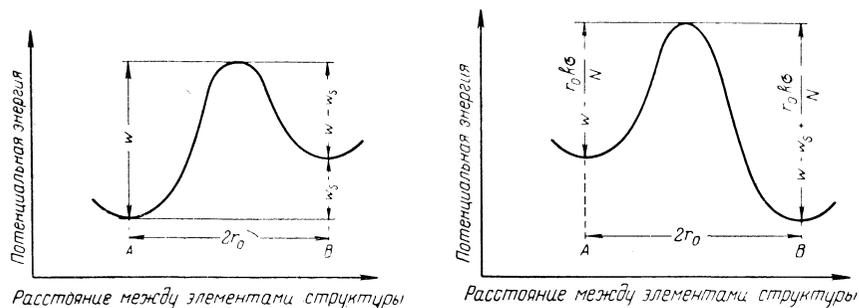


Рис. II.14. Изменение потенциальной энергии с изменением расстояния между двумя элементами структуры в ненапряженном образце [291].

Рис. II.15. Изменение потенциальной энергии с изменением расстояния между двумя элементами структуры при возникновении напряжения ($k = \beta$ — коэффициент перенапряжений) [233].

На рис. II.14 схематически показано изменение потенциальной энергии системы как функции расстояния между элементами структуры при отсутствии внешнего нагружения. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен в гл. V. При разъединении этих элементов трещина в образце разрастается. В положении A рассматриваемые элементы структуры еще осуществляют нормальную связь; в положении B связь между элементами разрывается, и оба элемента оказываются на внешней поверхности трещины. Потенциальные ямы A и B находятся друг от друга на расстоянии $2r_0$. Положение A соответствует абсолютному минимуму энергии, а запас энергии в положении B больше на величину w_s , которая связана с поверхностной энергией α соотношением

$$w_s = \alpha/N \quad (II.16)$$

где N — число связей, приходящихся на единицу поверхности.

Между положениями A и B находится потенциальный барьер высотой w (энергия активации разрыва, отнесенная к одной связи).

В случае ненапряженного образца энергия активации при переходе $B \rightarrow A$ ниже, чем при переходе $A \rightarrow B$. Вследствие этого тепловое движение имеет тенденцию уничтожать, или «залечивать», трещины в ненапряженном образце.

При приложении нагрузки, вызывающей напряжение σ , форма кривой изменяется (рис. II.15). Принимают [293, с. 416], что глубина потенциальной ямы в положении A уменьшается на величину $r_0\beta\sigma/N$, в положении B — на столько же увеличивается ($\beta\sigma/N$ — максимальное напряжение в микротрещине, приходящееся на каждую связь). Этот механизм разрушения справедлив не только для хрупкого разрыва, однако в остальных случаях реализуется специфическая способность макромолекул деформироваться и, как было показано [294—296], происходит дополнительная ориентация материала в месте роста области разрыва.

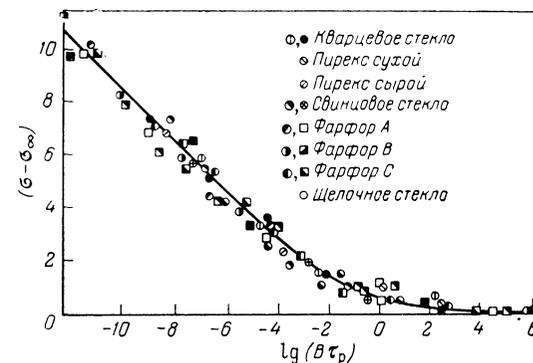


Рис. II.16. Сопоставление теоретической зависимости долговечности от напряжения (сплошная кривая) с экспериментальными значениями (точки).

Напряжение в месте роста области разрыва не равно номинальному напряжению в образце. Изменение запаса энергии нельзя выразить через $r_0\beta\sigma/N$, так как даже при $\sigma = \text{const}$ величины β и N изменяются в процессе разрушения полимера. Если же описанный механизм справедлив и потенциальная яма B характеризуется уровнем энергии более низким, чем A , то трещина начинает расти, и через определенное время процесс разрушения переходит в атермическую стадию. Таким образом [233], долговечность образца определяется энергией активации ω , температурой T и напряжением σ .

Изложенная теория объясняет существование безопасного напряжения σ_∞ . Если напряжение σ меньше σ_∞ , то разрушения не наступит. Таким образом, σ_∞ — напряжение, при котором уровни энергии обеих потенциальных ям равны:

$$\sigma_\infty = \alpha/(2r_0k) \quad (II.17)$$

На рис. II.16 показаны кривая теоретической зависимости долговечности от напряжения и экспериментальные данные для различных стекол (B — коэффициент, зависящий от температуры).

Разрушение начинается в месте наиболее опасного дефекта.

Во многих случаях область, в которой начинается разрушение, находится на поверхности образца. Это может быть обусловлено либо механическими повреждениями поверхности образца, либо агрессивным действием веществ, находящихся в атмосфере [84, с. 219; 87, с. 533; 99; 104, с. 287]. Макроскопический образец содержит большое число дефектов различной величины, поразному ориентированных. Если микротрещины ориентированы во всех направлениях совершенно произвольно, то образец считается макроскопически изотропным. В процессе деформации такого образца микродефекты будут ориентироваться в соответствии с направлением деформирующего усилия. При этом различают три случая: 1) разрастание микротрещины неограниченно и распространение фронта разрыва не сопровождается пересечением соседних микротрещин; 2) микротрещина разрастается до некоторого предела, и на определенной стадии этого процесса поверхность разрыва пересекается с другой микротрещиной, величина и положение которой препятствуют дальнейшему разрастанию области разрыва; 3) как и в первом случае, разрастание микротрещины приводит к разрушению, но фронт разрыва встречает на своем пути другие микродефекты и прорастает через них.

В первом случае число микродефектов в образце, приходящихся на единицу объема, незначительно. При разрыве образуется совершенно гладкая зеркальная поверхность, совпадающая с поверхностью микротрещины.

Во втором случае первичная трещина сливается с другой, менее опасной, и процесс разрастания трещин на некоторое время приостанавливается. Однако в дальнейшем разрастание трещин продолжается, многократно приостанавливаясь и начинаясь вновь до тех пор, пока образец совершенно не разрушится. Таким образом, второй механизм обуславливает необратимое изменение структуры трещин, предшествующее непосредственному разрушению образца. При объяснении разрастания микротрещин с помощью этого механизма учитывается тепловое движение, которое играет, по мнению ряда исследователей, существенную роль в первой фазе разрушения.

Третий механизм, обусловленный большой концентрацией микродефектов, лучше всего описывается теорией атермического распространения области разрыва. В начале разрыва в процессе разрушения принимают участие микротрещины, близко прилегающие к фронту разрыва. Они расположены параллельно поверхности разрыва и довольно описаны. По мере распространения фронта разрыва сечение, несущее нагрузку, уменьшается, а напряжение, приходящееся на это сечение, возрастает. Полагают [232, с. 50], что по мере распространения области разрыва все большее число микротрещин становится «критическим». Однако концепция непрерывного развития разрушения во времени исключает возможность мгновенного распространения области разрыва после до-

стижения критического напряжения, как это, например, представлял Гриффит [75, с. 163]. По мере увеличения напряжения в рабочем сечении образца, а следовательно, и напряжений в вершинах трещин скорость их разрастания увеличивается. В дальнейшем будет показано [294, с. 4; 296, с. 973], что скорость распространения области разрушения увеличивается скачкообразно; это создает видимость «критического» характера разрушения. В соответствии с представлениями Смекала, первичные микротрещины являются исходным пунктом вторичных разрушений, поверхности которых соединяются с поверхностью начального разрушения.

Растяжение до разрыва цилиндрического образца (палочки из силикатного стекла) дает следующую морфологическую картину разрушения [233]. Разрыв начинается на первичном дефекте (микротрещине) D . При этом сначала образуется зеркальная поверхность. По мере распространения области разрыва образующаяся поверхность становится все более шероховатой. Таким образом, поверхность разрыва при хрупком разрушении состоит из трех частей: первичного дефекта, зеркальной и шероховатой частей поверхности. Зеркальная часть чаще всего имеет форму полукруга, примыкающего к поверхности образца. Значительно реже зеркальная поверхность имеет форму окружности и располагается в середине поверхности разрыва.

Наряду с первичным актом разрушения на определенной стадии происходят вторичные акты разрушения, и возникают соответствующие им поверхности разрыва. Поверхности, соответствующие вторичным актам разрушения, ориентированы в пространстве иначе, чем поверхности первичного акта, и разграничены четкими линиями пересечения. Поэтому поверхность, образованная при разрушении образца, в целом шероховатая и испещрена линиями пересечения трещин.

Если при растяжении образца из силикатного стекла образуются две трещины, то поверхности, образованные при их разрастании, стремятся слиться в одну поверхность (рис. II.17).

На рис. II.18 показана поверхность разрыва цилиндрического стеклянного образца, в которой имеются описанные области. Отчетливо видны зеркальная и шероховатая зоны. Переходная зона мала. Подобные поверхности разрыва характерны для большинства образцов силикатных стекол. В виде исключения встречается «раковистый излом» (рис. II.19), образующийся при деформации изгиба или кручения, а также при грубой неоднородности материалов.

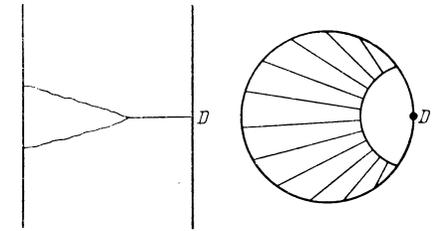


Рис. II.17. Морфологическая картина разрыва цилиндрических образцов; первичная микротрещина D окружена зеркальной поверхностью, переходящей в шероховатую.

Поверхность разрыва образца полиметилметакрилата (рис. II.20) отличается от поверхности разрыва образца силикатного стекла менее отчетливой разницей между зеркальной и шероховатой областями. Зеркальная область на рис. II.20, *а* не гладкая, а покрытая радиально расходящимися линиями (рис. II.20, *б*). Очень велика переходная зона, которая постепенно, ближе к краю, становится более шероховатой и содержит больше фигур. Шероховатая зона появляется только на самом краю поверхности разрыва.

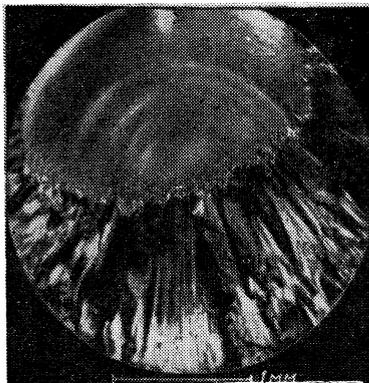


Рис. II.18. Поверхность разрыва цилиндрического стеклянного образца [233] (комнатная температура, скорость деформации 0,1667 м/с).

Рис. II.19. «Раковистый излом» цилиндрического стеклянного образца, подвергнутого деформации изгиба и кручения при комнатной температуре [233].

Существенное различие поверхностей разрыва неорганического стекла и полиметилметакрилата указывает на значительное развитие в органическом стекле релаксационных процессов, препятствующих проявлению хрупкого разрыва в чистом виде. Однако и для полиметилметакрилата при достаточно быстром возрастании напряжения можно наблюдать хрупкий разрыв. В этом случае на поверхности разрыва имеется небольшая круглой формы зеркальная зона, большая переходная зона и отчетливо выраженная шероховатая зона. Шероховатая зона имеет вид концентрических колец, в центре которых находится зеркальная зона.

Был изучен рост трещин [303] в образцах прямоугольного и круглого сечений, изготовленных из пластин полистирола и полиметилметакрилата, пластифицированного 2% дибутилфталата. Действие небольших растягивающих напряжений приводит к тому, что на поверхности эти материалы образуют трещины. С двух противоположных поверхностей образца снимали слой

растрескавшегося материала и наблюдали их в направлении *II* (рис. II.21). Как видно из рис. II.22, трещины расположены в плоскостях, перпендикулярных оси растяжения образца (пунктирной линией обозначена внешняя поверхность образца). Видно также, что трещины проникли в глубь материала на расстояние 0,2—0,3 мм, что не согласуется с критическими размерами микротрещин, предсказываемыми на основе теории Гриффита.

Трещины наблюдали также в плане (в направлении *III*) через полированную поверхность распила, перпендикулярную оси растяжения. При этом наблюдение в проходящем свете ничего не давало. В отраженном свете (см. рис. II.22) отчетливо видны интерференционные картины в поверхностных слоях материала.

При использовании белого света картины были цветные. Явление интерференции вызвано тем, что каждая из рассматриваемых трещин представляет собой нечто вроде воздушного клина, входящего в глубь образца. Форма и размеры одной из трещин [303, с. 1441] схематически показаны на рис. II.23.

Если трещину наблюдать в отраженном свете, то происходит интерференция лучей света, отраженных от нижней и верхней (по отношению к наблюдателю и источнику света) поверхностей створок трещин. Так как усиление луча света соответствует определенной разности хода, то наблюдаемые интерференционные полосы (обозначенные пунктиром на рис. II.23) соответствуют равным расстояниям между створками трещины. Форма и расположение интерференционных полос соответствуют форме, расположению и размерам трещины. Таким образом, по наблюдаемой

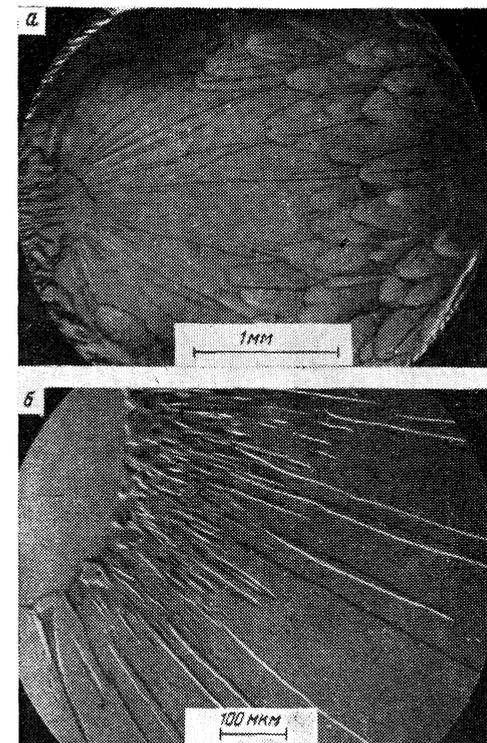


Рис. II.20. Поверхность разрыва цилиндрического образца полиметилметакрилата [233] (комнатная температура, скорость деформации 0,1667 м/с):

а — общий вид поверхности разрыва; *б* — увеличенное изображение части зеркальной поверхности разрыва.

интерференционной картине можно воссоздать геометрическую форму трещины. Из рис. II.23 видно, что угол между поверхностями створок в центральной части трещины составляет примерно 25° .

Интерференционные картины, показанные на рис. II.22, состоят из налагающихся друг на друга семейств полос, имеющих форму усеченных парабол. Примерно на одинаковом расстоянии в глубь образца от растрескавшейся поверхности находятся вершины нагруженных полос. Общая огибающая полос почти параллельна поверхности образца. Полосы локализованы в основном в плоскостях, перпендикулярных оси растяжения. Они начинаются и заканчиваются на растрескивающейся поверхности. Каждое семейство полос принадлежит одной трещине.

Эти трещины находятся на расстоянии около 0,6 мм от внешней поверхности. Вследствие рассеяния света более близкими к поверхности и более мелкими трещинами концы полос, выходя-

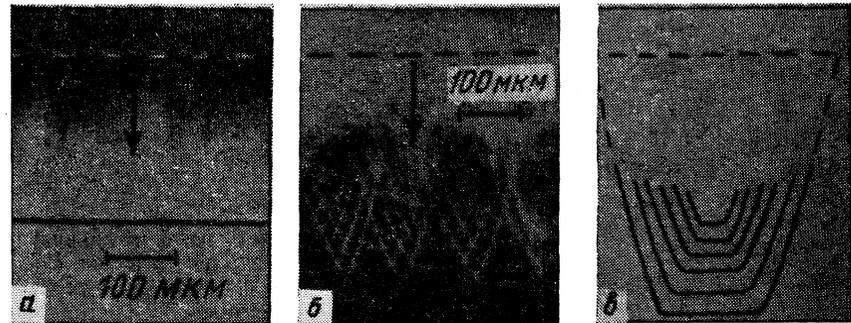


Рис. II.22. Поверхностный слой растрескавшегося образца полиметилметакрилата ($\times 60$); стрелкой указано направление от поверхности к центру образца: а — в направлении II (см. рис. II.21); б — картина интерференции, вызванная образованием трещин; в — схематическое изображение системы интерференционных полос.

щие из поверхности образца, не просматриваются. Интерференции наблюдались в зеленом свете (средняя длина волны $0,53 \text{ мкм}$).

В центральной части образца можно обнаружить небольшое число внутренних трещин. Соответствующая им сложная интерференционная картина всегда пересекается острыми фигурами,

испещренными полосами. Предполагается [303], что при этом наблюдается не одна, а несколько согласованно разросшихся из одного центра трещин. Форма каждой трещины напоминает форму сектора чечевицы. Острые фигуры соответствуют тем областям, где в поле зрения микроскопа изображения трещин накладываются друг на друга. Предполагают, что форма полос интерференции и их число отражают особенности того дефекта материала, из которого разрастались трещины.

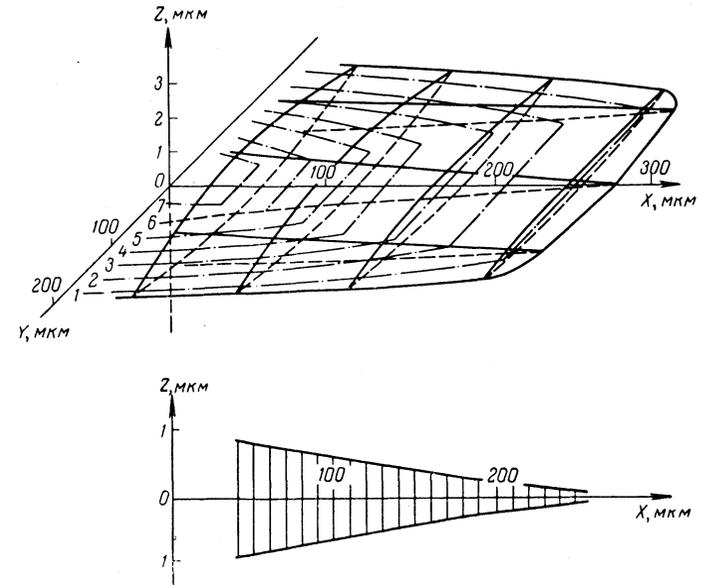


Рис. II.23. Воспроизведение формы и размеров отдельной трещины по интерференционной картине.

Используя явление интерференции света, можно наблюдать рост трещин в нагруженных образцах. Схема прибора, использованного для этой цели, приведена на рис. II.24. Образцы круглого сечения имели форму гантелей. Рост трещин наблюдали с торца гантели.

На рис. II.25 показано появление и рост трещин в шейке нагруженного образца полиметилметакрилата [303, с. 1441]. Исходный образец совершенно прозрачен (рис. II.25, а). Сразу же после нагружения у наружной поверхности шейки появляется узкий блестящий «ободок» (рис. II.25, б), который постепенно расширяется. На рис. II.25, видно, что он состоит из отдельных, частично перекрывающихся семейств интерференционных полос. Размеры каждого семейства полос постепенно увеличиваются (рис. II.25, г, д), а их внешние границы приближаются к центру образца. Незадолго до разрыва (рис. II.25, е) все сечение заполняется сложной интерференционной картиной.

Анализ этих наблюдений приводит к выводу, что сразу после приложения нагрузки у поверхности образца возникает основная масса трещин. Трещины растут от точек возникновения во все стороны. Сначала они имеют форму правильных полукружностей, а затем они приобретают параболические очертания с вершинами, обращенными к центру образца (рис. 11.25, в).

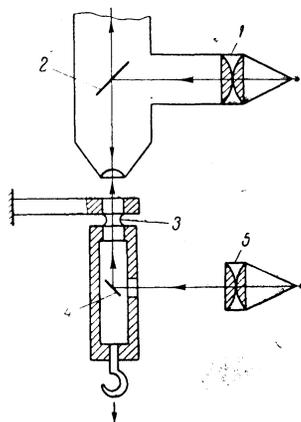


Рис. 11.24. Схема прибора для изучения роста трещин в нагруженном образце методом торцевого наблюдения: 1 — осветитель для работы в отраженном свете; 2 — полупрозрачное зеркало; 3 — образец; 4 — зеркало для работы в проходящем свете; 5 — осветитель для работы в проходящем свете.

Количество трещин и согласованность их роста определяются растягивающим напряжением.

При комнатной температуре и малых напряжениях ($\leq 0,5$ МПа) трещины растут в основном с одинаковой скоростью и к моменту разрыва успевают достичь значительных размеров. При напряжениях от 0,5 до 0,6 МПа с самого начала возникает небольшое число трещин, которые разрастаются несогласованно. Разрыв происходит прежде, чем вторичные трещины разрастутся до значительных размеров.

Согласованность роста трещин при малых напряжениях объясняют следующим образом. При образовании первой трещины разгружаются области материала, лежащие непосредственно выше и ниже ее, и одновременно оказываются перегруженными области, лежащие слева и справа. Это приводит к замедлению роста данной трещины и ускорению роста близлежащих трещин.

Полагают, что перераспределение напряжений является следствием каких-то «микротечений» [304, с. 1096]. При малых напряжениях эти микротечения успевают осуществиться, и напряжения выравниваются по всему переднему краю системы трещин. При больших напряжениях перераспределение напряжений произойти не успевает, и трещины растут несогласованно.

Рост трещин ускоряется не только при повышении напряжения. Проникновение внутрь трещин жидкости, нагревание нагруженного образца (например, обдувание его струей горячего воздуха) также ускоряют развитие трещин.

Отмеченное выше явление (ускорение роста трещин) наблюдалось как для полиметилметакрилата, так и для полистирола.

Трещины в прозрачных полимерных материалах, по-видимому, отличаются от трещин в силикатных стеклах или металлах. Действительно, в образцах полиметилметакрилата трещины легко вырастают до размеров, соизмеримых с сечением образца, но даже при огромных размерах разрыв часто происходит не по трещине,

а вблизи нее. В этих случаях зеркальная зона имеет меньшие размеры, чем шероховатая (это свидетельствует о том, что иногда более опасными оказываются не крупные, а мелкие трещины).

При одноосной деформации отношение максимального значения напряжения в вершине трещины $\sigma_{\text{макс}}$ к среднему значению

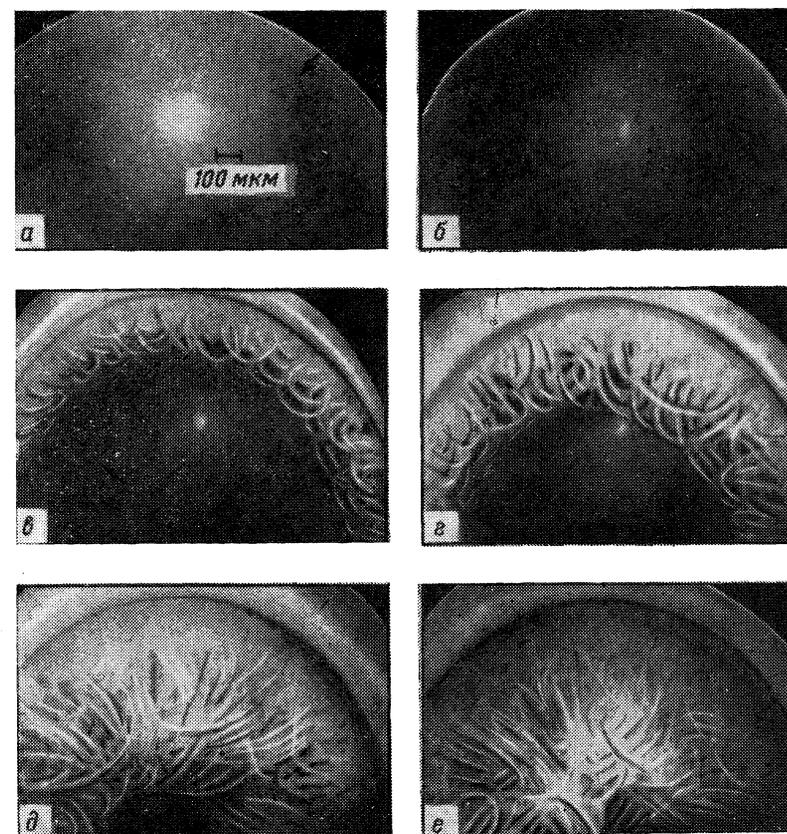


Рис. 11.25. Рост трещин в образце полиметилметакрилата при $\sigma = 40$ МПа и 293 К ($\times 60$). Время от момента нагружения до момента съемки:

а — 0; б — 60 с, в — $4,3 \cdot 10^5$ с, г — $15,8 \cdot 10^5$ с, д и е — более $18 \cdot 10^5$ с. Образец разрушился через $15,94 \cdot 10^5$ с после нагружения.

напряжения при разрушении образца σ_r принято характеризовать величиной β . Эта величина в дальнейшем называется коэффициентом перенапряжения. Смекал связал относительную величину зеркальной поверхности разрыва с коэффициентом перенапряжения.

В низкомолекулярных телах зеркальная поверхность образуется всегда при относительно малых значениях макроскопиче-

ского напряжения и при наличии вторичных дефектов, которые расположены вблизи разрастающейся поверхности первичной трещины. При этом чем меньше среднее напряжение в начале процесса разрыва, тем медленнее происходит распространение области разрыва и тем больше зеркальная зона. Если при малом начальном напряжении область разрыва быстро распространяется, это равнозначно большому значению коэффициента перенапряжения β . Отсюда выводится зависимость между относительной величиной зеркальной зоны S/q (S — поверхность зеркальной зоны, q — поперечное сечение образца) и коэффициентом перенапряжения на первичном дефекте [71, с. 495]. В известных пределах любое напряжение должно вызвать разрастание первичной трещины, но большее напряжение обусловит большую скорость этого процесса. Один и тот же дефект в зависимости от режима деформирования характеризуется различным коэффициентом перенапряжения. Существование зависимости между размером зеркальной зоны поверхности разрыва и коэффициентом перенапряжения удалось установить экспериментально при проведении опытов в широком интервале значений S/q , температуры и скорости деформации.

Область перехода от зеркальной поверхности к шероховатой в большинстве случаев характеризуется отчетливым рисунком. Фигуры этого рисунка могут быть замкнутыми и незамкнутыми. Чаще всего они имеют вид гипербол с вершиной, обращенной к центру начальной трещины.

В каждой гиперболе различается фокус, в котором находился микродефект. Из этого фокуса радиально распространяются тонкие линии, направленные к концу гиперболы. Фокус является исходным пунктом вторичного фронта разрыва образца, который встречается с фронтом первичного разрыва. Если скорости двух распространяющихся фронтов разрыва равны, встреча их происходит по контуру гиперболы. Если же скорости различны, могут получаться иные фигуры [233, с. 287].

Было показано [104, с. 287], что при разрыве силикатных стекол линии, образующие гиперболы, оказываются на другом уровне, чем окружающая их поверхность. Аналогичное расположение имеют гиперболы в полиметилметакрилате. Механизм образования гипербол и определение вида возможных фигур, образующихся на поверхности хрупкого разрыва, неоднократно обсуждались [4, с. 188—222; 101; 233; 268—271].

Тщательное изучение поверхностей разрушения полиметилметакрилата при растяжении показывает, что существует зависимость между свойствами поверхности разрушения и ее окраской. Окрашенные области имеют отчетливые границы [4, с. 217—222].

Поверхности разрушения не являются зеркальными отражениями друг друга. Однако, если в смежных областях на одной из поверхностей имеется правильное чередование цветов, на противоположных участках другой поверхности наблюдается анало-

гичное изменение. Этот эффект показан на рис. II.26. На участках поверхностей A и B интерференционный слой имеет различную толщину.

Появление цветной картины вызвано оптической интерференцией. Различие в цвете может возникать вследствие разницы в толщине поверхностных пленок. Следовательно, регулярное изменение цвета соответствует правильному изменению высоты поверхностей, так что они пространственно дополняют друг друга. Это свидетельствует о распространении трещины только на двух определенных уровнях. Последнее становится очевидным, если учесть, что поле напряжений симметрично относительно средней плоскости разрушения. Топографию поверхности разрушения изучали с помощью интерференционной микроскопии.

Как уже упоминалось, на поверхностях разрушения полиметилметакрилата и других полимеров часто видны гиперболы. Полагают, что другие фигуры возникают, когда из дефекта, лежащего перед фронтом первичной растущей трещины, начинает расти вторичная трещина со скоростью, отличной от скорости роста первичной трещины. Вторичная трещина распространяется равномерно в виде системы концентрических окружностей, которые при пересечении с первичной трещиной образуют параболы (рис. II.27). Дефект, из которого возникла вторая трещина, становится затем фокусом параболы. Это предположение основано также на том, что внутри параболы наблюдаются кольцевые образования, центром которых является источник вторичной трещины.

На основании данных, полученных с помощью интерференционной микроскопии, была построена модель поверхности разрушения (рис. II.28). Из этой модели видно, что первичная трещина имеет двухплоскостную конфигурацию и что плоскость вторичной трещины наклонена по отношению к плоскости первичной трещины. Когда вторичная трещина достигнет уровня (верхнего и нижнего) первичной трещины, эти уровни будут сосуществовать. В пределах очень малой области устанавливается двухплоскостная структура.

Несколько иная картина возникает, если трещина распространяется медленно, например при расщеплении. В этом случае

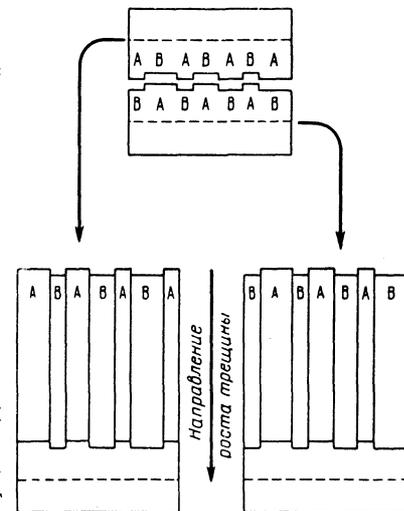


Рис. II.26. Модель поверхностей разрушения полиметилметакрилата [4].

На поверхностях разрушения часто образуются участки, которые имеют одинаковый цвет на сопряженных поверхностях. При этом обнаружено, что относительные высоты крупных выступов на поверхности намного больше (около 50 мкм), чем высоты окрашенных участков на поверхностях растянутых образцов (около 0,2 мкм).

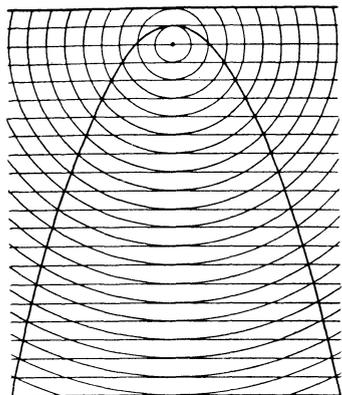


Рис. II.27. Образование параболических линий в результате пересечения фронтов первичной и вторичной растущих трещин.

Вид поверхностей разрушения приводит к выводу, что материал под влиянием локального напряжения при вершине трещины ведет себя как пластичный, а не как хрупкий, несмотря на то что макроскопические свойства материала позволяют характеризовать его как хрупкий. Такие пластические деформации материала состоят в значительных перемещениях сегментов цепей, что вызывает рассеяние энергии. В этом процессе участвуют скорее вторичные силы Ван-дер-Ваальса, чем первичные ковалентные связи [4]. Следует ожидать, что экспериментальные условия и изменения молекулярной и надмолекулярной структур будут оказывать значительное влияние на поведение материала.

Зандман [4, с. 195] исследовал поверхности разрушения, полученные при простом растяжении большого числа образцов полиметилметакрилата. Для этих поверхностей характерно наличие обычной зеркальной области, окруженной концентрическими поясками, покрытыми тесно расположенными гиперболическими фигурами. Оказалось, что долю поверхности, имеющей кольцевые пояски, по отношению к разрушенному сечению можно значительно уменьшить, если растягиваемый образец нагружать с малой скоростью. Можно даже полностью удалить пояски при условии, что скорость нагружения будет очень низкой.

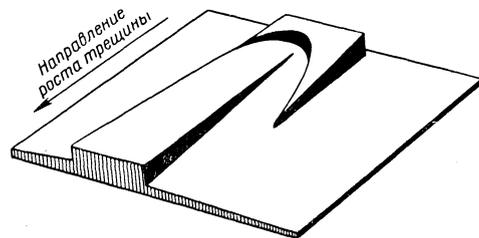


Рис. II.28. Модель образования параболических линий на поверхности разрушения.

Так, при исследовании поверхности разрушения образцов полиметилметакрилата с различными молекулярными массами, разрушенных при растяжении с определенной скоростью нагружения, на поверхности разрушения были обнаружены концентри-

ческие фигуры. В полимере с самой высокой молекулярной массой (около 3200 тыс.) область гиперболических фигур занимает все поле разрушения. Когда молекулярная масса уменьшается примерно до 490 тыс., на поверхности обнаруживаются хорошо очерченные пояски вырванного материала, называемые «линиями колебания». Число и резкость этих поясков увеличиваются при молекулярных массах около 200 тыс. и 120 тыс. При молекулярной массе около 90 тыс. пояски становятся такими тонкими и плотными, что едва могут быть различимы вокруг зеркальной области. Ряд концентрических полос вторгается в зеркальную область. Эти полосы, по-видимому, идентичны линиям Валнера, которые будут рассмотрены ниже. Развитие поясков совпадает с сокращением области гиперболических фигур, непосредственно окружающую источник разрушения.

Так как каждая гипербола содержит источник вторичной трещины, увеличение числа гипербол на единице поверхности свидетельствует о наличии большого числа дефектов или неоднородностей в низкомолекулярной части полимера, где возникают эти субразрушения. Увеличение числа дефектов с уменьшением молекулярной массы происходит, вероятно, вследствие возрастания числа концов цепей.

Ранее мы показали, что полимеры, которые являются твердыми и хрупкими при комнатных условиях, могут становиться вязкими и пластичными при повышении температуры. Аналогичные превращения происходят в топографии разрушения с изменением температуры. Это видно из рис. II.29. Небольшая разница между двумя образцами, разрушенными при 23 и 40° С, заключается в значительном увеличении размера стеклообразной области. Однако при повышении температуры до 50° С изменяется характер всей поверхности. Полностью пропадают различаемые геометрические фигуры, и сама зеркальная область покрывается радиальными бороздками. Эти радиальные метки, по-видимому, являются траекториями фронта трещин. При 60, 70, 80° С увеличивается удлинение, но, в общем, механизм разрушения, отражающийся на внешнем виде поверхности, остается тем же самым.

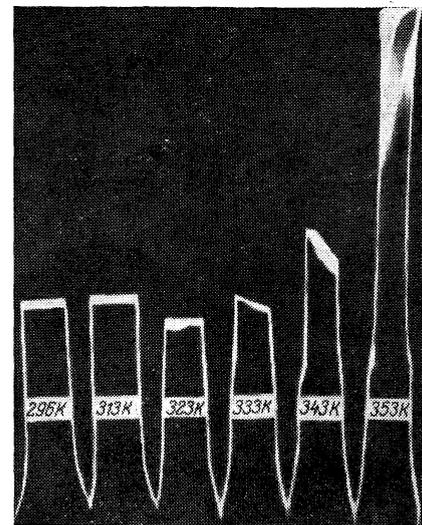


Рис. II.29. Образцы полиметилметакрилата, разрушенные при различных температурах

Заметное изменение вида поверхности разрушения между 40 и 50° С было объяснено [305, с. 250] резким увеличением удлинения в этом же интервале температур. При этих условиях прочность при растяжении и модуль упругости лишь монотонно уменьшаются. Происходит явное изменение механизма деформации, которое отражается на внешнем виде поверхности разрушения [4].

Четхам и Дитц [4] изучали влияние температуры на разрушение при растяжении в статических условиях неориентированного полистирола. При исследовании поверхностей разрушения полиметилметакрилата было обнаружено появление яркой окраски [315; 349, с. 91; 350, с. 173].

Уолок с сотр. [305, с. 250] получили окрашенную поверхность разрушения образцов полиметилметакрилата, которые были разрушены при быстром воздействии перенапряжений. Пленки разного цвета были обнаружены на поверхностях литьевого полистирола, разрушенного тем же способом [4]. Было обнаружено резкое изменение цвета относительно гладких поверхностей разрушения образцов полиметилметакрилата, испытанных на сопротивление распространению трещин. Опыты проводились на образцах, которые разрушались с помощью траверсы, движущейся со скоростью $6,46 \cdot 10^{-3}$ мм/с. На них получены четыре типа цветовой картины.

Аналогичные цветовые явления наблюдали на полиметилметакрилате, подвергнутом многоосной вытяжке в горячем состоянии. Разрушение производили путем вдавливания клина в кромку вытянутого листа. На поверхностях разрушения, образующихся в толще листа, почти неизменно появлялся весьма интенсивный голубой интерференционный цвет первого порядка. Обесцвечивание происходило в течение нескольких суток при комнатных температурах.

Сильно окрашенные области поверхности разрушения, полученной при распространении трещин в образце, покрыты тонким слоем, имеющим свойства, отличные от свойств основного материала. Наличие этого слоя является необходимым условием возникновения цвета. При комнатной температуре окраска исчезает с поверхности образца, через которую распространялась трещина, при выдержке в течение нескольких месяцев. При нагревании до 50—60° С окраска быстро исчезает — менее чем за час. Даже когда окраска полностью исчезает, маслянистый слой на поверхности еще сохраняется. Исчезновение окраски при старении или нагревании происходит путем выцветания первоначального оттенка без ярко выраженной смены цвета.

Концентрированные пары некоторых органических растворителей, таких, как толуол и метилхлорид, часто устраняют окраску в течение нескольких минут.

Есть еще один метод воздействия на интенсивность окраски участков пленки — воздействие вакуума порядка $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па

($1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.). После извлечения образца из вакуумированного сосуда можно обнаружить, что область медленного роста трещины почти полностью обесцветилась. Интенсивность окраски на остальной части поверхности разрушения почти аналогична интенсивности окраски сопряженной поверхности, которая находилась вне вакуумной камеры.

Обнаружение поверхностного слоя позволило Хигучи [125, с. 173], Берри [306, с. 91] и Ньюману с сотр. [307, с. 218] предположить, что он образовался при вытягивании концов цепей

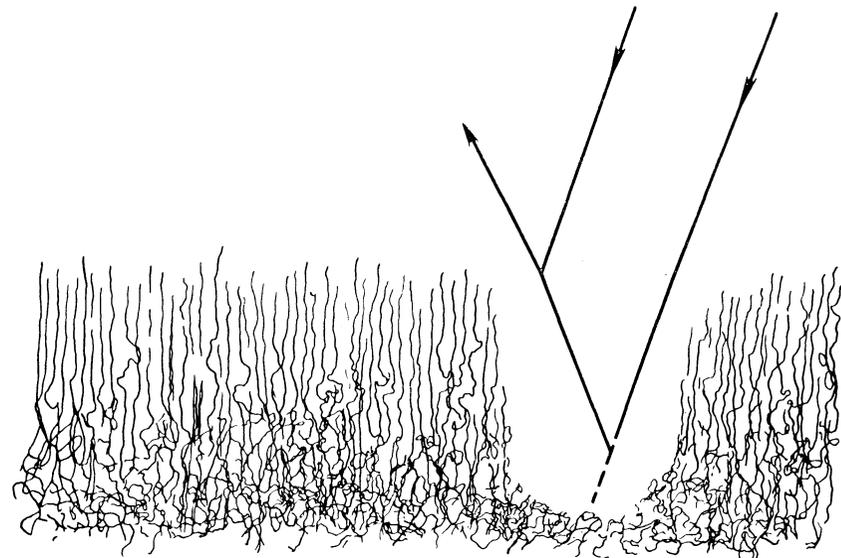


Рис. II.30. Схема обнаружения ориентации поверхностного слоя разрушения.

и разделении самих цепей. Сегменты цепей раздвигаются в процессе разрушения образца и, таким образом, имеют плотность, несколько отличающуюся от плотности матрицы. Таким образом они представляют себе (на основании опытных данных) разрушение по механизму разрыва связей межмолекулярного взаимодействия. Это относится к неориентированным пластикам.

Сегменты цепей могут раздвигаться во время процесса разрушения только в относительно небольшой толщине материала. Ориентированный молекулярный слой и матрица достаточно различаются по показателю преломления, чтобы в тонкой пленке возникла интерференция (рис. II.30). По мере релаксации сегментов цепей, составляющих поверхностный слой, соотношение длин вытянутых концов макромолекул остается тем же самым, но число сегментов, остающихся в пленке, уменьшается, так что остается тот же самый цвет, но меньшей интенсивности.

Пары растворителя вызывают изменения в структуре, что приводит к изменению окраски поверхности.

Из рассмотрения поверхностей разрыва следует, что процесс хрупкого разрыва начинается на первичном микродефекте и распространяется радиально через поперечное сечение образца. Из общих соображений можно заключить, что скорость распространения разрыва в начале процесса вблизи дефекта очень мала.

Хрупкое разрушение полимеров

Хрупким разрушением называется такое разрушение, которое не сопровождается развитием никаких видов деформации тела, кроме упругой деформации Гука.

Характерным признаком хрупкого разрушения полимеров является однородность деформации, которая сохраняется вплоть до разрушения.

Хрупкое разрушение происходит путем быстрого прорастания трещины в плоскости, нормальной к приложенной силе. При разрушении этого типа не наблюдается существенного уменьшения площади поперечного сечения в области разрушения и остаточной продольной деформации частей разрушенного образца. Предельное значение деформации обычно составляет доли процента.

Хрупкое разрушение позволяет выявлять тип надмолекулярной структуры полимеров. Реплику с поверхности замороженного хрупкого полимера рассматривают под электронным микроскопом и таким образом устанавливают надмолекулярное строение полимера. С точки зрения оценки микроскопических свойств стеклообразные полимерные материалы, которые при достаточно высокой скорости нагружения разрушаются хрупко, ведут себя как твердое тело Гука.

Как уже указывалось, предполагают, что прочность хрупких материалов ограничивается наличием дефектов в образце и эти дефекты так искажают поле напряжения, что вызывают начало процесса разрушения. Процесс разрушения протекает путем роста наибольшего, соответственно ориентированного дефекта до достижения критического растягивающего напряжения.

Этот процесс Гриффит [70, с. 55; 75, с. 163] описывает уравнением

$$\sigma_p = k' (E\gamma/c)^{-1/2} \quad (\text{II.18})$$

где σ_p — критическое растягивающее напряжение; k' — безразмерный геометрический фактор, определяемый деталями рассматриваемой модели и системой сил; E — модуль Юнга; γ — энергия, необходимая для образования единицы площади поверхности разрушения, т. е. поверхностная энергия разрушения; c — длина дефекта.

Параметры E и γ являются характеристиками свойств материала. В соответствии с теорией Гриффита критическое растягивающее напряжение хрупкого разрушения должно быть обратно

пропорционально корню квадратному из длины трещины, а коэффициент пропорциональности зависит от E .

В последнее время многие исследователи используют в качестве отправной точки теорию Гриффита. [4, с. 127—141], критика положений которой дана в гл. I. Для количественной проверки применимости этой теории для хрупкого разрушения полимеров сопоставляют критические разрушающие напряжения

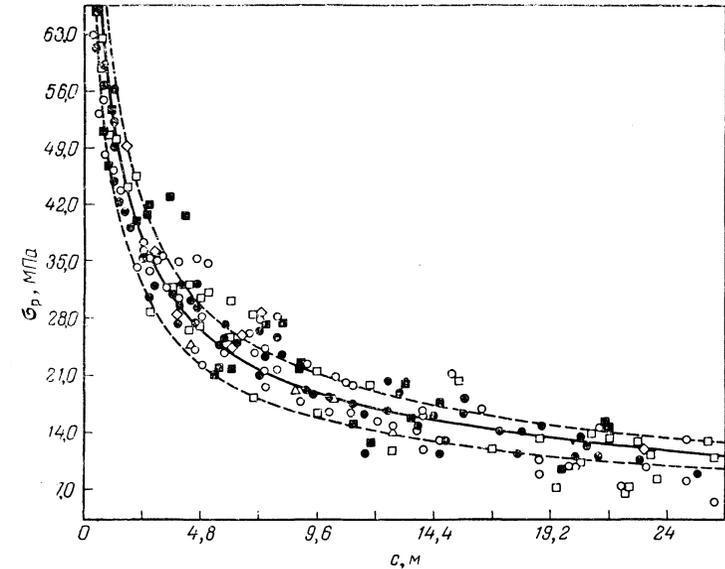


Рис. II.31. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении от размера трещины в образцах полиметилметакрилата (различными точками обозначены результаты испытаний образцов с разным поперечным сечением при различных скоростях деформации); пунктирными линиями показан разброс данных.

ряда образцов с дефектами известного размера [111, с. 313]. Пытались создать дефекты, по возможности похожие на те, которые возникают обычно при хрупком разрушении тел. С этой целью путем расклинивания тупого надреза, имеющего форму пропила [111, с. 313; 341, с. 107; 342, с. 551], получали дефект, похожий на «натуральную трещину». Поскольку образцы были прозрачными, то имелась возможность видеть движение трещины и в значительной степени контролировать его путем манипулирования входящим в материал клином.

Результаты испытания таких образцов из полиметилметакрилата при комнатной температуре приведены на рис. II.31. Соответствие экспериментальных данных с теоретическим соотношением $\sigma_p \propto c^{-1/2}$ [см. уравнение (II.18)] — довольно удовлетворительное.

На основании приведенных результатов можно сделать заключение [4], что прочность при растяжении обратно пропорциональна квадратному корню из размера дефекта. Эти данные позволяют определить коэффициент пропорциональности — параметр материала $E\gamma$. Используя значение макроскопического модуля Юнга, вычислили поверхностную энергию разрушения. Это же значение получилось и при расщеплении, т. е. для иной механической системы. Уравнения, применяемые для интерпретации данных, полученных при растяжении и расщеплении, были выведены при использовании энергетического критерия Гриффита. Оказалось, что между значениями γ , полученными двумя методами, даже при резком различии механических систем наблюдается хорошее соответствие.

Величина γ имеет размерность энергии; это поверхностная энергия, необходимая для образования новой поверхности при разрастании дефекта в образце. Пытались установить связь этой величины с молекулярным строением материала. Ввиду сложности молекулярной структуры полимерных материалов определение теоретического значения γ представляет значительные трудности. Необходимо было сделать некоторые упрощающие допущения. Хотя эти допущения обуславливают получение верхнего предела значений γ и основаны на предположении о разрыве только ковалентных химических связей, расчетное значение γ оказывается все же намного ниже величины, полученной на основании экспериментальных данных [341, с. 107]. Аналогичные расчеты были сделаны для других материалов [347; 348, с. 510]. Экспериментальные и теоретические значения поверхностных энергий разрушения при 298 К (в Дж/м²) приведены ниже:

	$\gamma_{\text{теор}} \cdot 10^{-6}$	$\gamma_{\text{экспер}} \cdot 10^{-6}$
Сталь	1,0	1000
Стекло	1,7	0,55
Полиметилметакрилат	0,5	200

Большое расхождение теоретических и экспериментальных значений для полиметилметакрилата и стали объясняется недоучетом энергии, рассеиваемой при процессах, которые происходят под влиянием высоких напряжений в вершине трещины и не являются проявлением только упругих сил. Механические свойства и молекулярная структура неорганического стекла таковы, что развитие локальной местной пластической деформации исключено. Поэтому большого расхождения в значениях $\gamma_{\text{теор}}$ и $\gamma_{\text{экспер}}$ не наблюдается.

Теория прочности Гриффита подвергалась неоднократной критике ряда ученых [10, с. 1677; 37, с. 66; 85, с. 655; 99, 225, с. 25]. Основной недостаток этой теории заключается в том, что оба критерия — «энергетический» и «критическое напряжение» — исключают рассмотрение разрушения как явления, развивающегося

во времени. П. А. Ребиндер [86, с. 7; 87, с. 533; 351—353] впервые ввел представление о трещине как о щели с асимптотически сходящимися стенками, где свободная поверхностная энергия постепенно меняется от $\alpha_{\text{пов}} = \gamma S$ (здесь S — поверхность, образовавшаяся вследствие роста трещины) до 0. Согласно представлениям П. А. Ребиндера, при снятии напряжения трещина может сомкнуться вплоть до дефекта, из которого она образована [354].

Принципиальным недостатком теории Гриффита является игнорирование механических потерь. Значение критического напряжения по Гриффиту определяется из условия равенства изменения упругой энергии dw и потенциальной энергии поверхности dT . Однако необходимо еще учитывать механические потери: рассеяние упругой энергии при разрыве связей в вершине трещины и превращение упругой энергии в кинетическую энергию раздвижения стенок трещины, деформационные релаксационные потери на внутреннее трение, а также рассеяние энергии в виде колебаний атомов и атомных группировок, возникающих при разрыве связей в растущей трещине [355, с. 341].

Если деформационные релаксационные потери отсутствуют (что характерно для хрупких тел, разрушение которых не должно сопровождаться ни пластическими, ни высокоэластическими, ни вынужденно-эластическими деформациями), то временная зависимость прочности практически также отсутствует.

Работами С. Н. Журкова с сотр. [37, с. 66; 38, с. 1249; 49, с. 68; 47, с. 933] убедительно показано, что практически все тела могут разрушаться не при одном критическом значении напряжения, а при разных значениях напряжений, но соответственно с разной скоростью, за разное время.

При σ_p , меньших некоторого значения σ'_p , долговечность так велика, что материал выходит из строя скорее вследствие химических процессов старения, чем механического разрушения. Вблизи σ_p незначительное увеличение σ_p сопровождается резким уменьшением долговечности. Создается впечатление, что при значениях, меньших σ'_p , материал не разрушается, а при σ'_p он разрушается мгновенно. На самом деле временной зависимости прочности хрупких материалов присущ резкий переход от очень больших значений τ_p (при σ_p) к очень малым (при $\sigma_p \geq \sigma'_p$). Для полимерных материалов такой резкий переход может наблюдаться только при температурах, близких к абсолютному нулю.

В реальных условиях, хотя макроскопически разрушение полимера воспринимается как хрупкое (не наблюдается макроскопической шейки, отсутствуют необратимые деформации, не проявляется высокоэластичность), в зоне разрушения, по-видимому, имеют место вынужденноэластические деформации и сопровождающие эти деформации механические потери. Поэтому для полимерных тел обычно наблюдается временная зависимость, которая будет подробнее рассмотрена позже.

Механические потери на внутреннее трение означают переход механической потенциальной энергии упругой деформации в кинетическую энергию теплового движения. Этот переход означает осуществление элементарных актов разрыва связей (химических или межмолекулярного взаимодействия) в результате преодоления потенциального барьера за счет энергии теплового движения и механической энергии деформируемых сил. Таким образом, механические потери могут проявляться при достаточно высокой температуре и при этом обязательно проявляется вклад теплового движения в элементарный акт разрыва. Поэтому не случайно, что флуктуационный механизм разрушения впервые был установлен и сформулирован для полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии [15, с. 422; 363, с. 815].

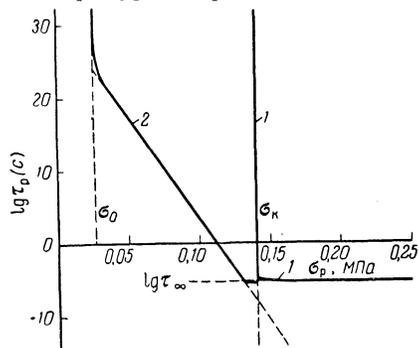


Рис. П.32. Теоретические временные зависимости прочности полиметилметакрилата [725]:

1 — разрушение идеального хрупкого тела; 2 — разрушение по флуктуационному механизму; σ_0 — безопасное напряжение; σ_k — критическое напряжение.

На рис. П.32 показаны теоретические зависимости долговечности от разрушающего напряжения для полоски полиметилметакрилата при 253 К, рассчитанные Г. М. Бартевым [225, с. 25]. Кривая 1 рассчитана при предположении, что механические потери на внутреннее трение отсутствуют, т. е. что тело идеально

хрупкое. Кривая 2 иллюстрирует временную зависимость прочности, когда разрушение происходит по флуктуационному механизму.

Исследователи в области механики твердого тела уделяют большое внимание моделированию развития трещин и обоснованию критерия развития трещин в твердом теле [358, с. 234; 360, с. 164 и др.].

Обычно проверка исходных допущений, положенных в основу математического описания картины роста трещин, осуществляется на некоторых простейших примерах. Однако рассмотрение, по существу, касается только хрупкого разрушения. В качестве примера рассматривается развитие прямолинейной трещины в условиях плоского деформированного состояния [356, с. 168].

В одной модели [357, с. 147; 360, с. 164] принимается, что трещина развивается из щели, если элементарная работа обеих приложенных к краям щели сил (распределенных по краям щели) в результате симметричного расширения щели на бесконечно малую величину окажется больше приращения потенциальной энергии упругой плоскости и элементарной работы, расходуемой на разрыв материала.

Другая модель [361, с. 153] имеет чисто силовой характер. Условием разрыва принимается возникновение неограниченных растягивающих напряжений вблизи вершины щели. Развитие трещины останавливается, и трещина становится равновесной, когда напряжение в материале всюду оказывается конечным, включая области, непосредственно примыкающие к ее вершине. В этой модели постулируется наличие сил сцепления, возникающих при развитии трещины. Принимается, что силы сцепления приложены у концов трещины на участке длиной d .

В первой модели $d = 0$. Тогда на концах развивающейся трещины происходит концентрация напряжений. Вследствие этого расходуется энергия на разрыв. Для второй модели исходят из условия, что $d \neq 0$. Предполагается наличие сил, стремящихся соединить противоположные края трещины. Такая модель также теоретически допустима. По-видимому, она правильно отражает картину распространения трещины, например, при хрупком разрушении полиметилметакрилата, для которого концевая область трещины имеет длину порядка нескольких десятков микрон [362].

Специфика разрушения полимеров в высокоэластическом состоянии

Как уже было показано выше, одной из характерных особенностей высокоэластического состояния является способность макромолекул изменять форму под действием внешних сил (конформационные превращения). Благодаря этому деформации образцов, развивающиеся под действием внешних сил, достигают сотен, а в некоторых случаях свыше тысячи процентов. Эти деформации обратимы. Растяжение полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, сопровождается выделением тепла. Равновесное соотношение между деформирующим напряжением и деформацией устанавливается не сразу, а с течением времени.

Естественно, что характерные механические свойства полимеров в высокоэластическом состоянии проявляются и в процессе разрыва. Так же как и разрушение полимеров в стеклообразном состоянии, эластический разрыв складывается из двух стадий — медленной и быстрой, но начальная, медленная стадия в отличие от хрупкого разрыва сопровождается образованием шероховатой, а быстрая — зеркальной зоны на поверхности разрыва. Соотношение поверхностей зеркальной и шероховатой зон зависит от длительности процесса разрушения. Уменьшение статической и динамической нагрузок или скорости растяжения сопровождается увеличением длительности процесса разрыва; соответственно увеличивается часть поверхности разрыва, занимаемая шероховатой зоной (рис. П.33). При медленном разрыве почти всю поверхность занимает шероховатая зона, а зеркальная зона практически исчезает. При быстром разрушении всю поверх-

ность занимает зеркальная зона, шероховатая зона при этом не успевает развиваться. Понижение температуры эквивалентно увеличению скорости деформации.

Механизм разрушения, соответствующий медленной стадии, специфичен только для полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии. При разрыве полимера в высокоэластическом состоянии в вершине надрыва образуется волокнистая структура. Разрыв отдельных тяжей происходит в различных местах по направлению деформирующей силы. В результате этого на поверхности разрыва образуются бугорки и впадины, и поверх-

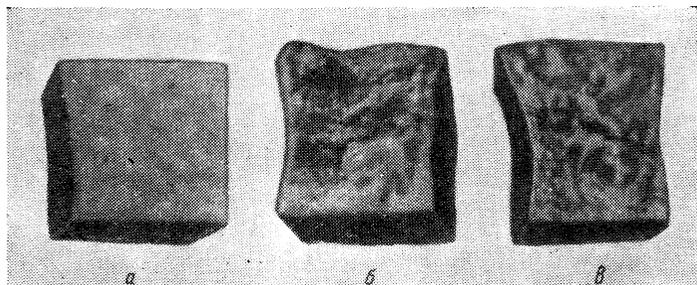


Рис. 11.33. Поверхность эластического разрыва [363] слабоструктурного каучука СКС-30:

a — быстрый эластический разрыв (1 с); *б* — эластический разрыв с двумя зонами (1800 с); *в* — медленный эластический разрыв ($1,08 \cdot 10^6$ с).

ность становится шероховатой. По достижении определенного напряжения надрыв быстро распространяется на все оставшееся сечение, образуя зеркальную зону. Таким образом, вторая стадия эластического разрыва характеризуется большой скоростью распространения фронта разрыва. Изучение кинетики разрыва удобно проводить методом скоростной киносъемки.

Гуль с сотр. [295, с. 1364; 296, с. 973] предприняли попытку изучить влияние различных факторов: размера дефекта, скорости деформации, деформирующего напряжения и удельной энергии когезии на закономерности разрыва полимеров. С этой целью были испытаны образцы ненаполненных вулканизатов каучуков СКН-18, СКН-26 и СКН-40 с равной степенью поперечного сшивания. Испытывались образцы с надрезами поперек оси деформации длиной 5; 2,5; 1,0 мм и без надреза. Испытания проводили на разрывной машине РММ-60 при скоростях деформации 1,67, 3,34, 8,35, 16,7 мм/с. Результаты регистрировали при помощи скоростной киносъемки. Скорость съемки составляла от 800 до 4000 кадров в секунду.

При проектировании снятого таким образом фильма со скоростью 16 кадров в секунду можно наблюдать изучаемый про-

цесс с замедлением в 10—500 раз. При помощи специального дешифратора изображение рвущегося образца подвергали различным измерениям.

На рис. 11.34 показаны некоторые кадры киносъемки начальной и конечной стадий разрыва. В начальной стадии деформации измерения проводили через каждые 20—50 кадров, а с момента начала роста надреза или надрыва — через каждые два-пять кадров. При неравномерном увеличении скорости роста надреза или надрыва (скорости разрыва) размеры образца измеряли последовательно на каждом кадре.

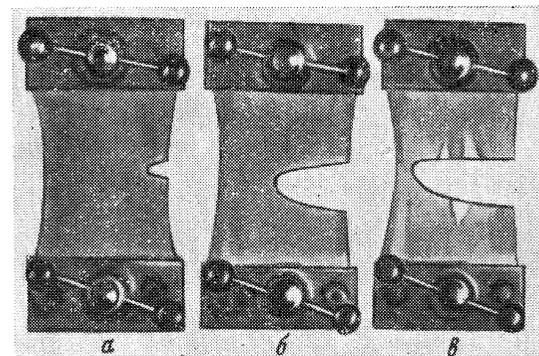


Рис. 11.34. Отдельные кадры разрыва вулканизата при 313 К:

a — начало разрыва; *б, в* — конечные стадии разрыва [63, с. 109].

Все приводимые ниже экспериментальные данные получены при температуре 313 К. Как показал опыт, температура также оказывает весьма существенное влияние на кинетику разрастания разрыва.

При определении зависимости скорости распространения разрыва $v' = \Delta l / \Delta t$ от времени t для всех исследованных вулканизатов при одинаковой ширине образцов l площадь, ограниченная кинетической кривой, сохраняла постоянное значение независимо от скорости деформации.

Скорость распространения разрыва при данном режиме деформации остается неизмеримо малой почти в течение всего времени испытания; непосредственно перед разрывом она начинает быстро и скачкообразно увеличиваться (рис. 11.35 и 11.36).

Таким образом, из рассмотрения кинетики разрыва можно сделать вывод, что при выбранном режиме деформации вулканизатов разрыв, так же как и хрупкое разрушение, происходит в две стадии [294, с. 4; 296, с. 973]. Первая стадия этого процесса протекает с настолько малой скоростью, что практически не удается заметить изменения размера надреза. Тем не менее в об-

разце накапливается энергия деформации, за счет которой происходит медленный процесс разрушения образца.

Размер надреза существенным образом изменяет скорость распространения разрыва. С увеличением относительной длины надреза l/L (где L — исходная ширина образца) уменьшается время τ'_p от начала деформации образца до момента его разрыва (рис. II.35).

На рис. II.36 приведены некоторые результаты определения скорости распространения разрыва v' при различных скоростях растяжения v . Во всех исследованных случаях значение τ'_p уменьшалось с ростом v . Нетрудно заметить общую тенденцию к возрастанию максимального значения v' с увеличением v . В процессе распространения разрыва скорость его непрерывно изменяется. Однако принципиально возможно подобрать такой режим деформации, при котором распространение разрыва происходило бы с постоянной скоростью, проходя путь l за время τ'_p .

Для количественной характеристики процесса распространения разрыва удобно ввести понятие среднеинтегральной (или средней) скорости разрыва v'_{cp} . Увеличение скорости деформации образцов v при прочих равных условиях сопровождается возрастанием среднего значения скорости разрыва:

$$v'_{cp} = \frac{\int_0^{\tau'_p} v' dt}{\tau'_p} = \frac{S}{\tau'_p} \quad (II.19)$$

где S — площадь, ограниченная кривой $v' = f(t)$ и осью t .

В логарифмических координатах эта зависимость изображается прямой линией.

Величины v' и v в пределах исследованных скоростей связаны соотношением

$$v' = Av^n$$

где A и n — постоянные.

Более общей является зависимость, учитывающая скорость распространения разрыва при $v = 0$, т. е. когда образец растянут до определенного значения деформации, сохраняющейся постоянной:

$$v' = Av^n + f(\sigma) \quad (II.20)$$

где σ — напряжение.

Как следует из полученных данных, второе слагаемое не оказывает заметного влияния на значение v' в условиях описанного эксперимента. Сравнение результатов, полученных при испытаниях вулканизатов, различающихся только полярностью каучуков, позволяет сделать вывод, что повышение полярности каучуков при прочих равных условиях сопровождается уменьшением средней скорости разрыва.

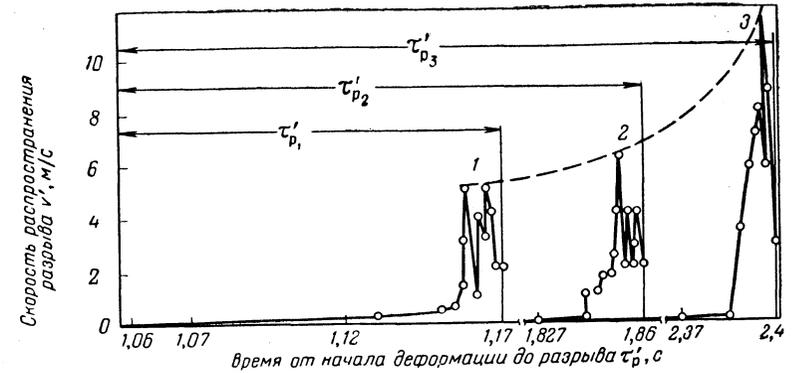


Рис. II.35. Зависимость скорости распространения разрыва от времени для вулканизатов каучука СКН-26 (скорость растяжения $\sim 0,02$ м/с). Надрез равен: 1 — 5 мм; 2 — 2,5 мм; 3 — 1 мм [296].

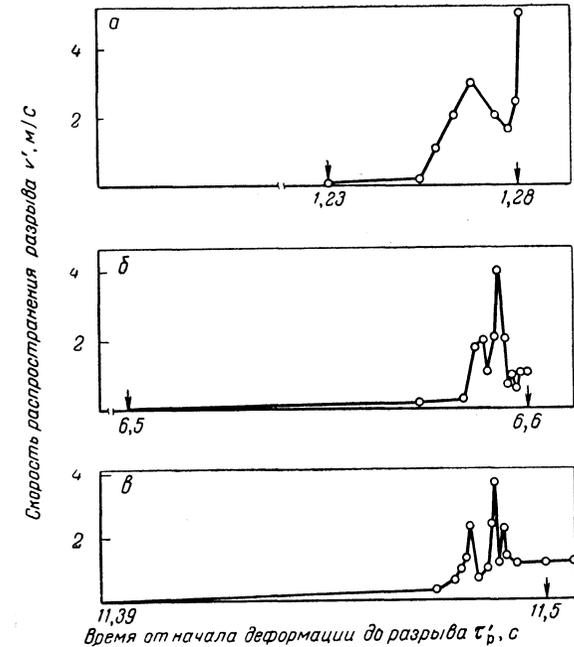


Рис. II.36. Зависимость скорости распространения разрыва от скорости деформации для вулканизатов каучука СКН-40 (ширина надреза 5 мм) [296]; скорость деформации разрыва:

а — 0,0166 м/с; б — 0,0033; в — 0,0016 м/с.

Результаты изучения влияния температуры, скорости деформации и полярности вулканизата на кинетику разрастания разрыва заставляют предположить, что условия, облегчающие ориентацию материала в месте распространения разрыва, благоприятствуют упрочнению образца. Дополнительное растяжение в определенном месте образца по сравнению со степенью растяжения образца в целом свидетельствует о дополнительной ориентации в этом месте.

В области температур и скоростей деформации, обеспечивающих развитие высокой эластичности, перенапряжение в вершине

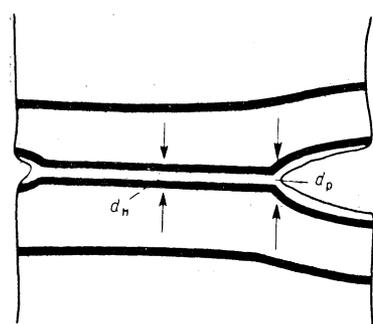


Рис. II.37. К оценке степени дополнительной ориентации в профиле разрыва [294] по отношению $y = d_p/d_n$.

надреза или разрыва вызывает дополнительную деформацию и, следовательно, дополнительную ориентацию материала, которую определяли экспериментально [294, с. 4]. С этой целью на образце с одной или с двух сторон делали надрез, чтобы фиксировать начальную и конечную точки разрыва. В предполагаемом направлении разрыва проводили линию или систему линий, расстояние между которыми составляло около 1 мм (рис. II.37).

Изучение фильмов скоростной киносъемки разрыва вулканизатов показало, что ширина этой линии в процессе разрыва изменяется.

Степень дополнительной ориентации материала в месте роста надрыва можно оценивать по отношению расстояния между нанесенными линиями в этом месте (d_p) к расстоянию между этими линиями в середине неразорванной части образца d_n . Дополнительная ориентация материала, как правило, сопровождается его упрочнением. На первых стадиях процесса разрыва материал в непосредственной близости от места разрыва анизотропен. Об этом свидетельствует характерная эллиптическая форма разрыва, когда разрыв начинается в середине ненадрезанного образца (рис. II.38, а). Распространение разрыва в высокоориентированном упрочненном материале происходит медленно, путем последовательного разрыва тяжей (рис. II, 38, б). Однако растяжение образца сопровождается возрастанием напряжений, концентрирующихся в вершине разрыва. Как только напряжение в элементарном объеме, примыкающем к надрыву, становится достаточно большим, чтобы разорвать связи, представляющие разделение на части, оставшиеся неразрушенными флуктуациями тепловой энергии, происходит разделение очередного тяжа материала на части. Затем происходит самопроизвольное сокращение разорвавшихся частей и частичное расслабление напряжения. В результате последующего растяжения об-

разца напряжение опять возрастает и т. д. Даже если образец не подвергается дальнейшему деформированию, то все равно под влиянием теплового движения последовательно рвутся связи, обуславливающие сопротивление разрыву. Этот процесс происходит до тех пор, пока образец не будет настолько ослаблен, что произойдет новый макроскопический акт разрыва.

Характерная особенность высокоэластического разрыва состоит в том, что он развивается в результате осуществления актов разрыва отдельных тяжей, образующихся в процессе деформации.

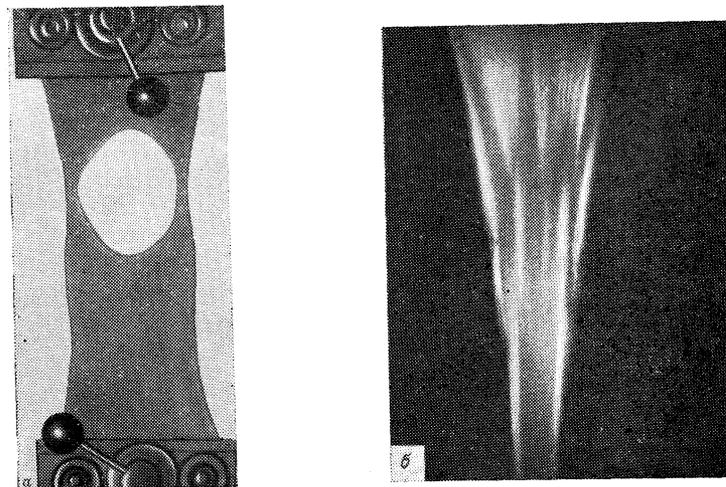


Рис. II.38. Разрыв эластомера:

а — растущий дефект эллиптической формы; б — разрыв тяжей (кадр скоростного кинофильма разрыва пленки вулканизата латекса) [365].

Если же напряжение нарастает столь быстро, что тяжи не успевают образовываться, то происходит быстрое разрушение (зеркальная поверхность разрыва). Степень дополнительной ориентации в пределах сохранения высокоэластического состояния изменяется с понижением температуры. В температурной области перехода от высокоэластического разрыва к хрупкому значение максимальной степени дополнительной ориентации резко уменьшается с понижением температуры (рис. II.39). Одновременно уменьшаются значения разрушающего напряжения, относительного удлинения в момент разрыва и работы, затрачиваемой на деформацию до разрыва [364, с. 318].

В области изменения температуры и скорости деформации, в которой эти параметры существенно влияют на дополнительную ориентацию материала в месте распространения разрыва (область $T_A - T_B$), их влияние на закономерности прочности $\sigma_p = f(T)$ и $\sigma_p = \varphi(v)$ оказывается решающим [299, с. 91].

Таким образом, структура высокоэластического материала сильно изменяется при разрыве. Способность эластомеров дополнительно ориентироваться в области распространения разрыва благоприятствует рассасыванию перенапряжения.

Исследование процесса разрыва высокоэластических материалов показало, что их разрыв имеет много общего с разрывом хрупких тел. Но различия механизмов высокоэластического и хрупкого разрывов столь значительны, что естественно было ожидать существенного изменения роста разрыва в области перехода из высокоэластического состояния в стеклообразное. Это изменение было подробно изучено [364, с. 318].

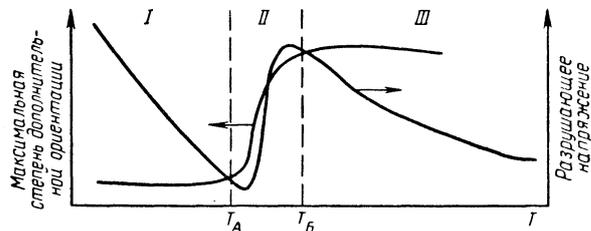


Рис. II.39. Изменение максимальной степени дополнительной ориентации и разрушающего напряжения вулканизата с температурой (скорость деформации 4,17 мм/с):

I и III — области незначительного влияния температуры на степень дополнительной ориентации; II — область значительного изменения степени ориентации.

Объектами исследования служили наполненные сажей вулканизаты бутadiен-стирольного каучука и его смеси с натуральным (1:1). Место разрыва фиксировали путем нанесения надреза длиной 1 мм и белой линией, перпендикулярной направлению растяжения образца. Вдоль этой линии распространялся разрыв, и расширение линии в вершине разрыва позволяло судить о дополнительном растяжении и косвенно — об ориентации материала.

Киносъемка проводилась скоростной кинокамерой через стеклянную дверцу термостата. Отдельные кадры проектировали на экран и измеряли дефекты. Одновременно с киносъемкой снимали показания динамометра. По описанной методике изучали кинетику распространения разрыва в зависимости от температуры испытания и скорости деформации.

Полученные результаты показывают, что при всех исследованных температурах ход кинетических кривых разрыва совпадает с описанным ранее.

Температурные области, в которых при соответствующих скоростях деформации наблюдается аномальная температурная зависимость вулканизатов, специально изучались Гулем с сотрудниками.

На рис. II.40 представлена зависимость максимальной скорости распространения разрыва от температуры образцов каркасной

резины, а на рис. II.41 — температурная зависимость средней скорости распространения разрыва.

Максимальное значение скорости роста разрыва при прочих равных условиях зависит от температуры испытания (рис. II.40).

Как следует из рассмотрения рис. II.40 и II.41, для этих резин получены зависимости максимальной и средней скорости роста разрыва, соответствующие переходу из области I в область II на рис. II.39.

Максимально возможная степень дополнительной ориентации d_p/d_n устанавливается в процессе растяжения не сразу (см. рис. II.42). Скорость возрастания d_p/d_n определяет в данных условиях максимальное и среднее значения скорости роста разрыва.

Как будет показано в дальнейшем, повышение температуры при прочих равных условиях, всегда сопровождается уменьшением прочности вследствие увеличения частоты флуктуации тепловой энергии, сопровождающегося разрывом связей, несущих нагрузку. Наблюдаемая немонотонная зависимость — серпантин на кривой $\sigma_p = f(T)$ — обусловлена тем, что в определенном интервале температур повышение температуры сопровождается не только увеличением частоты флуктуации тепловой энергии, но и ускорением релаксационных процессов, сопровождающихся увеличением степени ориентации элементов структуры в полимерном теле.

Обнаруженное изменение кинетики разрыва при понижении температуры связано с переходом от высокоэластического разрыва к хрупкому.

На рис. II.42 по оси ординат отложены значения степени дополнительного растяжения d_p/d_n . В начале деформации вследствие малого различия между напряжением в вершине растущего разрыва и средним напряжением в образце эффект дополнительной ориентации выражен очень слабо. По мере увеличения истинного напряжения эффект дополнительной ориентации также увеличивается. При 295 К и скорости деформации $0,4162 \cdot 10^{-2}$ м/с отношение d_p/d_n для вулканизата смеси СКБ и НК достигает к моменту окончательного разрыва образца значения 2,3. С понижением температуры конечное значение d_p/d_n уменьшается и при 223 К оказывается равным 1,2.

Естественно, что обнаруженное изменение кинетики роста разрыва и связанное с ним изменение степени дополнительной деформации не могло не отразиться на характеристиках разрыва вулканизата. Таким образом, в соответствии с изменением температуры или скорости деформации изменяется степень дополнительной деформации и, следовательно, степень дополнительной ориентации эластомера. При достаточно низких температурах (высоких скоростях деформации) степень дополнительной ориентации, во-первых, мала, а во-вторых, в пределах рассматриваемого интервала температур постоянна (см. рис. II.42).

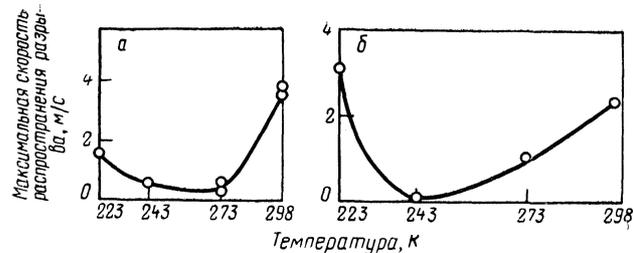


Рис. 11.40. Зависимость максимальной скорости распространения разрыва от температуры образцов каркасной резины [364]:

а — каучук СКБ-50, скорость растяжения 8,34 мм/с; б — смесь каучуков СКБ-30 и НК (1 : 1), скорость растяжения 3,33 мм/с.

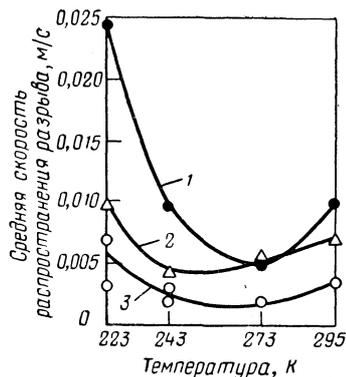


Рис. 11.41. Зависимость средней скорости распространения разрыва от температуры для образца каркасной резины (каучук СКБ-50) при разной скорости растяжения [364]:

1 — 8,34 мм/с; 2 — 4,17; 3 — 1,67 мм/с.

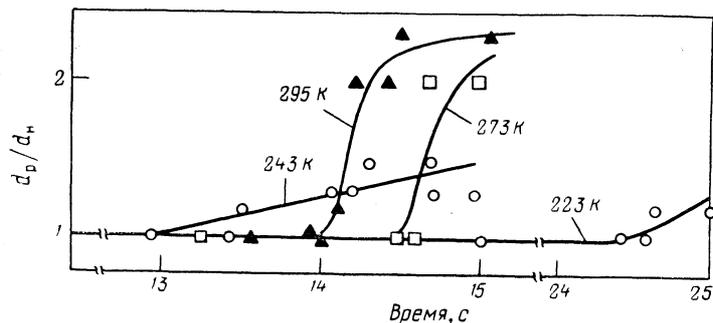


Рис. 11.42. Изменение степени ориентации в вершине разрыва во времени при разных температурах (смесь СКБ-50 + НК в отношении 1 : 1; скорость растяжения 4,17 мм/с).

При достаточно высоких температурах (малых скоростях деформации) ориентация достигает своего предельного значения и также не изменяется с повышением температуры. Таким образом, в области температур ниже T_A и выше T_B (см. рис. 11.39) изменение степени дополнительной ориентации не может оказать влияния на температурную (скоростную) зависимость прочности. В этих областях повышение температуры (уменьшение скорости деформации) сопровождается уменьшением прочности. В интервале температур $T_A < T < T_B$ повышение температуры (уменьшение скорости деформации) сопровождается существенным увеличением степени дополнительной ориентации. Изменение степени дополнительной ориентации определяет температурную (скоростную) зависимость прочности. Чем больше ориентирован материал в месте роста разрыва, тем выше его прочность.

В рассматриваемом интервале наблюдается аномалия температурной (скоростной) зависимости прочности полимеров. Следует обратить особое внимание на то, что эта закономерность характерна только для полимеров, которые способны в определенном температурном интервале проявлять высокоэластичность. Контролируемыми характеристиками в данном случае являются макроскопические характеристики прочности и дополнительное растяжение.

Принципиально иное поведение жесткоцепных полимеров (рис. 11.43) будет рассмотрено позже.

Для установления связи кинетики разрыва с механическими характеристиками исследованных вулканизатов были изучены кривые их растяжения (рис. 11.44). Оказалось, что понижение температуры испытания, как правило, сопровождается уменьшением относительного удлинения при разрыве. Ранее было показано [366, с. 660], что ϵ_p зависит от температуры сложным образом, так что принципиально возможно и увеличение ϵ_p при понижении температуры, так как температурная зависимость ϵ_p определяется влиянием температуры и на разрушающее напряжение, и на деформационные свойства материала. Поэтому можно было бы ожидать немонотонного изменения относительного удлинения при разрыве с понижением температуры.

На рис. 11.45 и 11.46 приведены кривые температурной зависимости относительного удлинения при разрыве и работы деформации до разрыва для вулканизатов. Характерно, что значения разрушающего напряжения увеличиваются при достижении тех температур, при которых скорость распространения разрыва заметно уменьшается и увеличивается степень дополнительной

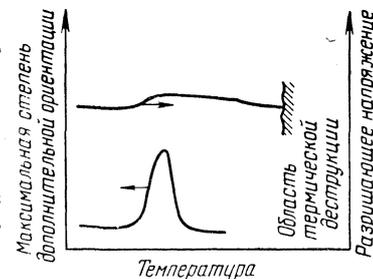


Рис. 11.43. Схематическое изображение температурных зависимостей степени дополнительной ориентации жесткоцепных полимеров.

ориентации. При повышении температуры степень дополнительной ориентации увеличивается, достигая предельного значения. Прочность также должна была бы увеличиваться монотонно, если бы одновременно с этим не происходило ослабления материала вследствие разрыва связей, вызванного тепловым движением.

Сравнение значений работы деформации до разрыва (A), найденных из кривых растяжения при различных температурах, показало, что при понижении температуры от 291 до 273 К,

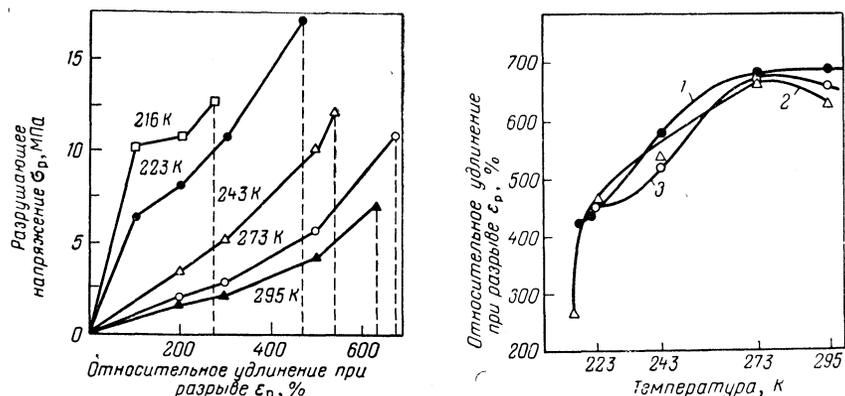


Рис. 11.44. Кривые растяжения при различных температурах кольцеобразных образцов вулканизатов из смеси СКБ-50 + НК (1 : 1); скорость растяжения 1,67 мм/с.

Рис. 11.45. Зависимость относительного удлинения при разрыве от температуры кольцеобразных образцов вулканизатов из смеси каучуков СКБ-50 и НК (1 : 1) при различных скоростях растяжения:

1 — 8,34 мм/с; 2 — 4,17 мм/с; 3 — 1,67 мм/с.

как правило, наблюдается увеличение работы до разрыва. При дальнейшем понижении температуры значения A уменьшаются (см. рис. 11.46). Аналогичные закономерности были получены при различных скоростях растяжения. Естественно, что в области хрупкого разрушения понижение температуры будет вновь сопровождаться увеличением значений A . Результаты, представленные на рис. 11.46, соответствуют переходу из области II в область III (рис. 11.39).

Сравнивая рис. 11.46 с рис. 11.41, можно заметить, что, начиная с температурной области, характеризующейся уменьшением скорости распространения разрыва, значения работы деформации до разрыва увеличиваются.

С понижением температуры вначале, в пределах области высокоэластического состояния, затрудняется нарушение межмолекулярных связей под действием тепловых флуктуаций. Поэтому для осуществления деформации (и соответственно для разрушения образца) требуется все большая затрата работы. При дальнейшем

охлаждении, когда уменьшается гибкость цепных молекул, вследствие уменьшения степени ориентации число связей, которые должны быть разорваны для осуществления деформации и разрыва образца, также становится меньше. Деформация и разрыв материала в стеклообразном состоянии вблизи T_A (рис. 11.39) сопряжены с разрывом меньшего числа межмолекулярных связей, чем в высокоэластическом состоянии вблизи T_B . Меньше также дополнительная ориентация стеклообразного материала в области распространения разрыва. Поэтому при переходе от высокоэластического к стеклообразному состоянию работа деформации до

разрыва уменьшается. Дальнейшее понижение температуры, уже не сопровождающееся изменением степени ориентации (хрупкий разрыв), сопровождается увеличением прочности, так как тепловое движение будет в меньшей мере способствовать разрыву связей. Немонотонное изменение характеристик прочности органических и неорганических полимеров с изменением температуры впоследствии наблюдалось неоднократно [368, с. 565; 369, с. 218]. Сравнение всей совокупности рассмотренных данных позволяет утверждать, что переход из высокоэластического состояния в стеклообразное сопровождается уменьшением скорости распространения разрыва, относительного удлинения при разрыве и работы деформации до разрыва и возрастанием разрушающего напряжения. Учет этих закономерностей имеет существенное значение при решении некоторых практических вопросов, связанных с механическим разрушением вулканизатов эластомеров [364, с. 318].

Следует иметь в виду, что способность цепных молекул полимера изменять свою форму под действием механических сил обуславливает упрочнение материала в процессе его разрушения. Эта способность реализуется только в определенной области температур и скоростей деформации, в которой проявляются специфические закономерности прочности полимеров, отличающиеся от законов прочности, характерных для низкомолекулярных тел. Даже если при обычных условиях полимер находится в стеклообразном состоянии, развитие вынужденной эластичности может обусловить отклонение от законов прочности низкомолекулярных тел.

Такие отклонения были обнаружены, например, при исследовании долговечности [370, с. 761] полиметилметакрилата (молекулярная масса $2 \cdot 10^6$, температура размягчения 368 К),

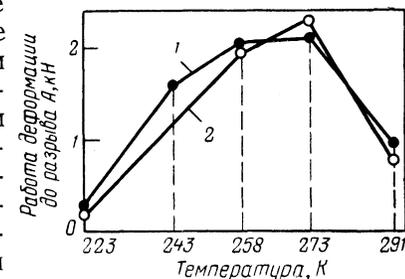


Рис. 11.46. Зависимость работы деформации до разрыва кольцеобразных образцов вулканизатов каучука СКБ-50 от температуры при различных скоростях растяжения:

1 — 4,17 мм/с; 2 — 1,67 мм/с.

пластифицированного 6% дибутилфталата. Заготовки подвергались предварительной ориентации при 383 К, а затем охлаждались в растянутом состоянии до комнатной температуры. Из охлажденных заготовок выпиливали образцы, которые в дальнейшем испытывались на ползучесть и долговечность при постоянных растягивающем напряжении и температуре.

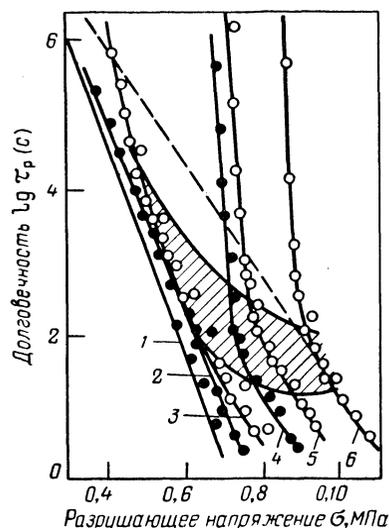


Рис. II.47. Зависимость [370] долговечности полиметилметакрилата от разрушающего напряжения при различной предварительной ориентации (испытания при 296 К); степень вытяжки до разрыва:

1 — 1; 2 — 1,2; 3 — 1,4; 4 — 1,7; 5 — 1,9; 6 — 2,45.

не превышают 20%). Появлению участка быстрого роста вынужденноэластической деформации отвечает область изгиба кривых $lg \tau_p = f(\sigma_p)$. К моменту разрыва образца деформации достигают 20—40%. Участки кривых выше и ниже заштрихованной области прямолинейны и отвечают случаям, когда большую часть времени опыта образцы деформировались однородно и находились под напряжением, совпадающим с номинальным.

Значительный рост долговечности наблюдается в области пониженных напряжений. Предполагают [370, с. 761], что при малых значениях напряжений и температурах, достаточно высоких для развития вынужденной эластичности, процесс разрушения протекает медленно. За это время заметно успевают развиваться процессы ориентации. Таким образом, материал в процессе разрушения упрочняется, вследствие чего значения τ_p возрастают.

На рис. II.47 приведены графики зависимости долговечности ($lg \tau_p$) от напряжения σ_p для материалов с различными степенями вытяжки. Образцы вырезали так, чтобы направление растяжения при испытаниях совпадало с направлением предварительной вытяжки. Из приведенных данных следует, что вытяжка значительно повышает долговечность полимера.

При напряжениях, соответствующих долговечностям около 10^2 с, на кривых $lg \tau_p = f(\sigma_p)$ появляется изгиб. С уменьшением напряжений значения долговечности начинают возрастать более резко, чем по экспоненте. При понижении напряжений кривые $lg \tau_p = f(\sigma_p)$ круто поднимаются в область больших значений $lg \tau_p$. При повышенных напряжениях (ниже заштрихованной области на рис. II.47) образцы ориентированных материалов разрушаются, не успев значительно деформироваться (деформации при разрыве

При этом образец, испытанный при более высокой температуре, может оказаться более долговечным, так как повышение температуры облегчает развитие вынужденноэластических деформаций, достигающих $\epsilon_p = 60—100\%$.

Отклонение от экспоненциальной зависимости долговечности связано с изменением свойств материала во время испытаний [10, с. 1677]. Можно согласиться с авторами, которые считают [370, с. 761], что высокая долговечность ориентированного полиметилметакрилата обусловлена не только предварительной вытяжкой, но и тем, что в течение самого испытания материал дополнительно вытягивается и упрочняется. В области низких напряжений фактически испытываются образцы, подвергнутые не только предварительной, но и дополнительной вытяжке, так как большие деформации происходят задолго до разрушения.

Пластическое разрушение полимеров

В области температур выше температурной области высокоэластического состояния линейные полимеры подвергаются пластическим деформациям. В соответствии с этим различают пластический разрыв высокополимеров. Переход от высокоэластического разрыва линейных полимеров к пластическому связан с тем, что с повышением температуры предел текучести снижается сильнее, чем эластическая прочность [363, с. 815]. При высоких температурах значение предела текучести становится меньше эластической прочности. Это видно из рис. II.48, на котором показаны температурные зависимости разрушающего напряжения эластического разрыва и предела текучести. Температурная область I соответствует высокоэластическому разрыву, температурная область II — пластическому разрыву. В области III, т. е. выше температуры $T_{пл}$, полимер течет под действием собственного веса (переходит в вязкотекучее состояние).

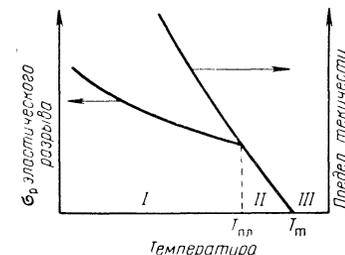


Рис. II.48. Температурные зависимости разрушающего напряжения при эластическом разрыве и предела текучести. Пояснения в тексте.

При температурах выше $T_{пл}$ (так обозначается температура, при которой предел текучести становится равным разрушающему напряжению при высокоэластическом разрыве) происходит в основном пластическая деформация, хотя частично развивается и высокоэластическая. В ходе пластической деформации образуются шейки, в которой и происходит разрушение образца. Пластическое и вынужденноэластическое разрушение линейных полимеров отличаются друг от друга тем, что напряжение, при котором происходит пластический разрыв, обычно на несколько

порядков меньше, чем напряжения, соответствующие вынужденно-эластическому разрыву. Кроме того, при пластическом разрушении не происходит удлинения шейки постоянного сечения. Разрыв происходит либо по месту образовавшейся шейки (при ее дальнейшем уточнении), либо, чаще всего, образуется несколько последовательных сужений, и разрушение происходит по наиболее опасному из них (рис. II.49).

На рис. II.50 показана зависимость напряжение—деформация для полимера, подвергнутого пластической деформации.

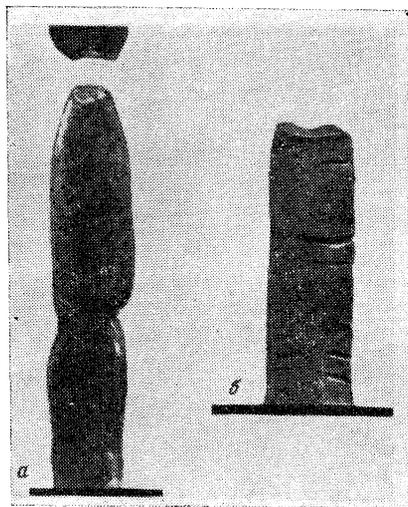


Рис. II.49. Разрыв пластифицированного каучука [365]:

a — быстрый (1 с), *b* — медленный (3 ч).

Точка *C* соответствует пределу текучести, а точка *D* — началу образования сужения. Разрушающее напряжение в случаях пластического и высокоэластического разрушения по-разному зависит от скорости деформации (рис. II.51). При пластическом разрушении характеристикой прочности является предел текучести. Какой тип разрушения реализуется в линейном полимере, зависит от того, что меньше: σ_p или предел текучести. Если значение предела текучести меньше значения разрушающего напряжения, то реализуется пластическое разрушение; если σ_p меньше предела текучести, то происходит высокоэластический разрыв. Из рис. II.51 следует, что при скорости деформации меньше v' и больше v'' разрушающее напряжение меньше предела текучести. В этих областях происходит высокоэластический разрыв. В интервале скоростей от v' до v'' реализуется пластический разрыв.

Следует заметить, что наибольшее практическое значение имеет изучение механизмов разрушения полимеров в стеклообразном и высокоэластическом состояниях. Пластическое разрушение в условиях эксплуатации изделий из полимеров, по-видимому, встречается реже.

Особый механизм развития необратимых деформаций наблюдается [367, с. 662] для структурированных полимеров, молекулы которых соединены в единую сетку. Так, известно, что при нагревании некоторых полимеров (в частности, поливинилхлорида) происходят химические процессы, ведущие к структурированию. При механических воздействиях, например при вальцевании, одновременно протекает механическая деструкция, т. е. разрыв

цепных молекул. Однако оказалось, что процессы структурирования развиваются не только под действием тепла, но и как прямое следствие воздействия механических напряжений, так как при интенсивном механическом воздействии, приводящем к разрыву цепных молекул, неизбежно должны развиваться процессы рекомбинации. Осколки, образующиеся при механическом разрыве

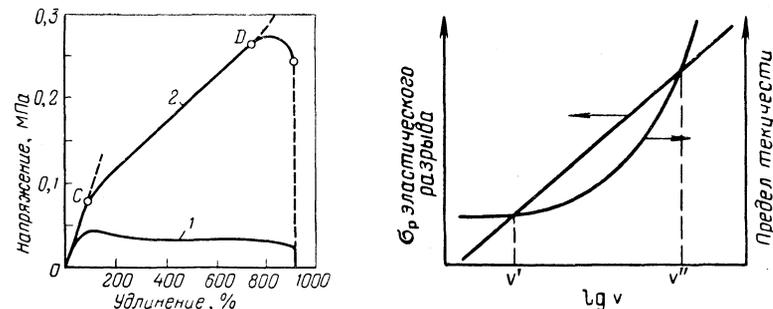


Рис. II.50. Зависимость деформации от напряжения для пластифицированного каучука СКС-30:

1 — напряжение рассчитано на начальное сечение; *2* — напряжение рассчитано на истинное сечение.

Рис. II.51. Зависимость разрушающего напряжения при эластическом разрыве и пределе текучести от скорости деформации.

макромолекул, необратимо перемещаются относительно друг друга и рекомбинируют в положениях, соответствующих деформированному состоянию образца. Следовательно, в сплошной сетке, в которой нельзя необратимо переместить один участок относительно другого в результате обычного процесса течения, можно добиться течения только под действием больших механических усилий.

По-видимому, подобного рода явления наблюдаются во всех случаях механической переработки структурирующихся полимеров.

Переход от хрупкого к высокоэластическому разрушению

Выше было установлено, что специфической особенностью разрыва полимеров, обусловленной цепным строением макромолекул, является возникновение в области распространения разрыва дополнительной (по сравнению с материалом в других частях образца) ориентации. Однако эта особенность проявляется только при таких условиях деформации, когда достаточно полно реализуется способность макромолекул к изменению формы [299, с. 91]. Как показала скоростная киносъемка процесса разрыва в поляризованном свете, полимеры в стеклообразном состо-

яний разрушаются так, что поверхности равных напряжений располагаются нормально к оси деформации [371, с. 713], а эластомеры разделяются на тяжи, направленные параллельно оси деформации образца [377, с. 1613].

Применение поляризованного света дало возможность получить более полную информацию относительно деформации отдельных участков образца при различных режимах испытания. В качестве объекта исследования был выбран полиэтилентерефталат, который можно исследовать в аморфном и кристалличе-

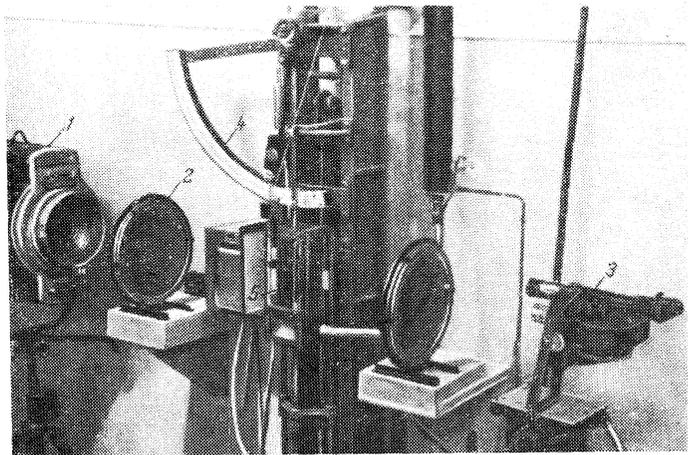


Рис. II.52. Установка для кино съемки процесса разрыва полимеров в поляризованном свете:

1 — прожектор; 2 — поляроид; 3 — кинокамера с анализатором; 4 — шкала динамометра; 5 — термостатированный образец.

ском состоянии, в ориентированном и неориентированном виде [240, с. 324]. В настоящем разделе излагаются данные, относящиеся только к аморфному неориентированному состоянию.

Методика эксперимента сводилась к деформации образцов на динамометре, снабженном специальной прозрачной термостатирующей камерой, сквозь параллельные стенки которой проходил поляризованный свет, попадавший через анализатор в объектив кинокамеры [372, с. 484] (рис. II.52). Испытания проводили в интервале температур от 293 и 413 К. Использовали образцы с надрезами (концентраторами напряжений) разных типов: с острыми краями (вырезанными специальным острым ножом) или в виде небольшого круглого отверстия (вырезанного с помощью специального штанца).

При 293 К полиэтилентерефталат находится в стеклообразном состоянии. При этой температуре независимо от формы дефекта для начальных стадий деформации характерно возникновение

перенапряжений. В дальнейшем образуется зона дополнительно ориентированного материала, расположенная перпендикулярно оси деформации. По-видимому, зона дополнительно ориентированного полимерного материала образуется всегда, но в зависимости от соотношения скоростей деформации и протекания релаксационных процессов перегруппировки наиболее мобильных элементов структуры эта зона будет иметь большие или меньшие размеры.

На рис. II.53 приведены кинокадры разрушения образца полиэтилентерефталата при 313 К. Температура стеклова-

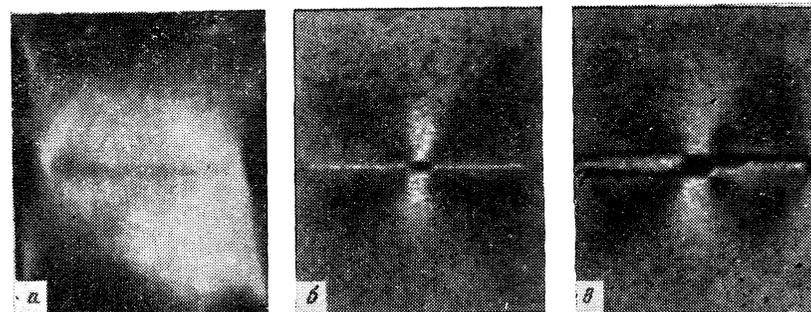


Рис. II.53. Кинокадры деформации образцов полиметилметакрилата при 293 К и полиэтилентерефталата при 313 К [371]:

a — полиметилметакрилат перед разрушением; *b* — полиэтилентерефталат — начало разделения на части; *v* — следующая стадия разрушения (хорошо видна дополнительно ориентированная часть образца).

ния полиэтилентерефталата, определенная обычными методами, составляет 353 К. Однако T_c определяют при малых напряжениях. При разрушающих напряжениях деформация макромолекул происходит при температурах более низких, чем температура стеклования, определенная при малых напряжениях. Так, уже при 333 К наблюдается существенное расширение зоны дополнительно ориентированного материала.

В процессе разрушения зона ориентированного состояния несколько увеличивается, и образуется шейка серебристо-белого цвета. Длина шейки оказывается больше в случае надреза с закругленными краями.

Такой характер деформации наблюдается при температурах ниже температуры стеклования полиэтилентерефталата. В отсутствие дефектов при 333 К, прежде чем происходит разрыв, развивается шейка, длина которой в 6—8 раз превышает исходную длину образца.

Совершенно иной характер деформации и разрыва полиэтилентерефталата наблюдается по достижении температуры стеклования и выше. При воздействии разрушающих усилий уже при

353 К (рис. II.54) проявляются высокоэластические свойства полиэтилентерефталата, причем разрыву предшествуют деформации, достигающие сотен процентов. Уже на ранних стадиях перенапряжения, возникающие в месте, где расположен надрез, вызывают значительную деформацию материала. В этом случае резкая граница между зоной высокоориентированного и слабоори-



Рис. II.54. Кинокадры деформации разрушения полиэтилентерефталата при 353 К [371]:

a — область перехода от слабо ориентированного к дополнительно ориентированному состоянию; *b* — образованные продольные тяжёлы.

ентированного материала отсутствует в отличие от испытания при 20° С. На последних стадиях деформации материал переходит в высокоориентированное состояние с характерными тяжами, направленными вдоль оси деформации.

С повышением температуры распределение напряжений на ранней стадии деформации становится все более равномерным. Зоны равных значений деформаций с повышением температуры располагаются не нормально к направлению деформирующей силы, а вдоль него.

При достаточно высоких температурах, когда материал находится в высокоэластическом состоянии, весь образец проявляет способность к большим деформациям. Однако наряду с этим в местах, непосредственно прилегающих к дефектам, проявляется также способность к дополнительной ориентации.

Таким образом, переход от разрыва полимерных стекол к разрыву эластомеров сопровождается характерным изменением распределения напряжений и деформаций в образце. Для полимерных стекол характерна резкая граница между высокоориентированной и неориентированной частями материала. В предельном случае зона перенапряжений образует плоскость, перпендикулярную деформирующей силе. Зона высокоориентированного состояния также располагается перпендикулярно действующей силе. С повышением температуры переход от одной зоны к другой становится менее резким. Для полимеров в высокоэластическом состоянии характерно распределение зон равных значений деформации вдоль действия деформирующей силы и наличие дополнительной ориентации в месте развития разрыва.

Описанные представления носят качественный характер главным образом потому, что на основании картины, получаемой при скоростной киносъемке в поляризованном свете, не удастся количественно оценить напряжения, действующие в различных точках образца. Однако следует иметь в виду, что разработан оригинальный метод, позволяющий получить количественное распределение напряжений в разрушающемся образце.

Известно, что распределение напряжений в растянутой тонкой пластинке вблизи трещины определенной формы можно рассчитать с помощью классической теории упругости. Так, Инглиц [373] рассмотрел случай эллиптического отверстия и полученные результаты экстраполировал на случай трещины. Однако его расчеты непригодны, если материал проявляет пластичность или высокоэластичность. При этом зависимость деформации от напряжения не подчиняется закону Гука, и нарушается условие бесконечной малости деформации. Соответствующая обработка была проведена и для пластоэластических деформаций [374]. Однако математическое описание конечных деформаций в рамках принятого метода невозможно. В связи с этим был применен метод эмпирического определения напряжений в вершине надрыва для образцов, находящихся в высокоэластическом состоянии [375]. Метод основан на измерении эффекта фотоупругости в микроскопической области вблизи надреза в тонкой полоске прозрачного каучука.

Образец с надрезом монтировали в экстензиометре [376, с. 115], присоединенном к столику универсального поляризованного микроскопа, дающего увеличение от 100 до 600 раз. В экстензиометре закрепляли компенсатор, вырезанный из того же листа каучука, что и образец. Через компенсатор проходил свет, освещающий область вершины надреза. Направление растя-

жения компенсатора было перпендикулярно направлению растяжения образца. Растяжение образца и компенсатора регистрировали микрометром по перемещению зажимов. Степень растяжения образца оценивали по деформации в центральной области, а также по разности хода луча, прошедшего через компенсатор, степень деформации которого известна. Большие деформации вблизи вершины надреза были предварительно откалиброваны путем измерения главного напряжения и разности хода луча R в материале при условии двумерного растяжения по методу Ривлина и Саундерса [377, с. 251]. На основе этих измерений были получены данные, пригодные для анализа напряжений. Подробное описание метода дано в работе [375].

Разрушение волокон

Процесс разрушения волокон зависит от исходной структуры и от той перестройки, которая происходит в ходе деформации и предшествует разрушению.

Особенности механических свойств волокон (образцы сверхпрочного корда, например, в 2 раза прочнее, чем образцы низкопрочного) также связывают с особенностями их структуры [258—264]. В частности, В. А. Берестнев отмечает, что асимметричные частицы содержатся только в высокопрочном и сверхпрочном вискозном корде. С увеличением числа асимметричных частиц в вискозных волокнах возрастает разрывная длина волокна [260, с. 31; 263, с. 5].

Поскольку асимметричные частицы в волокнах размещаются в наименее упорядоченной среде, то такие волокна ведут себя как армированные материалы. Уменьшение размеров армирующих частиц при сохранении их общего объема сопровождается существенным улучшением характеристик сопротивления многократным деформациям.

В таких армированных системах напряжения распределяются неравномерно. Нагрузка воспринимается в основном армирующими частицами, а связующее обеспечивает одновременность работы всех асимметричных частиц. Деформация волокон с высокими деформационными показателями сопровождается перемещением асимметричных частиц внутри макрофибрилл. В результате этого в материале может возникнуть своеобразный жесткий каркас. Вследствие того, что деформация каркаса затруднена, напряжения распределяются в основном по микрофибриллярным элементам структуры.

Таким образом, эффект самоармирования проявляется в рассматриваемых волокнах в виде упорядочивания асимметричных частиц и в виде образования системы уплотненных фибриллярных элементов структуры, пронизывающих менее плотный и менее упорядоченный материал. Влияние морфологии на механические свойства волокон проявляются в том, что вследствие существова-

ния в материале различных слоев возможна локализация дефекта в поверхностном слое. При нагружении ухудшается поверхностный слой, а середина волокна при этом предохраняется от разрушения.

Наличие макропор способствует концентрации напряжений, но может и, наоборот, облегчать развитие в материале больших деформаций вследствие деформации его пористой части.

Результаты электронно-микроскопических исследований свидетельствуют о том, что при эксплуатации и разрушении капроновых и вискозных волокон происходит распад асимметричных частиц. Первоначально разрушаются частицы, расположенные параллельно направлению действующей силы. Вследствие разрушения армирующих частиц система утрачивает свойства армированного материала. Однако одновременно изменяются те элементы структуры, которые расположены между частицами. Микрофибриллы ориентируются вдоль силового поля. В зависимости от химического состава волокна может происходить как уплотнение, так и разрыхление материала.

Херл считает [378, с. 1635], что «разрыв может произойти, когда концентрация напряжений превышает критический уровень так, что в общем, прочность волокна должна уменьшаться с уменьшением значения спирального угла θ так же, как уменьшается модуль». Как будет ясно из дальнейшего изложения, «критического уровня» напряжений не существует, так как тела могут разрушаться под действием больших и малых напряжений, но с различной скоростью. Что касается зависимости эффективного модуля от угла θ , то это является, по-видимому, экспериментальным фактом, с которым следует считаться. Зависимость прочности волокон от угла закручивания в спираль фибриллярных структур некоторых волокон, модуля кристаллической и некристаллической частей и других параметров структуры в настоящее время однозначно не установлена, но логично вытекает из представлений, развиваемых Херлом [4 с, 89; 245—247; 378, с. 1635].

Были рассмотрены изменения, которые происходят в элементарных волокнах, составляющих нить капронового корда, после разрушения нити на динамометре при однократном растяжении или в процессе многократного растяжения [379, с. 740].

Один из типичных случаев разрыва волокна на динамометре характеризуется тем, что оборванный при разрыве конец имеет ровный край, вокруг которого расположен венчик из тонкой пленки. Эта пленка образуется на поверхности волокна при формировании. Она хорошо заметна на снимке, сделанном в поляризованном свете.

При многократных воздействиях характер разрушения волокна иной: происходит постепенное разрастание имеющихся и вновь возникающих дефектов волокна. Был предложен следующий механизм разрушения волокна при многократном растяжении [379] (рис. II.55). Дефект, образовавшийся в точке A , распространяется в глубь волокна. Вследствие ориентационного

упрочнения материала в определенный момент рост дефекта перпендикулярно направлению ориентации цепей прекращается (прочность в сечении *БМ* становится больше напряжения на участке *БМ*). Однако в ненагруженной зоне *I* напряжение меньше, чем в нагруженной зоне *II*. Поэтому вдоль ориентации молекул происходит скол *БК*, который развивается до тех пор, пока напряжения в зонах *I* и *II* не выравняются (точка *К*). Однако в зоне *I* релаксационные процессы проходят быстрее, так как она менее напряжена. Поэтому через некоторое время равенство напряженности зон *I* и *II* в точке *К* нарушается, и скол продолжает распространяться дальше. При этом форма участка *АБК* может меняться (на рис. II.55, *а* это показано пунктиром). Образование скола *БК* разгружает дефект *АБ* и прекращает его дальнейшее развитие в поперечном направлении.

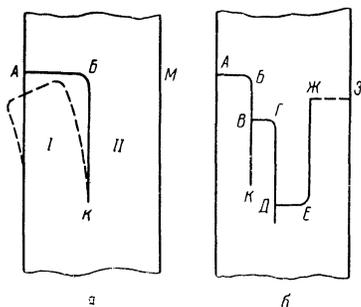


Рис. II.55. Схема распространения дефектов волокна в процессе утомления:

а — один дефект; *б* — несколько дефектов [379].

На сколе *БК* может находиться или возникнуть дефект *В* (рис. II.55, *б*), который начнет распространяться в направлении *ВГ*. В точке *Г* вследствие дальнейшего ориентационного упрочнения он «залечится» и перейдет в скол *ГД*. Точно таким же образом дефект может распространяться по *ДЕЖ* и т. д. Наконец, когда нагруженным остается лишь небольшое сечение *ЖЗ*, нагрузка, прикладываемая к волокну в процессе испытания, становится равной его прочности, и происходит одновременный разрыв всех имеющихся в этом сечении цепей.

Разрушение сложной кордной нити при многократном воздействии проходит через стадии разрывов элементарных волокон по обоим рассмотренным выше механизмам. Некоторые из элементарных волокон разрушаются вследствие постепенного развития макродефектов. Когда число оставшихся волокон будет столь мало, что прилагаемая во время испытания нити нагрузка станет равной их прочности, произойдет разрыв волокон, аналогичный рассмотренному выше случаю разрушения на динамометре.

На рис. II.56 *а* показаны два волокна, взятые с участка разрыва нити испытаний на многократные деформации. Из этой микрофотографии видно, что концы волокон могут быть двух типов: либо ступенчатые (разрыв на ранней стадии многократного растяжения), либо ровные (разрыв в последней стадии утомления). Такой же характер имеют разрушения волокон кордного каркаса шины, разрушенного при стендовых испытаниях (рис. II.56, *б*).

Крутка нити также влияет на изменение структуры волокна при многократном растяжении. Элементарные волокна в результате крутки давят друг на друга, приводят к нарушению ориентации; кроме того, между волокнами возникает трение, способствующее образованию дефектов на их поверхности. Периодичность структурных дефектов волокна позволяет предположить, что они произошли от наложения волокон друг на друга при крутке. Вследствие крутки нити на волокне в процессе утомления возникают дефекты, разрастание которых в конце концов приводит к разрушению корда.

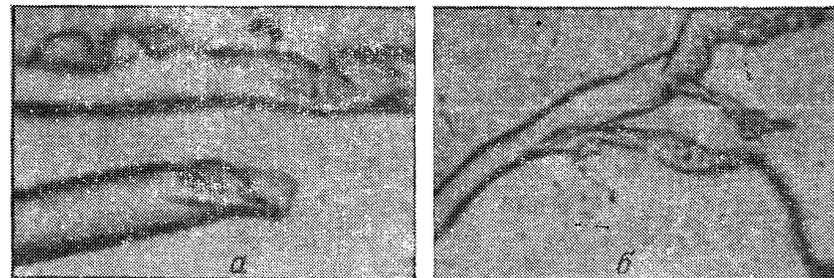


Рис. II.56. Края волокон в месте разрыва:

а — края волокон при испытании на утомление на лабораторном приборе ($\times 173$); *б* — края волокон шинного каркаса, разрушенного при усталостных испытаниях шины ($\times 218$).

Была предпринята попытка определить границы области работоспособности капроновых ориентированных волокон, сшитых формальдегидом [380, с. 304]. Была показана возможность графического построения области работоспособности ориентированных химических волокон на основании результатов динамометрических испытаний волокон в широком интервале температур.

При рассмотрении влияния ориентации на разрушающее напряжение для волокон различают два случая [233]: цепные молекулы волокнообразующего полимера не связаны поперечными связями в единую сетку и цепи образуют трехмерную сетчатую структуру. В первом случае развиваются в основном пластические деформации, и может быть достигнута высокая степень ориентации. В результате этого прочность материала возрастает. При наличии пространственной сетки для достижения высокой степени ориентации необходимы значительные усилия. При этом нагрузка распределяется по цепям неравномерно и тем неравномернее, чем больше степень ориентации, оцениваемая по общему удлинению. Некоторые цепи в результате нагружения рвутся, и на соседние цепи накладывается дополнительная нагрузка. Разрыв наступает раньше, чем большинство цепей будет вытянуто.

На рис. II.57 сопоставлены изотермы растяжения ксантогенатного волокна, а также свежеполученного воздушно-сухого

и вновь набухшего вязкого волокна. Напряжение рассчитано на истинное сечение. Так как все испытывавшиеся волокна были изготовлены из одного и того же вязкого прядильного раствора, то можно принять, что равной степени растяжения (отнесенной к размерам волокна в воздушно-сухом состоянии) соответствует равная степень ориентации. Задавая определенную степень растяжения, по графику можно определить на сколько меньше напряжение, необходимое для достижения заданной степени ориентации, для ксантогенатного волокна по сравнению со свежеполученным влажным или сухим вязким волокном.

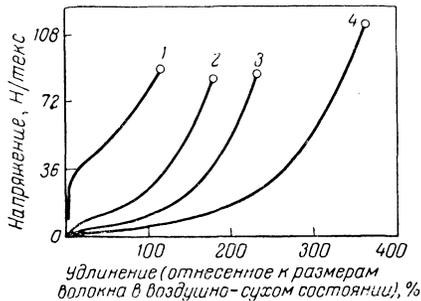


Рис. II.57. Изотермы деформации целлюлозных волокон [381]:

1 — воздушно-сухое вязкое волокно; 2 — вновь набухшее волокно; 3 — свежеполученное волокно; 4 — ксантогенатное волокно.

Полагают [381, с. 61], что максимальная относительная длина волокна γ_p имеет определенный физический смысл и связана с завершением процесса ориентации. Это положение вызывает известные возражения: в результате перенапряжения в местах дефектов предельная ориентация в микрообъемах может быть уже достигнута, хотя деформация образца в целом не соответствует предельно ориентированному состоянию.

Наиболее достоверное заключение, которое вытекает из описанных экспериментов, сводится, по-видимому, к существенному влиянию технологических факторов, благоприятствующих ориентации, на прочность волокна. Особенное значение имеет способность материала ориентироваться в процессе деформации до разрыва, как мы это наблюдаем на примере изотропного ксантогенатного волокна (см. кривую 4 на рис. II.57). Было проведено исследование [382] девяти модельных образцов нитей из вискозы различных типов. Зная степень растяжения по отношению к длине сухого волокна, можно найти конечную длину в относительных единицах ($\gamma_t = 1 + \epsilon_t$, ϵ_t — относительное растяжение) и относительную длину при разрыве $\gamma_p = 1 + \epsilon_p$ (где ϵ_p — относительное удлинение при разрыве).

Деформирование частей образца после разрыва продолжают и предыдущее растяжение изотропного образца принимают за

нуль. После такого предварительного растяжения образцы ксантогенатного волокна (кривые 1, 2, 3, 4 на рис. II.58) растягивались до большей конечной деформации и достигались большие значения разрушающего напряжения, чем для воздушно-сухого волокна, изотерма деформации которого показана пунктирной линией. В связи с этим становится понятным технологическое значение процесса вытяжки: чем больше значение общего растяжения, тем больше разрушающее напряжение.

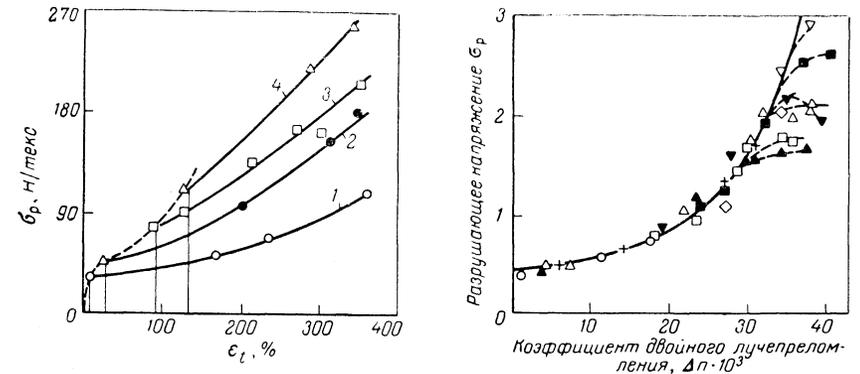


Рис. II.58. Связь между разрушающим напряжением σ_p и относительной деформацией ϵ_t по отношению к воздушно-сухому волокну (пунктирная кривая) для предварительно деформированных вязких волокон (сплошные кривые). Пояснения в тексте.

Рис. II.59. Зависимость разрушающего напряжения от коэффициента двойного лучепреломления при разрыве предварительно сильно вытянутых волокон из различных типов вискозы [382] (разные точки).

Взаимосвязь между разрушающим напряжением и степенью ориентации установлена с помощью явления двойного лучепреломления. При сопоставлении значений разрушающего напряжения и коэффициента двойного лучепреломления нитей оказалось [382], что при разрыве достигается определенная степень ориентации. Это справедливо для всех типов вискозы независимо от молекулярной массы и содержания увлажняющего агента (рис. II.59).

Связь между разрушающим напряжением и коэффициентом двойного лучепреломления описывается следующим соотношением:

$$\sigma_p = \frac{K}{1 - f_0} = \frac{2}{3} \frac{K}{\sin^2 \beta_m} \quad (\text{II.21})$$

где K — коэффициент пропорциональности; f_0 — оптический фактор ориентации, который находят, сравнивая значение коэффициента измеренного двойного лучепреломления со значением, вычисленным для идеально ориентированного волокна; $(1 - f_0)$ — отклонение от идеального предельно ориентированного состояния; β_m — среднее значение угла ориентации.

Таким образом, сделанный ранее на основании экспериментальных данных (см. рис. II.58) вывод о том, что волокна к моменту разрыва должны достигать возможно больших значений общей деформации, может быть уточнен: к моменту разрыва волокна должна быть достигнута возможно большая степень ориентации.

Метод определения среднего значения угла ориентации с помощью двойного лучепреломления имеет то достоинство, что он применим как к кристаллической, так и к аморфной частям полимера.

В настоящее время между структурой и механическими свойствами высокоориентированных линейных полимеров и слоистыми структурами такими, как волокна, пленки и игольчатые кристаллы установлена корреляционная связь [266, с. 181—204].

В качестве объектов исследования были выбраны различные линейные полимеры: полиэтилен, полипропилен, поливиниловый спирт, полиакрилонитрил, полиамид, полиэфир, целлюлоза и др. Были изучены также такие слоистые структуры, как графит, нитрид бора, карбид кремния. Было установлено, что граничные значения механической прочности ориентированных полимеров достаточно высоко.

Было рассчитано максимально достижимое значение прочности высокоориентированных полимеров, т. е. прочность образцов с идеальной структурой при определенной температуре и продолжительности деформирования. Это значение составляет примерно от 1/3 до 4/5 от значения теоретической прочности [266, с. 181—204].

Там же были проанализированы основные условия, определяющие применимость различных полимеров для изготовления высокомолекулярных и высокопрочных волокнистых полимерных материалов.

Кинетическая теория адгезионного разрушения полимеров

Адгезией (или прилипанием) называют сцепление двух приведенных в контакт поверхностей различных по своей природе материалов [385].

При склеивании поверхностей различных полимерных тел возникают связи, природа которых может быть различной [385—390]. Возникновение связей между склеиваемыми или свариваемыми поверхностями происходит во времени и определяется механизмом адгезии.

В процессе склеивания двух полимерных поверхностей с течением времени происходит увеличение истинной поверхности контакта и числа связей, соединяющих контактируемые поверхности. Связи, обеспечивающие адгезию полимерного тела с другим (полимерным, металлическим и т. д.) телом, могут быть обусловлены как межмолекулярным взаимодействием, так и силами главных химических валентностей.

После приведения тела в контакт одновременно начинают развиваться три процесса: увеличение размеров истинной поверхности контакта, диффузия и возникновение адгезионных связей. Увеличение истинной поверхности контакта может происходить в силу ряда различных причин таких, как затекание одного тела, находящегося в жидком состоянии, в поры и микродефекты другого [389, с. 134; 390, с. 203], развитие высокоэластической или вынужденноэластической деформации [390, с. 203].

Обозначив истинную поверхность контакта через S_t , которая существенно отличается от номинального значения поверхности контакта S , представим эту величину в виде функции времени. Вид функции $S_t = f(t_k)$ (где t_k — время контакта) определяется механизмом формирования истинной поверхности контакта, формой пор и дефектов [389, с. 134; 390, с. 203].

На каждой единице поверхности истинного контакта устанавливается определенное число адгезионных связей n_t , зависящее от механизма их образования и от времени контакта. Если адгезионные связи возникают в результате диффузионного проникновения концов макромолекул одного эластомера в объем другого, то вид функции $n_t = \varphi(t_k)$ один, а, если, например, на поверхности s_t происходит химическое взаимодействие двух полимеров, то вид функции $n_t = \varphi(t_k)$ определяется кинетикой соответствующих химических реакций. Следует иметь в виду, что в подавляющем большинстве случаев практический интерес представляет не интенсивность самой адгезии, а адгезионная прочность.

Адгезия находится примерно в таком соотношении с адгезионной прочностью, как когезия (удельная когезионная энергия) к когезионной прочности. В общем виде адгезионная прочность Ad (оцениваемая удельной работой адгезионного разрушения склейки) выразится в виде:

$$Ad = \Psi(S_t, n_{ti}, U_i) \quad (II.22)$$

где U_i — энергия одной адгезионной связи i -го типа; n_{ti} — число связей i -го типа на единицу поверхности, установившееся ко времени начала разрушения.

Следует различать два аспекта проблемы адгезии. С одной стороны, технолога интересует, какие факторы благоприятствуют установлению адгезионных связей при контакте поверхностей полимерных материалов с поверхностями полимерных или неполимерных тел. Обычно к числу таких факторов относится время контакта, давление контакта, температура контакта и т. п. Естественно, что характер адгезионных связей определяется химическим строением тел. С другой стороны, представляет интерес изучение зависимости механических усилий, прилагаемых для нарушения контакта, от условий эксплуатации: температуры, времени действия разрушающего усилия или скорости нагружения, размеров и формы образцов и т. п. В пределах поставленной задачи (исследование закономерностей, определяющих разру-

шение полимерных тел) мы будем касаться в основном вопросов, связанных с разрушением тел по поверхности их соприкосновения. Если тела имеют различное химическое строение, то такое разрушение будем называть *адгезионным*.

Адгезионная прочность может быть определена с помощью механических испытаний, достаточно точно тогда, когда возможно избежать неравномерного распределения напряжений при адгезионном разрушении образца. Обычно характеристики адгезионной прочности, определяемые при разрушении адгезионных соединений, не являются физическими константами, не зависящими от метода испытания [392; 393, с. 976]. Так, например, адгезия может оцениваться при одновременном отрыве всей площади контакта и при постепенном расслаивании склейки.

В первом случае разрушающая нагрузка может прикладываться как перпендикулярно плоскости контакта поверхностей, так и параллельной ей (при этом определяется не отрывающее, а сдвиговое усилие). Силу или работу, необходимую для разрушения склейки, относят к 1 см^2 склейки.

Если образец представляет собой две сдублированные плоскости полимерного материала, то обычно определяется сила, необходимая для расслаивания склейки. Эту силу относят к 1 см ширины склейки, и она численно равна удельной работе адгезии: сила/длина = работа/площадь.

В последнее время адгезию стали оценивать временем τ_p с начала нагружения до момента отрыва. Понятно, что τ_p возрастает с уменьшением напряжения. С увеличением скорости отслаивания работа адгезии возрастает. При этом часто меняется характер разрушения склейки [385—391, 393, 394].

Изучение зависимости адгезионной прочности (работы отрыва) Ad (хирургического пластыря от стекла) от скорости отрыва [386] показало, что все результаты описываются кривой типа параболы. Кривая $Ad = f(v)$ выходит из начала координат. Значение Ad возрастает с увеличением v сначала быстро, а затем медленнее и при значениях $v > 10^{-4} \text{ м/с}$ практически не изменяется с ростом v .

При медленном расслаивании со скоростью $3 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$ наблюдалось образование тяжей пластыря в месте его отслаивания от стекла. В центральной части тяжей образовывалась перетяжка, и они разрывались. На поверхности стекла оставались следы этих тяжей. При скорости расслаивания от $3 \cdot 10^{-5}$ до $6 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$ перетяжек у тяжей не образовывалось. Тяжи не разрывались, а просто отставали от поверхности. При скорости расслаивания выше $6 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$ наблюдался чисто адгезионный тип расслаивания. Аналогичную картину наблюдали и при отслаивании стекла от гуттаперчи.

Переход от когезионного характера разрушения клеек желатина и бутадиен-нитрильного сополимера при малых скоростях расслаивания к адгезионному — при больших скоростях наблю-

дали А. И. Шаповалова, С. С. Воюцкий и А. П. Писаренко [395, с. 485].

При образовании пленки на твердой подложке возникают напряжения, понижающие адгезию пленки к подложке [396, с. 157]. Нагревание способствует релаксации этих напряжений, поэтому адгезионная прочность в определенном интервале температур может увеличиваться при нагревании. Однако дальнейшее повышение температуры всегда приводит к уменьшению адгезионной прочности. Изучение зависимости адгезионной прочности

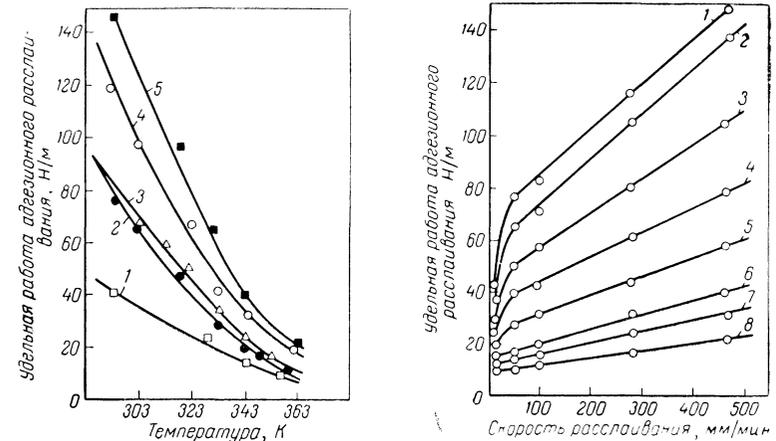


Рис. II.60. Зависимость удельной работы адгезионного расслаивания от температуры при различных скоростях расслаивания адгезионного шва:

1 — 0,167 мм/с; 2 — 0,834; 3 — 1,67; 4 — 4,5; 5 — 7,95 мм/с.

Рис. II.61. Зависимость удельной работы адгезионного расслаивания от скорости расслаивания при различных температурах:

1 — 293 К; 2 — 303; 3 — 313; 4 — 323; 5 — 333; 6 — 343; 7 — 353; 8 — 363 К.

от температуры на примере липкого пластыря показало, что она уменьшается с повышением температуры [396, с. 157].

Следует различать температуру, при которой осуществляется контакт T_k , и температуру, при которой происходит разрушение склейки T_p . Как правило, увеличение T_k сопровождается возрастанием значений Ad , а увеличение T_p — наоборот.

Детальное изучение температурной зависимости адгезионной прочности при различных скоростях расслаивания было проведено на комбинированном полимерном пленочном материале, полученном нанесением расплава полиэтилена с помощью экструзионной машины на целлофан [397, с. 1109].

Экспериментальные данные приведены на рис. II.60 и II.61. Как видно из рисунков, удельная работа адгезионного расслаивания при всех исследованных скоростях расслаивания уменьшается с повышением температуры.

В условиях опыта соблюдалась линейная зависимость между $\lg A_{ад}$ и $1/T$ (рис. 11.62). Полученные экспериментальные прямые отсекали на оси ординат тем больший отрезок, чем выше была скорость расслаивания.

В работах, посвященных изучению адгезии полимеров к стеклу [399, с. 285], было обнаружено влияние времени и температуры контактов, аналогичное наблюдавшемуся при изучении адгезии эластомеров и полимерных пленок, образующихся из раствора. Найденные закономерности свидетельствовали либо о наличии диффузионного механизма $S_t = f(t_k)$, либо о микрореологических процессах, связанных с заполнением полимером микродефектов поверхности [400, с. 294].

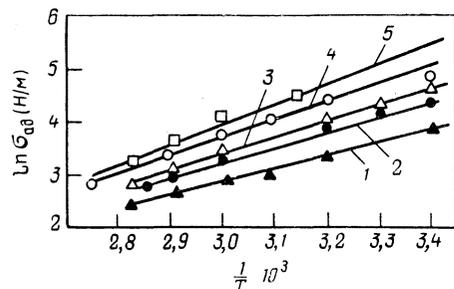


Рис. 11.62. Зависимость удельной работы адгезионного расслаивания от температуры при различных скоростях расслаивания:

1 — 0,167 мм/с; 2 — 0,834; 3 — 1,67; 4 — 4,5; 5 — 7,95 мм/с.

Последний процесс предшествует возникновению межмолекулярных связей (в некоторых случаях возможно образование химических связей между субстратом и адгезивом). Процесс заполнения полимером микродефектов, имеющих на поверхности стекла, должен протекать тем полнее, чем больше время контакта, чем выше температура и чем больше давление контактирования. Поэтому на величину адгезии при наличии микрореологического процесса должны влиять те же факторы, которые влияют на адгезию, обусловленную диффузионным механизмом.

Была предпринята попытка количественно описать микрореологический механизм в тех случаях, когда один из полимеров находится в стеклообразном состоянии и реализация диффузионного механизма представляется маловероятной [389, с. 134]. Примером такой адгезии может служить адгезия пленки полиэтилена, наносимого из расплава, к целлофану. В этом случае формирование адгезионного шва вследствие диффузии концов макромолекул полимера в стеклообразный целлофан мало вероятно. Диффузионный механизм мало вероятен также при адгезии полимера, наносимого в виде расплава или раствора на силикатное стекло.

Если в процессе формирования адгезионного шва повышение температуры контакта T_k , увеличение времени контакта t_k и давления P способствуют увеличению адгезии, то при его разрушении повышение температуры расслаивания T_p , увеличение времени действия деформирующей силы t_p (или уменьшение скорости расслаивания v) будут сопровождаться уменьшением расслаивающего усилия. Последнее понятно, если распространить пред-

ставление о флуктуационном механизме когезионного разрушения полимеров на случай адгезионного разрушения [389, с. 134].

Если оценивать величину адгезии напряжением, необходимым для разрушения адгезионного шва σ_p , то по аналогии с выражением для когезионной прочности можно получить следующую зависимость:

$$\sigma_p = K_1 v e^{U_{1-2}/RT_p} \quad (11.23)$$

где K_1 — коэффициент, учитывающий природу адгезива и субстрата, а также влияние факторов, действующих в процессе формирования адгезионного шва; U_{1-2} — кажущаяся энергия активации адгезионного разрушения; R — универсальная газовая постоянная.

Если представить себе упрощенную модель формирования адгезионного шва в виде тела, погруженного в высоковязкую жидкость, то напряжение, необходимое для извлечения тела из жидкости, пропорционально глубине погружения тяжа, т. е. деформации вязкого течения. Если тяжи не извлекаются, а разрушаются, то коэффициент K_1 отражает число образующихся (вследствие заполнения микропор) тяжей полимера и пропорционален деформации вязкого течения (если тяжи имеют цилиндрическую форму). В ходе наших рассуждений мы для упрощения отвлекаемся от факта развития наряду с необратимой также и обратимой деформации, хотя в принципе учет роли обратимой деформации не представляет затруднений.

Итак, чем лучше заполнение дефектов поверхности, тем полнее реализуются условия межмолекулярного или химического взаимодействия, природа которых может быть различна. Если заполнение микродефектов происходит вследствие развития деформации вязкого течения ϵ , то влияние на адгезию факторов, действующих в процессе формирования адгезионного шва, можно учесть, зная зависимость ϵ от T_k , P_1 , t_k . Зависимость ϵ от P_1 дана в виде [401, с. 88]:

$$P_1 = \eta_0 e^{-\alpha[P]} \frac{d\epsilon}{dt} \quad (11.24)$$

где P_1 — давление, вызывающее течение; η_0 — коэффициент вязкости при линейной деформации; α — барический параметр вязкости.

В свою очередь, η_0 зависит от температуры:

$$\eta_0 = A e^{U/RT_k} \quad (11.25)$$

где U — энергия активации вязкого течения.

Таким образом

$$\epsilon = \frac{P_1 t_k e^{\alpha[P]}}{A e^{U/RT_k}} \quad (11.26)$$

Так как число связей, образующихся за счет межмолекулярного взаимодействия, пропорционально поверхности контакта расплава и стеклообразного пористого субстрата, то K_1 в уравне-

нии (II.23) пропорционально ϵ . Если σ_p пропорционально ϵ , то, подставляя выражение II.24 в уравнение II.23, получаем зависимость напряжения, вызывающего разрушение адгезионного шва, от температуры, давления и времени контакта, энергии активации вязкого течения, с одной стороны, и от скорости, температуры расслаивания, энергии активации адгезионного разрушения, с другой стороны:

$$\sigma_p = \frac{P t_k e^{\alpha [P]}}{A e^{U/RT_k}} K_{ve} U_{1-2} / RT_p \quad (II.27)$$

В соответствии с уравнением (II.27) должны быть линейные зависимости в полулогарифмических координатах между $\ln \sigma_p$ и $1/T_k$ или $1/T_p$, а также между $\ln \sigma_p$, U , U_{1-2} .

По мере того как будет реализовываться способность полимера заполнить микродефекты, роль факторов, влияющих на адгезию в процессе формирования адгезионного шва, будет уменьшаться. Наступит момент, когда увеличение T_k , P и t_k не будет сопровождаться ростом σ_p . При развитии обратимой деформации такое «насыщение» логически вытекает из стремления высокоэластической деформации $\epsilon_{эл}$ развиваться до равновесного значения. При деформации только вязкого течения пределом упрочнения адгезионного шва является максимальное заполнение микродефектов. Таким образом, уравнение (II.27) справедливо только в определенном интервале T_k , P , t_k . В дальнейшем в результате заполнения микродефектов противодействие субстрата внешнему давлению приводит к уменьшению силы, вызывающей течение. Таким образом, на последней стадии давление P становится убывающей функцией времени $P_k = f(t_k)$, что и обуславливает стремление адгезионной прочности со временем к предельному значению.

При адгезии полиэтилена к целлофану (когда расплав полиэтилена наносится на целлофан, не размягчающийся при температуре контакта) затекание полиэтилена в микродефекты целлофана обуславливает увеличение числа контактов активных групп полиэтилена с активными группами целлофана. Развитие реологических процессов происходит во времени и интенсифицируется с повышением температуры и давления контакта. По мере заполнения микродефектов процесс затекания замедляется и затем прекращается. Повышение давления должно сопровождаться увеличением числа контактов по мере затекания до известного предела. При большом давлении наблюдается так называемое механическое стеклование адгезива, затрудняющее развитие реологических процессов.

Выше было приведено уравнение (II.27), в котором разрушающее напряжение связано с необратимой деформацией, развивающейся при затекании расплава адгезива в стеклообразный субстрат. Более точным оказывается соотношение, связывающее разрушающее напряжение с поверхностью контакта адгезива и

субстрата, которая увеличивается в процессе заполнения микродефектов. Однако было показано, что в рассматриваемом случае S_t пропорционально глубине затекания, т. е. ϵ .

В процессе формирования адгезионного шва в равной мере вероятны как диффузия частей макромолекулы размягченного адгезива в субстрат, так и затекание адгезива в микродефекты, находящиеся на поверхности субстрата. Непосредственная связь между глубиной затекания адгезива в микродефекты силикатного стекла и адгезией была установлена экспериментально [390, с. 203]. После окончания формирования адгезионного шва его прочность зависит от режима расслаивания: скорости расслаивания, температуры расслаивания и условий деформации, определяющих концентрацию напряжений на поверхности, разделяющей адгезив и субстрат.

Таким образом, разрушение адгезионного шва происходит аналогично когезионному разрушению.

Была изучена [402, с. 665] температурно-временная зависимость прочности адгезии для систем, состоящих из совместимых и несовместимых полимеров (субстрат и адгезив). Оказалось, что в совместимых системах закономерности температурно-временной зависимости адгезионной прочности идентичны аналогичным зависимостям, наблюдавшимся при когезионном разрушении. Однако это имеет место при достаточно большом времени контакта, когда заканчиваются диффузионные или микрореологические процессы. В противном случае изменение температуры сказывается на завершенности этих процессов, и происходит отклонение от приведенных выше зависимостей.

В настоящее время существует точка зрения, согласно которой вообще разрушение по поверхности раздела фаз не может происходить [392; 393, с. 976]. Если адгезив распределяется по всей поверхности раздела и соприкасается с субстратом, то разрыв произойдет либо по адгезиву, либо по субстрату.

Адгезионная прочность не равна когезионной прочности; разрушающее напряжение склейки σ_t определяется условием:

$$\sigma_t = \frac{1}{a} \left(\frac{\xi}{\beta} - \sigma_0 \right) \quad (II.28)$$

где ξ — молекулярная когезия адгезива (если разрушается адгезив, а не субстрат); a — коэффициент концентрации напряжений вследствие различия механических свойств субстрата и адгезива; β — коэффициент концентрации напряжений вследствие микроскопической неоднородности; σ_0 — остаточное напряжение, возникающее при отверждении.

Аналогичное уравнение для когезионного разрушающего напряжения имеет иной вид:

$$\sigma_p' = \frac{\xi}{\beta} - \sigma_0 \quad (II.29)$$

В этом случае имеют в виду когезионное разрушение склейки.

В соответствии с изложенным адгезионная прочность должна зависеть от реологических свойств адгезива.

В качестве примеров рассмотрим формирование склейки полиэтилентерефталат—гидрохлорид полиизопрена [384, с. 155—157] и полиэтилен — алюминиевая фольга [383, с. 122—126].

В обоих случаях образование адгезионных связей происходит столь быстро, что временная зависимость адгезионной прочности $[Ad = \psi(t_k)]$ определяется временной зависимостью $S_t = f(t_k)$, т. е. тем как изменяется во времени поверхность контакта.

Ранее [385, 398, 400] было показано, что адгезионное соединение тем прочнее, чем больше сходство между химической природой адгезива и субстрата и чем меньше молекулярная масса адгезива. Поэтому, если в качестве клея взять низкомолекулярный гомолог одного из склеиваемых компонентов, то в большинстве случаев удается получить достаточно прочную склейку.

При адгезии полиэтилентерефталата к гидрохлориду полиизопрена для достижения практически удовлетворительных значений адгезионной прочности был использован гомолог полиэтилентерефталата с молекулярной массой около 20 000 [384, с. 155].

Был установлен микрореологический механизм формирования S_t . При малых молекулярных массах адгезия существенно возрастала, но при этом когезионная прочность адгезива уменьшалась настолько, что происходило его когезионное разрушение. Для обогащения спектра времен релаксации за счет малых значений времен релаксации был использован гомолог полиэтилентерефталата с кислородным атомом в цепной молекуле, играющим роль шарнира [384]. При этом за счет интенсификации микрореологических процессов существенно увеличилась адгезионная прочность склейки, не сопровождавшаяся уменьшением когезионной прочности. В работе [383, с. 122—126] также был установлен микрореологический механизм формирования при затекании расплава полиэтилена в микродефекты фольги. Было обнаружено два уровня размеров микродефектов: связанных с прокатом металла в фольгу и обусловленных микропорами оксидной пленки алюминиевой фольги. Соответственно этому закону $S_t = f(t_k)$ и $Ad = \psi(t_k)$ существенно зависят от условий протекания микрореологических процессов. Например, при $T_k = 293$ К обусловлены формированием S_t при затекании только в борозды поверхности фольги, а при $T_k = 463$ К также одновременным затеканием в поры оксидной пленки.

В последнее время особое значение приобретает сварка пластмасс [403]. Разрушение сварных соединений представляет собой случай, промежуточный между адгезионным и когезионным разрушением.

* * *

При феноменологическом рассмотрении процесса разрушения установлено наличие двух фаз разрушения: фазы, характеризующейся зависимостью структуры от теплового движения кинетических единиц, и фазы, не зависящей от этого движения. Эти две фазы соответствуют характерным областям (гладкой, зеркальной и шероховатой) на поверхности разрыва и различаются скоростями роста поверхности разрыва. Скорость роста поверхности разрыва может быть оценена с помощью скоростной киносъемки или, как будет показано в гл. V, путем разметки поверхности ультразвуковыми импульсами.

Зеркальной области поверхности разрушения при хрупком разрушении соответствует медленный рост микротрещин. На этой стадии процесс в сильной мере зависит от температуры и времени. Атермическая фаза начинается резким возрастанием скорости распространения фронта разрыва. В зависимости от состояния полимерного материала, температуры и скорости нагружения может проявляться либо одна из этих фаз, либо обе. При варьировании температуры и скорости нагружения возможен переход от одного из рассмотренных случаев к другому.

Разрушение полимеров начинается с микродефектов, располагающихся обычно на поверхности образца. Специфичность процесса разрушения полимеров проявляется в том, что микродефекты в полимерах могут разрастаться до размеров, сравнимых с размерами сечения образца. Релаксационные свойства полимерных материалов обуславливают перераспределение и выравнивание напряжений, что приводит к согласованному росту микродефектов. При больших скоростях нагружения перераспределение напряжений не успевает произойти, и микродефекты растут несогласованно.

Разрушение полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, имеет свои особенности. Медленная стадия в отличие от хрупкого разрыва дает шероховатую, а быстрая — зеркальную зону поверхности разрыва. В высокоэластическом состоянии полимеры проявляют способность к дополнительной ориентации в области распространения разрыва. Микродефект в этом случае уже нельзя называть микротрещиной, так как он имеет при одноосном растяжении форму овала или полуовала. Большая скорость протекания релаксационных процессов по сравнению со скоростью нагружения обуславливает рассасывание напряжений и образование тяжей в области разрыва.

Материал до нагружения (или при малых степенях нагружения) существенно отличается как по структуре, так и по релаксационным свойствам от материала, подвергающегося механическому разрушению. Структура материала и его свойства в месте роста области разрыва иные, чем в других частях образца.

В интервале температур и скоростей деформации, в которых понижение температуры (или повышение скорости деформирования) сопровождается уменьшением степени дополнительной ори-

ентации, наблюдается аномальная температурная и скоростная зависимости прочности. Это область перехода от высокоэластического к хрупкому разрушению. Переход от одного механизма разрушения к другому удается наблюдать либо на полимерах, находящихся при температуре опыта в различных состояниях, либо на одном полимере при температурах, соответствующих различным состоянием. Особенно удобно проводить такое исследование с помощью скоростной киносъемки в поляризованном свете.

Упомянутые выше характерные особенности поверхности разрушения в принципе позволяют определить тип разрушения при данных условиях испытания или эксплуатации и, следовательно, определить, каким закономерностям подчиняется разрушение материала в этих условиях.

Независимо от типа разрушения полимерного материала часть его макромолекул реализует способность изменять форму под действием механических сил. Однако относительная доля этих макромолекул или их отрезков в образце существенно зависит от типа разрушения. При хрупком разрушении полимера только в тонком слое на поверхности разрушения происходит изменение конформационного набора макромолекул, скорее всего в результате вынужденноэластической деформации.

Непосредственно наблюдать картины изменения деформаций и напряжений в процессе разрыва полимера, находящегося в различных состояниях, впервые удалось благодаря использованию метода скоростной киносъемки в поляризованном свете.

Волокна в большинстве случаев представляют собой системы, в которых полимер сильно ориентирован и состоит из аморфной части со сравнительно рыхлой упаковкой элементов структуры, наполненной более упорядоченными структурными образованиями. Последние в процессе деформации могут ориентироваться и образовывать армирующий каркас. Ориентируется в процессе деформации, по-видимому, и аморфная часть вещества, составляющего волокно.

Прочность волокон определяется главным образом степенью ориентации и однородностью. Поэтому все технологические факторы, способствующие улучшению этих показателей, повышают прочность волокна.

Технологический процесс получения волокон стремятся проводить так, чтобы достигалась высокая степень ориентации макромолекул в волокне не только на его поверхности, но и в середине. При деформации волокна изменения конформаций макромолекул происходят в меньшей степени, чем при разрушении высокоэластичных полимеров или неволоконобразующих полимеров.

Поэтому растяжение волокна не сопровождается столь существенным изменением степени ориентации, чтобы могли проявляться факторы, благоприятствующие отклонению закономерностей прочности волокон от общих закономерностей прочности хрупких тел. Различают разрыв волокон при однократном на-

гружении, который в большинстве случаев имеет большое сходство с разрывом хрупких тел, и разрушение при многократных воздействиях. В последнем случае разрастание микротрещин носит ступенчатый характер.

Адгезионное разрушение подчиняется закономерностям, аналогичным закономерностям когезионного разрушения. Часто расслаивание склеек представляет собой не адгезионное, а когезионное разрушение одного из слоев. Характеристики адгезионной прочности связаны с температурой, скоростью роста дефектов и временем воздействия разрушающей силы зависимостями, аналогичными температурной, скоростной и временной зависимостям, когезионной прочности, а также с температурой и временем контакта, давлением и энергией адгезионных связей. Эта связь в каждом конкретном случае может быть выражена количественно.

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

К числу внешних факторов, влияющих на процесс разрушения полимеров, относятся продолжительность деформирования, температура, характер напряженного состояния, действие света, озона, радиации, паров растворителей, поверхностно-активных веществ и внешних сред, вызывающих химическое разложение полимерных тел.

Эти внешние факторы в первую очередь оказывают влияние на температурную и временную зависимость прочности полимерных тел. Поэтому с описания этих зависимостей и начинается изложение данной главы.

Временная зависимость прочности твердых тел

К настоящему времени накопилось много факторов, свидетельствующих о том, что прочность зависит от продолжительности пребывания материала в напряженном состоянии. Временная зависимость прочности при статической нагрузке изучалась для различных материалов, например для силикатных стекол [404, с. 46; 406, с. 579; 407, с. 394], текстильных волокон [407, с. 394], ацетата целлюлозы [408, с. 394; 409, с. 497], органического стекла [104, с. 287] и др. Явление временной зависимости прочности при статической нагрузке получило название *статической усталости*.

Временная зависимость прочности — характеристика разрушения, присущая всем материалам и обусловленная самим механизмом разрыва. Применительно к механическому разрушению это было показано особенно убедительно в ряде работ, выполненных С. Н. Журковым с сотр. [10, с. 1677; 11, с. 1992; 49, с. 68]. Авторы изучали временную зависимость прочности на образцах в виде тонких пластин в условиях однородного одноосного растяжения, которое создавалось грузом, подвешенным к образцу. Способ нагружения соответствовал условию поддержания в образце постоянного (во время эксперимента) напряжения, значение которого рассчитывалось на истинное сечение в растянутом состоянии. Образцы деформировались однородно без образования шейки, линия разрыва проходила нормально к оси растяжения. Измеря-

лась долговечность (τ_p) резины из бутадиен-стирольного каучука, целлулоида, фосфористой бронзы, ацетата целлюлозы, поли- и монокристаллов металлов, стекол и др.

Оказалось, что долговечность резко зависит от растягивающего напряжения. Удалось измерить долговечность под нагрузкой при одноосном растяжении в широком временном интервале (охватывающем десять порядков — от 10^{-3} до 10^7 с). Некоторые из полученных результатов представлены в полулогарифмических координатах на рис. III.1. В пределах исследованного временного интервала экспериментальные данные достаточно хорошо описываются линейной зависимостью. Это позволило представить зависимость долговечности при комнатной температуре от растягивающего напряжения в следующем виде:

$$\tau_p = Ae^{-\alpha\sigma_p} \quad (\text{III.1})$$

где A и α — постоянные, определяющие временную зависимость прочности материала.

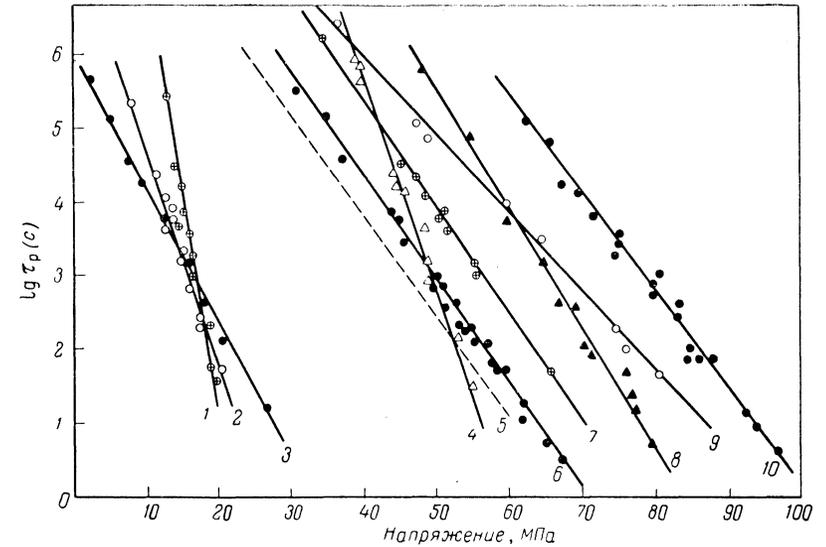


Рис. III.1. Зависимость долговечности от напряжения [10]:

1 — вулканизат бутадиен-стирольного каучука; 2 — пластикат поливинилхлорида; 3 — вулканизат бутадиен-нитрильного каучука; 4 — алюминиевая фольга; 5 — органическое стекло; 6 — полистирол; 7 — целлофан; 8 — целлулоид; 9 — ацетат целлюлозы; 10 — нитрат целлюлозы.

Причем коэффициенты A и α меняются для разных материалов в довольно широких пределах.

Рассмотренное выше соотношение соблюдается достаточно строго только в тех случаях, когда структура материала остается неизменной на протяжении всего эксперимента. Этому соотноше-

нию не подчиняются, например, полимеры, кристаллизующиеся в процессе деформации. Для вулканизатов хлоропренового и натурального каучуков зависимость $\lg \tau_p = f(\sigma_p)$ заметно отклоняется от линейной (рис. III.2). В большинстве же случаев зависимость долговечности мягких вулканизатов от напряжения оказывается линейной в логарифмических координатах [412, с. 287].

Для выяснения характера изменений, которые претерпевает материал, находящийся в напряженном состоянии, важно знать, имеет ли долговечность статистическую природу и обратим ли процесс разрушения.

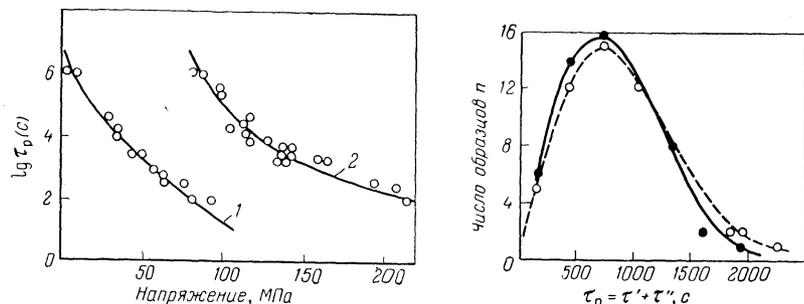


Рис. III.2. Зависимость долговечности от напряжения для материалов, кристаллизующихся при деформации [10]:

1 — вулканизат хлоропренового каучука; 2 — вулканизат натурального каучука.

Рис. III.3. Кривая распределения значений долговечности для целлулоида при напряжении 0,66 МПа. (Сплошная кривая — испытание в один прием, пунктирная кривая — испытание в два приема) [10].

Для получения ответа на первый вопрос был проведен следующий эксперимент [10]. Партия из 100 одинаковых образцов целлулоида была разделена на две равные части. Половину образцов испытывали в один прием и по этим данным строили диаграмму распределения образцов по долговечности. Результаты такой обработки показаны на рис. III.3 (сплошная кривая).

Чтобы определить, является ли процесс разрушения обратимым, достаточно сопоставить данные по долговечности, измеренные в один прием, с данными, полученными в условиях, когда время до разрыва разбивается на два (или более) интервала, между которыми происходит разгрузка образца. С этой целью оставшиеся 50 образцов испытывали в два приема. Продолжительность первого нагружения τ' выбирали равной половине наимвероятнейшего значения долговечности, найденного из опытов в один прием. По истечении этого времени образец разгружали и ему давали «отдохнуть» в течение нескольких суток при комнатной температуре. После отдыха нагрузку прикладывали вновь и образец в напряженном состоянии выдерживали до разрыва (τ''). Измеренные значения $\tau' + \tau''$ также нанесены на график (пунктирная кривая).

Сравнение кривых распределения показывает, что долговечность образцов не изменилась; во всех случаях достаточно точно соблюдалось равенство $\tau_p = \tau' + \tau''$. Это свидетельствует о том, что изменения, происходящие в полимере под действием растягивающих напряжений, не исчезают при последующем отдыхе, т. е. являются необратимыми.

Сравнение долговечности материала при испытании в один и в два приема проводилось при разных напряжениях. Из результатов, полученных для целлофана, нитрата целлюлозы и резины, видно, что данные, относящиеся к двум способам нагружения, удовлетворительно укладываются на прямую.

Зависимость характеристики прочности от времени свидетельствует о том, что разрыв не наступает вследствие достижения какого-то критического значения напряжения, а представляет собой процесс, развивающийся во времени.

При более детальном исследовании временной зависимости прочности кристаллических полимеров таких, например, как полиэтилен, выяснилось, что утрата эксплуатационных свойств происходит не только при хрупком разрушении (разделении на части), но и вследствие ползучести, образования шейки и других явлений, объединяемых под названием *пластического разрыва*. В последнем случае разрушению предшествует ползучесть и образование шейки, рассматриваемые как начальные стадии разрушения.

Наличие у полиэтилена двух типов разрыва связывают [413, с. 192; 414, с. 9] с двойственностью его структуры, а именно с существованием у него структурных элементов двух типов — отдельных макромолекул и надмолекулярных кристаллических образований. Предполагают [414], что в силу этого в полиэтилене с момента приложения растягивающего напряжения одновременно развиваются два конкурирующих термоактивационных процесса: обратимый процесс рекристаллизации и необратимый процесс статической усталости; причем преобладание первого влечет за собой образование шейки, а второго — хрупкий разрыв. Отсюда вытекает важный практический вывод о возможности направленного регулирования обоих процессов разрушения.

Рекристаллизацию интерпретируют как разрушение, поскольку при этом действительно имеет место разрушение исходной надмолекулярной кристаллической структуры, а появление шейки условно квалифицируют как разрыв, так как с этого момента материал конструкции уже не способен упруго сопротивляться нагрузке.

При преобладании процесса рекристаллизации основным объектом разрушения являются надмолекулярные кристаллические образования. Они несут главную ответственность за сопротивление полиэтилена пластическому разрушению. Роль отдельных макромолекул при этом становится несущественной. Поэтому длительная пластическая прочность чувствительна практически только к степени надмолекулярной упорядоченности. Напротив,

при преобладании процесса статической усталости главным объектом разрушения становятся уже отдельные макромолекулы. В то же время, будучи агрегированы в надмолекулярные кристаллические образования, они воспринимают нагрузку более или менее согласованно. Этим объясняют [414, с. 120] чувствительность длительной хрупкой прочности как к молекулярной массе, так и к степени надмолекулярной упорядоченности.

Следует подчеркнуть, что напряжение рекристаллизации не является материальной константой, а зависит от условий определения (скорости растяжения и температуры). Тем не менее эту характеристику используют как условную, практически удобную меру длительной пластической прочности [414, с. 120].

Испытания на длительную прочность выполняли по единой программе с испытаниями на ползучесть. Начало образования шейки условно квалифицировали как пластический разрыв.

Было установлено [413, с. 192, 414, с. 120], что функция длительной прочности в переходной области (от хрупкого к пластическому разрушению) претерпевает разрыв, свидетельствующий о принципиальном различии механизмов пластического и хрупкого разрушения. Эксперименты подтверждают кинетическую концепцию рекристаллизации и ее обратимость. Д. Ф. Каган и Л. А. Кантор [413, с. 192; 414, с. 120] обнаружили аномалию длительной хрупкой прочности полиэтилена — эффект инверсии (переход от одного механизма разрушения к другому) как следствие конкурирующего взаимодействия обоих процессов разрушения.

Было показано [415, с. 715], что кристаллические полимеры типа полипропилена независимо от типа разрушения (с образованием шейки и без нее) подчиняются временной зависимости, выраженной формулой (III.1). Однако долговечность изотропных полиолефинов не описывается уравнением типа (III.1) с постоянными коэффициентами.

Временную зависимость прочности объясняли по-разному. Мергетройд [126, с. 51], объясняя временную зависимость прочности (так называемую усталость силикатного стекла), приписывал стеклу двухфазную структуру. Развитие разрушения во времени связывалось с постоянным ростом напряжений в упругой фазе до критических значений за счет релаксации напряжения в вязкой фазе.

Орован [416, с. 341] связывает статическое разрушение с изменением степени опасности «трещин Гриффита» за счет постепенного уменьшения поверхностной энергии при адсорбции влаги и поверхностно-активных веществ на створках трещин. Отсутствие временной зависимости прочности в вакууме [417, с. 1293] рассматривается как факт, подтверждающий эту точку зрения.

Тейлор [418, с. 943] считает, что при любой нагрузке в теле существуют связи, деформации которых близки к предельным. Временная зависимость разрушения определяется процессом сосредоточения таких связей в одном сечении за счет тепловых

флуктуаций. Время сосредоточения критически деформированных связей в одном сечении, т. е. долговечность, равна $\tau_p = Ae^{\frac{U}{\sigma_p T}}$, что отвечает опытной зависимости для стекла [419, с. 55].

Схема флуктуационного разрыва связей в вершине трещины, связанная с переходом через потенциальный барьер, была предложена для объяснения разрушения неорганических стекол Гиббсом и Катлером [420, с. 200], а затем Стюартом и Андерсеном [95, с. 416].

Последние ввели в представления о механизме разрушения такие понятия, как энергетический барьер (на основании представлений Эйринга). Применительно к нехрупкому разрыву полимеров представления о флуктуационном механизме разрыва связей были сформулированы В. Е. Гулем, Н. Я. Сидневой и Б. А. Догадкиным [15, с. 422]. Эти авторы в 1951 г. писали, что «деформирующая нагрузка распределяется по цепям главных химических валентностей и межмолекулярным связям, обусловленным силами Ван-дер-Ваальса. Последние неустойчивы и разрушаются, как только кинетическая энергия теплового движения для данной кинетической единицы превысит потенциальную энергию межмолекулярного взаимодействия... Повышение температуры сопровождается увеличением кинетической энергии звеньев цепных молекул и приводит к возрастанию числа межмолекулярных связей, разрушенных и восстановленных в новом месте. Другими словами, с повышением температуры уменьшается число межмолекулярных связей, несущих нагрузку... Возрастание значений деформирующих нагрузок должно приводить к уменьшению времени существования таких связей в соответствии с известной зависимостью

$\tau = \tau_0 e^{\frac{U - \alpha \sigma}{KT}}$. Несколько позже это уравнение стало одним из основополагающих уравнений прочности.

Следует заметить, что первые публикации относительно флуктуационного механизма силикатных стекол, сделанные Гиббсом с Куттером и Регелем [104, с. 287; 420, с. 200], относятся к 1951 г.

Прогнозирование длительной прочности по Г. М. Бартеневу [421, с. 738] основывается на принятии флуктуационного механизма процесса разрушения полимеров.

Рассматривая особенности разрушения неориентированных аморфных полимеров, Г. М. Бартнев принимает, что ниже температуры хрупкости (T_{xp}) полимеры ведут себя подобно хрупким твердым телам. Выше температуры хрупкости на процесс разрушения полимеров существенно влияют релаксационные процессы. В вершине растущего дефекта имеет место вынужденно-эластическая деформация. Образец покрывается так называемыми трещинами серебра. Створки трещины соединены микротяжками, которые одновременно деформируются и разрушаются. В соответствии с изложенным выше Г. М. Бартнев считает, что в различ-

ных температурных областях временная зависимость прочности полимеров различна.

Ниже температуры хрупкости эта зависимость имеет вид

$$\tau_p = A e^{-q/kT} \frac{U_0 - \gamma \sigma_p}{kT} \quad (III.2)$$

где τ_p — долговечность; $\tau_0 = A e^{-q/kT} \approx 10^{-12}$ с для всех полимеров; U_0 — энергия активации процесса разрушения при $\sigma_p = 0$; q — коэффициент, характеризующий температурную зависимость U_0 ; $U(0) = U_0 - qT$; γ — структурно-чувствительный коэффициент, равный $\omega\beta$, где β — коэффициент перенапряжения, а ω — объем кинетической единицы ($\omega \approx 10^{-18}$ мм³).

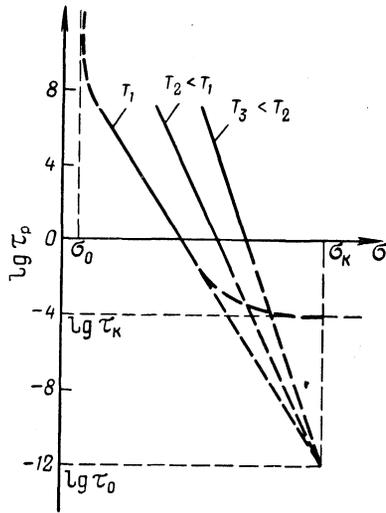


Рис. III.4. Схематическое изображение временной зависимости прочности твердых полимеров ниже T_{xp} .

альный барьер равен нулю и для всех температур $\tau_p = \tau_0$. Тогда прямые $\lg \tau_p = f(\sigma_p)$ должны сходиться в одной точке — полюсе. Кривая долговременной прочности, по Г. М. Бартеневу, должна отклоняться в область больших напряжений и асимптотически приближаться к прямой $\tau_p - \tau_k \approx L/v_k$, где L — линейный размер поперечного сечения образца, а v_k — критическая скорость роста трещины. В направлении уменьшения значений σ_k применимость уравнения (III.2) ограничена: при $\sigma_p = \sigma_0$ величина $\tau_p = \infty$ (см. рис. III.4).

При переходе от одного механизма разрушения к другому происходит смещение полюса. Г. М. Бартенев, основываясь на работе Н. И. Песчанской и В. А. Степанова [622, с. 30], объясняет наличие двух полюсов у полиметилметакрилата переходом от хрупкого к нехрупкому разрушению.

Реальные условия эксплуатации пластмасс можно, по Г. М. Бартеневу, имитировать различными удобными в лаборатор-

Г. М. Бартенев считает практически приемлемой зависимость (III.2) также в том случае, когда имеет место механизм вынужденноэластического разрыва.

Для сшитых эластомеров рекомендуется зависимость

$$\tau_p = B e^{E/kT} \sigma_p^{-b} \quad (III.3)$$

где B и b — сложным образом связаны с природой высокоэластичности.

Графическое изображение временной зависимости прочности полимеров ниже T_{xp} для случая, когда нагружение не сопровождается структурными изменениями, представлено на рис. III.4. При условии, что в уравнении (III.2) $\sigma_p = U_0/\gamma = \sigma_k$, потенци-

ных условиях процессами нагружения. Он считает возможным, используя критерий Бейли, пересчитывать результаты, полученные при одном методе испытания, применительно к другому. Того же мнения придерживаются С. Н. Журков с сотр. [49, с. 68; 52, с. 1045].

Скоростная зависимость прочности

Зависимость характеристик прочности от скорости деформации также наблюдалась неоднократно [422, с. 160; 424, с. 267; 425, с. 565]. Испытания бутадиен-стирольных вулканизатов на разрыв, проведенные при скорости растяжения 0,0417; 0,345; 3,191; 31,917%/с, показали, что между разрушающим напряжением и скоростью растяжения с точностью примерно до 10% соблюдается зависимость следующего вида [424, с. 267]:

$$\sigma_p = aV^n \quad (III.4)$$

где σ_p — разрушающее напряжение, рассчитанное на действительное сечение; V — скорость растяжения; a и n — константы.

На рис. III.5 эта зависимость изображена в логарифмических координатах.

В предыдущем разделе было показано [296, с. 973], что в пределах обычно используемых скоростей растяжения существует зависимость между скоростью роста надрыва v и скоростью растяжения V вида

$$v = AV^n \quad (III.5)$$

Во всех исследованных случаях наблюдалось уменьшение τ_p с ростом скорости деформации.

Накопленные данные свидетельствуют о том, что процесс разрушения не является единым как при статических, так и при меняющихся нагрузках. В общем случае переход от одного режима к другому может сопровождаться различными изменениями структуры материала в месте разрыва и превращением части механических потерь при многократных деформациях в энергию химических реакций (при этом приведение данных к одному режиму затрудняется).

При условии действия больших напряжений в хорошо ориентированных полимерах, когда приняты меры для предотвращения саморазогрева образцов [173, с. 1132; 426—432] существенную роль будет играть длительность действия нагрузок.

Общей закономерностью, справедливой для твердых тел, является рост разрушающего напряжения со скоростью нагружения, что неоднократно наблюдалось при испытании материалов.

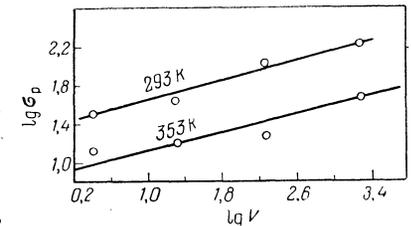


Рис. III.5. Зависимость разрушающего напряжения, рассчитанного на действительное сечение, от скорости растяжения [424].

Вместе с тем известны факты, свидетельствующие об отклонении поведения полимеров от указанной закономерности. В большинстве случаев это наблюдается при испытании эластомеров при больших скоростях деформации или при низких температурах. Так, при испытаниях вулканизатов натурального каучука и различных синтетических эластомеров при скоростях растяжения от 9,3 до 2700%/с оказалось [425, с. 565], что эластомеры, которые известны как кристаллизующиеся, проявляют тенденцию к уменьшению разрушающего напряжения с увеличением скорости растяжения до значений примерно 10 м/с. При дальнейшем возрастании скорости растяжения прочность более или менее значительно увеличивается. Прочность эластомеров с увеличением скорости растяжения изменяется немонотонно. Относительное удлинение при разрыве кристаллизующихся эластомеров с увеличением скорости деформации также проходит через максимум. Для некристаллизующихся эластомеров максимума не наблюдается. Если учесть, что кристаллизация способствует проявлению ориентации в области распространения разрыва, наблюдаемые закономерности представляются вполне естественными.

Подробное исследование долговечности пластмасс при статическом и циклическом нагружении было проведено В. А. Степановым и И. Н. Ивановой [435; 436, с. 751]. Они показали, что долговечность при циклическом нагружении существенно меньше, чем при статическом нагружении, при котором зависимость $\lg \tau_p = f(\sigma_p)$ линейная, а при циклическом — криволинейная. Расхождения в значениях долговечности, определенных при статическом и циклическом нагружении, резко увеличиваются с уменьшением напряжения и, следовательно, с увеличением числа циклов до разрушения. Анализ полученных результатов привел этих авторов к заключению, что при циклическом нагружении «на термофлуктуационные процессы разрушения, характерные для статического нагружения, накладывается какой-то сильный дополнительный фактор, связанный с циклическостью, который в некоторых условиях становится определяющим».

Действительно, В. Е. Гулем, Д. Л. Федюкиным и Б. А. Догадкиным было показано [60, с. 11], что в отличие от статических испытаний многократные деформации полимеров сопровождаются повышением температуры образцов. При этом обнаружены случаи, когда не устанавливается динамическое равновесие между теплом, генерируемым за цикл деформации, и отдаваемым за этот период времени в окружающее пространство.

Нарушение равновесия происходит вследствие выделения тепла, сопровождающего протекание химических реакций, активируемых за счет механической работы [25; 60, с. 11]. Было показано, что механические потери при многократных деформациях трансформируются не только в тепловую [60, с. 11; 438, с. 56], но и в электрическую и другие виды энергии [212, с. 412]. Особое значение приобретает механическая активация химических процессов

[335]. Повышение температуры, механическая активация, возникающее электрическое поле — все эти факторы интенсифицируют протекание химических процессов, приводящих к ослаблению материала. Ослабление материала представляет собой автокаталитический процесс, протекающий до тех пор, пока максимальное напряжение, развивающееся за цикл, не приведет к разделению образца на части.

Проведенные систематические исследования [426, с. 1045; 435; 436, с. 751; 439—441], в которых было учтено изменение T и $\dot{\gamma}$, показали, что нельзя предсказывать разрушение полимеров при циклических деформациях, пользуясь уравнением (1.28). Расхождение значений долговечности при статическом и циклическом нагружении для неориентированных полимеров лучше объясняется при оценке прочности числом циклов, а не временем пребывания под нагрузкой [435].

Интересна попытка описания процесса утомления полимера при циклических деформациях и оценка прочности полимерного материала в этих условиях без использования критерия Бейли и уравнения (1.28), предпринятая в связи с тем, что утомление полимеров при циклических деформациях рассматривается не как чисто физический процесс, а как процесс, который сопровождается также развитием химических реакций [60, с. 11; 212, с. 412]. Критерий Бейли, по-видимому, не всегда применим к случаю разрушения полимерных материалов [442].

Количественное описание утомления полимеров может быть основано на учете изменения механических свойств полимерного материала в процессе циклического нагружения [41, с. 1025]. Это изменение оценивается изменением значения разрушающего напряжения, причем

$$\sigma_{p_1} \geq \sigma_{p_2} \geq \sigma_{p_3} \geq \dots \geq \sigma_{p_i}$$

где $1, 2, \dots, i$ — порядковый номер цикла.

Разрушение образца произойдет при условии

$$\sigma_{p_i} \leq \sigma_{\max}$$

где σ_{\max} — максимальное напряжение, достигаемое за цикл деформации.

Температурная и скоростная зависимость разрушающего напряжения имеет следующий вид [9]:

$$\sigma_p = k_1 v \exp \left\{ \frac{U_0 - \alpha \beta \sigma_p}{kT} \right\} = k_1 v \exp \left\{ \frac{U}{kT} \right\} \quad (III.6)$$

где v — скорость разрастания наиболее опасного дефекта, определяемая скоростью растяжения.

Как показали эксперименты [41, с. 1025; 42, с. 997], разрушающие напряжения для каждого цикла нагружения равны:

$$\sigma_{p1} = k_1 v \exp \left\{ \frac{U}{kT} \right\} \quad \text{1-й цикл} \quad (\text{III.7})$$

$$\sigma_{p2} = k_2 v \exp \left\{ \frac{U - \Delta U}{kT} \right\} \quad \text{2-й цикл} \quad (\text{III.8})$$

$$\dots \dots \dots$$

$$\sigma_{pi} = k_i v \exp \left\{ \frac{U - (i-1) \Delta U}{kT} \right\} \quad \text{i-тый цикл} \quad (\text{III.9})$$

где ΔU — изменение U , отнесенное к одному циклу.

Выражения (III.7)—(III.9) справедливы при условии, что эксперимент проводится при постоянных температуре, частоте и амплитуде растяжения, размерах и форме образца. Предполагается, что разрастание дефекта сопровождается изменениями коэффициента перенапряжений β и объема элементарного акта разрыва α , протекающими с равными скоростями.

Чтобы рассчитать число циклов, необходимое для уменьшения прочности σ_p до значения $\sigma_p = \sigma_{\text{макс}}$ (критерий разрушения), рассмотрим соотношение разрушающих напряжений циклов первого (до утомления) и последнего (когда разрушение осуществляется в процессе циклической нагрузки):

$$\frac{\sigma_{p1}}{\sigma_{pN}} = \frac{k_1 v \exp \left(\frac{U}{kT} \right)}{k_N v \exp \frac{U - (N-1) \Delta U}{kT}} \quad (\text{III.10})$$

Как показано экспериментально, значения ΔU и k_i практически не изменяются в ходе циклического нагружения, следовательно:

$$\ln \frac{\sigma_p}{\sigma_{\text{макс}}} = \frac{(N-1) \Delta U}{kT} \quad (\text{III.11})$$

Так как обычно N несопоставимо больше 1, относя к молю вещества, то принимаем

$$N = \frac{RT}{\Delta U} \ln \frac{\sigma_{p1}}{\sigma_{\text{макс}}} \quad (\text{III.12})$$

Выражение (III.12) связывает число циклов до разрушения N с величиной гистерезисных потерь ΔU , с исходной прочностью материала σ_p и с максимальным напряжением за цикл $\sigma_{\text{макс}}$, которое может быть определено из температурной зависимости прочности материала при скорости деформации, равной средней скорости деформации в процессе циклического нагружения.

Использование критерия Бейли основано на допущении аддитивности изменений, приводящих к разрушению образца. Однако, как уже упоминалось выше, в работах П. А. Ребиндера с сотрудниками развиваются представления о трещинах как о щелях с асимптотически сходящимися стенками, свободная энергия которых меняется от $\alpha_{\text{пл}}$ до 0 (этим объясняется возможность «залечивания» трещин после снятия нагрузки).

При изменении условий физико-механических испытаний в полимерных материалах происходят структурные изменения, которые вызывают отклонения от закономерностей прочности, установленных для обычных твердых тел. Исследование свойств полимерных материалов редко проводилось при больших скоростях деформации, хотя показано, что при этом можно ожидать изменений свойств материалов, приводящих к аномальным закономерностям, аналогичным тем, которые наблюдаются при низких температурах [364, с. 318; 422, с. 160; 423, с. 365; 443; 444].

Следует отметить, что во многих случаях изделия из полимерных материалов эксплуатируют при больших скоростях деформации в широком диапазоне температур. В связи с этим была принята попытка исследовать физико-механические свойства полимерных материалов в условиях, когда можно было ожидать проявления аномальных зависимостей [422, с. 160]. Исследование проводилось на скоростном динамометре с использованием уменьшенных образцов в форме двойной лопаточки. Были исследованы характеристики прочности ненаполненных вулканизатов СКН-26 в интервале температур от -253 до 373 К при разных скоростях деформации.

По кривым напряжение—деформация вычисляли следующие характеристики: разрушающее напряжение, относительное удлинение при разрыве, время до разрушения, работа деформации образца до разрушения. Для вулканизатов СКН-26 кривые напряжение—деформация имеют S-образную форму. С ростом скорости деформации (от 7,83 до 28,22 м/с) восходящая ветвь кривой приобретает линейный характер. С повышением температуры кривые становятся более крутыми и постепенно утрачивают S-образную форму.

Величина σ_p при понижении температуры испытания при большой скорости деформации (28,22 м/с) монотонно возрастает, а при меньшей скорости (7,83 м/с) проходит через минимум. Время до разрушения при обеих испытанных скоростях деформации также изменяется с температурой немонотонно — проходит через максимум. С увеличением скорости деформации время до разрушения значительно сокращается. Относительное удлинение проходит через максимум при температурах от 273 до 293 К. Немонотонное изменение разрушающего напряжения, относительного удлинения и долговечности сопровождается немонотонным изменением работы деформации до разрушения. Максимальное значение работы деформации достигается примерно при 253 и 373 К.

Анализ всех имеющихся данных относительно влияния скорости растяжения на температурную зависимость разрушающего напряжения приводит к выводу о том, что наблюдавшийся на кривой $\sigma_p = f(T)$ «серпантин» (участок, характеризующийся ростом σ_p с повышением T) отражает упрочнение материала, вследствие ориентации перед разрывом с увеличением температуры. Этот аномальный участок проявляется в тех полимерных телах, в которых реализуется способность макромолекул к деформациям. Положение этого участка на температурной шкале зависит от скорости растяжения. С увеличением скорости растяжения участок «серпантина» перемещается в область более высоких температур.

Исследование условий, при которых работа деформации до разрушения приобретает минимальное значение, имеет большую практическую важность, так как помогает выбрать наиболее рациональные способы измельчения полимеров и проводить механические превращения с наименьшими затратами энергии. Эти условия соответствуют, по-видимому, условиям существенного уменьшения степени дополнительной деформации в месте роста надрыва (а следовательно, дополнительной ориентации и упрочнения) [299, с. 91]. Действительно, из полученных данных следует, что при исследованных скоростях деформации переход от высокоэластического разрыва к хрупкому для вулканизатов бутадиен-нитрильного каучука сопровождается уменьшением долговечности и относительного удлинения при температурах около—253 К. Видно также, что разрушающее напряжение и работа деформации не являются однозначными характеристиками материала. Максимальные значения σ_p или A соответствуют определенным условиям деформации материала (температуре и скорости деформации).

Температурная зависимость прочности

Влияние температуры на разрушающее напряжение полимеров хорошо изучено [4; 9, с. 474; 13, 233; 364, с. 318; 368, с. 144]. Технологию в большинстве случаев интересует влияние температуры на разрушающее напряжение и максимальное относительное удлинение, определяемые при сравнительно малых скоростях деформации. В качестве примера, иллюстрирующего влияние температуры на прочность типичного некристаллизующегося эластомера, рассмотрим поведение вулканизата бутадиен-стирольного каучука в широком интервале температур при обычно используемых скоростях деформации.

Температурная зависимость характеристик прочности полимеров в общем случае немонотонна. Повышение температуры сопровождается уменьшением прочности. Однако для большинства полимеров существует температурный интервал аномалии прочности полимеров. Этот температурный интервал соответствует увеличению степени дополнительной ориентации материала перед

разрывом по мере повышения температуры. Когда эта способность к дополнительной ориентации перед разрывом полностью реализуется, дальнейшее повышение температуры будет снова сопровождаться уменьшением прочности. Это сформулированное нами правило неоднократно находило экспериментальное подтверждение, например [444, с. 462].

В зависимости от температуры и скорости результаты, полученные в работе [424, с. 267] свидетельствуют о том, что разрушающее напряжение, рассчитанное на истинное сечение, и максимальное относительное

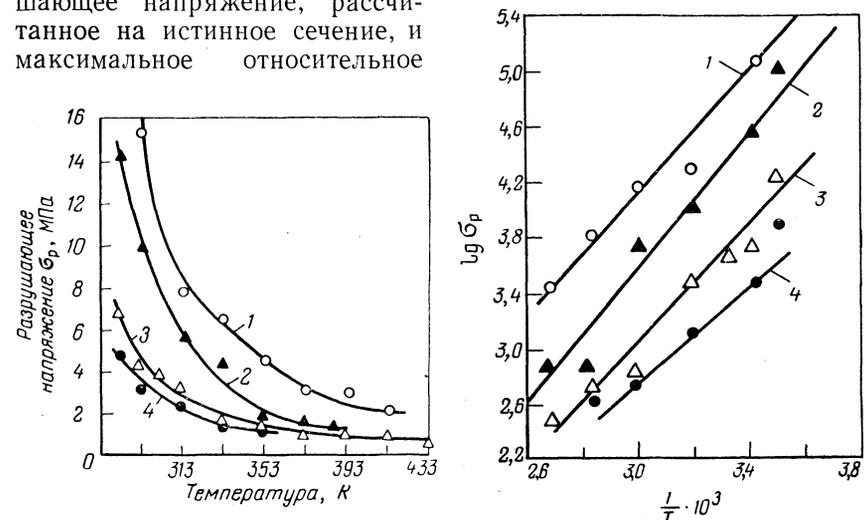


Рис. III.6. Зависимость разрушающего напряжения, рассчитанного на действительное сечение, от температуры при разной скорости растяжения [424]:
1 — 17,0 мм/с; 2 — 1,7; 3 — 0,17; 4 — 0,02 мм/с.

Рис. III.7. Зависимость логарифма разрушающего напряжения от обратной температуры при разных скоростях деформации [424]:
1 — 17,0 мм/с; 2 — 1,7; 3 — 0,17; 4 — 0,02 мм/с.

удлинение с повышением температуры уменьшаются при всех исследованных скоростях растяжения. Уменьшение σ_p при скоростях растяжения от 0,01667, до 1,667 мм/с происходит только до 353—373 К, а при дальнейшем повышении температуры σ_p почти не меняется, оставаясь на одном уровне вне зависимости от скорости растяжения (рис. III.6). При скорости растяжения 16,67 мм/с уменьшение прочности прекращается при несколько более высокой температуре.

Как видно из рис. III.7, при всех скоростях деформации наблюдается зависимость, которая формально может быть выражена уравнением

$$\sigma_p = \sigma_0 e^{\frac{U}{kT}} \quad (\text{III.13})$$

где σ_0 и U — параметры, характеризующие свойства материала.

Параметр U , имеющий размерность энергии, был определен как мера степени уменьшения прочности с температурой. Полученные значения U для вулканизатов соответствуют величинам энергии межмолекулярного взаимодействия [424, с. 267].

При исследовании температурной зависимости прочности полимерных материалов особое внимание приходится уделять структурным превращениям, которые протекают на надмолекулярном уровне и оказывают дополнительное влияние на температурную зависимость прочности [445, 446].

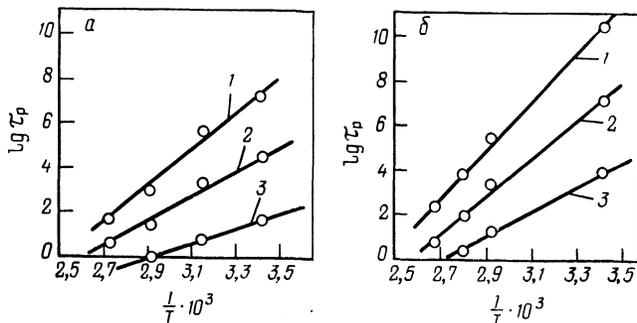


Рис. III.8. Температурная зависимость долговечности при постоянном напряжении для полистирола (а) и целлюлоида (б); напряжение равно:

1 — 20 МПа; 2 — 40; 3 — 60 МПа.

Влияние температуры на временную зависимость прочности исследовалось путем определения долговечности [10, с. 1677; 13; 404, с. 46].

Данные о временной зависимости прочности при разных температурах позволили определить температурную зависимость долговечности материала при постоянном напряжении σ_p . При этом значения, отвечающие постоянному напряжению, нанесли на график в зависимости от обратной абсолютной температуры (рис. III.8). Экспериментальные точки хорошо укладываются на прямые в координатах $\ln \tau_p$ и $1/T$. Аналитически эта зависимость может быть выражена в следующем виде:

$$\tau_p = B e^{\beta/T} \quad (\text{III.14})$$

где B и β — постоянные (B имеет размерность времени).

Вводя постоянную Больцмана и обозначая произведение $k\beta$ через U , получили следующее выражение для температурной зависимости долговечности при $\sigma_p = \text{const}$:

$$\tau_p = B e^{\frac{U}{kT}} \quad (\text{III.15})$$

где U — кажущаяся энергия активации процесса, приводящего к разрыву.

Для полистирола и целлюлоида значения U имеют тот же порядок, что энергия активации химических процессов. Как было показано позже [565, с. 237], $U = U_0 - \gamma \sigma_p$, где U_0 — энергия активации химических процессов при $\sigma_p = 0$. Это утверждение справедливо, если энергия активации относится к разрушению одной связи, т. е. когда в элементарном акте разрушения участвует одна связь. Если же элементарный акт разрушения осуществляется на уровне надмолекулярных структур или сопровождается одновременным разрывом нескольких связей, то это утверждение не является бесспорным [9, с. 474].

Широкое применение полимерных материалов в различных отраслях техники потребовало и соответствующего набора методик их испытания и исследования. Поэтому влияние температуры на характеристики прочности полимеров исследовалось не только при постоянном деформирующем напряжении, но и при постоянной скорости растяжения, а также при разрушении ударом падающего маятника или копра [368, с. 565; 447, с. 24; 448, с. 24]. При деформации с постоянной скоростью с повышением температуры изменяется вид изотерм деформации. Для высоких температур характерны большие значения деформации при малых значениях напряжений. Работа деформации с понижением температуры сначала увеличивается, а затем уменьшается.

На рис. III.9 приведены результаты [368, с. 565], полученные при растяжении образцов вулканизатов полиуретановых каучуков до разрыва в интервале температур от 193 до 373 К. Из рисунка видно, что изменение характеристик прочности с изменением температуры происходит немонотонно. Аналогичные закономерности должны соблюдаться при испытании прочности полимеров на удар [449, с. 127]. Такие эксперименты были проведены Хольцмюллером и Янгом [369, с. 218] (рис. III.10), которые получили для полистирола и полиметилметакрилата кривые с характерным максимумом. Для поливинилхлорида и нитрата целлюлозы максимум, по-видимому, должен наблюдаться при более низких температурах. Такая практически важная характеристика материала как относительное удлинение при разрыве ϵ_p изучена недостаточно.

Автором [8, с. 145; 9, с. 474; 140, с. 953] были развиты представления о механизме разрыва сшитых эластомеров и предложена аналитическая зависимость между разрушающим напряжением σ_p , удельной когезионной энергией U_0/α (α — элементарный объем разрушения), температурой, скоростью растяжения V и другими факторами, влияющими на прочность материала. Эти представления основаны на том, что разрыв вулканизатов происходит путем разрастания трещин и надрывов, которые в дальнейшем называются микродефектами. Разрастание микродефектов происходит не постепенно, а в результате элементарных актов разрыва одновременно некоторого числа связей (химических и межмолекулярных).

По мере уменьшения рабочего сечения в ходе разрыва общее напряжение, приходящееся на единицу сечения, увеличивается и, наконец, становится достаточным для разрыва всех сохранившихся связей. Тогда скорость роста дефектов достигает больших значений.

В вершине надрыва создается напряжение σ'_p , отличающееся от измеряемого значения σ_p . В общем виде напряжение σ'_p складывается

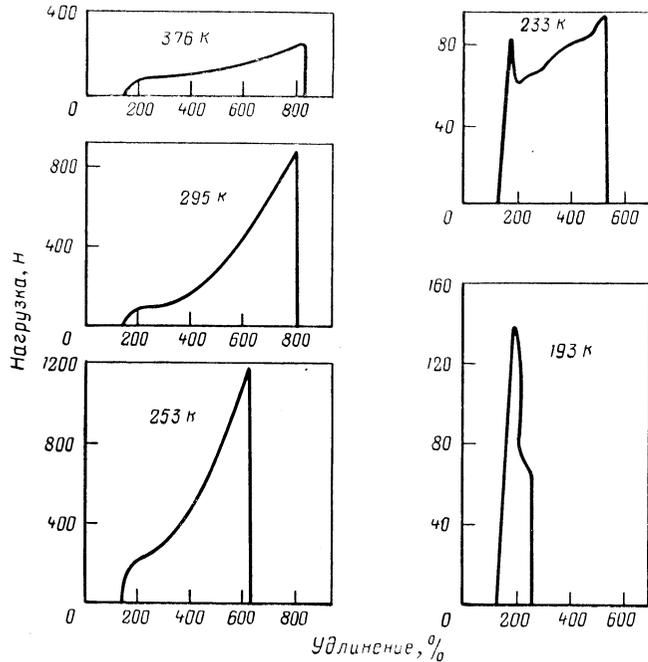


Рис. III.9. Изотермы деформации образцов вулканизата при различных температурах.

вается из напряжения, соответствующего разрыву химических связей σ'_x , и напряжения, требуемого для преодоления межмолекулярного взаимодействия $\sigma_p - \sigma'_x$. Зависимость величины $\sigma'_p - \sigma'_x$ от скорости деформации и температуры описывается уравнением

$$\ln(\sigma'_p - \sigma'_x) = \ln V^n AK\tau_0 + \frac{U_0 - \alpha\sigma'_p}{RT} \quad (III.16)$$

где V — скорость растяжения образца; A и n — константы, определяющие соотношение скорости растяжения V и скорости роста микродефектов v ; K — константа, определяемая видом деформации и свойствами материала; τ_0 — период колебания кинетической единицы около положения с минимумом потенциальной энергии; U_0 — когезионная энергия, отнесенная к элементарному объему α , в котором осуществляется разрыв связей.

Аналогичная зависимость, как будет показано ниже, должна соблюдаться для $\sigma_p - \sigma_x$, т. е. применительно к номинальным напряжениям, развивающимся в образце, а не в вершине микродефекта. Величины σ_p и σ_x нетрудно определить экспериментально.

Значение σ_p оценивается обычными методами определения разрушающих напряжений при постоянной скорости нагружения, а σ_x — методом квазиравновесной деформации (если имеют дело со сшитым эластомером) [15, с. 422]. При этом образец полимера с развитой пространственной структурой растягивают до достижения определенной, достаточно малой степени деформации и выдерживают в таком состоянии до тех пор, пока не установится квазиравновесное значение напряжения (практически постоянное напряжение, устанавливающееся в процессе релаксации). После этого задается большая степень растяжения, при которой образец вновь выдерживают до установления квазиравновесного напряжения. Эта операция повторяется многократно вплоть до разрыва образца. Так как для разных вулканизатов из разных каучуков, но при одинаковой степени поперечного сшивания получали только одно значение σ_x , то можно считать, что σ_x , определенное таким методом, обусловлено противодействием только химических связей.

Была предпринята попытка, пользуясь выведенным соотношением, найти зависимость между относительным удлинением при разрыве ϵ_p , удельной когезионной энергией, температурой и другими факторами и сравнить вычисленное значение с экспериментальными данными [366, с. 660]. В качестве объекта исследования были взяты вулканизаты нитрильных каучуков с различным содержанием полярных нитрильных групп, но примерно с одинаковой степенью поперечного сшивания, подобные использовавшимся в описанных выше опытах [15, с. 422]. Удельная когезионная энергия вулканизатов СКН-18, СКН-26 и СКН-40 в данном случае оказалась равной соответственно $(36,8)^2 \cdot 10^3$, $(37,7)^2 \cdot 10^3$ и $(39,8)^2 \cdot 10^3$ кДж/м³. Поскольку в уравнение (III.16), отнесенное к образцу в целом, входит величина σ_x (разрушающее напряжение, определенное при квазиравновесном способе деформации вулканизата), то были определены значения σ_x для трех модельных вулканизатов (СКВ-18, СКН-26 и СКН-40), которые оказались равными друг другу.

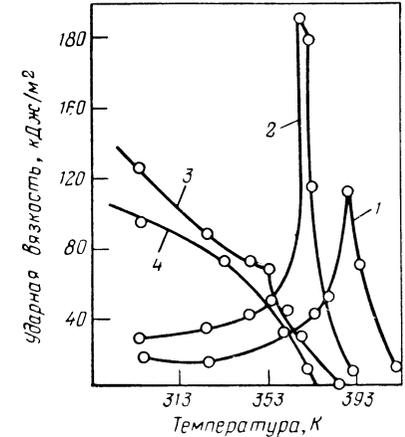


Рис. III.10. Зависимость ударной вязкости от температуры [369]: 1 — полистирол; 2 — полиметилметакрилат; 3 — поливинилхлорид; 4 — нитрат целлюлозы.

Для установления зависимости $\epsilon_p = f(T)$ необходимо было построить изотермы деформации вулканизатов при различных температурах. Определение деформации тех же вулканизатов при 313 К показало, что по мере уменьшения содержания нитрильных групп в цепной молекуле разрушающее напряжение, так же как и при 299 К, уменьшается. Разность между абсолютными максимальным и минимальным значениями составляет 46% от наибольшего значения. При температуре 333 К разность между наибольшим и наименьшим значениями разрушающего напряжения уменьшается. Следовательно, с повышением температуры уменьшается различие между разрушающими напряжениями для исследованных вулканизатов. Это объясняется главным образом тем, что с повышением температуры облегчается разрыв межмолекулярных связей, т. е. влияние межмолекулярного взаимодействия на характеристики прочности и деформируемости уменьшается.

Все приведенные рассуждения относительно влияния межмолекулярного взаимодействия на разрушающее напряжение относятся также к относительному удлинению ϵ_p . При 299 К наибольшим значением ϵ_p характеризуется вулканизат СКН-40, а наименьшим — СКН-18. Разность между этими значениями составляет около 50%. При температурах 313, 333 и 348 К разность между наибольшим и наименьшим значениями ϵ_p составляет соответственно 40, 25 и 10%.

Развиваемые представления о разрыве вулканизатов выражены количественно уравнением (III.16) применительно к макроскопическим характеристикам деформации и разрыва образца. Был определен вид зависимости $\ln(\sigma_p - \sigma_x)$ от T . На рис. III.11, а приведена зависимость $\ln(\sigma_p - \sigma_x)$ от обратной температуры. Эта зависимость в соответствии с уравнением должна быть линейной. Представленные на рис. III.11, а данные свидетельствуют о том, что действительно между $\ln(\sigma_p - \sigma_x)$ и $1/T$ существует линейная зависимость.

В дальнейшем возникла необходимость определить зависимость между σ_p и ϵ_p с тем, чтобы значения ϵ_p ввести в уравнение (III.16) и полученное соотношение подвергнуть экспериментальной проверке. Опытным путем была найдена зависимость между σ и ϵ при деформациях, близких к разрывным:

$$\frac{1}{\sigma} = -\frac{1}{b} + \frac{c}{b} \frac{1}{\epsilon} \quad (III.17)$$

где σ — деформирующее напряжение, значение которого близко к разрывному; b и c — постоянные, определяемые из опыта; ϵ — относительная деформация, значение которой близко к разрывному.

С помощью зависимости $\sigma = f(\epsilon)$ при значениях, близких к разрывным, σ_p в уравнении (III.16) было выражено через ϵ_p . Таким путем была получена зависимость ϵ_p от $1/T$.

На рис. III.11, б приведены результаты проверки уравнения (III.16) с учетом соотношений (III.17).

Как было показано выше, при большой продолжительности воздействия деформирующей нагрузки или при высоких температурах в процессе испытания могут развиваться химические процессы полимеризации, вулканизации, окисления, деструкции и т. д., усиливающие структурную неоднородность системы и способствующие неоднородному распределению напряжений. Раз-

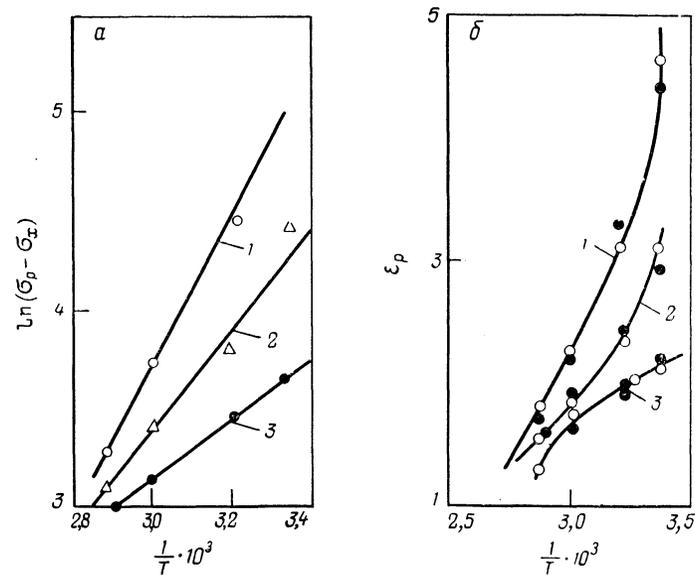


Рис. III.11. Зависимость разрушающего напряжения (а) и относительного удлинения при разрыве (б) от температуры: 1 — СКН-40; 2 — СКН-26; 3 — СКН-18.

витие химических процессов в нагруженном полимере, в свою очередь, может существенно ускоряться в местах перенапряжений. Это увеличивает опасность возникновения микродефектов. Явление механической активации химических процессов особенно четко установлено для многократной деформации эластомеров [437, с. 2].

Развитие химических процессов в нагруженном полимере может в зависимости от условий опыта вызвать даже большее уменьшение прочности, чем протекание чисто физических процессов разрушения. В этом случае развитие процесса разрушения полимера во времени определяется не обычными законами прочности, а кинетикой химических процессов, ослабляющих полимерный материал, и различные факторы могут оказать влияние, прямо противоположное по сравнению с их влиянием на процесс разрушения химически неизменного полимера.

Было, например, показано [63, с. 109], что при утомлении тонких образцов модельных вулканизатов при больших значениях напряжений значения τ'_r увеличиваются с усилением межмолекулярного взаимодействия в полимере (оцениваемого количественно удельной когезионной энергией) и уменьшается с его ослаблением. (В данном случае под τ'_r понимают время от начала деформации до разрушения; τ'_r отличается от долговечности тем, что соответствует не постоянному значению напряжения, а переменному). Например, чем более полярен вулканизат, тем больше величина τ'_r . В этом случае наблюдается зависимость времени сопротивления утомлению от максимального напряжения, аналогичная этой зависимости для долговечности, т. е. разрушение подчиняется общим физическим законам, установленным при статических испытаниях.

Противоположное влияние на τ'_r оказывает усиление межмолекулярного взаимодействия при длительном утомлении при малых напряжениях (в процессе многократной деформации происходит существенная активация химических процессов). Если преобладает влияние химических процессов при утомлении под действием циклических нагрузок, усиление межмолекулярного взаимодействия (оцениваемое значениями удельной когезионной энергии вулканизата) сопровождается увеличением механических потерь на внутреннее трение [60, с. 11; 61, с. 5]. В этом случае усиление межмолекулярного взаимодействия сопровождается снижением сопротивления утомлению.

Если на процессе утомления не сказывается в сильной мере протекающие при этом химические процессы [63, с. 109], то межмолекулярное взаимодействие оказывает на характеристики статической и динамической усталости такое же влияние, как на разрушающее напряжение при стандартных испытаниях. Эти представления основаны на учете сопротивления разрыву межмолекулярных связей, которое тем больше, чем больше энергия связей, ниже температура и меньше время действия силы (т. е. чем выше скорость деформации).

Для перехода от механизма разрастания микродефекта к обычно определяемым характеристикам прочности требуется установить зависимость между скоростью распространения разрыва и скоростью деформации образца в целом. Анализ результатов испытаний модельных вулканизатов методом скоростной кино съемки показал, что увеличение межмолекулярного взаимодействия при прочих равных условиях сопровождается уменьшением средней скорости роста разрыва [294, с. 4; 296, с. 973].

При утомлении вулканизатов под действием малых напряжений не наблюдается аналогии между влиянием межмолекулярного взаимодействия на сопротивление утомлению и на статическую усталость. При утомлении под действием больших напряжений изменение сопротивления утомлению при варьировании межмолекулярного взаимодействия происходит симбатно изме-

нению статической усталости [63, с. 109]. Чтобы уменьшить влияние разогрева, развивающегося в процессе утомления, исследование следует проводить на тонких образцах, теплообмен которых с окружающей средой происходит достаточно быстро.

Кажущаяся энергия активации процесса утомления, определяемая наклоном прямых $\ln \tau'_r - (1/T)$, сохраняется в пределах исследуемых температур постоянной. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в условиях утомления вулканизатов, когда фактором, определяющим разрыв, является большое напряжение, а не химические процессы, увеличение удельной когезионной энергии сопровождается увеличением времени сопротивления утомлению.

Влияние уменьшения межмолекулярного взаимодействия на прочность было прослежено на набухших вулканизатах [60, с. 11]. Оценивалось сопротивление утомлению вулканизатов разной полярности и разных степеней набухания. Значения сопротивления утомлению каждый раз относили к соответствующим значениям для набухшего вулканизата.

Из полученных данных следует, что чем больше содержание нитрильных звеньев в полимере, т. е. чем больше в нем содержится группировок, способствующих усилению межмолекулярного взаимодействия, тем резче сказывается экранирующее действие растворителя. Следует подчеркнуть, что уменьшение относительного сопротивления утомлению (по отношению к ненабухшему образцу) не означает уменьшения абсолютных значений долговечности с увеличением содержания нитрильных звеньев. Для набухших в диметилфталате и дибутилфталате вулканизатов СКН-18, СКН-26 и СКН-40 время утомления при прочих равных условиях увеличивается с повышением содержания нитрильных групп. Для набухших вулканизатов наблюдается практически линейная зависимость между τ'_r и содержанием нитрильных звеньев в полимере.

Таким образом, при утомлении тонких образцов под действием больших напряжений время сопротивления утомлению возрастает с усилением межмолекулярного взаимодействия. Наблюдаемая зависимость времени сопротивления утомлению от максимального напряжения аналогична зависимости для статической усталости.

Изложенные выше соображения относились к поведению эластомеров при направленном изменении интенсивности межмолекулярного взаимодействия. Влияние механической активации химических процессов [60, с. 11] на прочность при циклических деформациях является, по-видимому, закономерностью общего характера. Так, А. В. Степановым и И. Н. Ивановой [436, с. 751] было показано, что наблюдается расхождение в характере температурной и силовой зависимостей долговечности, определенных при статическом и циклическом нагружении. При уменьшении частоты циклов (т. е. увеличении времени протекания релакса-

ционных процессов) снижается возможность местного саморазогрева, что сближает условия статических и циклических испытаний. Экспериментальные данные, выраженные в виде зависимости числа циклов до разрушения от напряжения (экспериментальные точки), совпадают с кривой, полученной для более высокой частоты в широком интервале температур. Эти авторы показали, что расхождение между зависимостями $\lg \tau_p - \sigma_p$ и $\lg \tau_p - (1/T)$, определенными при статических испытаниях, по сравнению с результатами динамических испытаний тем больше, чем меньше уровень напряжений и, следовательно, чем больше число циклов деформации образцов до разрушения, что подтверждает основные положения работы [63, с. 109].

Оценивая влияние тепла на физические и химические процессы, определяющие прочность полимеров, следует особенно внимательно учитывать влияние тепла на формирование соответствующих надмолекулярных структур, так как тип надмолекулярных структур существенным образом определяет прочность полимеров. Здесь уместно в качестве примера сослаться на исследование прочности термостабилизированного поликапроамида при изменении надмолекулярных структур, степени предварительной ориентации и продолжительности теплового воздействия [450, с. 402].

В этом исследовании, как и в ряде других, было показано, что в полимерных материалах, подвергнутых воздействию высоких температур на воздухе, происходят химические процессы, приводящие к термоокислительной деструкции и структурированию. Кроме того, протекают физические процессы, в результате которых изменяется молекулярная и надмолекулярная структура, а также резко изменяются механические свойства. Результаты, полученные с помощью оптической микроскопии, свидетельствуют о том, что продолжительное тепловое воздействие на поликапроамид при температуре 423 К приводит к некоторому увеличению сферолитов и появлению более четких межсферолитных границ. При увеличении продолжительности теплового воздействия или при повышении температуры прочность чистого поликапроамида по сравнению с исходным резко уменьшается.

Предполагают [450, с. 402], что в межсферолитных участках, а также на границах сферолит—межсферолитное пространство в результате теплового воздействия образуются основные опасные дефекты структуры. Ниже будет рассмотрено влияние размеров сферолитов на прочность полимера.

Влияние агрессивных сред на прочность

При рассмотренных выше режимах испытаний разрушение полимера представляет собой в основном физический процесс (лишь при некоторых режимах утомления, например при циклических деформациях, на физические процессы накладываются химические изменения материала). Однако при разрушении об-

разца полимера, по-видимому, почти всегда разрушается какая-то доля макромолекул, а в случае полимера с развитой пространственной структурой или сильно ориентированных высокополимеров вообще немислимо представить себе этот процесс без разрыва химических связей. Разрыв химических связей представляет собой механохимическую реакцию [641].

При длительных испытаниях физические и химические процессы становятся сравнимыми по своей значимости и влиянию на конечный исход — на разрушение материала. Могут быть случаи, когда под воздействием химически активных (агрессивных) сред химические процессы протекают так интенсивно, что разрушение определяется не только, а часто даже не столько механическими факторами, сколько химическими. Наблюдаемые при этом закономерности, естественно, оказываются весьма сложными.

Разрушение полимерного материала может происходить в результате такого воздействия химически агрессивной среды, при котором имеет место изменение химического состава материала только в отдельных местах, например под влиянием поверхностно-активных веществ.

Этот вопрос тщательно исследован П. А. Ребиндером с сотрудниками. Было показано, что прочность твердых тел существенным образом зависит от среды, в которой они находятся [87, с. 533; 88, с. 299; 354; 451—453].

Поверхностно-активные вещества снижают поверхностное натяжение материала. Это воздействие не сопровождается необратимыми изменениями структуры. Дефекты структуры являются теми точками образца, на которых осуществляется адсорбция молекул активной среды. Разрушение всегда сопровождается образованием новой поверхности; последний процесс существенно облегчается и ускоряется, если свободная энергия поверхности (численно равная работе ее образования) уменьшается по сравнению с этой величиной, определенной в вакууме.

Вследствие этого возникновение и развитие пластических сдвигов, а также микротрещин в присутствии поверхностно-активных веществ значительно облегчается. Разгружение сопровождается так называемым адсорбционным последствием, состоящим в том, что молекулы поверхностно-активного вещества не позволяют трещине сомкнуться и лишь постепенно удаляются из нее. Таким образом, адсорбционное последствие облегчает разрушение при новом цикле нагружения.

Отмеченные выше закономерности подробно исследовались на металлах, горных породах и других неполимерных материалах. Для полимеров, особенно в высокоэластическом состоянии, более существенно не адсорбционное, а абсорбционное воздействие среды, которое наблюдается при воздействии пластификаторов и при набухании.

При введении низкомолекулярного компонента (растворителя, пластификатора, жидкой агрессивной среды) проявляется одно-

временно действие двух процессов. Во-первых, происходит снижение прочности вследствие уменьшения интенсивности межмолекулярного взаимодействия между частями макромолекул и другими элементами надмолекулярной структуры. Во-вторых, как правило, увеличивается подвижность элементов структуры, и материал успевает в большей мере ориентироваться перед разрушением образца. Естественно, что увеличение степени ориентации перед разрывом сопровождается увеличением прочности.

Одновременное протекание обоих процессов приводит к тому, что диффузионное проникновение низкомолекулярного компонента в полимер в общем виде сопровождается немонотонным изменением прочности. Впервые этот эффект был обнаружен и объяснен В. Е. Гулем, Б. А. Догадкиным и Д. Л. Федюкиным [60, с. 11; 61, с. 5] для случая набухания сшитых эластомеров. Однако это явление носит общий характер и присуще также аморфным и кристаллическим полимерам не только в высокоэластическом, но и в стеклообразном состоянии. П. В. Козловым с сотр. [228, с. 454, 454; 455, с. 247] был обнаружен так называемый эффект межпачечной пластификации (имеется в виду селективная сорбция наименее упорядоченной частью полимера, в то время как наиболее упорядоченная кристаллическая часть не набухает). На примере полиэтилена, полиамида, поликарбоната и других полимеров ими прослежено немонотонное изменение прочности в зависимости от времени набухания в воде, растворе молочной кислоты, спирте и других жидкостях [454, с. 585].

Этими авторами было показано также, что увеличение прочности, наблюдаемое при проникновении небольшого количества низкомолекулярного компонента в полимер, не сопровождается изменением степени кристалличности, но сопровождается значительным увеличением степени ориентации перед разрывом.

Влияние набухания на долговечность жесткоцепных ориентированных и неориентированных полимеров исследовано С. Н. Журковым с сотр. [49, с. 68; 456, с. 183]. Было показано, что набухание таких полимеров сопровождается уменьшением долговечности и делает более резкой временную зависимость прочности. При этом может наблюдаться резкий наклон прямой $\lg \tau_p = f(\sigma_p)$, так что $\ln \tau_p$ при уменьшении значения σ_p сильно возрастает. Небольшое увеличение σ_p сопровождается резким падением значения $\lg \tau_p$. Создается впечатление, что имеется какое-то критическое значение σ_p , ниже которого образец не разрушается. На самом деле существует просто очень резкая зависимость долговечности от разрушающего напряжения.

Разрушение резины в среде пластификаторов под действием больших напряжений протекает значительно интенсивнее, чем разрушение резины, содержащей пластификатор, на воздухе [462, с. 813]. В рассматриваемом случае проявляется одновременно ослабление взаимодействия между звеньями макромолекул и

уменьшение поверхностного натяжения. При этом разрушение часто сопровождается появлением на поверхности трещин.

Было исследовано [455, с. 247] изменение прочности при растяжении плоскоориентированных аморфных и кристаллических полимерных пленок после воздействия на них воды, водных растворов солей и органических кислот. Аналогично тому, что было показано для набухания эластомеров, обнаружен экстремальный характер зависимости прочности от времени воздействия жидких сред. С помощью рентгеноструктурного анализа и оптических исследований установлено, что возрастание прочности сопровождается увеличением оптической анизотропии и связано с дополнительной спонтанной ориентацией части структурных элементов полимерного тела.

Действуя как агрессивная среда, жидкость может ускорять разрушение образца. Последнее наблюдалось при действии растворов ацетона на винипласт и полистирол [465, с. 489].

Для винипласта и полистирола в среде ацетона была получена зависимость долговечности от концентрации агрессивного агента:

$$\tau_p = \tau_0 e^{ac} \quad (\text{III.18})$$

где τ_0 — исходное время с начала испытания до разрушения; a — коррозионная активность среды (показывает, во сколько раз уменьшится долговечность при 100%-ной концентрации агрессивного агента); c — концентрация агрессивного агента.

С увеличением механического напряжения коррозионная активность среды стремится к минимальному значению, так как уменьшается доля связей, рвущихся вследствие коррозии, и уменьшается время воздействия агрессивной жидкости.

Поведение полимера в агрессивных средах оценивается по изменению соответствующей характеристики прочности в результате действия агрессивной среды. В большинстве случаев процесс разрушения оценивается по появившимся вследствие воздействия агрессивных сред трещинам на деформированном образце [459, с. 39]. Так, для изучения разрушения растянутого каучука в атмосфере озона был использован метод кино съемки [460, с. 219]. Снятый кинофильм подвергался детальной обработке, сводившейся к оценке числа и размера трещин. Такая оценка проводилась в течение всего процесса разрушения. Из двух фаз разрушения растянутого каучука в озоне (образование трещин и их рост) первая носит статический характер — трещины распределяются по поверхности образца беспорядочно. Скорость же роста трещин постоянна. Она может изменяться только вследствие образования новой трещины по соседству с главной. Трещина, образовавшаяся по соседству с главной, вызывает изменение напряжения в месте роста трещины.

Аппаратура для исследования состояла из передвижной кинокамеры, микроскопа, источника света и озонной камеры. Растянутый образец помещали в озонную камеру, снабженную стеклянным окном. Фотографируемая поверхность имела площадь

приблизительно 12 мм и находилась в центре образца. Образец выбирался достаточно длинным для того, чтобы исключить влияние неоднородного распределения напряжений в зажимах. Поскольку свет ускоряет озонное растрескивание, то стеклянное окошко делали по возможности малым.

На рис. III.12 показан рост числа трещин, определенный описанным методом. На рис. III.13 приведены кадры киносъемки, на которых видно изменение поверхности деформированного каучука при экспозиции в озоне. Подробное описание закономерностей, определяющих разрушение эластомеров в агрессивных средах, имеется в работе [13].

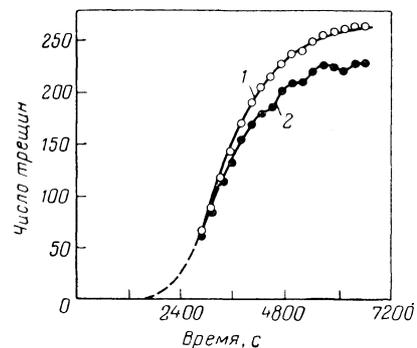


Рис. III.12. Рост числа трещин каучука, растянутого на 30% (съемка со скоростью 5 кадров в минуту): 1 — общее число трещин; 2 — число отдельных трещин (не включая соединяющихся).

Было детально рассмотрено влияние поверхностно-активных веществ при повышенных температурах на время до разрушения напряженного полиэтилена высокой плотности [461, с. 35], полученного по модифицированному методу Циглера. Для того чтобы оценить влияние молекулярной массы, режима формования, совместимости с эластомерами, использовали образцы с различными значениями молекулярной массы и отличающиеся друг от друга количеством эластомера, совмещенного с полиэтиленом.

Данные о молекулярных массах и вязкости растворов образцов в декалине при 408 К приведены на рис. III.14.

В середине каждого образца бритвой делали продольные надрезы АВ длиной 19 мм и глубиной 0,5—0,6 мм (рис. III.15). Надрезанные образцы в согнутом состоянии помещали в латунный патрон с продольным отверстием шириной 11,7 мм, погружали патрон в испытываемую жидкость и выдерживали при постоянной температуре. Образцы периодически осматривали и фиксировали время t_{50} , в течение которого на 50% образцов появлялись трещины, перпендикулярные надрезу.

Удлинение на внешней стороне изгиба зависит от внутреннего диаметра изгиба и толщины образца, как показано на рис. III.15. Поэтому испытанию подвергались одновременно образцы разной толщины. Результаты определения t_{50} для образцов различной толщины, приготовленных из полимеров с разной приведенной вязкостью, при воздействии дистиллированной воды при 363 К и агрессивной среды (игепол СО-630) приведены на рис. III.16.

Изучение свойств полиэтиленов с различными значениями приведенной вязкости, модифицированных бутилкаучуком, сажей и антиоксидантом, позволило наметить пути увеличения t_{50} .

На сопротивление разрушению благоприятно влияют высокая молекулярная масса, уменьшение напряжения при правильной отливке образца и совмещение с эластомерами.

Механизм образования трещин может быть сложным. Как следует из подробного анализа аналитических и экспериментальных данных [13; 462, с. 813; 463, с. 164], под действием напряже-

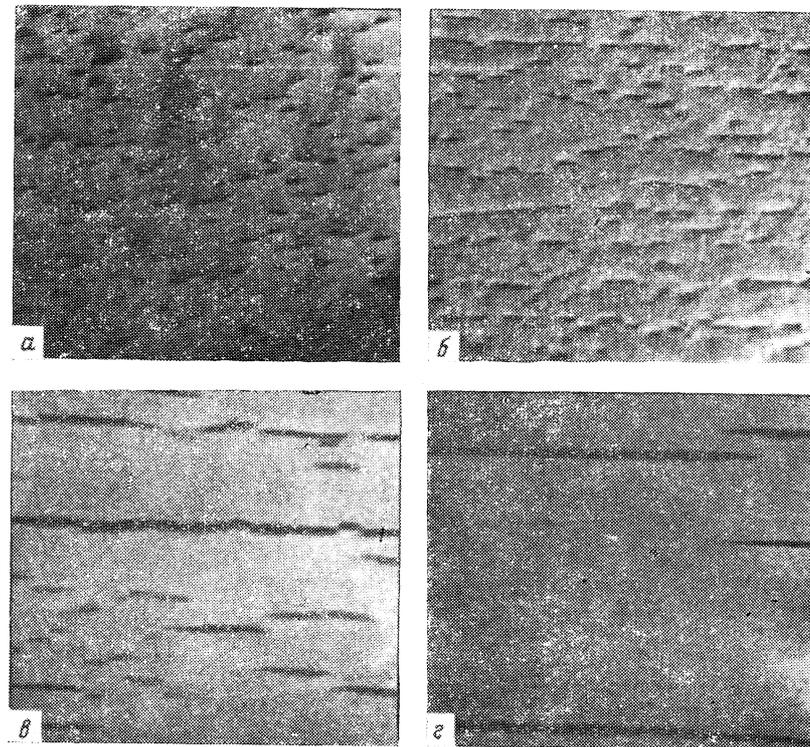


Рис. III.13. Кадры киносъемки растрескивания каучука [460, с. 219], степень растяжения образца и продолжительность экспозиции его в озоне составляют:

а — 30%, 6250 с; б — 15%, 3120 с; в — 15%, 31700 с; г — 7,5%, 24000 с.

ний раскрываются готовые трещины. При этом разрывается хрупкая поверхностная пленка продукта реакции полимера со средой и усиливается диффузия агрессивной среды в полимер. Одновременно с этим концентрация напряжения в вершинах трещин обуславливает их рост аналогично тому, как это происходит в процессе механического нагружения.

Было показано [464], что воздействие электрических разрядов озона, УФ-излучения в воздухе существенно влияет на проч-

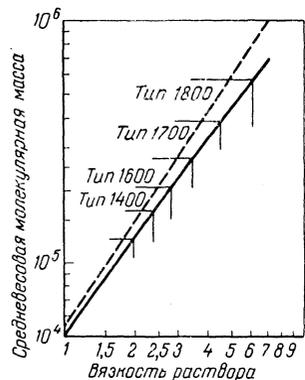


Рис. III.14. Зависимость вязкости растворов от молекулярной массы для полиэтиленов разных типов (сплошная линия — приведенная вязкость, пунктирная — характеристическая вязкость) [461].

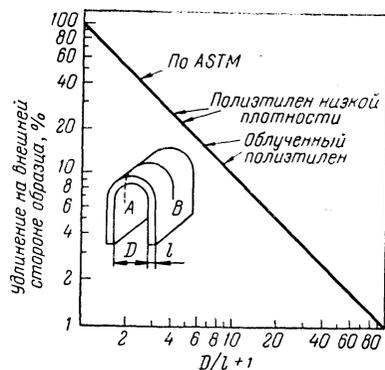


Рис. III.15. Зависимость удлинения от величины D/l (слева показана форма образца) [461].

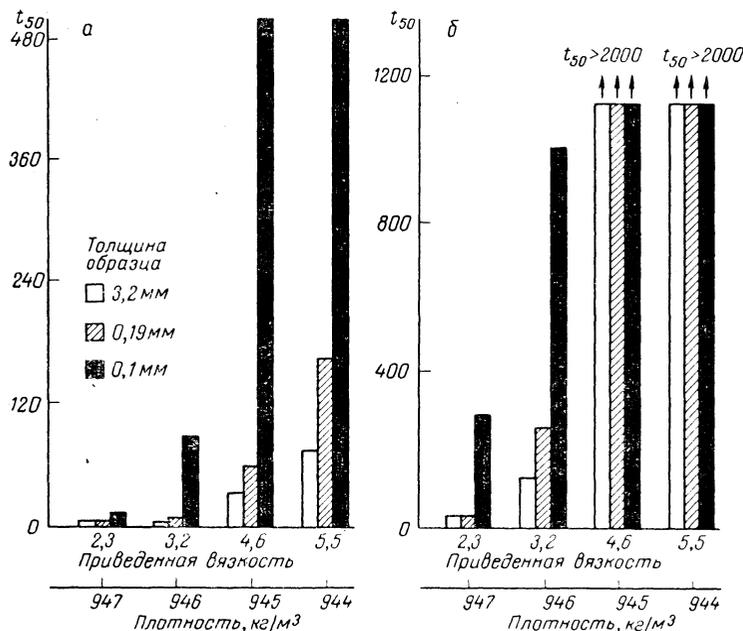


Рис. III.16. Результаты испытания образцов полиэтилена разной толщины в дистиллированной воде при 363 К (а) и в 100%-ном глицероле при 320 К (б) [461].

ность. В зависимости от режима испытания прочность может возрастать или уменьшаться. В зависимости от типа воздействия изменяется относительная роль процессов деструкции и сшивания полимерных цепей.

При озонировании преобладает процесс сшивания полимерных цепей с последующим появлением хрупкости. При УФ-облучении вначале происходит деструкция, а при больших временах облучения — сшивание. При действии разрядов определяющим фактором является уровень разрушающего напряжения при старении: при малом значении σ_b преобладает процесс сшивания, а при большом — деструкции.

При определенных режимах действия разрядов и атомарного кислорода наблюдается увеличение прочности.

Влияние излучений высокой энергии на прочность

При изучении действия излучения высокой энергии на полимеры [466] было обнаружено, что оно вызывает изменения строения и механических свойств полимеров. Эти изменения вызваны протеканием химических реакций, инициируемых в основном радикалами, образующимися под действием радиации. Происходящие изменения механических свойств полимеров не могут быть устранены путем отжига.

Исследовалось влияние облучения на прочность, предел вынужденной эластичности σ_b и ползучесть [467, с. 103]. Испытуемые образцы помещали в охлаждаемые водой вертикальные каналы № 1 и № 2 экспериментального ядерного реактора, работающего на обыкновенной воде и обогащенном уране [468, с. 91]. Канал № 1 проходил через активную зону реактора, канал № 2 — через отражатель вблизи активной зоны. Дозу облучения образцов измеряли нестационарным калориметрическим методом по начальной скорости нагрева дозиметрических образцов.

Потоки нейтронов в канале № 1 при работе реактора на мощности 2 МВт составляли:

Тепловые нейтроны	$1 \cdot 10^7 \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$
Быстрые нейтроны	
с энергией 1—2,5 МэВ	$0,7 \cdot 10^7 \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$
с энергией 2,5 МэВ	$0,3 \cdot 10^7 \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$
Поглощенная доза излучения	
для полиметилметакрилата и поливинилхлорида	$165 \pm 10 \text{ Мрад/ч}$ или 600 рад/с
для полиэтилена	$200 \pm 10 \text{ Мрад/ч}$ или 56 000 рад/с

В канале № 2 мощность дозы была приблизительно в 2 раза меньше. Опыты проводили в канале, заполненном водой.

Чтобы проверить, не влияет ли ионизированная облучением вода на механические свойства образцов, были поставлены конт-

рольные опыты с образцами поливинилхлорида, покрытыми слоем каучука толщиной 0,1 мм, исключая доступ воды к образцу. Опыты показали, что вода не влияет на механические свойства поливинилхлорида. Все контрольные измерения вне реактора также проводили в воде. Детали приборов, предназначенные для работы внутри реактора, были выполнены из технически чистого алюминия. Образцы имели форму двойных лопаток с сечением рабочей части 2×2 мм и длиной 10—50 мм. Кривые напряжение—деформация снимали при заданной скорости растяжения. Были

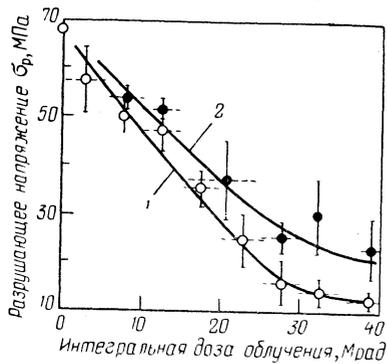


Рис. III.17. Зависимость разрушающего напряжения от интегральной дозы излучения для полиметилметакрилата при 318—422 К (интенсивность излучения 46 000 рад/с) [467]:

1 — в процессе облучения; 2 — после прекращения облучения.

Для контроля провели серию измерений разрушающего напряжения после прекращения облучения. Определяли изменение разрушающего напряжения по сравнению с тем же показателем, измеренным в воде при той же температуре. На рис. III.17 приведены усредненные данные нескольких опытов (на каждую точку приходится от двух до 25 измерений). С ростом интегральной дозы облучения наблюдается сильное уменьшение σ_p образцов, испытанных как в процессе облучения, так и после его прекращения. Это объясняется интенсивной деструкцией полиметилметакрилата под действием облучения [467, с. 103]. Из результатов видно, что прочность образцов, получивших равные дозы, больше, если материал испытывается после прекращения облучения. Оценить этот эффект количественно было трудно из-за большого разброса значений прочности облученного полиметилметакрилата.

Другим исследованным материалом был непластифицированный поливинилхлорид [467, с. 103]. При температуре опытов 323—328 К этот материал разрушался не как хрупкий (перед разрывом в образце развивалась вынужденноэластическая деформация). Измеряли предел вынужденной эластичности σ_v и остаточное удлинение образцов (последнее — после извлечения образцов из прибора). Полученные данные свидетельствуют о том, что наряду

с необратимым понижением предела вынужденной эластичности при росте интегральной дозы излучения происходит и обратимое понижение, наблюдаемое только во время облучения.

* *
*

Процесс разрушения полимеров зависит от таких внешних факторов, как скорость деформации, температура, характер напряженного состояния, действие агрессивных сред и поверхностно-активных веществ.

С увеличением скорости деформации прочность полимерных материалов, как правило, возрастает. Это объясняется тем, что разрушению способствуют флуктуации тепловой энергии, приводящие к нарушению связей, препятствующих разделению образца на части. Такое нарушение связей облегчает разрушение в тем большей мере, чем длительнее действие нагрузки и, следовательно, чем меньше скорость ее приложения. Однако если в условиях испытания возможно увеличение степени ориентации или кристаллизация полимера под действием нагрузки, то влияние скорости деформации может иметь более сложный характер: когда с увеличением скорости деформации уменьшается степень дополнительной ориентации полимерного материала в месте распространения разрыва, то одновременно уменьшается и прочность.

Таким образом, характеристики прочности, получаемые на стандартных динамометрах, не могут служить для оценки полимерных материалов, работающих в условиях скоростей нагружения, реализуемых современной техникой. Часто даже испытание на удар, проводимое с помощью приборов с копром или маятником, оказывается слишком «медленным» по сравнению с реальными условиями эксплуатации. В таких случаях возникает необходимость использования приборов, обеспечивающих высокую скорость нагружения.

В области температуры, где при заданной скорости нагружения понижение температуры сопровождается уменьшением степени ориентации материала в месте распространения разрыва, прочность с понижением температуры будет не увеличиваться, а уменьшаться. Во всех остальных температурных областях понижение температуры сопровождается увеличением прочности.

Температурная зависимость такой характеристики материала, как относительное удлинение при разрыве ϵ_p , связана одновременно с влиянием температуры на прочность и на деформируемость полимера. Зная температурную зависимость разрушающего напряжения, можно выразить напряжение через деформацию и таким образом приближенно описать зависимость $\epsilon_p = f(T)$.

При многократном нагружении полимеров температура влияет не только на прочность, но и на внутреннее трение и, следова-

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ НА ПРОЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

тельно, на долю механической энергии, преобразуемой в тепло и идущей на активацию химических реакций. Развитие химических реакций сопровождается увеличением неоднородности материала и числа микродефектов. Влияние температуры на динамическое утомление не всегда может быть описано общими зависимостями характеристик прочности от температур.

Протеканию химических реакций, способствующих образованию трещин и разрушению образцов, благоприятствует агрессивность среды. Воздействие радиации также сопровождается развитием химических реакций, инициируемых в основном радикалами, образующимися при облучении полимерных материалов. С ростом интегральной дозы резко уменьшается разрушающее напряжение для образцов, испытанных в процессе облучения; после его прекращения действие может быть двояким.

Механическое разрушение полимеров в присутствии агрессивных сред в общем виде должно рассматриваться как механическое разрушение материала, изменяющегося в процессе разрушения структуры не только физически, но и химически. Общим признаком воздействия агрессивных сред на деформированные полимеры является ускорение появления трещин.

Увеличение прочности полимерного материала, находящегося под воздействием агрессивных сред, наряду с обычными приемами достигается выбором полимера, стойкого к воздействию агрессивных сред в силу своего химического строения. Если это затруднительно, то в композицию добавляют вещества, ингибирующие процесс химического взаимодействия полимера с агрессивным реагентом. Существенное увеличение механической прочности при воздействии агрессивных сред достигается также путем ослабления факторов, ускоряющих взаимодействие полимера с агрессивным реагентом. К числу таких приемов следует отнести предотвращение фотосенсибилизирующего действия ингредиентов и устранение вредного влияния сильных поглотителей света.

Показано, что при соответствующих концентрациях набухающего агента происходит увеличение прочности за счет облегчения процессов ориентации. Эта закономерность является, по-видимому, общей как для эластомеров, так и для жесткоцепных аморфных и кристаллических полимеров.

Влияние степени полимеризации и ориентации

Многочисленные исследования влияния степени полимеризации на механические свойства полимеров показали, что полимер обладает измеримой механической прочностью только при некотором минимальном значении степени полимеризации, лежащем обычно между 40 и 80. По мере увеличения средней степени полимеризации прочность полимера непрерывно увеличивается (рис. IV.1). Верхняя кривая, ограничивающая заштрихованную область на рис. IV.1, относится к полиамамидам, нижняя — к полиолефинам. Между этими кривыми располагаются соответствующие кривые для таких полимеров, как, например, сложные эфиры целлюлозы. До степени полимеризации около 250 соблюдается пропорциональная зависимость между механической прочностью и степенью полимеризации. Затем кривая изгибается, и после достижения степени полимеризации порядка 600 дальнейшее увеличение молекулярной массы уже мало отражается на прочности полимеров.

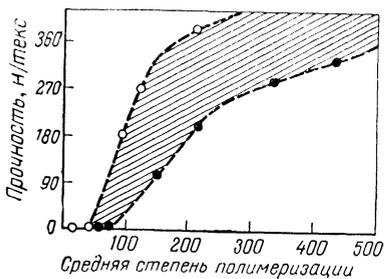
Для установления нижней границы молекулярной массы каучука, обеспечивающей достаточно полное сохранение технологических свойств резин, изучали изменение основных свойств сажевых смесей и резин из каучука СКС-30А в зависимости от молекулярной массы исходного каучука. Оказалось, что в интервале значений молекулярной массы от 80 тыс. до 10 млн. разрушающее напряжение сначала возрастает почти линейно, затем увеличение его замедляется и, начиная с молекулярной массы 270—700 тыс., практически перестает изменяться.

Характер изменения относительного удлинения при разрыве несколько иной. По достижении молекулярной массы около 270 тыс. относительное удлинение продолжает возрастать с постоянной скоростью, но эта скорость меньше, чем в области более низких молекулярных масс. Таким образом, в области молекулярной массы от 170 до 270 тыс. наблюдается переход от одного постоянного значения скорости изменения σ_r к другому.

На основании этих данных сделаны выводы, что с увеличением молекулярной массы примерно до 300 тыс. разрушающее напряжение и относительное удлинение при разрыве возрастают. Резкое ухудшение свойств вулканизатов наблюдается при умень-

пении молекулярной массы до 80 тыс. и ниже. Добавка низкомолекулярной фракции к высокомолекулярной в отношении 1 : 1 резко снижает значение разрушающего напряжения.

Зависимость основных свойств вулканизатов от молекулярной массы объясняют образованием из высокомолекулярных фракций каучука более правильно построенной сетки вулканизата, отличающейся от низкомолекулярной меньшим числом концов цепей, не вошедших в сетку.



Аналогичные исследования были проведены для ряда бутадиеновых, бутадиен-стирольных и других каучуков, полученных в различных условиях. Для большей части исследованных полимеров наблюдается обычный характер зависимости прочности вулканизатов от молекулярной массы. Зависимость разрушающего напряжения от молекулярной массы для бутадиен-стирольных каучуков и для бутадиеновых каучуков, полученных полимеризацией в жидкой фазе при различных температурах, выражается кривыми, характерными для полимеров данного типа. Макромолекулы бутадиеновых каучуков, полученных при температурах 283—343 К, практически не различаются степенью разветвленности. Вероятно, поэтому для

Рис. IV.1. Зависимость разрушающего напряжения от степени полимеризации [469, с. 207].

Рис. IV.2. Зависимость разрушающего напряжения от молекулярной массы: а — вулканизаты различных фракций бутадиен-стирольных каучуков; б — вулканизаты различных фракций бутадиеновых каучуков.

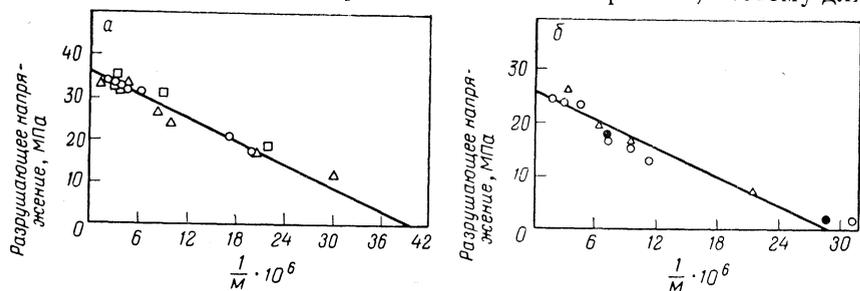


Рис. IV.2. Зависимость разрушающего напряжения от молекулярной массы: а — вулканизаты различных фракций бутадиен-стирольных каучуков; б — вулканизаты различных фракций бутадиеновых каучуков.

фракций равной молекулярной массы, полученных при различных температурах, значения разрушающего напряжения одинаковы.

Каучуки типа СКС-30 несколько более разветвлены, чем каучуки СКС-30А и СКС-30Б. Однако влияния степени разветвленности на характеристики прочности этих каучуков не обнаружено. На рис. IV.2 приведена зависимость разрушающего напряжения от величины обратной молекулярной массы для вулканизатов различных фракций бутадиен-стирольных и бутадиено-

вых каучуков. Из приведенных данных следует, что эта зависимость для указанных полимеров является практически линейной в исследованных пределах значений молекулярной массы. Полученные результаты качественно согласуются с представлениями о характере влияния молекулярной массы исходного каучука на прочность вулканизатов.

Каучуки, полученные при более высокой температуре полимеризации, обладают значительно более низкой прочностью по сравнению с полимером этого типа, полученным при низких температурах. Для разветвленных каучуков иногда не обнаруживают заметной зависимости σ_r от молекулярной массы в области значений молекулярной массы от 90 тыс. до 500 тыс. [477, с. 395]. При данном содержании поперечных связей чем более разветвлен полимер, тем больше обнаруживается дефектов структуры, обусловленных наличием значительного числа свободных концов молекулярных цепей, не ориентирующихся при растяжении. С увеличением степени полимеризации длина основной цепи макромолекул разветвленных полимеров растет сравнительно медленно, и повышение прочности вследствие большей способности длинных цепей к ориентации может не компенсировать ослабления сетки вулканизатов, обусловленного возникновением новых дефектов в ее структуре.

В связи с изучением влияния степени полимеризации на прочность полимеров [472, с. 45] целесообразно упомянуть работу Сукни и Гарриса [479, с. 478], которые изучали разрушающее напряжение, удлинение при разрыве и сопротивление при изгибе для образцов, полученных из фракций ацетата целлюлозы. Эти механические характеристики зависят от средневесовой молекулярной массы и при графическом изображении их значения укладываются на кривую, аналогичную описанной Марком [469, с. 207]. Сукни и Гаррис считают, что механические свойства смесей фракций разной молекулярной массы выражаются как средневесовые из свойств взятых фракций:

$$P_{\text{ср}} = \frac{\sum (P_i \omega_i)}{\sum \omega_i} \quad (\text{IV.1})$$

где ω_i — весовая доля фракции с механической характеристикой P_i .

Для полимеров с большой молекулярной массой характерна слабая зависимость прочности от степени полидисперсности; для полимеров с малыми или средними молекулярными массами наблюдается обратная картина [470, с. 1062].

Влияние степени полимеризации на прочность полимера неразрывно связано с характером и интенсивностью межмолекулярного взаимодействия. Если представить себе идеальный аморфный полимер в высокоэластическом состоянии, то при малых значениях степени полимеризации, при малой средней молекулярной массе разрушение его будет происходить путем скольжения

цепных макромолекул относительно друг друга. При этом суммарная прочность межмолекулярных связей скользящих относительно друг друга отрезков цепных молекул меньше прочности цепей главных химических валентностей, и разрушаться будут межмолекулярные связи. Но с увеличением степени полимеризации наступит такой момент, когда суммарная прочность межмолекулярных связей превысит прочность цепи. Тогда прочность будет определяться прочностью химических связей в цепи. Такое положение наступит при тем меньшей степени полимеризации, чем интенсивнее межмолекулярное взаимодействие, ниже температура и совершеннее молекулярная ориентация.

Если полимер находится при температуре ниже температуры стеклования, то снижение прочности с уменьшением степени полимеризации связано с уменьшением способности к дополнительной ориентации в месте роста дефекта. Возрастает хрупкость полимера. Реальный полимер характеризуется наличием многообразных надмолекулярных образований, в том числе кристаллических. Поэтому разрушение реального полимера, если он не ориентирован предварительно, происходит путем скольжения ассоциатов молекул. Это существенно изменяет соотношение суммарных прочностей химических и межмолекулярных связей. Так как при этом происходит суммирование не только сил межмолекулярного взаимодействия, но и сил главных химических валентностей цепей, образующих надмолекулярные структуры, то становится при прочих равных условиях вероятнее разрыв межмолекулярных связей.

Влияние молекулярной массы на прочность поливинилацетата, полиметилметакрилата и полистирола с молекулярной массой 10^5 и выше было детально исследовано Лайусом и Кувшинским [474, с. 215], которые показали, что с увеличением степени вытяжки разрушающее напряжение изменяется немонотонно. Размер максимума возрастает с увеличением молекулярной массы.

Прочность исследованных неориентированных полимеров практически не зависела от молекулярной массы, а прочность ориентированных полимеров с увеличением молекулярной массы заметно возрастала. С. Н. Журков и С. А. Абасов [640, с. 450] исследовали временную зависимость прочности волокон капрона с различной молекулярной массой и с разной степенью ориентации. Изменение молекулярной массы достигалось фотодеструкцией. Было показано, что влияние молекулярной массы на долговечность обусловлено изменением структурно-чувствительного коэффициента γ , входящего в уравнение долговечности. Энергия активации разрыва и постоянная τ_0 не зависели ни от ориентации, ни от молекулярной массы полимера. Полученные данные хорошо описываются следующей зависимостью:

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\gamma_\infty} - \frac{p}{\gamma_\infty P} \quad (IV.2)$$

где γ_∞ — коэффициент γ испытываемого полимера с бесконечно большой молекулярной массой; P — степень полимеризации; p — постоянная.

Влияние молекулярной массы на прочность полимеров изучали на полистирольной пленке; значение молекулярной массы полистирола изменялось под действием электрических разрядов в различных средах [476, с. 59]. Молекулярная масса находилась в той области значений, в которой прочность зависит от степени полимеризации. Было установлено, что повышение механической прочности соответствует увеличению молекулярной массы.

Поверхностную энергию разрушения γ_1 определяли при расщеплении образцов полиметилметакрилата [4]. Молекулярная масса изменялась от $0,98 \cdot 10^5$ до $60 \cdot 10^5$. Результаты исследований зависимости характеристик хрупкого разрушения полиметилметакрилата от молекулярной массы приведены ниже (γ_1 — энергия, требуемая для образования единицы поверхности при разрушении; E — модуль Юнга; c_0 — исходная длина трещины; T_0 — разрушающее напряжение при расщеплении):

$M_B \cdot 10^{-5}$	$\gamma_1 \cdot 10^{-2}$ МДж/м ²	$E \cdot 10^{-6}$ МПа	c_0 , мм	T_0 , МПа
0,98	1,14	0,233	0,036	0,692
1,1	1,24	0,249	0,047	0,648
1,8	1,33	0,251	0,040	0,735
4,2	1,45	0,257	0,042	0,757
13	1,50	0,298	0,058	0,710
30	1,35	0,310	0,056	0,708
60	1,56	0,297	0,061	0,700

Зависимость γ_1 от средневязкостной молекулярной массы имеет вид

$$\gamma_1 = A - \frac{B}{M_B} \quad (IV.3)$$

где A и B — постоянные.

Экстраполяция этого соотношения приводит к следующим предельным значениям: для материала с бесконечно большой молекулярной массой $\gamma_1 = 1,55 \cdot 10^{-2}$ МДж/м²; для полимера с M_B равной 25 тыс. значение $\gamma_1 = 0$.

Изучение длительной прочности полиэтилена высокой плотности показало [475, с. 15], что время от хрупкого разрыва τ_p зависит от среднелогарифмической молекулярной массы M_0 и дисперсии S^2 в соответствии с уравнением

$$\lg \tau_p = a\sigma_p + b \lg M_0 + cS^2 + d \quad (IV.4)$$

где a , b , c и d — параметры уравнения.

Хорошо известно, что прочность неориентированных и предварительно ориентированных полимеров различна [233; 290, с. 202, 815; 480, с. 1492; 481, с. 459]. Так [482, с. 257], прочность высокоориентированного поливинилацетата (вытянутого при 90° С в 250—300 раз) в области молекулярных масс 20 тыс. — 200 тыс. линейно растет с увеличением молекулярной массы.

Прочность такого же изотропного материала в указанной области молекулярных масс сохраняется неизменной [474, с. 215].

Зависимость прочности от молекулярной массы ориентированных и неориентированных полимеров имеет различный характер. В области высоких молекулярных масс, где прочность неориентированных полимеров сохраняется практически постоянной или меняется незначительно, прочность ориентированных полимеров продолжает заметно увеличиваться с возрастанием молекулярной массы.

Увеличение прочности полимеров при вытяжке различные исследователи объясняют по-разному. Одни [483, с. 973] связывают увеличение прочности при ориентации с появлением анизотропии упругих свойств полимера, т. е. с увеличением модуля упругости в направлении вытяжки и уменьшением его в перпендикулярном направлении. Другие [65] предполагают, что увеличение прочности при ориентации связано с изменением соотношения между числом разрушающихся межмолекулярных и химических связей. Переход от разрушения связей одного типа к разрушению связей другого типа должен был бы сопровождаться увеличением модуля упругости в направлении ориентации. Однако было показано [474, с. 215], что для поливинилацетата увеличение прочности с увеличением степени ориентации было существенным, а увеличение модуля не наблюдалось.

По-видимому, увеличение прочности в результате ориентации материала связано с одновременным действием трех факторов: 1) переходом от разрыва межмолекулярных ван-дер-ваальсовых связей к разрыву химических связей в цепях; 2) выравниванием и залечиванием неоднородностей в процессе предварительной вытяжки и 3) возникновением анизотропии упругих свойств, что может затруднить прорастание трещин поперек направления предварительной вытяжки, так как в направлении ориентации макромолекул материал имеет наибольший модуль [474, с. 215].

При рассмотрении влияния ориентации и кристаллизации на механические свойства полимеров следует подчеркнуть, что предельной ориентации в принципе можно достичь как для кристаллизующихся, так и для некристаллизующихся аморфных полимеров. В последнем случае цепные молекулы будут сдвинуты относительно друг друга вдоль оси ориентации, в то время как элементы структуры могут быть по-разному повернуты относительно этой оси.

В аморфном стеклообразном или кристаллическом состоянии предварительно ориентированный полимер может сохранять ориентацию неограниченно долго, если внешние воздействия не нарушат ее. Предварительно ориентированные полимеры в высокоэластическом состоянии сравнительно быстро дезориентируются вследствие теплового движения.

Результаты ряда работ свидетельствуют о том, что при испытании на растяжение основным фактором упрочнения является

ориентация. Опыты с кристаллизующимися и некристаллизующимися эластомерами [480, с. 1492; 484, с. 1189; 485, с. 957] показали, что не ориентация кристаллов, а осевая ориентация цепей оказывает преимущественное влияние на прочность.

При растяжении эластомеров часть отрезков цепей ориентируется в направлении действия деформирующей силы, а другая часть остается расположенной под различными углами к этому направлению.

Аналитический подход к определению зависимости механической прочности твердых полимеров от молекулярной ориентации заключается в определении поля напряжений в окрестности некоторой точки в системе из ориентированных линейных упругих элементов. Идеальной изотропной средой считают систему структурных элементов, не имеющих предпочтительной ориентации.

Ориентационные системы элементов выражают математически [480, с. 1492; 481, с. 459; 486, с. 1602], анализируя процесс однородной деформации. Используя статистические методы, переходят к определению прочности ориентированной среды. Известно большое число работ [487—489], основанных на рассмотрении модели сплошного тела, ориентация которого описывается системой векторов, закрепленных в материальных точках.

Влияние ориентации на прочность проявляется не только в жесткоцепных полимерах, но также и в эластомерах [13; 290, с. 202; 490—494]. Было показано, что прочность закристаллизованного при растяжении на 60% натурального каучука, измеренная при 193 К, в 6 раз больше, чем прочность аморфного неориентированного полимера. Однако наблюдаемое упрочнение лишь в небольшой степени может быть отнесено за счет кристаллизации. Недеформированный каучук, закристаллизованный путем охлаждения, оказался лишь в 2 раза прочнее неориентированного аморфного. В. Е. Гуль [494, с. 241] показал, что для эластомеров характерно наличие дополнительной ориентации в месте роста надрыва. При температурах ниже температуры хрупкости дополнительная ориентация не обнаруживается.

При достаточно высоких температурах дополнительная ориентация достигает своего предела и не изменяется с повышением температуры, при которой осуществляют разрыв. В областях температур ниже T_{xp} или достаточно высоких, чтобы возможность дополнительной ориентации была реализована полностью, прочность монотонно уменьшается с повышением температуры. Между этими областями наблюдается аномальная температурная зависимость, обусловленная увеличением степени дополнительной ориентации (следовательно, увеличением прочности) с повышением температуры разрыва.

Несколько иная картина наблюдается у жесткоцепных полимеров, для которых характерно существенное влияние механической и термической деструкции при заметных значениях ориентации [474, с. 215]. Повышение температуры у жесткоцепных

линейных полимеров сопровождается экстремальным изменением степени дополнительной ориентации. Поэтому аномальный участок температурной зависимости прочности у них выражен слабее, чем у эластомеров.

На начальной стадии вытяжки кристаллических полимеров могут происходить сложные изменения в ориентации кристаллов и молекул. В предельно вытянутых волокнах или пленках молекулярные оси оказываются в основном направленными вдоль направления вытяжки, причем ось макромолекулы всегда параллельна одной из осей кристалла. Две другие оси беспорядочно располагаются в плоскости, перпендикулярной направлению вытяжки.

Изучая дифракционные картины различных участков шейки разветвленного полиэтилена низкой плотности и сопоставляя их с результатами измерения показателей преломления и изменения размеров, пришли к выводу [495, с. 551], что холодная вытяжка (вынужденно-эластическая деформация) неориентированных пленок происходит в три стадии. Первая стадия — поворот оси a перпендикулярно направлению растяжения. Эта стадия сопровождается резким увеличением двойного лучепреломления. Вторая стадия — поворот оси c — сопровождается сравнительно небольшим увеличением двойного лучепреломления. На третьей стадии происходит скольжение кристаллитов, после того как они полностью ориентировались. При этом имеет место небольшое увеличение относительного удлинения и двойного лучепреломления. Одновременно наблюдается постепенное уменьшение поперечных размеров образца.

Картина рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами, полученная для растянутого волокна или пленки, имеет вид штрихов, расположенных по меридиану перпендикулярно оси волокна. Они свидетельствуют о том, что происходит ориентация сосуществующих нескольких типов структур в процессе вытяжки пленок линейного полиэтилена. Из рассмотрения этих результатов можно сделать вывод о том, что структурные единицы — ламели, вызывающие первоначальную периодичность рефлексов, сохраняются до удлинения примерно на 250%.

При более высоких удлинениях возможно образование новой структуры. По-видимому, переориентация макромолекул внутри ламелей происходит независимо от переориентации больших структурных единиц, что обуславливает непрерывное изменение дифракционной картины под большими углами.

Влияние межмолекулярного взаимодействия

В настоящее время влияние межмолекулярного взаимодействия на прочность полимеров является общепризнанным, хотя существуют различные точки зрения относительно того, является ли это влияние непосредственным или косвенным.

Для однозначного установления опытным путем влияния межмолекулярного взаимодействия на прочность полимеров, существенно не различающихся по молекулярной массе, степени поперечного сшивания, разветвленности и регулярности структуры. Условия, близкие к этим, впервые соблюдались при испытании модельных вулканизатов из бутадиен-нитрильных сополимеров

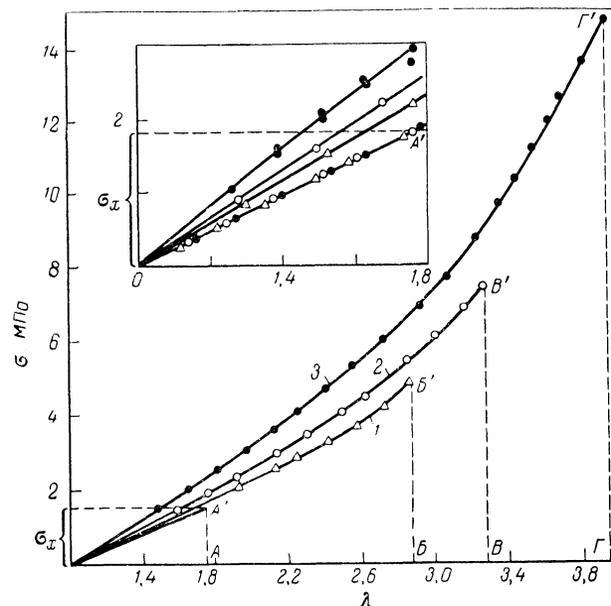


Рис. IV.3. Изотермы деформации вулканизатов нитрильных каучуков с равной степенью поперечного сшивания:
1 — СКН-18; 2 — СКН-26; 3 — СКН-40 [15].

с разной концентрацией полярных нитрильных групп, но характеризовавшихся равной степенью поперечного сшивания [15, с. 422].

В зависимости от строения полимера и условий разрыва меняются степень и характер ориентации звеньев цепных молекул, и, следовательно, изменяются свойства материала в области разрыва. В зависимости от этого изменяется относительное противодействие разрыву сил главных валентностей и ван-дер-ваальсовых сил.

Роль ван-дер-ваальсовых и химических связей удалось оценить следующим образом. Оказалось, что разрыв всех исследованных вулканизатов с равной степенью поперечного сшивания при квазиравновесном способе деформации [15, с. 422] наступает при одинаковых значениях напряжений и деформаций (рис. IV.3).

Разрыв этих же вулканизатов при растяжении с конечной скоростью деформации приводит к тем большим значениям разрушающих напряжений, чем более полярна каучук, чем выше скорость деформации и чем ниже температура. Значение разрушающего напряжения во всех случаях больше значения, полученного при квазиравновесном способе деформирования.

Прирост разрушающего напряжения по сравнению со значением, полученным при квазиравновесной деформации, обусловлен противодействием межмолекулярных связей. Эти связи рвутся вследствие флуктуаций тепловой энергии тем чаще, чем выше температура и меньше энергия или число межмолекулярных связей [8, с. 145; 140, с. 953; 292, с. 53]. Чем больше скорость деформации материала в месте роста области разрыва, тем меньше число межмолекулярных связей будет разорвано тепловым движением и тем больше будет противодействие материала разрыву.

Целесообразно установить зависимость между приростом разрушающего напряжения при конечной скорости деформации по сравнению со значением, полученным при квазиравновесном способе деформации ($\sigma_m = \sigma_p - \sigma_x$), и скоростью деформации материала в месте роста области разрыва. Естественно, что чем больше скорость деформации материала в месте роста области разрыва, тем больше скорость распространения разрыва. Интересно было также проследить за изменением значения σ_m с изменением скорости распространения разрыва при сохранении структуры полимера неизменной.

В результате использования описанной выше методики исследования процесса разрыва [294, с. 4; 296] было установлено, что в пределах исследованных скоростей величина σ_m прямо пропорциональна скорости роста области разрыва и в определенном интервале связана экспоненциальной зависимостью с $1/T$. Скоростная киносъемка процесса разрыва некристаллизующихся полимеров в широком интервале температур показала также, что при значительном понижении температуры происходит изменение степени дополнительной ориентации в месте роста области разрыва.

Так как при квазиравновесном способе деформации все модельные вулканизаты характеризуются равными значениями разрушающего напряжения, а существенное различие в энергиях межмолекулярного взаимодействия (оцененное количественно) при таком способе испытания на разрушающем напряжении не сказывалось, то это дает основание утверждать, что при таком способе испытания ответственными за сопротивление разрыву являются в основном химические связи. Значение разрушающего напряжения σ_x , определенное при деформировании квазиравновесным способом, характеризует противодействие химических связей разрушению материала.

При растяжении с конечной скоростью модельные вулканизаты проявляют сопротивление разрыву, которое всегда характе-

ризуется значениями разрушающего напряжения большими, чем σ_x . Эти значения тем больше, чем больше скорость растяжения и чем ниже температура. Следовательно, в этом случае к сопротивлению разрыву, оказываемому химическими связями, добавляется противодействие, обусловленное межмолекулярными связями.

Рассмотрим образец с номинальным поперечным сечением S . При учете дефектности образца значение поперечного сечения должно быть уменьшено на величину s . Деформирующая сила F , приложенная к образцу, может быть отнесена к номинальному сечению или к сечению неразорвавшейся части образца. В первом случае получается значение номинального напряжения, а во втором — «истинного» напряжения:

$$F = \sigma_p S = \sigma_{\text{ист}} (S - s) \quad (\text{IV.5})$$

Если напряжение в вершине наиболее опасного дефекта σ'_p в β раз больше среднего значения истинного напряжения $\sigma_{\text{ист}}$, а $s/S = \gamma$, то в известных пределах оказывается справедливым следующее равенство:

$$\sigma'_p = \beta \sigma_{\text{ист}} = \beta \frac{S}{S-s} \sigma_p = \left(\beta \frac{1}{1-\gamma} \right) \sigma_p \quad (\text{IV.6})$$

Рассмотрим предположительный механизм разрыва эластомера с развитой пространственной структурой. Выше было показано, что в рассматриваемом случае необходимо одновременно преодоление связей обоих типов. Напряжение π в месте роста области разрыва так же, как и номинальное напряжение, складывается из противодействующих разрыву сил главных валентностей σ'_x и межмолекулярных сил σ'_m . Величина σ'_m зависит от температуры опыта, скорости деформации, степени набухания образца. Рассматривая разрушение и восстановление межмолекулярных связей в результате теплового движения, мы пришли к выводу, что σ'_m аналогично противодействию вязкому течению должно быть обратно пропорционально вероятности разрыва связей флуктуациями тепловой энергии и прямо пропорционально скорости деформации материала в месте распространения разрыва связей под действием напряжения или, что то же, скорости распространения надрыва v' . То же самое относится и к химическим связям, которые значительно реже по сравнению с межмолекулярными связями разрушаются под действием теплового движения кинетических единиц.

Чем вероятнее разрыв связей, тем с большей частотой он будет осуществляться, и, следовательно, тем больше связей будет разорвано тепловым движением за время действия деформирующего напряжения. При этом противодействие материала разрыву

будет ослабевать. Частота флуктуаций тепловой энергии, приводящих к разрыву связей, выражается как $y = K' e^{-\frac{U}{RT}} v'$. Поэтому

$$\sigma_m = K' e^{-\frac{U}{RT}} v' \quad (IV.7)$$

где K' — практически постоянная величина для данного рода связей. Таким образом

$$\sigma'_p = \sigma'_x + \sigma'_m = \sigma'_x + K' e^{-\frac{U}{RT}} v' \quad (IV.8)$$

В соответствии с уравнением (IV.6) номинальное противодействие разрыву выразится суммой:

$$\sigma_p = \sigma_x + K'' e^{-\frac{U}{RT}} v' \quad (IV.9)$$

Из уравнения (IV.9) следует, что для сшитых эластомеров должна соблюдаться следующая температурная зависимость:

$$\ln(\sigma_p - \sigma_x) = \ln(K'' v') + \frac{U}{R} \frac{1}{T} \quad (IV.10)$$

На рис. III.11 были приведены данные, подтверждающие температурную зависимость $\sigma_p - \sigma_x$, выражаемую уравнением IV.10. Представляло интерес сопоставить экспериментальные данные зависимости разрушающего напряжения от скорости перемещения зажимов динамометра с выводами теории. Для такого сопоставления необходимо выразить аналитически взаимосвязь между v' и V .

Воспользовавшись уравнением (III.5), полученным с помощью скоростной киносъемки разрыва модельных вулканизатов, напишем:

$$\sigma'_p = \sigma'_x + K_1 e^{-\frac{U}{RT}} V^n \quad (IV.11)$$

Переходя от σ'_p к σ_p , получаем уравнение следующего вида:

$$\lg(\sigma_p - \sigma_x) = \left(\lg K + \frac{U}{RT} \right) + n \lg V. \quad (IV.12)$$

В опытах, проведенных Б. А. Догадкиным и Д. М. Сандомирским, $\sigma_p \gg \sigma_x$. Если учесть это обстоятельство, то их эксперименты согласуются с уравнением (IV.12), устанавливающим зависимость между разрушающим напряжением и скоростью деформации в логарифмических координатах.

В соответствии с уравнением (IV.12) противодействие разрыву со стороны межмолекулярных связей должно ослабевать с уменьшением удельной когезионной энергии полимера. В самом деле, если удельная когезионная энергия материала E_0 и объем, в котором происходит элементарный акт разрушения, равен α , то

предельное значение энергии активации разрыва при $\sigma_p \rightarrow 0$ должно быть: $U_0 \approx \alpha E_0$.

С уменьшением удельной когезионной энергии должно уменьшаться значение U_0 , если α сохраняется постоянным. Однако последнее условие трудно выполнимо. Поэтому однозначных результатов, свидетельствующих о наличии или отсутствии связи между энергией межмолекулярного взаимодействия и значением $U = U_0 - \alpha \sigma_p$, до настоящего времени не получено.

Установлено, что набухание полимеров, изменяя межмолекулярное взаимодействие, резко влияет на прочность. Было показано, что при режимах утомления, характеризующихся малыми циклическими напряжениями, энергетические затраты на активацию химических процессов, приводящих к разрыву вулканизата, возрастают с увеличением межмолекулярного взаимодействия. При этом режиме утомления увеличение межмолекулярного взаимодействия сопровождается уменьшением сопротивления утомлению.

При утомлении вулканизатов под действием больших напряжений изменение сопротивления в результате варьирования межмолекулярного взаимодействия коррелируется с изменением статической усталости.

Влияние межмолекулярного взаимодействия на характеристики статической и динамической усталости τ_p и Y , аналогичное обнаруженным нами закономерностям, относящимся к сопротивлению разрыву при динамическом испытании, вытекает из теоретических представлений о механизме разрыва вулканизатов [63, с. 109; 140, с. 953; 421, с. 738]. Эти представления основаны на учете сопротивления разрыву со стороны межмолекулярных связей. Оно тем больше, чем сильнее межмолекулярное взаимодействие, ниже температура и короче время действия силы, т. е. чем выше скорость деформации. Увеличение энергии межмолекулярного взаимодействия при прочих равных условиях сопровождается уменьшением средней скорости роста разрыва.

Одной из особенностей разрыва полимеров является существенное изменение структуры материала в процессе его деформации и разрушения. При этом происходит изменение релаксационных свойств материала, оценить которые при разрыве долго не удавалось.

Была предпринята попытка оценить релаксационные свойства рвущегося образца по скорости самопроизвольного сокращения [295, с. 1364]. С помощью скоростной киносъемки исследовались самопроизвольное сокращение образцов ненаполненных модельных вулканизатов из бутадиев-нитрильных каучуков, описанных в начале этого раздела. При проведении исследования использовали образцы разной формы: пластины размером $60 \times 50 \times 1$ мм с надрезом длиной 2,5 и 1 мм по середине большей кромки (I) и узкие полоски размером $60 \times 10 \times 1$ мм без надреза (II). Образцы деформировались вдоль большего размера.

Для определения скорости самопроизвольного сокращения измеряли длину сокращающихся образцов. При растяжении с определенной скоростью образцов типа I происходил постепенный рост надреза в процессе нагружения, причем в месте происшедшего разрушения образец начинал сокращаться. В последний момент перед разрушением образец имел узкую неразрушенную часть, которая затем разрушалась и также начинала сокращаться. Скорость сокращения этой узкой части образца измеряли. Самопроизвольное сокращение образцов типа II происходило после их перерезания в нижнем зажиме по достижении

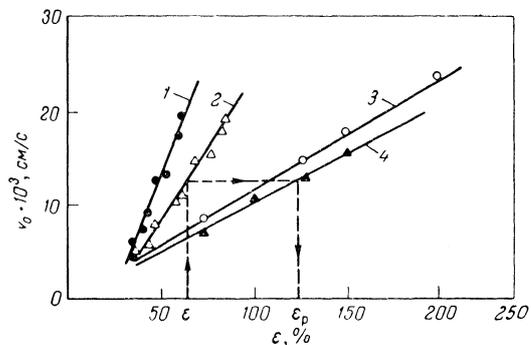


Рис. IV.4. Зависимость начальной скорости самопроизвольного сокращения вулканизата СКН-18 от удлинения:

1 — образец I с надрезом длиной 2,5 см; 2 — образец I с надрезом длиной 1 мм; 3 — образец II при скорости деформации 16,7 мм/с; 4 — образец II при скорости деформации 1,67 мм/с.

определенного удлинения. В этом случае скорость самопроизвольного сокращения определялась как скорость движения нижней границы всей узкой полоски образца.

При изучении соответствующих кривых оказалось, что в зависимости от типа образца скорость самопроизвольного сокращения $v_{c.c}$ уменьшается во времени неодинаково. Для образцов типа II кривая изменения скорости со временем имеет вид затухающих колебаний, что связано с проявлением ранее установленного [477, с. 395] волнового характера самопроизвольного сокращения. В образцах типа I проявление волнового характера самопроизвольного сокращения затруднено, так как волна разгрузки рассеивается в широкой и уже в значительной мере сократившейся части образца.

Экстраполируя значение скорости самопроизвольного сокращения $v_{c.c}$ к нулевому моменту времени, можно получить значения начальной скорости самопроизвольного сокращения $v_{c.c}$, которые характеризуют релаксационные свойства материала в момент разрыва.

На рис. IV.4 показана зависимость v_0 от удлинения, установленная на образцах типов I и II. Необходимо отметить, что для

обоих типов образцов удлинение определяли по разности расстояний между зажимами в момент разрыва и до начала деформации. При испытании образцов типа II зависимость v_0 от удлинения изображается прямой линией, проходящей через начало координат, причем линия, соответствующая меньшей скорости деформации, лежит ниже, что хорошо согласуется с приведенными выше соображениями.

Начальная скорость сокращения концов узкой части образца типа I значительно больше начальной скорости сокращения неразрушенной части образца типа II при одинаковой общей деформации образца. На основании этого был разработан метод оценки дополнительного растяжения, а следовательно, и дополнительной ориентации материала в вершине растущего надреза в момент разрыва.

Зная удлинение образца типа I в момент разрыва и соответствующее ему значение v_0 , пользуясь графиком $v_0 = f(\epsilon)$ (см. рис. IV.4), находим для образцов типа II удлинение, при котором неразрушенная часть полоски образца типа I имеет такую же скорость самопроизвольного сокращения, как и разрушающийся образец II. Полученная величина представляет собой действительное удлинение, которое развивается в вершине надреза разрушающегося образца типа I. Если определенное таким образом удлинение ϵ_p (с. с.) разделить на общее удлинение образца при разрыве, то дополнительное растяжение материала в месте распространения разрыва выражается в относительных единицах:

$$\beta = \frac{\epsilon_p \text{ (с. с.)}}{\epsilon_p} \quad (IV.13)$$

Зависимость v_0 от ϵ_p выражается прямыми линиями. Это означает, что степень дополнительного растяжения материала не зависит от удлинения, а зависит от величины надреза.

Кривые, подобные приведенным на рис. IV.4, были получены также для вулканизатов СКН-26 и СКН-40. Эти данные полностью подтверждают общий характер полученных зависимостей.

Из оценки влияния полярности вулканизатов СКН с равной степенью поперечного сшивания на величину β , сделанной на основании эксперимента, следует, что с увеличением полярности вулканизатов при прочих равных условиях скорость самопроизвольного сокращения возрастает, а степень дополнительного растяжения уменьшается. Уменьшение β является следствием уменьшения гибкости цепных молекул. Так, усиливая межмолекулярное взаимодействие полимеров введением полярных групп в состав цепных молекул или ослабляя его введением низкомолекулярного компонента, экранирующего звенья цепных молекул [59, с. 339; 60, с. 11], можно существенным образом повлиять на все характеристики прочности полимерного материала. Этот прием в руках технологов является мощным орудием воздействия на такие характеристики прочности, как разрушающее

напряжение, относительное удлинение при разрыве, долговечность, сопротивление утомлению и т. п. Следует иметь в виду, что все изложенное в этом разделе относится к такому состоянию полимеров, когда реализуется их специфическая способность к изменению формы макромолекул в процессе разрыва.

Влияние молекулярной и надмолекулярной организации

Сопоставление механических свойств полимеров с их структурой показало, что большое влияние на прочность оказывают регулярность структуры и характер надмолекулярных образований. При получении полимеров из диенов на прочность влияет, например, соотношение и регулярность расположения в цепных молекулах звеньев, присоединенных в положениях 1,2 и 1,4. Для таких полимеров, как полипропилен, большое значение имеет расположение заместителей в основной цепи. Соотношение изотактической, синдиотактической и атактической фракций в полимере иногда оказывает даже более сильное влияние на прочность материала, чем изменение химического состава. Так, из изотактического полипропилена можно получать волокна, характеризующиеся разрушающим напряжением свыше 700 МПа, в то время как атактический полипропилен вовсе не обладает волокнообразующими свойствами.

Недавно получены при одновременном наложении сдвиговых напряжений и высоких давлений вблизи температур плавления волокна, отличающиеся от обычных большим значением разрушающего напряжения, достигающего значений $\sigma_p = 10\ 000$ МПа. Сверхвысокопрочные волокна типа «Кевлар» получены в условиях, максимально благоприятствующих ориентации макромолекул.

Изменяя условия полимеризации и условия переработки полимера, можно в значительной мере изменять его механические свойства. Эти свойства, и в частности прочность, зависят от доли атактической фракции, а также от того, находится ли она в виде жидкости, эластомера или в виде твердого полимера.

Из данных, приведенных в работе [497, с. 362], следует, что чем больше содержание растворимой части (атактическая фракция) полипропилена, тем меньше его прочность.

Наблюдается корреляция между прочностью и плотностью упаковки элементов структуры в полимере:

	Плотность, кг/м ³	σ_p , МПа (при растяжении)
Полиэтилен		
низкой плотности	920	16
высокой плотности	960	25
Полипропилен	900	35
Полистирол	1050	50
Поливинилхлорид	1380	55
Полиметилметакрилат	1180	70
Полиамид	1130	75

Увеличение плотности в основном сопровождается увеличением прочности полимеров. Исключение составляет, например, полипропилен, плотность которого меньше плотности полиэтилена, а прочность больше. Естественно, что свёрхориентированные, сверхвысокопрочные образцы полиэтилена прочнее торговых образцов полипропилена, но, вероятно, и плотность их существенно отличается от плотности полиэтилена, приведенной выше.

Следует отметить, что при одинаковом соотношении кристаллической и аморфной частей полимера характер надмолекулярной структуры существенно влияет на характеристики прочности. В самом деле, для одного и того же полимера при одной и той же степени кристалличности, определенной рентгенографическим методом и с помощью инфракрасных спектров, в зависимости от способа приготовления образца, определяющего тип надмолекулярных структур, можно получить различные характеристики прочности.

Известно, что морфологическая структура природных волокон оказывает большое влияние на их свойства. К сожалению, аналогичные сведения о синтетических полимерах крайне ограничены. Без сомнения, материал, содержащий крупные сферолиты, при одинаковом соотношении кристаллической и аморфной частей оказывается более хрупким, чем мелкокристаллический [498, с. 305]. Наличие сферолитов обуславливает специфический характер разрушения, происходящего вдоль радиальных «волокон» сферолита [499—501]. Ряд факторов указывает на наличие мельчайших капилляров между радиальными «волоконными» сферолитами в полимерах. Важнейшее свойство полиамидов — их высокая износостойкость, по-видимому, также связана с особенностями структуры их сферолитов [502, с. 1197].

Исследование процессов образования конденсированной полимерной фазы показало, что в зависимости от свойств полимера и от условий агрегирования возможно образование различных типов агрегации [18]. Наличие двух различных типов агрегации было установлено при изучении поведения макромолекул в растворах, а также электронно-микроскопическим методом [503].

При исследовании некоторых кристаллизующихся полимеров было обнаружено, что наряду со сферолитами они могут образовывать монокристаллы [18; 504; 506, с. 1171]. Электронно-микроскопическое исследование кристаллических структур полистирола и полипропилена [507, с. 1280] показало, что кристаллизация полистирола, происходящая ниже температуры стеклования, обычно сопровождается возникновением вторичных структурных образований, не дающих четкой электронно-микроскопической картины. При кристаллизации же выше температуры стеклования образуются ромбические кристаллы. Полипропилен также может образовывать монокристаллы.

Применение электронного микроскопа позволило увидеть отдельные макромолекулы [507, с. 1280], а также исследовать

элементы надмолекулярной структуры высокомолекулярных соединений.

Механические свойства растянутых полимерных пленок существенно зависят от степени ориентации полимерных цепей и процесса кристаллизации [508, с. 590]. Кристаллизация полимера в первичных структурных образованиях с сохранением прозрачности пленок была доказана рентгеноструктурным анализом двухоснорастянутых пленок и определением температурной зависимости диэлектрических потерь.

Характер соединения закристаллизованных элементов структуры в более сложные структурные образования, а также характер и размеры межкристаллитных областей пленки удалось выяснить, используя метод травления поверхности пленок полиэтилентерефталата, изготовленных различными способами. Во всех образцах содержалась определенная доля кристаллического полиэтилентерефталата. Относительное уменьшение доли аморфной части в пленках регистрировали сравнением рентгенограмм пленок до и после травления. Поверхности пленок после травления изучали с помощью электронного микроскопа методом реплик.

Полученные данные показывают, что макроструктура закристаллизованной однооснорастянутой пленки из полиэтилентерефталата характеризуется сочетанием довольно крупных кристаллических фибрилл с высокой степенью асимметрии, расположенных в направлении оси растяжения, с аморфной частью и микропустотами. Исследование двухоснорастянутой пленки показало, что в этом случае макроструктура пленок характеризуется сочетанием переплетенных во взаимно перпендикулярных направлениях довольно крупных фибрилл, составляющих кристаллическую часть пленки, с аморфной частью и пустотами в пленке.

Бенджаменом и сотр. были исследованы механические свойства (модуль Юнга, критическое напряжение, деформируемость) кристаллов полиацетилена, вытянутых в цепь [509, с. 1871—1879]. Измеренные показатели были сходны с характеристиками металлических и керамических усов. Наблюдалась необратимая деформация кристаллов при встрече растущей трещины нормально и параллельно направлению макромолекул. Механическое поведение коррелирует с исключительно высокими значениями механических характеристик цепей.

Было изучено изменение структуры и свойств кристаллического полиэтилена высокой плотности при введении различных наполнителей [155, с. 5; 510, с. 1093]. В качестве наполнителей выбирали вещества, химически не взаимодействующие с полиэтиленом и плавящиеся при значительно более высоких температурах, чем полимер. Оказалось, что при взаимодействии полимера с поверхностью твердых частиц такого наполнителя температура плавления полимера практически сохраняется неизменной, однако разрушающее напряжение и относительное удлинение изменяются в широких пределах.

Автор совместно с Ковригой и Вассерманом [511, с. 656] изучали влияние характера надмолекулярных структур полипропилена на его прочность. Изучение структурообразования в полипропилене при различных режимах термомеханической обработки показало, что можно получить образцы с тремя различными типами надмолекулярных структур. При этом все образцы имели близкую степень кристалличности, соответствующую содержанию примерно 50% кристаллической фазы. Содержание кристаллической фазы определяли с помощью инфракрасной спектроскопии по методу Хайнена [512, с. 545], основанному на сравнении относительных интенсивностей полос спектра D_{846}/D_{117} .

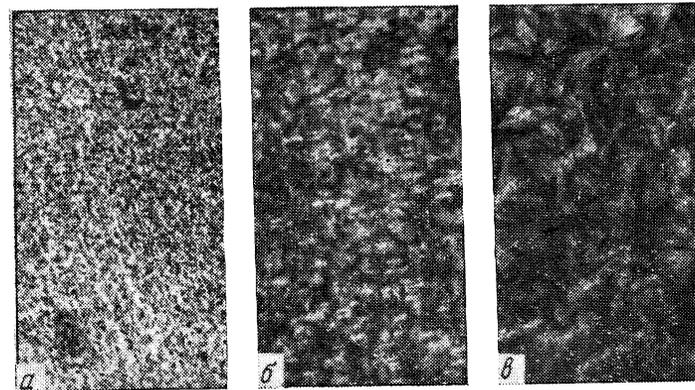


Рис. IV.5. Микрофотографии структуры образцов пропилен (скрещенные николи, $\times 200$) [449]:

a — закаленный; *b* — прессованный; *c* — отожженный [449].

Образцы первого типа формовали из расплава полипропилена без давления при 443 К и затем подвергали вместе с пресс-формой резкому охлаждению (закалке) в ледяной воде в течение 300—600 с. Структура кристаллической фазы в микроскопе просматривается в виде очень мелких двулучепреломляющих зерен (рис. IV.5, *a*).

Образцы второго типа получали прессованием в течение 420 с при 443 К под давлением 10 МПа с последующим охлаждением до 418 К без снятия давления в течение 930—1200 с. Сформованные образцы охлаждали на воздухе до комнатной температуры в течение 900 с. Образцы этой группы сформировались в виде совокупности мелких сферолитов (рис. IV.5, *b*).

Образцы третьего типа («отожженные») формовали из расплава при атмосферном давлении при 443 К, термостатировали в азоте при 313 К в течение 12600 с и затем охлаждали в термостате в течение 5400 с. Кристаллическая фаза в этих образцах состоит

из относительно крупных сферолитов, ясно видимых под микроскопом (рис. IV.5, в).

Рентгеноструктурное исследование не только подтвердило наличие кристаллической структуры в образцах всех трех типов, но показало также, что все кристаллические структуры являются изотропными и характеризуются одинаковыми (кроме прессованных образцов) значениями межплоскостных расстояний по разным осям.

Для приготовленных образцов были сняты кривые зависимости деформации от напряжения с помощью тензометрических

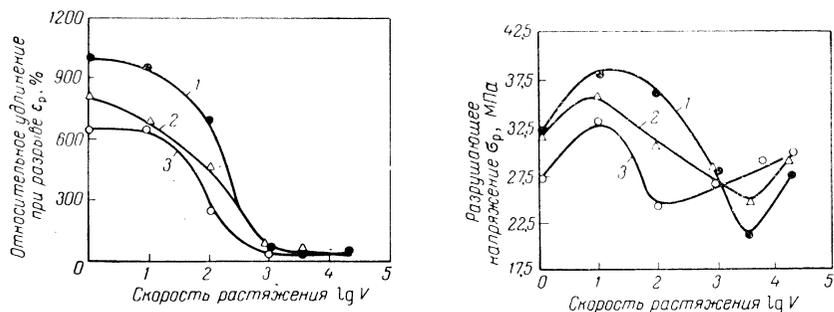


Рис. IV.6. Зависимость относительного удлинения при разрыве образцов полипропилена трех структур от скорости деформации (температура 298 К):

1 — закаленный; 2 — прессованный; 3 — отожженный [511].

Рис. IV.7. Зависимость разрушающего напряжения образцов полипропилена трех структур от скорости деформации при 298 К:

1 — закаленный; 2 — прессованный; 3 — отожженный.

силоизмерителей в интервале скоростей деформации от 0,0167 до 300 с при 298 К и в интервале температур от +255 до 398 К при скорости деформации 1,7 мм/с. На основании этих кривых были определены изменения напряжения, деформации и работы рекристаллизации, напряжения и деформации вытяжки, напряжения и деформации при разрыве и удельная работа до разрыва в зависимости от скорости деформации и температуры образцов. Кроме того, была исследована обратимость деформаций при температуре испытания и выше температуры плавления кристаллической фазы.

Оказалось, что описанные образцы полипропилена, характеризующиеся различной агрегацией кристаллической фазы, сильно различаются как по способности к деформации (рис. IV.6), так и по значениям разрушающих напряжений (рис. IV.7). Вначале в интервале скоростей, при которых развивается высокоэластическая деформация и происходит ориентация материала в процессе вытяжки, для всех трех исследованных типов образцов на-

блюдается увеличение разрушающего напряжения. В этой области увеличение скорости деформации сопровождается уменьшением доли межмолекулярных связей, разрушенных флуктуациями тепловой энергии за время действия силы.

Дальнейшее увеличение скорости деформации сопровождается уменьшением степени ориентации материала. Однако в этой области, как и прежде, материал оказывается ориентированным, хотя уже ориентация тем меньше, чем больше скорость деформации. Это обуславливает уменьшение σ_p .

Степень ориентации зависит от типа надмолекулярной структуры. При малых скоростях деформации легче всего ориентация осуществляется в мелкокристаллическом материале (закаленный образец) и труднее всего в материале, состоящем из крупных сферолитов (отожженный образец). Поэтому кривая $\sigma_p = f(\lg V)$ в области малых скоростей деформации для закаленных образцов расположена выше, чем для образцов, отпрессованных без закалки, а последняя проходит выше, чем кривая для отожженных образцов. В дальнейшем кривые меняются местами. При больших значениях скорости деформации, когда ориентация не успевает произойти, структура закаленных образцов разрушается легче, чем, например, структура отожженных образцов.

В пользу развиваемых представлений относительно взаимосвязи между легкостью перестройки надмолекулярной структуры и прочностью при различных режимах деформации свидетельствует зависимость между напряжением рекристаллизации и скоростью деформации. Из приведенных данных следует, что закаленные образцы при малых значениях $\lg V$ характеризуются наименьшими значениями напряжений рекристаллизации, а наибольшие значения напряжения рекристаллизации имеют отожженные образцы. Пересечение всех кривых происходит при $\lg V \approx 3$. При этой скорости растяжения происходит изменение относительного положения кривых $\sigma = f(V)$, а также $\sigma_p = f(\lg V)$.

Причина различного поведения исследованных надмолекулярных структур при малых и больших скоростях деформации заключается, по-видимому, в разных законах перемещения кристаллических образований в аморфной фазе. Поэтому различаются и условия возникновения напряжений, вызывающих рекристаллизацию.

То обстоятельство, что кривые $\sigma_p = f(\lg V)$ меняются местами (см. рис. IV.7) при таких режимах деформации, при которых отсутствует ориентация в образце, понятно. Об отсутствии ориентации можно судить по зависимости относительного удлинения при разрыве от скорости деформации $\epsilon_p = f'(\lg V)$. Действительно, при $\lg V = 3$, когда кривые $\sigma_p = f(\lg V)$ меняются местами, кривые $\epsilon_p = f'(\lg V)$ сливаются (рис. IV.6), и значение ϵ_p становится примерно на порядок меньше значения, соответствующего наименьшим скоростям деформации.

Однако ранее было показано [295, с. 1364; 296, с. 973; 364, с. 318], что в месте роста микронадрыва полимерный материал может иметь степень ориентации большую, чем весь образец в целом. Даже при наивысшей из примененных скоростей деформации (300 мм/с) в зоне разрыва материал представляет собой пленку с большей степенью деформации, чем образец в целом. При общем характере разрушения, близком к хрупкому, в месте разрыва происходит дополнительная ориентация. На рис. IV.8 изображена увеличенная в 100 раз зона разрыва прессованного

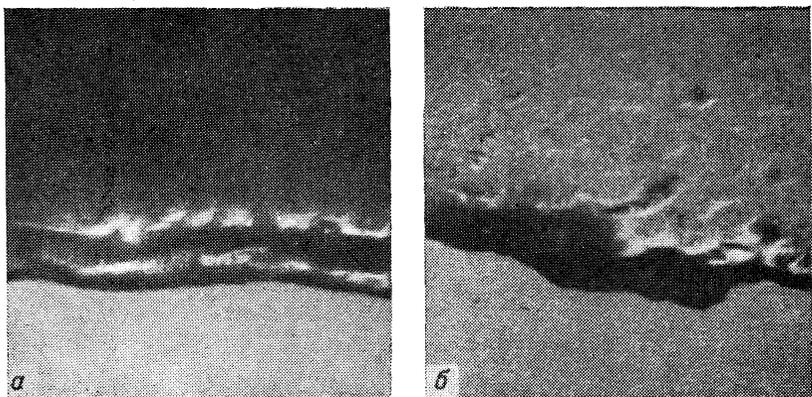


Рис. IV.8. Микрофотографии зоны разрыва прессованного (а) и закаленного (б) образцов ($\times 100$).

и закаленного образцов. Хотя при значениях $\lg V \approx 3$ макрорастяжка образцов отсутствует, подвижность надмолекулярных структур в зоне разрыва сохраняет решающее значение в механизме разрыва полимеров.

Из приведенных рассуждений следует, что аналогично увеличению скорости деформации должно влиять и понижение температуры опыта. При высоких температурах (соответствующим малым скоростям деформации) кривая для закаленного образца располагается выше кривой для отожженного образца. С понижением температуры они меняются местами. Общим для этих кривых является сначала увеличение σ_p , а затем уменьшение и вновь увеличение при понижении температуры, т. е. зависимость, аналогичная немонотонному изменению σ_p с увеличением $\lg V$. Такой характер изменения наблюдался неоднократно и был нами объяснен [422, с. 160; 423, с. 365].

Методом киносъемки была исследована [157, с. 486; 267, с. 1868] деформация образцов полипропилена с разным размером сферолитов. Испытания проводили при скорости деформации 0,167 мм/с и комнатной температуре. При размере сферолитов

примерно 25 мкм деформация образца приводила сразу к полному разрушению отдельных сферолитов. Затем наряду с плавлением отдельных сферолитов появлялись новые образования: вместо сферолитов, которым соответствует появление «мальтийских крестов» на фото (рис. IV.9, а), образовывались цепочечные структуры, которые при дальнейшей деформации приобретали вид волокнистых тяжей (рис. IV.9, б). При диаметре сферолитов 100 мкм (рис. IV.10) и более сначала происходило их разрушение с образованием сравнительно прочных «обломков», которые ориен-

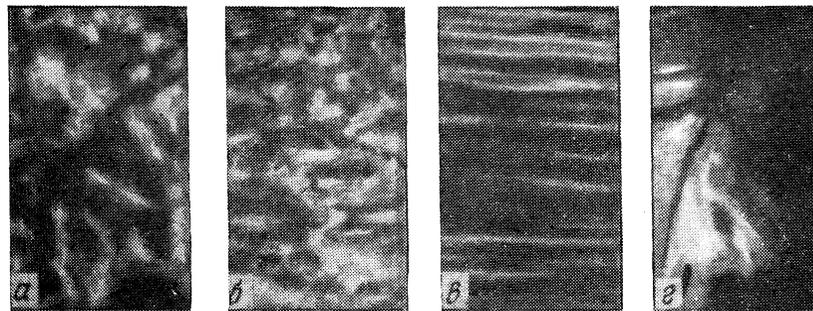


Рис. IV.9. Кадры скоростной киносъемки деформации образца полипропилена со средним диаметром сферолитов 25 мкм (скрещенные николи; $\times 200$):

а — до деформации; б — удлинение 40%; в — удлинение 300%; г — разрыв (удлинение 350%).

тировались и только на поздних стадиях деформации рекристаллизовывались, приобретая волокнистую структуру.

Таким образом, можно сделать заключение, что при прочих равных условиях тип надмолекулярной структуры оказывает существенное влияние на характеристики прочности полимерного материала, причем в зависимости от условий эксплуатации оптимальной может оказаться та или иная структура, и оценивать какую-либо структуру, абстрагируясь от условий эксплуатации, нельзя. Однако обычно влияние надмолекулярной структуры на прочность оценивают, ориентируясь на стандартные условия испытаний.

Поскольку выяснено значительное влияние типа надмолекулярной структуры на прочность, интересно проследить, какие существуют способы формирования соответствующей структуры и, следовательно, получения материалов с заданными характеристиками прочности. Из технологических факторов, определяющих тип формирующейся надмолекулярной структуры, следует в первую очередь назвать температуру расплава, скорость охлаждения, введение структурообразователей, введение поверхностно-активных веществ [18; 159, с. 643; 514—518]. Эти приемы являются

не только чисто экспериментальными лабораторными приемами; в настоящее время они с успехом используются для решения технологических задач, связанных с переработкой новых полимерных материалов в пленки, ленты и другие изделия [513; 519, с. 246; 298, с. 136].

Возможность регулирования надмолекулярной структуры путем введения искусственных зародышеобразователей является более предпочтительной, чем варьирование температурных и временных режимов.

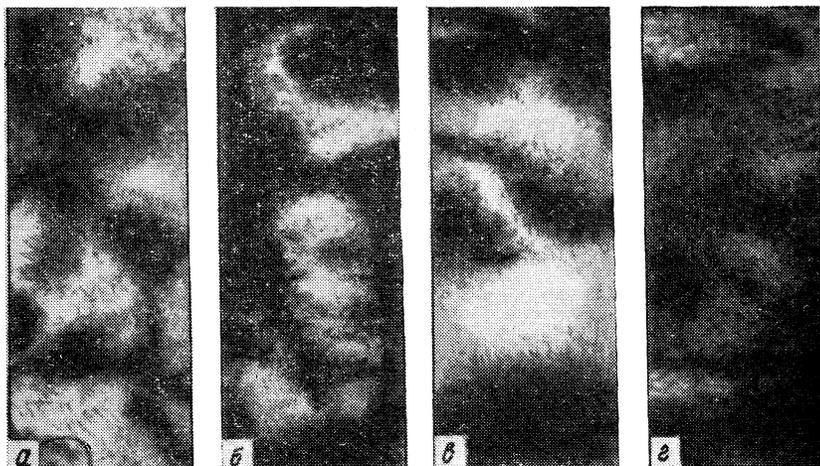


Рис. IV.10. Кадры скоростной киносъемки деформации образца полипропилена со средним диаметром сферолитов 110 мкм (скрещенные николи; $\times 200$):

а — до деформации; б — удлинение 30%; в — удлинение 50%; г — удлинение 70%.

В качестве искусственных зародышеобразователей в полимер вводили [525, с. 229; 526, с. 1194] различные вещества, нерастворимые в полимере, например индиго, ализарин, соли тяжелых металлов органических кислот. Было показано, что при введении искусственных зародышеобразователей ускоряется кристаллизация и изменяется надмолекулярная структура полимера. Правильный подбор искусственного зародышеобразователя в сочетании с пластификатором снижает хрупкость полимера без потери прочности и разрывного удлинения.

Изучалась [519, с. 246] возможность регулирования надмолекулярной структуры гидрохлорида полиизопрена СКИ-3 путем введения в качестве искусственного зародышеобразователя сорбиновой кислоты с температурой плавления 403 К. Было обнаружено, что при введении в гидрохлорид полиизопрена СКИ-3 различных количеств сорбиновой кислоты средний размер сферолитов меняется в довольно широких пределах.

Для выяснения этой закономерности были приготовлены пленки гидрохлорида полиизопрена СКИ-3 с 0,1; 1; 3 и 5% сорбиновой кислоты и 10% диоктилсебагината. Предварительные исследования пленок показали, что без диоктилсебагината заметная в условиях опыта надмолекулярная структура не возникает. Были проведены электронно-микроскопические исследования пленок и изучены их физико-механические свойства. Сорбиновая кислота

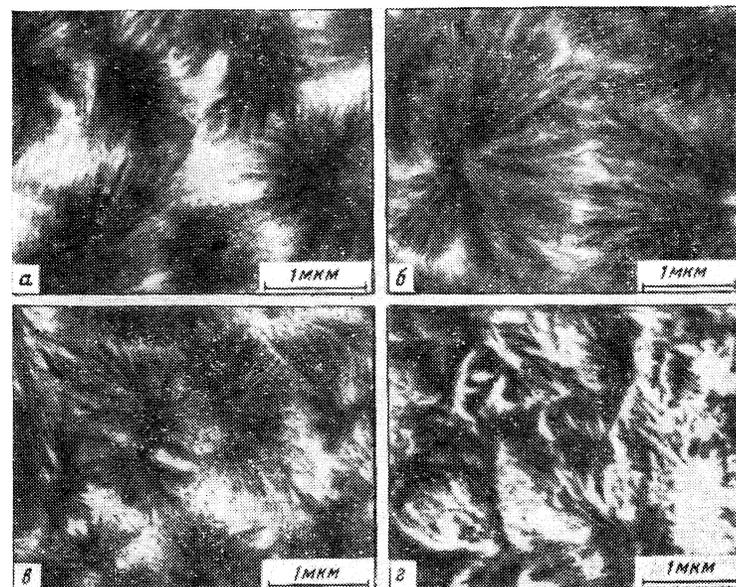


Рис. IV.11. Микроструктуры пленок гидрохлорида полиизопрена СКИ-3 ($\times 20\,000$):

а — без сорбиновой кислоты; б — 1% сорбиновой кислоты; в — 3% сорбиновой кислоты; г — 5% сорбиновой кислоты.

плохо растворяется в концентрированных растворах гидрохлорида полиизопрена СКИ-3 в метилхлориде. Поэтому она в процессе пленкообразования образует устойчивые сиботактические группировки, являющиеся зародышами образования кристаллических форм гидрохлорида СКИ-3.

На рис. IV.11 представлена микроструктура пленок гидрохлорида полиизопрена СКИ-3 с различным содержанием сорбиновой кислоты. Из рисунка видно, что пленки гидрохлорида полиизопрена с различным содержанием сорбиновой кислоты имеют своеобразную структуру. Эта структура условно может быть названа сферолитной, хотя в большинстве случаев условия кристаллообразования таковы, что сферической симметрии не наблюдается. Однако в одних и тех же образцах наряду с типич-

ными снопообразными кристаллами обнаруживаются формы, соответствующие более глубоким стадиям формообразования. Последние характеризуются сферической симметрией и являются типичными сферолитами. Условно структуры с неокончательно сформировавшимися сферолитами также можно назвать сферолитными. Для оценки средних размеров сферолитов была проведена статистическая обработка снимков структур. На основании полученных снимков был рассчитан средний диаметр сферолитов.

Наиболее крупные (2 мкм) сферолиты обнаружены в пленках с 0,1% сорбиновой кислоты (рис. IV.12, а). Этой структуре

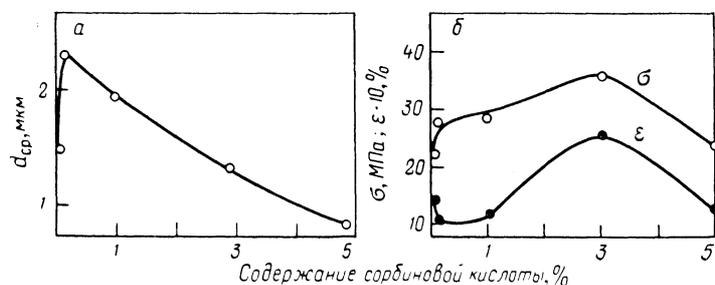


Рис. IV.12. Зависимость среднего размера сферолитов (а), разрушающего напряжения и разрывного удлинения (б) от содержания сорбиновой кислоты.

соответствует минимальное разрывное удлинение (рис. IV.12, б). В пленках с 3% сорбиновой кислоты (рис. IV.13, а) средний размер сферолитов несколько меньше (1,3 мкм), чем в исходной (1,5 мкм). Механические показатели этой пленки наилучшие. Так, прочность на 6,3 МПа, а разрывное удлинение на 78% выше значений этих показателей у исходной пленки. При введении 5% сорбиновой кислоты (см. рис. IV.11, г) кристаллические образования еще более мелкие (0,85 мкм). Эти кристаллы дефектны, и их трудно отнести к типичным сферолитам. Пленка с такой структурой неоднородна. Сорбиновая кислота выступает уже в роли инертного наполнителя, ухудшающего свойства пленки.

Была исследована также паро- и водопроницаемость этих образцов. Обнаружено, что наименьшей паро- и водопроницаемостью обладают пленки гидрохлорида полиизопрена СКИ-3 с 3% сорбиновой кислоты, что коррелируется с физико-механическими показателями.

Из рис. IV.12 следует, что пленки, содержащие 3% сорбиновой кислоты и 10% диоктилсебацата, при равных условиях пленкообразования характеризуются наибольшими разрушающими напряжениями, максимальным относительным удлинением и наименьшими паро- и водопроницаемостью.

Обращает на себя внимание тот факт, что, начиная с 0,1% и выше, увеличение содержания сорбиновой кислоты сопровож-

дается монотонным уменьшением размеров кристаллических образований. Можно отметить два участка на кривой зависимости размеров сферолитов от содержания сорбиновой кислоты.

На первом участке (до 0,1%) наблюдается увеличение скорости роста сферолитов с увеличением содержания сорбиновой кислоты, на втором — превалирует рост числа центров кристаллообразования. На этом участке наблюдается увеличение числа центров кристаллизации в образцах и, следовательно, уменьшение средних размеров кристаллических образований (см. рис. IV.12, а).

Сначала, при достаточно малых степенях наполнения сорбиновой кислотой (до 0,1%), увеличение числа центров кристаллизации способствует образованию кристаллов на более ранних стадиях образования пленки. Поэтому кристаллы успевают вырасти до больших размеров, пока вязкость системы увеличится настолько, что не вошедшая в кристалл часть полимера теряет подвижность. Увеличение содержания сорбиновой кислоты сопровождается увеличением числа центров кристаллообразования, и когда это число достигает определенного значения, кристаллы, не успевая вырасти до прежних размеров, соответствующих меньшему содержанию сорбиновой кислоты, начинают мешать друг другу.

Однако, по-видимому, до 3%-ного содержания сорбиновой кислоты растущие кристаллы характеризуются хорошей симметрией, и радиальные кристаллические иглы, образующие сферолит («сноп»), являются равномерно распределенной армирующей основой. Чем меньше сферолиты, тем более однородно распределяются иглы сферолитов по объему материала. При содержании сорбиновой кислоты более 3% растущие кристаллы еще до значительного повышения вязкости системы пронизывают друг друга, приводя к образованию случайно расположенных уплотнений кристаллической части. При рациональном выборе концентрации сорбиновой кислоты обеспечивается оптимальный комплекс эксплуатационных свойств пленок.

Таким образом, введение оптимальных количеств интенсификатора кристаллизации — сорбиновой кислоты дает возможность улучшить физико-механические свойства пленочного материала.

Эти результаты хорошо коррелируют с результатами исследования влияния поверхностно-активных веществ (ПАВ) на структуру и механические свойства полимеров [517, с. 846; 518].

Оказалось, что введение весьма малых количеств гомогенно-распределенных добавок ПАВ (0,1%) резко изменяет размеры образующихся сферолитных структур и вследствие этого существенно изменяет механические свойства полимерных материалов.

Полученные результаты показывают, что в процессе деформации и разрушения кристаллических полимеров структура может существенно измениться. Даже в тех случаях, когда разрушение образца происходит без видимых эластических и пластических деформаций, структура в зоне разрушения существенно изменяется. На эти структурные изменения решающее влияние ока-

зывают типы надмолекулярных структур, сформировавшихся до деформации.

Деформирующая сила влияет не только на размеры, но и на структуру тела. Для полимеров характерны большие и обратимые изменения структуры, сопровождающие их деформацию. Эти изменения особенно велики в области высокоэластического состояния при деформациях, близких к разрушающим. При рассмотрении влияния надмолекулярной организации полимеров на их прочность необходимо вспомнить, из каких компонент состоит общая деформация полимерного тела. После снятия деформирующей нагрузки под влиянием теплового движения совершается переход к термодинамически равновесному состоянию, соответствующему нулевому значению деформирующей силы. Наблюдение за ходом процесса дает ценную информацию относительно кинетики и механизма деформации и разрушения полимерных материалов.

В зависимости от природы полимера и условий его деформирования различные компоненты деформации могут принимать различное значение, однако в общем виде полная деформация полимера $\epsilon_{\text{общ}}$ равна

$$\epsilon_{\text{общ}} = \epsilon_{\text{обр}} + \epsilon_{\text{необр}} = \epsilon_{\text{упр}} + \epsilon_{\text{в.эл}} + \epsilon_{\text{ост}} \quad (\text{IV.14})$$

где $\epsilon_{\text{обр}}$ — обратимая составляющая деформации; $\epsilon_{\text{необр}}$ — необратимая составляющая деформации; $\epsilon_{\text{упр}}$ — упругая деформация, возникающая и исчезающая практически мгновенно; $\epsilon_{\text{в.эл}}$ — высокоэластическая деформация, развивающаяся и исчезающая со временем в результате изменения конформационного набора и надмолекулярной структуры; $\epsilon_{\text{ост}}$ — необратимая деформация, развивающаяся вследствие необратимого перемещения центров тяжести макромолекул относительно друг друга.

Значение $\epsilon_{\text{в.эл}}$ в свою очередь складывается из деформации $\epsilon_{\text{с.с}}$, исчезающей самопроизвольно в течение времени, сравнимого со временем действия деформирующей силы, и деформации $\epsilon_{\text{ус}}$, исчезающей не сразу после снятия деформирующей силы, а только в результате усадки после прогрева. Первая компонента определяется в процессе самопроизвольного сокращения, причем с точки зрения анализа поведения материала в процессе многократного деформирования особый интерес представляет не столько изучение факторов, определяющих абсолютное значение $\epsilon_{\text{с.с}}$, сколько скорость исчезновения деформации, т. е. скорость самопроизвольного сокращения. Экспериментальное изучение явления затруднено тем, что трение в записывающем устройстве, связанном с сокращающимся образцом, искажает результаты опыта. Этого удастся избежать при исследовании самопроизвольного сокращения методом скоростной киносъемки [295, с. 1364].

Оказалось, что с увеличением полярности эластомеров процесс самопроизвольного сокращения существенно изменяется. Остающаяся обратимая деформация, исчезающая после прогрева, в сотни

раз меньше значения $\epsilon_{\text{общ}}$. Картина кардинально изменяется при переходе от эластомеров к пластмассам. Так, при деформации пленки из полипропилена часть деформации, исчезающая непосредственно после снятия деформирующей нагрузки, составляет несколько десятков процентов при $\epsilon_{\text{общ}} = 500\%$. После прогрева необратимая деформация составляет около 50%. Это значение может быть значительно уменьшено путем частичного поперечного сшивания линейных макромолекул полипропилена. Такое сшивание удобно осуществлять, например, в процессе экструзии пленки, добавляя в полипропилен лигнин [528, с. 68; 527, с. 110].

Путем сшивания линейных макромолекул полипропилена можно увеличить значение деформации, исчезающей при прогреве. Это увеличение происходит за счет необратимой части общей деформации.

Способ формирования надмолекулярной структуры в процессе приготовления образцов из полипропилена и в процессе их деформирования в значительной мере определяет механические свойства пленок. Поэтому интересно не только выяснить, какие факторы определяют способность полимерных тел к усадке после прогрева, но и попытаться проследить структурные изменения, сопровождающие деформацию и усадку, так как выше мы уже изложили основные соображения о влиянии структуры на прочность.

Обратимость деформации интересно было изучить при большом относительном удлинении. Были взяты трубчатые образцы из пластифицированного гидрохлорида полиизопрена—эскаплена.

Мы иллюстрировали влияние надмолекулярной организации гидрохлорида полиизопрена на его прочность. Теперь проследим, какие изменения претерпевает его надмолекулярная организация в процессе нагружения. Как показал опыт [171, с. 312, 172, с. 350], увеличения обратимой деформации для эскаплена можно добиться повышением температуры. Представляет интерес выяснить насколько устойчивы структуры, возникшие при деформации, т. е. насколько обратимы те надмолекулярные перестройки, которые претерпевает полимер при его деформации до разрушения.

Трубчатые образцы эскаплена длиной 20 мм, не подвергая тангенциальной нагрузке, растягивали до осевого удлинения 300% при температурах 293, 313, 333, 353 и 373 К.

После растяжения при определенной температуре часть образцов разгружали, а другую часть для придания устойчивости возникшей структуре выдерживали под нагрузкой в течение 900 с при 293 К. Через несколько часов после испытаний определяли остаточную деформацию $\epsilon_{\text{ост}}$. При повышении температуры деформирования $\epsilon_{\text{ост}}$ увеличивается. Выдержка образцов под нагрузкой при 293 К в течение 900 с также способствует увеличению деформации $\epsilon_{\text{ост}}$, причем чем выше температура деформирования, тем это влияние сильнее.

При температуре усадки 413 К в образцах, растягиваемых при 353 и 373 К, остаточная деформация является практически полностью обратимой. В образцах, растягиваемых при 293, 313 и 333 К, деформация $\epsilon_{\text{ост}}$ складывается из задержанной высокоэластической и необратимой деформаций.

Задержанная высокоэластическая деформация может сохраняться вследствие развития кристаллизации и благодаря тому, что при температуре 253 К новые конформации макромолекул фиксируются и самопроизвольное сокращение при этой температуре затрудняется.

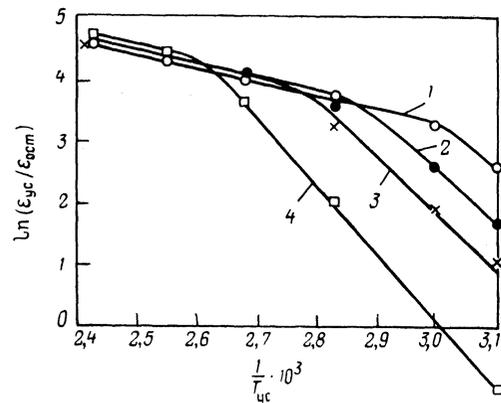


Рис. IV.13. Зависимость $\ln(\epsilon_{yc}/\epsilon_{ост})$ от $1/T_{yc}$. Температура предварительного деформирования:

1 — 313 К; 2 — 333 К; 3 — 353 К; 4 — 373 К.

в значениях T_{yc} наклон всех кривых одинаков независимо от того, при каких условиях происходила предварительная деформация образцов (рис. IV.13). При более высоких значениях T_{yc} кривые претерпевают резкий излом, практически все сливаются в одну прямую. Значение кажущейся энергии активации первой и второй температурных областей неодинаковы и равны соответственно: $E_1 = 84$ кДж/моль кин. ед. и $E_2 = 16,6$ кДж/моль кин. ед. Это дает основание полагать, что в низкотемпературной области восстановление формы происходит по одному механизму, а в высокотемпературной — по другому. Электронно-микроскопические исследования показали, что в низкотемпературной области происходят видимые изменения надмолекулярной структуры, сформировавшейся в процессе деформации (рис. IV.14—IV.16).

При нагревании пленок выше температур, соответствующих точке излома на кривых рис. IV.13, наблюдаемая под электронным микроскопом картина соответствует изотропной структуре. Никаких ориентированных надмолекулярных структур, дезориентация которых может обусловить исчезновение деформаций, нет. Однако повышение T_{yc} сопровождается дальнейшей усадкой

образцов. Этот процесс, не сопровождающийся перестройкой надмолекулярной структуры, характеризуется меньшим значением кажущейся энергии активации.

Излом кривых $(\epsilon_{yc}/\epsilon_{ост}) = f(1/T)$, т. е. переход от одного механизма восстановления формы к другому, происходит при

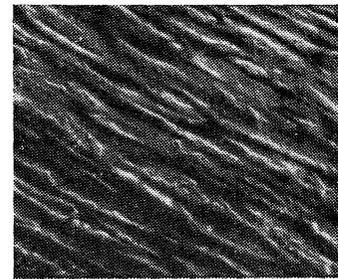


Рис. IV.14. Структура пленки из гидрохлорида полиизопрена, растянутой на 300% при 373 К.

Рис. IV.15. Структура пленки, изображенной на рис. IV.14, после прогрева при $T_{yc} = 333$ К.

температурах тем более высоких, чем при более высокой температуре формировалась структура образца в процессе предварительной деформации. Исчезновение деформации при прогреве в высокотемпературной области, по-видимому, связано не с перестройкой надмолекулярных структур, а с изменением конформационного набора предварительно вытянутых макромолекул.

Таким образом, рассмотрение процесса исчезновения обратимых деформаций после снятия деформирующей нагрузки с различных образцов полимеров позволяет сделать заключение, что он складывается по крайней мере из двух, различающихся механизмом явлений. Первое — перестройка надмолекулярных структур и второе — перестройка более простых структур, не разрешаемых электронными микроскопами. Механизм последнего явления, по-видимому, сводится к изменению конформационного набора макромолекул. Реализация того или иного механизма зависит от строения полимера, условий деформации и усадки.

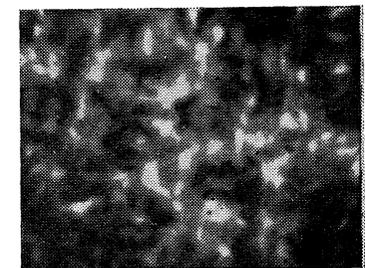


Рис. IV.16. Структура пленки, изображенной на рис. IV.14, после прогрева при $T_{yc} = 393$ К.

Влияние степени поперечного сшивания и типа поперечных связей

Говоря о влиянии структуры полимера на его прочность, следует рассмотреть также влияние степени разветвленности и поперечного сшивания. Гибкие неразветвленные молекулярные цепи под влиянием межмолекулярного взаимодействия при охлаждении расплава легко располагаются параллельно друг другу. При достаточной регулярности цепи легко происходит кристаллизация. Если макромолекулы не линейны, а содержат разветвления, то в местах разветвлений плотная упаковка макромолекул затрудняется.

Известно, например, что полиэтилен, полученный полимеризацией при низком давлении в присутствии комплексных металлоорганических катализаторов, обладает значительно большей прочностью, чем полиэтилен, полученный при высоком давлении. Это связано с тем, что макромолекулы полиэтилена высокого давления имеют сравнительно большое количество разветвлений, в то время как полиэтилен низкого давления почти не разветвлен.

Таким образом, наличие разветвлений способствует образованию менее плотной (по сравнению с неразветвленной структурой) упаковки, что сильно сказывается на прочности материала.

Б. А. Догадкин с сотр. [535, 530, с. 674] показал, что механическая прочность вулканизатов каучука зависит не только от химического строения, определяемого составом, взаимным расположением и последовательностью атомных группировок, но также от степени разветвленности макромолекул. Особенно большое влияние на прочность вулканизатов оказывает степень поперечного сшивания, изменяющаяся в процессе вулканизации.

Подробное исследование влияния вулканизации на прочность резин было проведено Б. А. Догадкиным и Б. К. Карминым [531, с. 348], которые показали, что прочность вулканизатов определяется количеством поперечных химических связей между цепями. При малых степенях вулканизации увеличение количества поперечных связей сопровождается увеличением прочности. При достижении больших степеней поперечного сшивания цепных молекул их ориентация и кристаллизация затрудняются, и дальнейшее увеличение количества поперечных связей сопровождается уменьшением прочности вулканизата.

Удалось выяснить, как изменяются механические свойства структурированных кристаллических полимеров в широком интервале температур [533, с. 10]. Было обнаружено, что повышение степени структурирования гуттаперчи приводит к уменьшению ее кристалличности. При определенной степени структурирования гуттаперча перестает кристаллизоваться и приобретает каучукоподобные свойства. Однако, несмотря на сравнительно большое количество поперечных связей, форма кривых растяжения такой гуттаперчи имеет вид, характерный для кри-

сталлических полимеров. В температурной области до 313 К еще сохраняется кристаллическая структура и в то же время начинает играть существенную роль образовавшаяся пространственная структура.

Наличие значительного количества поперечных связей препятствует развитию больших деформаций даже при повышенных температурах. При температурах, превышающих температуру плавления кристаллов, прочность и удлинение сначала возрастают с увеличением количества поперечных связей, а затем при сохранении прочности деформируемость снижается, как это характерно для эластомеров [531, с. 348].

Имеются экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что характер вулканизационных структур оказывает большое влияние на прочность вулканизатов. Это влияние особенно резко проявляется для вулканизатов каучуков, содержащих карбоксильные группы [534, с. 1347]. Из карбоксилсодержащих каучуков без изменения молекулярной структуры могут быть получены ненаполненные вулканизаты с ионными поперечными связями, прочность которых достигает 50 МПа. Из этих же каучуков можно получить обычные серные вулканизаты с прочностью, не превышающей 8 МПа.

Добиваясь создания при вулканизации тех или иных структур, технолог может из одного и того же полимера получить очень прочные или непригодные для эксплуатации вулканизаты. Этим обусловлен большой интерес, проявляемый к вопросу о взаимосвязи характера вулканизационных связей и механических свойств вулканизатов.

Наиболее полное и убедительное решение этой задачи можно найти в трудах Догадкина и сотр. [535]. Их исследования показали, что при существующих методах вулканизации между цепями полимера образуются поперечные связи, различные по типу и по энергии: ковалентные, ионные (солевые) и водородные. К первым относятся связи $-C-S-C-$, $-C-S-S-C-$, $-C-S_x-C-$ и, возможно, $-C-O-C-$. Вторые характерны для каучуков, содержащих карбоксильные и другие солеобразующие функциональные группы. Некоторое количество ионных связей может содержаться и в серных вулканизатах, где они образуются при взаимодействии оксидов металлов с сульфгидрильными группами. При наличии карбоксильных, гидроксильных и сульфгидрильных групп достаточно устойчивы при комнатной температуре водородные связи. Следует отметить, что качественное и в особенности количественное определение вулканизационных связей представляет большие трудности вследствие нерастворимости вулканизатов.

Как было показано ранее [531, с. 348], зависимость сопротивления разрыву вулканизата от количества поперечных связей ν_c описывается кривой с максимумом, который лежит в пределах значений ν_c от $2 \cdot 10^{19}$ до $6 \cdot 10^{19}$ на 1 см^3 . Б. А. Догадкин,

а затем независимо от него Джи объяснили этот вид зависимости влиянием степени поперечного сшивания на степень ориентации (или кристаллизацию) цепных молекул при деформации вулканизатов [531, с. 348; 536, с. 301].

Рассматривая разрыв вулканизатов как процесс, состоящий из элементарных актов разрыва цепей вулканизационной сетки, Тейлор, Дарин [537, с. 863] и Бики [538] развили теорию, удовлетворительно объясняющую экстремальный характер зависимости $\sigma_p = f(1/M_c)$, где M_c — средняя молекулярная масса отрезка цепи между узлами сетки. В своих расчетах Бики принимает равноценность связей и равномерность их распределения в сетке вулканизата. В действительности, связи вулканизационной сетки неодинаковы по прочности (энергии) и распределение их неравномерно.

Б. А. Догадкин совместно с И. И. Гольбергом предложили зависимость, которая учитывает особенности реальной вулканизационной сетки [539]. Из этой зависимости следует, что наличие в структуре вулканизата связей разного типа благоприятно сказывается на его механических свойствах. Это становится понятным, если учесть, что более слабые и легко перегруппировывающиеся связи способствуют релаксации локальных перенапряжений и облегчают ориентацию главных цепей с образованием (в пределе) кристаллических областей. Более прочные связи обеспечивают сохранение целостности пространственной сетки вулканизата при больших деформациях.

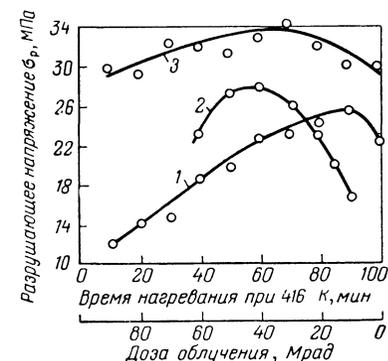
Правильность сформулированного положения была подтверждена сравнением прочности вулканизатов из натурального каучука, полученных тремя способами: 1) обычной серной вулканизацией с ускорителем дифенилгуанидином; 2) облучением на кобальтовом источнике при комнатной температуре; 3) совместным действием γ -излучения и нагревания с серой. Вулканизаты, полученные в присутствии дифенилгуанидина, содержат преимущественно полисульфидные связи (энергия около 113 кДж/моль). При облучении γ -лучами образуются преимущественно связи —С—С— (энергия около 273 кДж/моль). При одновременном нагревании и облучении образуются связи обоих типов, причем методом изотропного объема показано, что последующее облучение серных вулканизатов практически не влияет на количество полисульфидных связей.

Из рис. IV.17 видно, что для саженополненных образцов, вулканизованных серой, разрушающее напряжение $\sigma_p \approx 26$ МПа при концентрации связей $\nu_c = 3,8 \cdot 10^{19}$ на 1 см^3 ; прочность радиационного вулканизата $\sigma_p \approx 28$ МПа при $\nu_c = 3,1 \cdot 10^{19}$ на 1 см^3 ; для вулканизата, содержащего связи обоих типов (полисульфидные и углерод-углеродные), разрушающее напряжение $\sigma_p \approx 34$ МПа при $\nu_c \approx 6 \cdot 10^{19}$ на 1 см^3 . Таким образом, приведенный опыт дает качественное подтверждение преимуществ вулканизационной структуры, содержащей различные типы связей.

Аналогичные закономерности наблюдаются для бутадиенстирольных каучуков, содержащих карбоксильные группы. При вулканизации оксидами металлов эти каучуки приобретают высокую статическую прочность, которая объясняется подвижностью вулканизационных связей. Способность этих связей к перегруппировкам благоприятствует релаксации местных напряжений, возникающих при деформации вулканизата, что отчетливо проявляется в опытах по изучению релаксации напряжений. Б. А. Догадкин считал, что при понижении напряжения до нуля в результате релаксации степень поперечного сшивания не меняется, т. е. уменьшение напряжения связано не с распадом вулкани-

Рис. IV.17. Изменение разрушающего напряжения вулканизата натурального каучука с 50 масс. ч. канальной сажи в зависимости от способа вулканизации:

1 — вулканизация серой с дифенилгуанидином; 2 — вулканизация γ -излучением; 3 — вулканизация серой с одновременным облучением.



ационных структур, а с их перегруппировкой по обменному механизму. Можно полагать, что перегруппировка (обмен) таких связей облегчается соседством ионов металла, находящихся на поверхности кристаллических частиц вулканизующего оксида.

Вулканизаты карбоксилатного каучука, полученные при совместном действии оксидов металлов и γ -излучения, т. е. содержащие прочные и подвижные поперечные связи, обладают повышенной прочностью. Аналогичные результаты достигаются также в ненаполненном вулканизате натурального каучука при облучении его в смеси с серой. Действие ионизирующих излучений на натуральный каучук вызывает типичный эффект радиационной вулканизации с образованием поперечных связей —С—С—. В соответствии с этим радиационные ненаполненные вулканизаты обладают меньшей по сравнению с обычными серными вулканизатами скоростью релаксации напряжения и пониженным сопротивлением разрыву.

В структуру вулканизата, полученного при облучении смеси натурального каучука с серой, наряду с прочными связями —С—С— входят более подвижные полисульфидные связи. Благодаря этому радиационный ненаполненный вулканизат смеси натурального каучука с 2% серы обладает более высокой прочностью, чем ненаполненный вулканизат. Недавно [532, с. 419—

429] была установлена взаимосвязь между концентрацией цепей в сетке и временной зависимостью разрушения SRR вулканизатов.

Для характеристики вулканизационных структур по скорости развития релаксационных процессов исследовали ползучесть при многократных деформациях, характеризующую рост деформации образца, находящегося в условиях циклических нагружений при постоянном значении статической составляющей напряжения

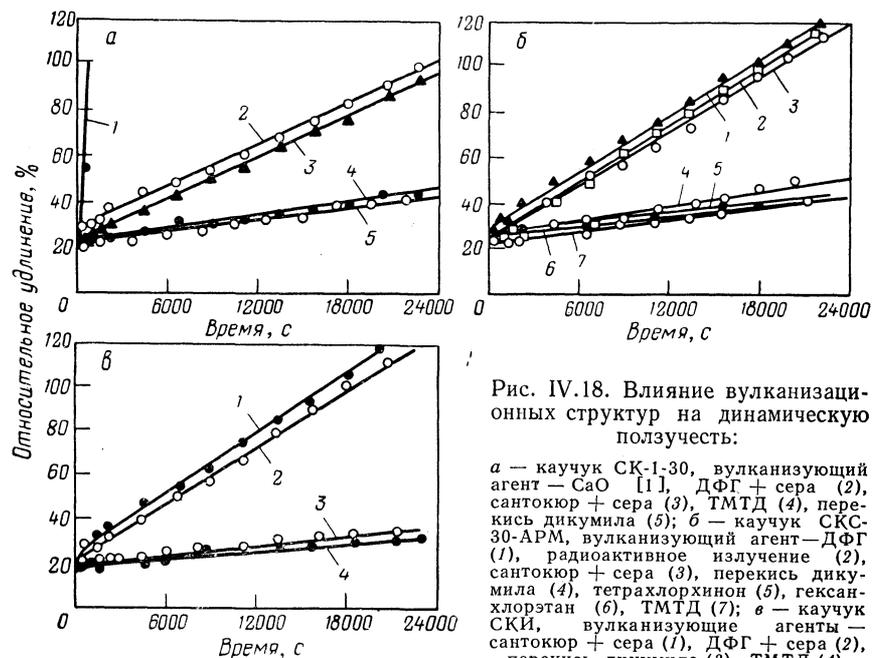


Рис. IV.18. Влияние вулканизационных структур на динамическую ползучесть:

а — каучук СК-1-30, вулканизирующий агент — СаО (1), ДФГ + сера (2), сантокор + сера (3), ТМТД (4), перекись дикумила (5); *б* — каучук СКС-30-АРМ, вулканизирующий агент — ДФГ (1), радиоактивное излучение (2), сантокор + сера (3), перекись дикумила (4), тетрахлорхинон (5), гексахлорэтан (6), ТМТД (7); *в* — каучук СКИ, вулканизирующие агенты — сантокор + сера (1), ДФГ + сера (2), перекись дикумила (3), ТМТД (4).

[540, с. 310]. Как известно, такой режим деформаций приближается к некоторым реальным случаям работы резины. Результаты определения динамической ползучести вулканизатов при 373 К представлены на рис. IV.18.

Из рисунка видно, что скорость ползучести резин определяется в основном типом поперечных связей. Обратимая относительная деформация обусловлена динамическим эффектом, она соответствует на рис. IV.18 вертикальным участкам кривых от 0 до 15—20%.

Последующая часть относительной деформации ползучести реализуется только со временем и является частично необратимой даже при освобождении из зажимов и выдерживании в термостате в течение длительного времени. Этот участок ползучести изображается прямой с различным наклоном к оси времени, зависящим от типа вулканизационных структур. Образцы, вулканизованные

с помощью тетраметилтиурамдисульфида (ТМТД), гексахлорэтана (ГХЭ), перекиси дикумила (ПДК), тетрахлорхинона (ТХХ), дают прямые с малыми углами наклона в соответствии с литературными данными по вулканизации, предполагающими в этих резинах в основном прочные связи типа —С—С—. Для вулканизатов, содержащих в своем составе серу и ускоритель в качестве вулканизирующего агента, соответствующие участки кривых идут более круто, поскольку характерным для полисульфидных поперечных связей является легкость распада и перегруппировка при термомеханических воздействиях. Наиболее быстро «текут» резины из карбоксилатных каучуков, в которых в качестве вулканизирующего агента применен лишь оксид кальция. Известно, что эти вулканизаты содержат солевые связи, перегруппировка которых протекает по обменному механизму.

Важным способом изменения прочности является блок-сополимеризация, позволяющая регулировать степень кристалличности полимера путем соответствующего сочетания кристаллизующихся блоков. Так, например, блок-сополимеры этиленгликольтерефталата с этиленоксидом содержат в макромолекулах наряду с весьма жесткими блоками гибкие и гидрофильные участки цепей полиэтиленоксида. Сочетание сегментов со столь противоположными свойствами обуславливает значительную прочность, удлинение и эластичность блок-сополимеров [537, с. 863].

Прочность кристаллизующихся и некристаллизующихся эластомеров зависит от количества высокоориентированной части, образующейся при растяжении к моменту разрыва [501—504, 531—543]. С эффектом ориентации отрезков цепных молекул связывают, в частности, эффект усиления каучука активными наполнителями [504—544].

Активные наполнители образуют в резине цепочечные структуры, на поверхности которых происходит ориентация макромолекул каучука [545, 546]. Вследствие неоднородности материала напряжение в нем распределяется неравномерно. В местах возникновения перенапряжений часть цепных молекул, ранее адсорбированных на поверхности кристаллитов (если это кристаллизующийся каучук), или частиц наполнителя отделяется, в результате чего перенапряжения уменьшаются, и распределение напряжений становится более равномерным.

Следует отметить, что некоторые наполнители (инертные), не способны к образованию подвижных связей с цепными молекулами, а наоборот, разъединяют звенья цепных молекул, вследствие чего прочность материала уменьшается. Таким образом, механизм усиливающего действия наполнителя очень схож с механизмом, обуславливающим влияние кристаллизации на прочность [544, с. 308] каучуков и резин.

А. П. Александров и Ю. С. Лазуркин поставили опыт, который позволил выяснить, могут ли мелкие и тесно связанные с аморфной фазой кристаллиты каучука вызвать упрочнение материала.

Они исходили из того, что механические свойства каучука должны быть сходными с механическими свойствами кристаллов парафина или стеарина. В этом эксперименте резина из натрийбутадиенового каучука набухала в расплавленном парафине или стеарине. После набухания измеряли прочность образцов при температурах на 2—3° выше и ниже температуры плавления парафина или стеарина. В первом случае прочность была низкой, но в момент кристаллизации парафина или стеарина значение разрушающего напряжения вулканизата резко увеличивалось (в 4—11 раз по сравнению с его значением при температуре выше температуры плавления кристаллов).

Существенным является образование кристаллов и ориентация материала в процессе деформации. Поэтому факторы, препятствующие, например, кристаллизации при растяжении, отрицательно влияют на прочность. При быстрых деформациях кристаллизующихся каучуков, когда кристаллизация не успевает произойти в должной мере, наблюдали [368, с. 565] уменьшение работы разрыва. Если полимеры лишены способности к кристаллизации в процессе деформирования, то для их прочности особое значение приобретают факторы, влияющие на ориентацию.

Для аморфных полимеров изучалось влияние предварительного растяжения (определяющего степень предварительной ориентации) и угла между направлением предварительной ориентации и направлением действия силы на прочность и предел вынужденной эластичности [547]. Оказалось, что хрупкая прочность (σ_p) сильно, а предел вынужденной эластичности и модуль упругости незначительно зависят от величины и направления ориентации. Поскольку σ_p сильно возрастает с ориентацией, а предел вынужденной эластичности — незначительно, то с увеличением предварительной вытяжки хрупкий разрыв при данной температуре переходит в вынужденноэластический, т. е. температура хрупкости понижается. Для σ_p в поперечном направлении наблюдается обратная зависимость.

Влияние пластификаторов

Влияние пластификаторов на предел вынужденной эластичности и на прочность полимеров в стеклообразном состоянии с позиций физической кинетики изучалось Ю. С. Лазуркиным [547]. Были исследованы различные полимеры: поливинилхлорид, полиметилметакрилат, нитрат и ацетат целлюлозы. В качестве пластификаторов применяли диметилфталат, дибутилфталат, диоктилфталат. Для всех исследованных материалов была обнаружена узкая область температур, в которой разрывное удлинение ϵ_p резко падает с понижением температуры. Экстраполяцией крутого участка кривой к оси абсцисс можно определить соответствующую температуру.

Рассматривая влияние пластификаторов, Ю. С. Лазуркин отмечает [547], что пластификатор, снижая температуру размягчения, одновременно понижает предел вынужденной эластичности. При этом температура хрупкости (например, для поливинилхлорида и полиметилметакрилата) изменяется очень мало или не изменяется вовсе, что связано с сильным уменьшением σ_p хрупкого разрушения. В результате этого интервал вынужденной эластичности с увеличением концентрации пластификатора непрерывно сужается, и в пределе пластифицированный полимер по своему поведению в твердом состоянии приближается к низкомолекулярным стеклам. Естественно, что при высоких температурах благодаря высокоэластическим свойствам такие материалы резко отличаются от низкомолекулярных твердых тел.

Отмеченная закономерность сильно ограничивает применение пластификаторов для понижения хрупкости органических стекол при низких температурах, при которых снижение $T_{ср}$ или T_c сопровождается значительным уменьшением теплостойкости и прочности. Более перспективным представляется использование сополимеров (при соответствующем подборе компонентов) и, возможно, применение в некоторых случаях ориентированных полимерных систем.

Следует иметь в виду, что, по всей вероятности, влияние пластификаторов на полимеры не ограничивается температурными интервалами вынужденной эластичности, высокоэластичности и вязкотекучего состояния. Прочность хрупких полимерных материалов (ниже T_{xp}) также может изменяться под действием пластификаторов. Е. Д. Щукиным и П. А. Ребиндером [453, с. 645] было показано, что даже небольшое понижение свободной поверхностной энергии при адсорбции ряда органических веществ может приводить к значительной пластификации деформируемого кристалла твердого тела. Если же адсорбируемое вещество значительно снижает поверхностную энергию кристалла (вдвое или в несколько раз) и способно энергично мигрировать внутрь кристалла по микрополостям, то адсорбционный эффект может проявиться в резком снижении прочности и появлении хрупкости.

Введение пластифицирующих добавок в полимеры способствует ослаблению межмолекулярного взаимодействия. Благодаря этому снижаются потенциальные барьеры вращения, ограничивающие проявление гибкости. Изменение релаксационных свойств под влиянием пластификатора также не может не сказаться на прочности полимерных материалов.

При исследовании полярных полимеров, пластифицированных полярными веществами, в качестве основных характеристик механических свойств С. И. Соколов и Р. И. Фельдман [548, с. 329] использовали кривые напряжение—удлинение. Было показано, что при выражении содержания пластификаторов в мольных процентах графики зависимости разрушающего напряжения от содержания различных пластификаторов явно стремятся к сов-

мещению. С увеличением содержания пластификатора в системе значения разрушающего напряжения уменьшаются сначала резко, а затем постепенно, асимптотически приближаясь к некоторому постоянному значению.

Зависимость удельной работы растяжения образца до разрыва от мольного содержания пластификатора в системе выражается кривыми с максимумом. Максимум располагается в непосредственной близости от области, в которой резкое снижение разрушающего напряжения сменяется плавно нисходящей кривой. Р. И. Фельдман и С. И. Соколов [549, с. 630], испытывая образцы анизотропной пленки из поликапроамида, вырубленные под различными углами к направлению ориентации, нашли зависимости относительных значений разрывного напряжения σ'_p и удлинения при разрыве ϵ'_p от угла между направлениями ориентации и растягивающего усилия:

$$\sigma'_p = \sigma_0 - (\sigma_0 - \sigma_{90}) \sin x \quad (IV.15)$$

$$\epsilon'_p = \epsilon_0 + (\epsilon_{90} - \epsilon_0) [1 - \sin(90^\circ - x)] \quad (IV.16)$$

где σ_0 , ϵ_0 , σ_{90} и ϵ_{90} — значения разрушающего напряжения (в МПа) и относительного удлинения при разрыве (в %) при величине угла x соответственно 0 и 90° .

Полученные зависимости истолкованы на основе гипотезы о так называемой «флексуральной укладке» цепей полимеров и явления разворачивания складок при растяжении. «Флексуральной укладкой» авторы называют [548] такую структуру полимера, когда участки одной макромолекулы оказываются уложенными параллельно друг другу в результате поворотов их в определенных местах на 180° . Гипотеза о флексуральной укладке цепей в настоящее время подтверждена экспериментально.

На рис. IV.19 приведены кривые, рассчитанные по уравнениям (IV.15 и IV.16); видно хорошее совпадение расчетных (сплошные линии) и экспериментальных (точки) данных. При изготовлении пленки происходило разворачивание флексуральных агрегатов в тем большей степени, чем больше угол ϕ между направлением растягивающей силы и направлением складок. При последующем растяжении под разными углами и ориентации разворачивались оставшиеся агрегаты.

Суммарное (предварительное плюс дополнительное) растяжение при $x = 0^\circ$ оказалось приблизительно равным растяжению в перпендикулярном направлении ($x = 90^\circ$).

Соблюдается условие:

$$\sigma_{p0} (1 + \alpha_0) = \sigma_{p90} (1 + \alpha_{90}) \quad (IV.17)$$

где α_0 и α_{90} — относительная длина при разрыве образцов соответственно при $x = 0^\circ$ и при $x = 90^\circ$.

Для развития представлений о механизме разрыва полимеров большой интерес представляют данные о влиянии пластификаторов на характеристики прочности этих материалов.

Набухание полимеров в пластификаторах является одним из способов, позволяющих изменять межмолекулярное взаимодействие. Этот способ очень удобен, так как позволяет изменять межмолекулярное взаимодействие, не меняя при этом количество химических связей. Это обстоятельство было использовано в работах В. Е. Гуля, Д. Л. Федюкина и Б. А. Догадкина [60, с. 11; 550, с. 287], которые показали, что при различном изменении межмолекулярного взаимодействия с помощью разных пластификаторов (мягчителей) эффект прочности может быть раз-

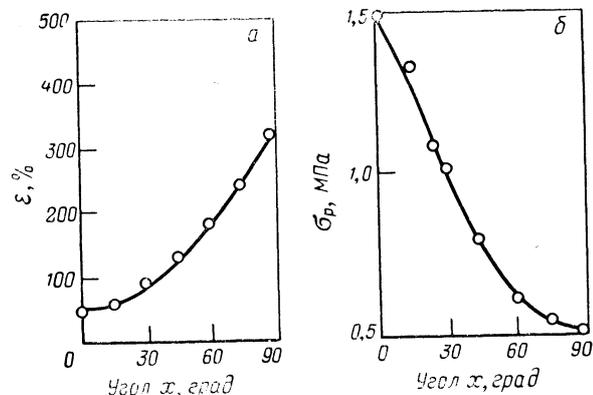


Рис. IV.19. Зависимость характеристик прочности анизотропной пленки поликапроамида от угла между направлением ориентации и направлением растягивающего усилия [549]:

$a - \epsilon$; $b - \sigma_p$.

личным. Ими было установлено, что возможно немонотонное изменение прочности с переходом через максимум при малых степенях набухания. Аналогичный немонотонный характер изменения при набухании наблюдается и для относительного удлинения вулканизатов. Авторы считают, что немонотонное изменение этих величин происходит в том случае, когда увеличение гибкости цепей и связанное с этим усиление эффекта ориентации оказывается большим, чем эффект ослабления межмолекулярного взаимодействия вследствие проникновения молекул растворителя в полимер.

В первом издании настоящей монографии было сказано, что «в связи с накапливающимися данными относительно влияния надмолекулярных структур на механические свойства полимеров следует ожидать двойного воздействия пластификаторов на надмолекулярные образования. По-видимому, следует различать проникновение молекул пластификатора между надмолекулярными образованиями и непосредственно в них. В зависимости от типа надмолекулярных образований и от характера проникновения молекул пластификатора будет наблюдаться либо умень-

шение, либо увеличение прочности. Однако экспериментальные данные по этому вопросу пока еще крайне скудны».

Убедительные экспериментальные данные были получены П. В. Козловым с сотрудниками. Они назвали пластификаторы, проникающие между высокоориентированными надмолекулярными образованиями, пластификаторами «межпачечной пластификации» в отличие от пластификаторов «внутрипачечной пластификации», которые проникают внутрь высокоориентированных надмолекулярных образований [229].

Влияние наполнителей

По влиянию на прочность полимеров наполнители можно разделить на две группы: усилители, увеличивающие прочность полимерного материала, и инертные наполнители, не увеличивающие его прочность. Нередко наполнитель вводят не для изменения свойств материала в определенном направлении, а просто для снижения стоимости изделия. Многие наполнители применяют для придания материалу определенного свойства, например негорючести, термостойкости и т. д. [551]. Но в ряде случаев наполнители являются обязательными компонентами композиции, без которых невозможно обеспечить необходимую прочность изделия. Это особенно резко проявляется в производстве резиновых изделий из синтетического каучука. Как известно, прочность вулканизатов некристаллизующихся синтетических каучуков очень мала, если в сырую резиновую смесь не вводить активных наполнителей (в большинстве случаев технического углерода).

Многочисленные исследования механизма действия наполнителей и их влияния на механические свойства вулканизатов показали, что эффект усиления некристаллизующихся каучуков в той или иной мере обусловлен образованием связи между частицами технического углерода и цепными молекулами полимера. Было показано [552, с. 103; 553, с. 1015], что усиление сопровождается образованием «сажевой структуры». Однако только методом скоростной киносъемки удалось получить непосредственную картину распределения напряжений и деформаций в месте разрыва наполненного и ненаполненного вулканизатов. Этим методом было изучено влияние активного и неактивного технического углерода на деформационные свойства вулканизатов в процессе разрыва [554, с. 17]. При исследовании был использован также метод микрокиносъемки.

Объектами служили вулканизаты некристаллизующегося нарийбутадиенового каучука, в котором эффект усиления проявляется достаточно четко. В вулканизаты вводили разные количества технического углерода — канальной сажи и для сравнения такое же количество менее активной термической сажи.

Увеличение концентрации термической сажи сопровождается монотонным уменьшением средней скорости разрыва, в то время

как для канальной сажи зависимость выражается кривой с минимумом.

Ранее было показано, что вулканизат характеризуется неоднородным распределением степени деформации по объему образца [294, с. 4]. Удалось определить степень дополнительной деформации [554, с. 17] в месте роста дефекта наполненного эластомера.

На начальной стадии деформации отношение $\gamma = d_p/d_n$ (см. рис. II.37) долгое время приблизительно равно единице. Однако по мере быстрого возрастания скорости разрыва это отношение также увеличивается. Наибольшее значение $\gamma_{\max} \approx 2$ наблюдается в момент, непосредственно предшествующий полному разрыву образца. Для вулканизата, наполненного канальной сажей, зависимость γ_{\max} от степени наполнения выражается кривой с максимумом, в то время как увеличение концентрации термической сажи в вулканизатах практически не влияет на γ_{\max} .

Следует отметить влияние степени наполнения и природы наполнителей на изменение дополнительной деформации во времени. Кривая $\gamma = f(t)$ характеризуется двумя величинами: τ_γ — временем, отсчитываемым с момента заметного увеличения γ до момента разделения образца на части, и γ_{\max} — максимальным значением дополнительной ориентации.

На кривой зависимости τ_γ от концентрации сажи для вулканизатов, содержащих канальную сажу, наблюдается максимум при 40 масс. ч. сажи на 100 масс. ч. каучука (рис. IV.20). Для вулканизатов, наполненных термической сажей, характерно монотонное, но весьма незначительное увеличение τ_γ по мере увеличения концентрации сажи.

Специфические особенности протекания процесса разрыва вулканизатов, наполненных канальной и термической сажами, по-видимому, связаны со всем комплексом прочностных свойств.

На рис. IV.21 и IV.22 приведены данные, характеризующие физико-механические свойства наполненных вулканизатов. Для исследуемых вулканизатов характерно монотонное увеличение модулей эластичности с увеличением концентрации сажи. Для вулканизатов, наполненных канальной сажей, типичными являются экстремальные зависимости характеристик прочности от степени наполнения. Для вулканизатов, наполненных термической сажей (в широком интервале наполнения) характерно моно-

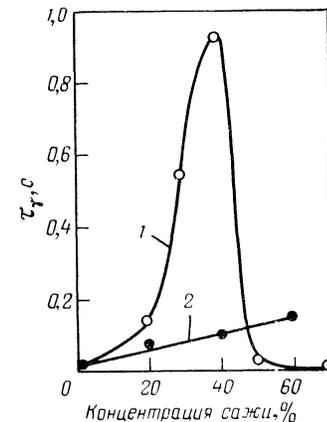


Рис. IV.20. Зависимость времени развития дополнительной ориентации от концентрации сажи:

1 — канальная сажа; 2 — термическая сажа [554].

тонное увеличение значений прочности при увеличении концентрации сажи.

При растяжении ненаполненных вулканизатов вследствие их неоднородности наблюдается неоднородное распределение напряжений. То же самое происходит и при растяжении наполненных вулканизатов, но в этом случае распределение напряжений оказывается более равномерным, потому что в местах перенапряжений разрушаются связи каучук — сажа.

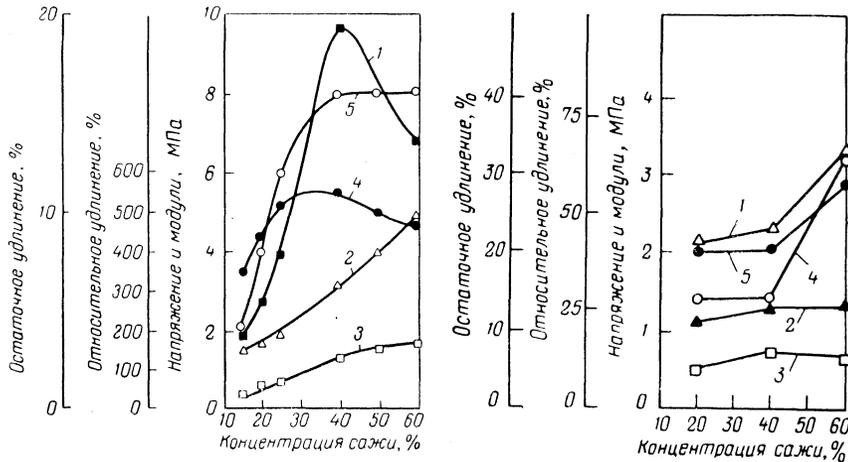


Рис. IV.21. Зависимость физико-механических свойств вулканизатов от степени наполнения канальной сажей:

1 — разрушающее напряжение, МПа; 2 — модуль при растяжении 300%, МПа; 3 — модуль при растяжении 100%, МПа; 4 — относительное удлинение, %; 5 — остаточное удлинение, %.

Рис. IV. 22. Зависимость физико-механических свойств вулканизатов от степени наполнения термической сажей:

1 — разрушающее напряжение, МПа; 2 — модуль при растяжении 300%, МПа; 3 — модуль при растяжении 100%, МПа; 4 — относительное удлинение, %; 5 — остаточное удлинение, % [554].

Под действием перенапряжений, локализованных в отдельных участках материала, образуются микронадрывы.

Напряжение, при котором начинается заметное образование микронадрывов, определяется прочностью связи между каучуком и ингредиентами резиновой смеси, а также условиями релаксации перенапряжений, зависящих в значительной мере от характера взаимодействия между частицами сажи и каучуком. Время, в течение которого развивается разрыв образца, а следовательно, и рост напряжения, способного вызвать заметную дополнительную ориентацию, практически не зависит от степени наполнения. При этом максимальные значения степени дополнительной ориентации в месте разрыва очень малы как в ненаполненных, так и в наполненных термической сажей вулканизатах. Можно пред-

положить, что суммарное взаимодействие между частицами термической сажи и макромолекулами каучука в вулканизатах слабое, что подтверждается малым значением гистерезисных потерь.

Частицы канальной сажи связаны с макромолекулами каучука значительно прочнее, чем частицы термической сажи. Поэтому значения τ_v (см. рис. IV.20) для вулканизатов с канальной сажей больше, и при наполнении каучука канальной сажей происходит не только его упрочнение, но и потеря деформируемости «связанных» макромолекул каучука. При степени наполнения вулканизата канальной сажей свыше 40 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука γ_{\max} и τ_v начинают уменьшаться. В процессе деформации, когда макромолекулы еще не ориентированы в достаточной мере, уже начинается процесс разрыва.

При наполнении термической сажей этого не происходит: наблюдается слабое возрастание γ_{\max} и τ_v до тех пор, пока определяющими становятся не эластические свойства системы, а механические свойства сажи, составляющей при высоких степенях наполнения основную часть материала. Вследствие слабой связи между каучуком и термической сажей вулканизаты не достигают значения γ_{\max} , которое имеет вулканизат, наполненный канальной сажей.

Наполнение активной канальной сажей сопровождается улучшением релаксационных свойств вулканизатов.

При наполнении вулканизатов канальной сажей до 40 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука сильно увеличивается время, необходимое для возникновения перенапряжений, достаточных для развития дополнительной ориентации исследуемых вулканизатов. Наполнение канальной сажей в этом интервале концентраций обязательно сопровождается развитием в вулканизате перед его разрывом более высоких напряжений, вызывающих значительную дополнительную ориентацию.

При концентрации канальной сажи более 40 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука образуются «сажевые структуры», резко ограничивающие подвижность цепных молекул, что влечет за собой как уменьшение степени дополнительной ориентации, так и уменьшение значения γ_{\max} .

Если применен активный наполнитель, разрастание области разрыва происходит в ориентированном материале и скорость роста разрыва заметно уменьшается (по сравнению с материалом, содержащим неактивный наполнитель). Эти явления сопровождаются увеличением прочности материала. Как было показано Б. А. Догадкиным с сотр. [552, с. 103], содержание 40 масс. ч. канальной сажи на 100 масс. ч. каучука соответствует завершённой непрерывной сажевой структуре. Дальнейшее повышение дозировки канальной сажи до такой степени увеличивает число связей сажа—каучук, что подвижность отрезков цепных молекул резко снижается, в результате исключается возможность заметного развития дополнительной ориентации. При содержании

канальной сажи в количестве 70 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука степень дополнительной ориентации становится такой же, как и в ненаполненных вулканизатах.

Изложенные выше соображения следуют из анализа макрокартины распределения напряжений и деформаций в процессе разрыва наполненного вулканизата. На киноустановке МКУ-1 были проведены микрокиносъемки разрыва наполненных вулканизатов (скорость съемки — 2 кадра в секунду), образцы которых деформировались до удлинения 800%. Было сконструировано специальное приспособление, позволяющее вести наблюдение и съемку в процессе растяжения вулканизата [554, с. 17]. Полученные микрокинофильмы дешифровали на широкоплечном дешифраторе.

Аналогично рассмотренной ранее макрохарактеристике $\gamma = d_p/d_n$ материал можно описать микрохарактеристикой γ_m , представляющей собой отношение расстояния между замеченными под микроскопом точками к расстоянию между ними в отдельные моменты времени после прекращения деформации образца.

Результаты обработки микрокинофильмов полностью воспроизводят картину, полученную на основании анализа материалов скоростных кинофильмов, в которых заснят процесс разрыва наполненных вулканизатов. И в этом случае вулканизат, наполненный канальной сажой, проявляет большую степень ориентации по сравнению с вулканизатом, наполненным термической сажой. Время, в течение которого развивается дополнительная ориентация, для образцов, наполненных канальной сажой, также больше.

Резюмируя полученные результаты, можно утверждать, что в оптимуме наполнения активной (в данном случае канальной) сажой наблюдается минимальная средняя скорость разрыва, которая является одной из главных характеристик прочности. Для вулканизатов, наполненных неактивной (термической) сажой, вместо минимума на кривой скорость разрыва — степень наполнения наблюдается монотонное уменьшение средней скорости разрыва.

Обнаружена тесная связь между образованием сажевой структуры в резине и степенью дополнительной ориентации материала в месте разрыва. Сама сажевая структура в каучуке непосредственно влияет на характеристику прочности, а именно на степень дополнительного растяжения в месте разрыва.

* * *

Прочность полимеров, как и других тел, существенным образом определяется особенностями их строения на молекулярном и надмолекулярном уровне. В зависимости от длины макромолекул, определяемой степенью полимеризации или молекулярной массой, а также в зависимости от интенсивности межмолекулярного взаимодействия при прочих равных условиях возможны различ-

ные механизмы механического разрушения полимеров. В самом деле, если на полимерное тело действует сила, то его разрушение при температурах выше T_c возможно либо путем перемещения линейных макромолекул или их ассоциатов друг относительно друга, либо путем разрыва самих макромолекул. Первый механизм реализуется, когда суммарное противодействие сил Ван-дер-Ваальса (суммирующихся по длине макромолекул) меньше противодействия разрушению химических связей по цепи. Противодействие сил Ван-дер-Ваальса существенным образом определяется флуктуациями тепловой энергии. Например, при вязком течении (при $T > T_r$) в основном реализуется механизм скольжения сегментов цепных молекул друг относительно друга. Однако при температурах ниже T_r чем больше длина макромолекул, тем чаще суммарная энергия связей межмолекулярного взаимодействия по цепи превышает энергию наиболее слабой химической связи в самой макромолекуле.

Если учесть, что в процессе разрушения кинетическими единицами могут являться не только сами макромолекулы, но и разнообразные их ассоциаты, то вырисовывается сложная картина возможных процессов разрушения полимерных тел. Причем, если ориентировать макромолекулы в направлении действия разрушающей силы в данном микрообъеме полимерного тела, то появляется возможность заменять противодействие разрушению сил Ван-дер-Ваальса противодействием за счет сил главных химических валентностей.

При рассмотрении разрушения полимеров в общем виде необходимо учитывать противодействие разрушению как межмолекулярных, так и химических связей. Если разрушение полимерного материала осуществляется в условиях, когда структура материала в ходе разрушения остается постоянной, то процесс подчиняется общим закономерностям прочности. Если же при разрушении полимерного материала реализуется его способность к высокоэластической деформации, сопровождающейся увеличением анизотропии материала, то условие, при котором разрыв подчиняется общим закономерностям, не соблюдается.

В этом случае наблюдается аномальная зависимость характеристик прочности от температуры и скорости деформации. Эти обстоятельства обуславливают возможность получения прямо противоположных выводов при сравнении характеристик полимера в различных температурных областях или при различных скоростях деформации.

Характерной особенностью полимерных материалов является многообразие надмолекулярных структур и относительная легкость перехода одних структурных форм в другие. Основные характеристики прочности очень резко изменяются с изменением надмолекулярной структуры материала. В настоящее время есть основание утверждать, что в зависимости от условий разрушения может существенно изменяться объем, в котором осуществляется

элементарный акт разрушения. При этом может изменяться механизм разрушения вплоть до изменения типа связей, рвущихся при разрушении образца.

Химическое строение, размеры и форма молекул влияют на прочность полимеров. Известны блок-сополимеры, которые при высоких значениях прочности развивают относительную деформацию при разрыве примерно 100%. Хорошо известны успехи, достигнутые при графитизации волокон, позволившей получать волокна с прочностью лучших сортов стали, а также ориентированные в особых условиях сверхвысокопрочные волокна типа «Кевлар».

Особенно наглядно проявляется влияние степени полимеризации. Полимер обладает измеримой механической прочностью только тогда, когда достигнуто некоторое минимальное значение степени полимеризации. С увеличением степени полимеризации (или молекулярной массы) прочность сначала увеличивается быстро, затем медленнее и наконец мало изменяется с ростом размеров макромолекул. Значения степени полимеризации, соответствующие каждому участку кривой, выражающей эту зависимость, оказываются тем меньше, чем сильнее межмолекулярное взаимодействие. Для полимеров, обычно применяющихся на практике, влияние межмолекулярной массы на прочность не является существенным, так как значения молекулярных масс уже достаточно велики. В интервале молекулярных масс практически применяемых каучуков соблюдается линейная зависимость между значениями обратной молекулярной массы и разрушающего напряжения.

Большую роль играют размеры участков макромолекул, заключенных между соседними узлами пространственной сетки. Так, особо прочные сорта полиуретанов получены при использовании монодисперсных олигомеров. Большое значение имеет число так называемых проходных макромолекул, соединяющих между собой высокоориентированные области.

Следует иметь в виду, что структура полимера изменяется в процессе деформации до разрушения. Частично эти изменения обратимы. Во всяком случае, чем более гибки макромолекулы, чем менее интенсивно межмолекулярное взаимодействие, тем более отлична структура полимера в момент разрыва от исходной.

Влияние пластификаторов, как правило, сводится к уменьшению межмолекулярного взаимодействия между участками молекул и выражается поэтому в увеличении деформируемости и уменьшении прочности. Это влияние осуществляется внутри элементов надмолекулярной структуры или между ними. Однако следует иметь в виду, что введение пластификаторов облегчает ориентацию материала в месте роста области разрыва, облегчает рассасывание перенапряжений, и в силу этих причин в некоторых случаях введение пластификаторов может сопровождаться существенным увеличением прочности. Такой эффект наблюдают даже

при набухании полимеров, состоящих из легко деформируемых макромолекул, например вулканизатов каучуков.

Большое влияние на прочность полимеров оказывает регулярность структуры: регулярность расположения в цепных молекулах структур 1—2 и 1—4, соотношение изотактической, синдиотактической фракций и т. п. Как правило, при прочих равных условиях увеличение плотности полимера сопровождается увеличением его прочности. Наличие разветвлений способствует образованию менее плотной (по сравнению с неразветвленной структурой) упаковки, что сильно снижает прочность полимера.

Весьма важным является также влияние степени поперечного сшивания полимера на прочность. Для полимеров с хорошо ориентированной структурой или состоящих из жестких макромолекул увеличение степени поперечного сшивания сопровождается увеличением прочности. Если же в полимере в процессе нагружения увеличивается степень ориентации, то при малых степенях сшивания увеличение степени сшивания также сопровождается возрастанием прочности, при достижении же больших степеней поперечного сшивания затрудняется ориентация звеньев цепных молекул в процессе разрыва, поэтому дальнейшее увеличение степени поперечного сшивания сопровождается уменьшением прочности. На прочность существенное влияние оказывает также характер распределения поперечных связей (например, равномерность или положение относительно концов макромолекул).

В настоящей главе в общих чертах было рассмотрено влияние различных факторов на характеристики прочности. Задачей конструкторов и технологов, работающих в области полимерных материалов, является учет общих закономерностей прочности при создании полимерных материалов с заданными свойствами. При этом необходимо учитывать как особенности строения полимеров, так и режимы эксплуатации изделий. Большое разнообразие химических структур различных полимерных материалов и разнообразие ингредиентов, применяемых в полимерных композициях, дает в этом отношении технологам-полимерщикам практически неограниченные возможности.

РАЗРУШЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Молекулярно-кинетическая концепция разрушения

В гл. I рассказывалось о первых попытках определения характеристик прочности, основанных на учете параметров структуры и сил взаимодействия элементов структуры друг с другом (65, 67—74).

Аномально большие расхождения между теоретическими и экспериментальными характеристиками прочности были отнесены за счет игнорирования двух важных факторов. Первым из них является вклад флуктуаций тепловой энергии в элементарный акт разрыва связей. Вторым — существенное расхождение между значением напряжения, действующего в вершине магистрального дефекта, и номинального значения, которым характеризуется прочность образца. Учет второго фактора основан на изучении природы дефектов, рост которых приводит к разделению образца на части; на изучении кинетики роста этих дефектов, а также на определении степени напряженности связей в вершине растущего дефекта. Эти вопросы будут рассмотрены ниже. Что касается первого фактора — вклада флуктуаций тепловой энергии в элементарный акт разрыва связей, то, по-видимому, указание на этот счет впервые было сделано Цвики [67, с. 131], который относил большое расхождение теоретического и экспериментального значений разрушающего напряжения кристаллов поваренной соли за счет того, что в этом расчете не учитывали тепловое движение, приближающее элементы структуры к тому состоянию, в котором они находятся после разрыва. Несколько позже Понселе [91, с. 1] выдвинул гипотезу термофлуктуационного распада связей в вершине растущей трещины в твердом теле. Этой точки зрения придерживается ряд исследователей, считающих, что именно термоактивационный механизм разрыва напряженных связей является главной причиной зависимости характеристик прочности от времени действия внешней силы, от скорости нагружения и от температуры [92, с. 127; 93, с. 275; 94, с. 200; 10, с. 1677; 95, с. 416; 12, с. 53; 96, 97, с. 447; 98, с. 928 и др.].

В литературе встречаются попытки дифференцировать работы, основанные на термофлуктуационной концепции разрушения, на две группы [36, с. 449]. К первой относят работы [92—98], в которых термоактивированный механизм разрыва напряженных

связей является основной причиной зависимости характеристики прочности от времени действия внешней силы. Полагают, что в этом случае после нагружения образца «на связи устанавливается некое постоянное напряжение, а спустя время $\tau_{св}$ под действием тепловой флуктуации напряжение резко поднимается и связь распадается». Ко второй относят исследования [28, с. 716; 126, с. 51; 127, с. 912; 128, с. 527, 129, с. 31; 130, с. 177; 131, с. 1231; 132, с. 1139; 133, с. 157; 134, с. 26; 135, с. 156], в которых температурно-временная зависимость характеристик прочности обусловлена деформационными и релаксационными процессами, приводящими к постепенному увеличению локальных напряжений до разрывного уровня.

Такое деление представляется автору основанным на убеждении, что все рассмотренные исследования проводили при постоянном деформирующем напряжении (как это принято при оценке прочности временной характеристикой — долговечностью). Между тем некоторые работы проводили при постоянно увеличивающейся нагрузке. Этот метод принят при характеристике прочности разрушающим напряжением. В последнем случае напряжение связи всегда непрерывно возрастает и характер изменения локального усилия не определяет принятый механизм разрушения, так как локальное напряжение при этом виде испытания должно увеличиваться и тогда, когда причиной разрыва связей являются флуктуации тепловой энергии.

К работам, обосновывающим термофлуктуационный механизм, относится, в частности, попытка количественного описания разрыва полимеров [15, с. 425] с помощью уравнения Александра—Гуревича:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_0 - \alpha \sigma}{kT}}$$

Термофлуктуационный механизм разрушения обосновали с помощью эксперимента на образцах с равной степенью поперечного сшивания, но существенно отличающихся интенсивностью межмолекулярного взаимодействия. Авторы [15, с. 425] утверждали, что «с повышением температуры уменьшается число межмолекулярных связей, несущих нагрузку при данной частоте приложения деформирующей силы». Это значит, что основной причиной разрыва связей авторы считают флуктуации тепловой энергии. В то же время условие нагружения (возрастание нагрузки вплоть до разрыва образца) обуславливало в рассматриваемом случае непрерывное возрастание локального напряжения на связи.

Термофлуктуационный механизм характеризуется преодолением потенциального барьера взаимодействия элементов структуры (U) за счет работы внешних сил ($\sigma\alpha$) и флуктуаций тепловой энергии (kT). Поэтому естественно было изучить влияние этих трех факторов на прочность. Как указывалось выше, варьирование значений потенциального барьера достигалось за счет разных

уровней межмолекулярного взаимодействия. Впоследствии этот метод (вариация интенсивности межмолекулярного взаимодействия за счет концентрации полярных атомных групп при сохранении постоянной степени поперечного сшивания) неоднократно использовался различными исследователями. Хотя природа химических связей, препятствующих разрушению образца, и их концентрация были для всех образцов одинаковыми, тем не менее при конечных скоростях нагружения разрушающее напряжение оказывалось тем больше, чем больше уровень межмолекулярного взаимодействия.

Если бы сопротивление разрушению обуславливалось бы только противодействием за счет сил главных химических валентностей, то в рассматриваемом случае значения разрушающих напряжений для всех трех типов полимеров были бы одинаковыми, так как характер химических связей в цепи и между цепями для всех трех типов образцов одинаков. Однако одинаковые сопротивления разрушению получались только при одном способе испытания, а именно при так называемом квазиравновесном способе деформации. При этом образцы подвергаются последовательной деформации, проходящей ряд дискретных значений вплоть до разрушения. Каждое из значений деформации поддерживается такое время, в течение которого в основном заканчивается процесс релаксации напряжения. Смысл такого метода заключался в том, что при заданной постоянной температуре испытания в результате флуктуаций тепловой энергии связи межмолекулярного взаимодействия рвутся чаще, чем связи сил главных химических валентностей. Поэтому, если в элементарном акте разрыва одновременно рвутся связи первого и второго рода, то при квазиравновесном способе испытания межмолекулярные связи не противодействуют разрыву, поскольку они были преодолены при значениях деформаций, предшествующих разрушающему.

Испытания, проведенные с конечным значением скорости деформации, характеризуются противодействием разделению элементов структуры вулканизата не только за счет сил главного сродства, но и за счет сил межмолекулярного взаимодействия. Поэтому разрушающее напряжение для испытанных образцов вулканизата оказывалось тем большим, чем больше была концентрация полярных нитрильных групп.

На рис. IV.3 были изображены кривые деформации до разрыва вулканизатов, содержащих: 18% нитрильных групп (СКН-18), 26% (СКН-26) и 40% (СКН-40).

Из анализа представленных данных следует, что разрушающее напряжение для всех трех типов испытанных образцов одинаково при квазиравновесном способе испытания и оказывается тем большим, чем больше концентрация полярных атомных групп при растяжении с конечным значением скорости. Для развития молекулярно-кинетической концепции разрушения, основанной на термофлуктуационном механизме преодоления связей, препят-

ствующих разделению образца на части, необходимо было получить и проанализировать зависимости характеристик прочности от скорости нагружения (или от времени действия деформирующей силы) и от температуры.

Такие эксперименты проводились неоднократно, что позволило Гулю уже в 1952 г. [8, с. 145—148; 140, с. 953] иллюстрировать положения термофлуктуационной концепции на примере разрушения эластомеров, а позже на многочисленных примерах исследования разрушения силикатных стекол [141, с. 46], вулканизатов [142, с. 267; 494, с. 229; 295, с. 1364; 63, с. 111] и других материалов.

В качестве примера можно привести температурные зависимости разрушающего напряжения, полученные для вулканизатов и поликарбоната [9, с. 475]. На рис. V.1 изображена зависимость разрушающего напряжения поликарбоната от $1/T$, а на рис. V.2 и V.3 аналогичные зависимости, полученные соответственно для вулканизатов и полистирола. Во всех рассмотренных случаях температурные зависимости разрушающего напряжения спрямляются в координатах $\ln \sigma_p = f(1/T)$. Характерна также зависимость разрушающего напряжения от скорости растяжения или функционально связанной с ней скоростью нагружения.

Температурная зависимость характеристик прочности свидетельствует о существенной роли теплового движения и процессе разрыва полимера. Влияние скорости растяжения приписывали [294, с. 4, 296, с. 973] зависимости скорости роста генерального дефекта от скорости растяжения.

Вследствие существования такой зависимости [296, с. 973] с увеличением скорости растяжения успевает произойти меньшее число флуктуаций тепловой энергии, способствующих разрыву связей. Поэтому при прочих равных условиях увеличение скорости растяжения или вообще увеличение скорости нагружения способствует возрастанию значений характеристик прочности — разрушающего напряжения, удельной работы разрушения и т. п. Аналитически наблюдаемые зависимости (если не происходит перехода из одного состояния в другое) были выражены в форме

$$\sigma_p = K_1 v e^{U/RT} \quad (V.1)$$

где v — скорость роста генерального дефекта; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Из экспериментальных данных, полученных в исследуемом интервале температур, следует, что до скачкообразного перехода угловой коэффициент линейной зависимости $\ln \sigma_p = f(1/T)$ уменьшается с увеличением скорости деформации, задаваемой внешней силой. При прочих равных условиях с увеличением V увеличивается значение разрушающего напряжения. При этом U уменьшается с ростом σ_p в пределах исследуемых температур.

Предполагалось, что U численно равно количеству энергии, необходимой для осуществления элементарного акта разрыва

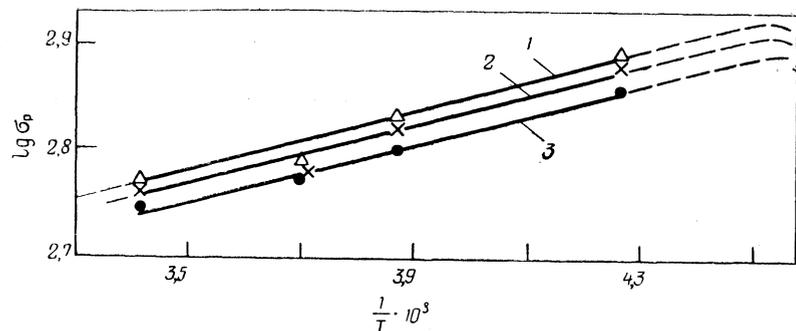


Рис. V.1. Температурная зависимость разрушающего напряжения поликарбоната. Скорость растяжения:
 1 — $8,3 \cdot 10^{-3}$ м/с; 2 — $8,3 \cdot 10^{-5}$ м/с; 3 — $8,3 \cdot 10^{-6}$ м/с.

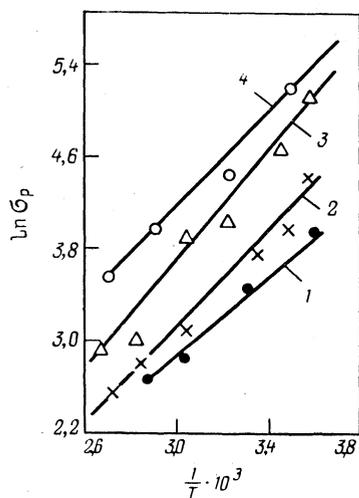


Рис. V.2. Температурная зависимость разрушающего напряжения вулканизованного каучука. Скорость растяжения:
 1 — $2,2 \cdot 10^{-6}$ м/с; 2 — $1,7 \cdot 10^{-4}$ м/с; 3 — $1,7 \times 10^{-4}$ м/с; 4 — $1,7 \cdot 10^{-6}$ м/с [397, с. 147].

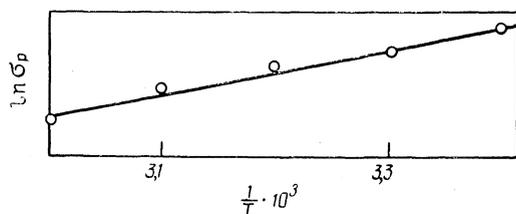


Рис. V.3. Температурная зависимость разрушающего напряжения для полистирола. Скорость растяжения $8,3 \cdot 10^{-4}$ м/с.

[143, с. 218]. По-видимому, в элементарном акте разрыва происходит, как правило, одновременный разрыв нескольких связей, препятствующих разрушению сплошности образца. Эти связи могут быть обусловлены силами главных химических валентностей ХС или силами межмолекулярного взаимодействия СМ. В общем виде элементарный акт разрыва может сопровождаться преодолением как ХС, так и СМ.

В связи с тем что разрушение полимера сопровождается разрывом одних связей и возникновением других, этот процесс целесообразно рассмотреть с точки зрения протекания реакции, в которой кинетическими и структурными единицами являются не молекулы, а элементарные объемы, относящиеся скорее к надмолекулярному уровню.

Под действием порции энергии Ω , которую масса микрообъема X_2 получит в результате механического нагружения образца в целом, этот микрообъем разделится на две части:



где X' — масса вещества, относящаяся к одной из двух поверхностей, образованных в результате элементарного акта разрыва.

Аналогия между процессом разрушения и реакцией сводится не только к разрыву связей ХС и СМ. Она проявляется еще более отчетливо при сравнении элементарных актов, например химического взаимодействия молекул и разрушения полимеров. При химическом взаимодействии сближающиеся молекулы реализуют запас кинетической энергии в процессе сближения и увеличивают запас потенциальной энергии системы. При этом начальные конфигурации переходят в конечные и существует некоторая промежуточная конфигурация, являющаяся критической для данного процесса. Критическая конфигурация имеет место в максимуме поверхности потенциальной энергии. Свойства поверхности потенциальной энергии определяют природу активированного комплекса так же, как это происходит при химической реакции, в ходе которой рвутся связи ХС, или при вязком течении, в ходе которого рвутся связи СМ. Энергия перераспределяется по степеням свободы колебательного, поступательного и вращательного движения в соответствии с образованием новых конфигураций. Кинетический элемент, перейдя через потенциальный барьер, практически «мгновенно теряет» часть накопленной энергии [144, 145].

В элементарном акте разрушения роль молекул играет фрагмент, заключенный в элементарном объеме разрушения — ЭОР. Потенциальная энергия ЭОР увеличивается не при взаимодействии со сближающейся молекулой, а в результате нагружения образца в целом.

Запас потенциальной упругой энергии образца увеличивается, но в зависимости от структуры полимера и его релаксационных свойств энергия распределяется неравномерно, локализуясь в отдельных микрообъемах больше, чем в других.

Если в данный микрообъем поступит достаточное количество энергии для преодоления потенциального барьера перехода в новое состояние, то произойдет элементарный акт разрушения. Часть энергии, сообщенной рассматриваемому микрообъему, превращается в энергию поверхности. При этом часть связей (безразлично ХС и СМ), препятствующая разделению микрообъема на две части, будет разорвана. Наряду с поступлением энергии при механическом нагружении проходят процессы распределения энергии по связям, обеспечивающим сплошность образца. Неравномерность распределения энергии определяется релаксационными свойствами материала, степенью его структурной однородности и формой образца. Необратимое перемещение ЭОР из объема на образующуюся поверхность под действием деформирующего напряжения аналогично необратимому перемещению сегментов макромолекул вязкого течения при растяжении полимера, которое с успехом рассматривалось с точки зрения теории кинетики реакций. Как известно, вязкое течение описывается уравнением [146]

$$\eta = B e^{E_{\text{вязк}}/RT} \quad (V.3)$$

где $E_{\text{вязк}}$ — энергия активации вязкого течения.

Для одноосной деформации вязкого течения полимера под действием напряжения σ со скоростью v закон течения имеет вид:

$$\sigma = v B_1 e^{E_{\text{вязк}}/RT} \quad (V.4)$$

Аналогичное уравнение, выводимое на основании теории абсолютных скоростей реакций:

$$\sigma = \left(\frac{v h N}{V} e^{\Delta S^\ddagger/R} \right) e^{\Delta H^\ddagger/RT} \quad (V.4a)$$

где V — «молярный объем»; N — число Авогадро; ΔH^\ddagger — изменение энтальпии; ΔS^\ddagger — изменение энтропии в процессе активации.

Применимость закона распределения Больцмана и постоянство значений ΔS^\ddagger в исследуемом интервале температур в первом приближении могут быть установлены экспериментально из соотношения $\ln \sigma_p = f(1/T)$.

Выражение (V.4a) выводится также из рассмотрения процесса разрушения как реакции, аналогичной вязкому течению полимера. Сравнивая его с уравнением (V.1), замечаем, что

$$\frac{1}{K_2} = \frac{\sigma_p}{\sigma} = \frac{K_1 v e^{U/RT}}{\left(h N / V e^{-\Delta S^\ddagger/R} \right) v e^{\Delta H^\ddagger/RT}} \quad (V.5)$$

где K_2 — коэффициент концентрации напряжения, показывающий во сколько раз напряжение в вершине растущего надрыва больше номинального, приложенного к образцу в целом.

Изменение энтальпии при переходе от исходного состояния ЭОР (до разрушения) к состоянию, соответствующему максимуму на поверхности потенциальной энергии, при условии постоянства объема равно экспериментальному значению энергии активации

$E_{\text{эксп}}$, т. е. $U = E_{\text{эксп}} = H^\ddagger$ (так как $\ln \sigma_p$ и $1/T$ связаны линейной зависимостью, то можно принять ΔS^\ddagger постоянным). Коэффициент K_2 зависит от формы и размеров микродефектов, а также от характера распределения напряжений по цепям. Как первое, так и второе поддается количественной обработке. Значение K_2 для полимеров при температурах ниже T_c принимается обычно равным 10. После подстановки в уравнение (V.1) значения K_1 из формулы (V.5) и выражения v [296] через скорость деформации V_1

$$\sigma_p = \left[K_2 \frac{h N}{V} e^{-S^\ddagger/R} + A V_1^n \right] e^{U/RT}$$

Это уравнение вскрывает физически обоснованную связь между значениями разрушающего напряжения, характеристиками структуры полимера, температурой и скоростью деформации.

Вследствие того что разрушается полимер со структурой и релаксационными свойствами, отличными от структуры и свойств полимера до нагружения, значение U отражает не только свойства материала, но и условия разрушения.

В настоящее время советскими исследователями установлен флуктуационный механизм разрушения полимеров. Такое общее представление об этом процессе разделяется практически всеми авторами.

Согласно этим представлениям разрушение химических связей и нарушение межмолекулярного взаимодействия происходит вследствие флуктуаций тепловой энергии. Прикладываемое внешнее напряжение увеличивает вероятность преодоления связей между элементами структуры. Вследствие того что увеличение частоты разрывов связей между элементами структуры сопровождается увеличением скорости разрыва образца в целом, повышение температуры, как и возрастание напряжения, ускоряет разрушение полимера [421, с. 738].

Это является причиной зависимости между долговечностью и статическим разрушающим напряжением. Такая зависимость в связи с механизмом разрушения полимеров систематически изучалась С. Н. Журковым с сотр. [10, с. 1677; 37, с. 66; 38, с. 1249; 47, с. 933; 49, с. 68]. Как было показано выше, для таких материалов, как пластмассы, волокна и т. п., долговечность связана с разрушающим напряжением следующим соотношением:

$$\tau_p = A e^{-\alpha \sigma_p}$$

где A и α — параметры уравнения.

Параметры A и α изменяются с температурой [657, с. 881], вследствие чего прямые $\lg \tau_p = f(\sigma_p)$ при разных температурах образуют пучок, выходящий из одного полюса. Временная зависимость прочности выражена тем слабее, чем ниже температура испытания.

Температурная зависимость долговечности для твердых тел и полимеров, структура которых не изменяется в процессе деформации, описывается выражением

$$\tau_p = \tau_0 e^{U/kT} \quad (V.6)$$

Как показали исследования С. Н. Журкова с сотрудниками, значение U во многих случаях уменьшается с возрастанием σ_p :

$$U = U_0 - \gamma \sigma_p \quad (V.7)$$

где U_0 — энергия активации элементарного акта процесса разрушения в отсутствие напряжения; γ — структурно-чувствительный параметр, отражающий изменение структуры.

С. Н. Журков и Т. П. Санфирова [565, с. 237] показали, что для металлов значение U_0 близко к энергии сублимации. Они считают, что U_0 равно энергии химических связей. Из зависимостей (V.6) и (V.7) вытекает температурно-временная зависимость прочности твердых тел:

$$\tau_p = \tau_0 e^{\frac{U_0 - \gamma \sigma_p}{kT}} \quad (V.6a)$$

Эта зависимость соблюдалась в интервале времен от 10^{-3} до 10^7 с. Выше уже упоминалось, что параметры уравнения (V.6a) перестают быть постоянными для полимеров, как только реализуется специфическая способность деформирования макромолекул под нагрузкой.

Вполне естественно, что приведенная выше общая закономерность проявления прочностных свойств твердых тел связана с зависимостью скорости роста микротрещин от напряжения. Эту зависимость исследовали на тонких прозрачных пленках ацетата целлюлозы [38, с. 1249]. Как будет показано в дальнейшем, для эластомеров наблюдается иная зависимость.

Непосредственное наблюдение за состоянием образцов ацетата целлюлозы, находящихся под нагрузкой, проводилось с помощью установки для микросъемки. В отличие от скоростной кинофото-съемки, описанной ранее, в этом случае применялась замедленная киносъемка для изучения медленных процессов разрушения, протекающих при испытании на долговечность. Наблюдение показало, что в соответствии с данными других авторов [51, с. 127; 494, с. 241] на развитие микротрещин расходуется основная часть времени до разрыва.

После нагружения довольно скоро на краю образца появляется маленькая сквозная трещина. Ее размеры постепенно увели-

чиваются. По мере роста трещины скорость ее разрастания все более увеличивается. Процесс носит самоускоряющийся характер и заканчивается полным разрывом образца.

Киносъемка процесса роста трещины дает представление о картине разрушения лишь до определенного момента. Последние стадии этого процесса проходят со столь большой скоростью, что не могут быть зафиксированы при съемке с обычными скоростями.

Кинофильмы о процессе роста трещины позволили проследить кинетику их развития. Было определено изменение длины трещины с течением времени. Оказалось, что длина трещины в образце, растягиваемом под действием постоянного груза, растет с ускорением как при больших, так и при малых напряжениях. Скорость роста трещин закономерно возрастает при увеличении растягивающей нагрузки.

Опытным путем была определена зависимость скорости роста трещин от среднего напряжения в неразорванной части образца. По снятым микрокинофильмам измеряли скорость роста трещины v , отвечающую соответствующим значениям σ_p . Результаты измерений, нанесенные на график в координатах $\lg v - \sigma_p$, для двух исследованных материалов показали, что экспериментальные точки в обоих случаях хорошо укладывались на прямые линии. Таким образом, скорость роста длины трещины экспоненциально зависит от напряжения:

$$v = v_0 e^{\beta \sigma_p}$$

где v_0 и β — постоянные, определяемые структурой материала.

Из эксперимента следует также, что при переходе от одного образца к другому для данного материала предэкспоненциальный множитель v_0 изменяется, в то время как коэффициент β практически остается постоянным. Для диацетата целлюлозы $\beta = 4,0$ и $v_0 \approx 10^{-22}$ мм/с, для триацетата целлюлозы $\beta = 12$ и $v_0 \approx 10^{-93}$ мм/с. Предэкспоненциальный множитель для триацетата целлюлозы на много порядков меньше, в связи с чем этот материал значительно прочнее.

Рост трещины при разрыве под действием постоянной нагрузки сопровождается постепенным увеличением напряжения σ . Это, в свою очередь, резко увеличивает скорость роста трещины и определяет самоускорение развития трещины.

Экспоненциальный рост зависимости скорости распространения трещины от напряжения обуславливает преимущественные условия для развития трещин в перенапряженных микрообластях. При наличии перенапряжения скорость роста трещин будет намного выше средней скорости развития микротрещин в остальном, перенапряженном объеме образца. Ускорение роста трещины при последующем ее развитии еще больше усиливает неравенство условий. Микротрещина, рост которой начался из перенапряженного центра, за данный отрезок времени успеет развиваться в большую трещину, являющуюся причиной разрыва образца.

Таким образом, основными факторами, определяющими разрушение твердых полимеров, являются напряжение и температура. Напряжение понижает потенциальный барьер перехода из состояния до разрыва к состоянию после разрыва, а энергия теплового движения кинетических единиц помогает им преодолеть этот потенциальный барьер, т. е. разрушает связи.

Современные теоретические представления советских исследователей относительно механизма разрыва основаны на рассмотрении роста трещин или надрывов в полимерах как последовательного разрыва связей в их вершинах под действием тепловых флуктуаций и с помощью приложенного напряжения.

Г. М. Бартенев [13, 657] рассматривает механизм роста и смыкания трещин в хрупком теле, исходя из молекулярной модели трещины. Если в вершине трещины рвется связь, то преодолевается потенциальный барьер U , а величина барьера при восстановлении связей между элементами структуры равна U' .

В нагруженном твердом теле потенциальная энергия частиц на свободной поверхности больше, чем внутри тела, и потенциальный барьер U больше барьера U' . Разность $U - U'$ равна поверхностной потенциальной энергии твердого тела, отнесенной к двум частицам:

$$U - U' = 2\alpha'\lambda_0^2$$

где α' — потенциальная поверхностная энергия; λ_0 — равновесное расстояние между частицами.

Рассматривая одноосное растяжение тонких образцов в виде полосок, учитывают, что напряжение Π в вершине трещины длиной l больше напряжения, приложенного к образцу в целом:

$$\Pi = \beta\sigma' = \beta \frac{\sigma}{1-y}$$

где β — коэффициент концентрации напряжения; σ' — фактическое напряжение в неразрушенном сечении образца; $y = l/L$ (L — ширина образца в виде полоски).

Частоты флуктуаций, приводящих соответственно к росту и смыканию трещины, равны

$$v_1 = v_0 e^{-\frac{U-\omega\beta\sigma'}{kT}}; \quad v_2 = v_0 e^{-\frac{U'+\omega'\beta\sigma'}{kT}}$$

где v_0 — частота тепловых колебаний группы частиц, одновременно участвующих в разрыве или восстановлении связей.

В соответствии с этим скорости роста и смыкания трещины равны $v_1 = \lambda v_1$ и $v_2 = \lambda v_2$, а фактическая скорость роста трещины равна $v = v_1 - v_2$. При напряжениях, не очень близких к безопасному σ_0 (когда $v_1 = v_2$), имеем $v_1 \gg v_2$ и фактическая скорость роста трещины равна

$$v = \lambda v_0 e^{-\frac{U-\omega\beta\sigma'}{kT}}$$

Г. М. Бартенев считает, что при напряжениях, больших безопасного σ_0 и меньших критического σ_k , трещина на первой стадии растет с увеличивающейся скоростью, а при переходе ко второй стадии разрыва — с постоянной критической скоростью v_k . На первой стадии разрыва скорость роста трещины определяется выражением

$$v = \lambda v_0 \left(e^{-\frac{U-\omega\beta\sigma'}{kT}} - e^{-\frac{U'+\omega'\beta\sigma'}{kT}} \right)$$

Долговечность образца, согласно расчетам Бартенева, складывается из времени разрыва на первой и второй стадиях:

$$\tau_D = \int_0^{l_k} \frac{dl}{v} + \tau_k \frac{L-L_k}{L} = L \int_0^{y_k} \frac{dy}{v} + \tau_k (1-y_k) \quad (V.8)$$

где l_k и y_k — критические абсолютная и относительная длины трещины, соответствующие переходу к быстрой стадии разрыва $\sigma' = \sigma_k$; τ_k — время разрушения образца при приложении сразу критического напряжения.

Первый член уравнения (V.8) соответствует времени разрушения на медленной стадии, а второй — на быстрой.

Используя некоторые упрощения, Г. М. Бартенев получил [401, с. 88] временную зависимость прочности в виде

$$\tau_D = C e^{\frac{U-\gamma\sigma}{kT}} \quad (V.9)$$

где $C = LkT/(\lambda v_0 \omega \beta \sigma)$.

Если пренебречь слабой зависимостью предэкспоненциального множителя от температуры и напряжения, то формула (V.9) совпадает с уравнением (V.6a).

Для полимеров постоянная C оказалась равной $10^{-5} - 10^{-6}$ с, в то время как опыт дает значение примерно 10^{-12} с. Расхождение теории с опытом устраняется при учете зависимости U от температуры [566].

Принимая в первом приближении, что $U = U_0 - aT$ (где U_0 — значение U , экстраполированное к абсолютному нулю, a — постоянная, зависящая от типа связей и структуры материала, и $1/\lambda = n$ — число связей, приходящихся на единицу пути трещины), Г. М. Бартенев получил временную зависимость прочности в следующем виде:

$$\tau_D = \frac{nLke^{a/k}}{v_0} \cdot \frac{T}{\omega\beta\sigma} \cdot e^{\frac{U_0-\omega\beta\sigma}{kT}}$$

В изложенной теории потенциальный барьер вводится независимо от того, какого типа связи ответственны за прочность полимера. Однако последний вопрос также требует внимательного изучения.

Теория прочности полимеров должна дать ответ на два основных вопроса: какого типа связи рвутся при разрушении полимера с данной надмолекулярной структурой при данных условиях деформации и каков механизм разрушения этих связей. Ответы на эти вопросы позволяют химикам-синтетикам определять химические структуры, обеспечивающие получение прочных полимеров, химикам-технологам по переработке пластических масс указывают, какого типа надмолекулярные структуры необходимо формировать в процессе переработки, а потребителям помогают выбрать полимерный материал для эксплуатации в конкретных условиях. Эти ответы, как видно из изложенного, взаимосвязаны, так как в зависимости от условий нагружения механизм разрушения может быть различным [9, с. 474; 365, с. 713; 493].

В качестве иллюстраций рассмотрим кинокадры разрушения полимеров, снятые в поляризованном свете в широком интервале температур (см. рис. II.53 и II.54). На рис. II.53, *а, б* изображена картина, предшествующая разрушению аморфных образцов полиметилметакрилата и полиэтилентерефталата при стандартных скоростях разрушения при комнатной температуре. В концентраторах напряжений перпендикулярно деформирующей силе возникает поверхность, по которой располагается слой перенапряженных макромолекул или их частей. На определенной стадии нагружения по этой поверхности происходит разделение образца на части (см. рис. II.53, *в*).

При температуре выше температуры стеклования структура образцов перед разрушением существенным образом перестраивается, причем зона перенапряжений в вершине надреза располагается не перпендикулярно, а вдоль действующей силы. Форма концентратора напряжений меняется, становясь вытянутой вдоль оси деформации образца. Рвется материал, отличающийся от исходного как структурой, так и релаксационными свойствами [494, с. 241]. Происходит переход от одного механизма разрыва к другому, который иллюстрируется картиной распределения напряжений и деформаций в процессе разрыва.

Возможные механизмы разрушения полимеров

Для решения проблемы регулирования характеристик прочности полимеров очень важно определить тип связей, противодействующих разрушению, и выяснить зависимость типа этих связей от условий эксплуатации. Другими словами, необходимо выяснить возможность реализации различных механизмов разрушения, отличающихся друг от друга энергией рвущихся связей. Знание механизмов разрушения будет способствовать также более эффективному использованию данного полимерного материала с учетом тех условий эксплуатации, при которых наиболее эффективно реализуются прочностные свойства полимеров.

Если сопротивление разрушению определяется противодействием сил главных валентностей, то, естественно, что достигнуть определенную прочность можно уже при синтезе полимеров с прочными химическими связями в основной цепи. Чем прочнее эти связи, чем больше значение энергий этих связей, тем прочнее должен быть полимер. Разрыв химических связей обуславливает прочность материала только при достаточно больших значениях молекулярной массы. При этом энергия суммарного противодействия отрыву элементов структуры друг от друга за счет межмолекулярного взаимодействия должна быть больше энергии рвущихся химических связей [297, с. 314]. Увеличение числа химических связей, несущих нагрузку, сопровождается увеличением прочности материала также в случае трехмерных структур, содержащих химические связи. Это происходит, например, при химическом сшивании молекул полимера. В дальнейшем будет показано, что ориентация анзодиаметричных элементов структуры способствует преимущественному разрыву химических связей.

Второй аспект проблемы прочности полимеров — изучение механизма разрыва связей позволяет осуществлять увеличение прочности путем использования полимерных материалов в условиях, при которых он проявляет наибольшее сопротивление разрушению. Такой подход приводит к понижению пиков перенапряжений [297, с. 30], созданию многослойных материалов [297, с. 319], наполнению активными наполнителями, созданию заранее заданных структур в результате воздействия магнитного, электрического или механического поля [298, с. 135—137].

При анализе сформулированных выше аспектов проблемы прочности полимеров важно учитывать изменение их структуры в процессе нагружения. Заключительный этап разрушения происходит в системе, существенно отличающейся структурными характеристиками от исходной [299, с. 92]. Поэтому при изменении температуры и скорости нагружения (или времени действия силы) возможен переход от одного механизма разрушения к другому [300, с. 197]. Эта точка зрения [143, с. 218] в дальнейшем нашла подтверждение в экспериментах ряда ученых, например в работах Вильямса, Девриза, Ройланса [301, с. 197; 302, с. 127—135]. Следует заметить, что на практике часто происходит разрушение предварительно ориентированных в направлении нагружения волокон или пленок. Система такого типа практически лишена способности изменять конформационный набор макромолекул в процессе разрушения. В таких системах при достаточно большой молекулярной массе противодействовать разрушению будут преимущественно силы главных химических валентностей.

В самом деле, представим себе нить, погруженную в застывшую высоковязкую жидкость (рис. V.4). Если нить ориентирована вдоль действия внешней силы, то для ее отделения от жидкости требуется одновременно преодолеть все силы межмолекуляр-

ного взаимодействия. Если же нить ориентирована перпендикулярно действию внешней силы или под большим углом, то ее можно выдернуть, последовательно преодолевая силы межмолекулярного взаимодействия. Если полимер не ориентирован, то в нем имеется большое число элементов структуры (макромолекул, фибрилл, ламелей и т. п.), расположенных под большим углом к направлению действия внешней силы. В этих местах разрушение начинается при последовательном преодолении сил межмолекулярного взаимодействия, и материал разрушается тем легче, чем больше таких элементов структуры содержится в неориентированном

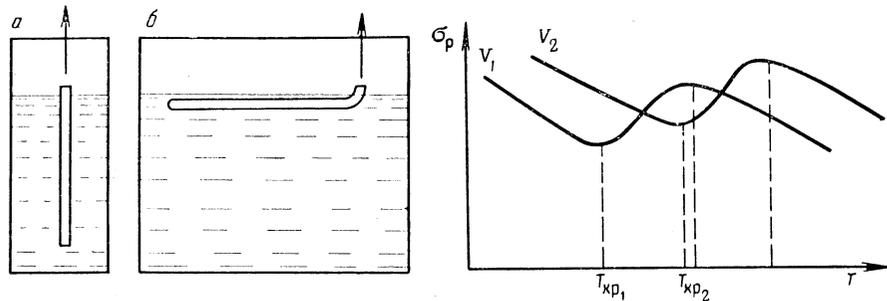


Рис. V.4. Схема, иллюстрирующая преодоление сил межмолекулярного взаимодействия при ориентировании элементов анизотрической структуры вдоль действия силы (а) и при неориентированном их расположении (б).

Рис. V.5. Температурная зависимость разрушающего напряжения эластомеров; V_1 и V_2 — скорости растяжения образцов ($V_2 > V_1$).

полимере. Поэтому на кривых $\sigma_p = f(T)$ существует область аномальной температурной зависимости [364, с. 318; 422, с. 160]. Аномальное поведение полимеров при разрушении связано, как было показано выше, с их способностью изменять форму макромолекул и ориентировать элементы структуры по направлению внешних сил. Скорость ориентации зависит от температуры, определяющей внутреннюю вязкость системы. Поэтому эффект появления области, в которой прочность с повышением температуры не уменьшается, а увеличивается, должен зависеть от скорости нагружения. Действительно, как видно из рис. V.5, кривая, описывающая температурную зависимость прочности вулканизатов, с увеличением скорости растяжения образца смещается в сторону более высоких температур (ср. с рис. II.46).

Так как разрушение сопровождается протеканием релаксационных процессов, то естественно ожидать изменения механизма разрушения с изменением температуры и скорости нагружения.

Грубой схемой возможных механизмов разрушения полимера может служить разрушение системы, состоящей из нитей, погруженных в высоковязкую жидкость (рис. V.6). Под действием силы

(отнесенной к единице поперечного сечения) σ_p эта система разделяется на части — разрушается. Если температура достаточно низка и вязкость жидкости велика, то быстрое выдергивание нитей приведет к их разрыву. Межмолекулярные связи при низкой температуре настолько редко рвутся флуктуациями тепловой энергии, что при достаточной длине нитей сумма энергий этих связей оказывается больше суммы энергий химических связей. Аналогично этому можно себе представить разрыв цепных макромолекул (или надмолекулярных образований), если температура достаточно низка, а скорость нагружения велика.

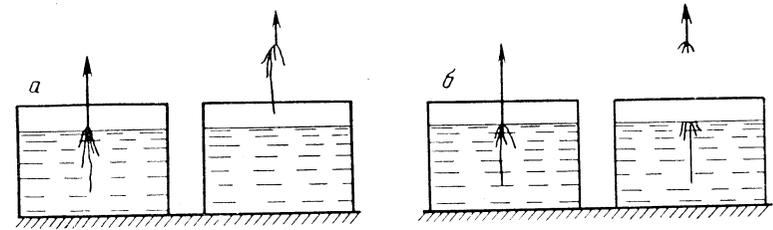


Рис. V.6. Схема разрушения системы, состоящей из высоковязкой жидкости и пучка нитей:

а — при малых скоростях нагружения и высокой температуре; б — при больших скоростях нагружения и низких температурах.

Однако картина кардинальным образом изменяется, если температура повышается настолько, что нити легко выдергиваются из жидкости вследствие ее малой вязкости. При этом за время действия силы флуктуациями тепловой энергии будет разорвано столько связей, что прочность нитей превысит суммарную прочность связей межмолекулярного взаимодействия вдоль цепей. Механизм разрушения системы, сопровождающийся разрушением межмолекулярных связей, может быть реализован и при низкой температуре, только нити следует вытягивать с очень малой скоростью, при которой даже при низкой температуре за счет флуктуаций тепловой энергии было бы разорвано такое число межмолекулярных связей, что их суммарная прочность стала меньше прочности нитей. Итак, механизм разрушения системы, оставаясь всегда флуктуационным [140, с. 953; 290, с. 202; 302, с. 127], может существенно изменяться в зависимости от температуры, скорости нагружения и анизотричности структурных единиц.

Следует обратить внимание на то, что рассмотренная принципиальная схема «работает» как на молекулярном уровне, когда нити моделируют отдельные макромолекулы, так и на надмолекулярном уровне, когда нити моделируют другие анизотричные образования. Уже упоминалось, что деформация до разрушения сопровождается перестройкой структуры. В ряде случаев исходные сферические надмолекулярные образования вследствие деформации образца превращаются в анизотричные. Скорость

Смещения кинетических единиц друг относительно друга в значительной мере определяет механизм разрушения связей. Возможность реализации различных механизмов разрушения в зависимости от скорости нагружения и температуры все больше и больше подтверждается экспериментально. Так, Дойль [302, с. 127—135] показал, что возможны по крайней мере три механизма разрушения стеклообразных полимеров. Разрушению стеклообразного полимера, например полистирола, обычно предшествует образование области волосяных трещин (субмикротрещин) толщиной микрон или более. Эта область характеризуется пониженной плотностью и имеет заостренную форму (рис. V.7). Однако магистральная

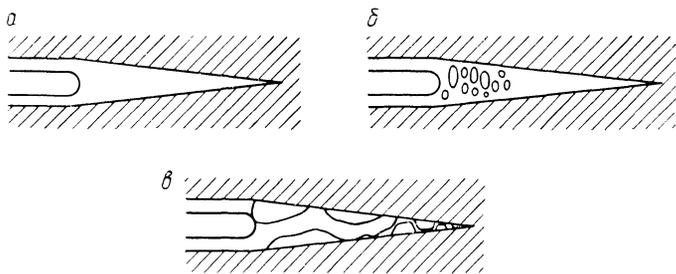


Рис. V.7. Схема роста магистральной трещины:

а — в вязком «слое волосяных трещин»; б — в слое с образующимися и растущими порами; в — при квазихрупком разрушении вдоль границы слоя волосяных трещин.

трещина, растущая в этой области, имеет сравнительно сглаженный контур. Дойль считает, что при низких скоростях растрескивания происходит разрушение слоя волосяных трещин вблизи середины образца, механизм которого можно приблизительно охарактеризовать как вязкое течение. Магистральные и волосяные трещины растут вместе с одинаковой скоростью. При некоторых условиях область волосяных трещин развивается независимо: путем образования и роста пор в зоне, расположенной перед зоной законченного разрыва. Этот механизм характерен тем, что разрушение слоя волосяных трещин наблюдается более или менее одновременно в сравнительно большом объеме зоны волосяных трещин. Поверхности разрушения подобна меху с молекулярными пучками, которые «стоят, как волоски». В противоположность этому поверхности разрушения, образованные путем отделения волосяного слоя при вязком течении вокруг разрастающейся трещины, являются гладкими. При больших скоростях растрескивания уровень напряжения, требующийся для разрушения внутренней области волосяных трещин, становится столь высок, что наблюдается квазихрупкое разрушение вдоль границ между клином волосяной трещины и примыкающим объемом полимера.

Итак, разрушение — процесс разрыва связей, кинетика которого должна описываться в терминах, принятых при описании

скоростей различного вида реакций. (Обычно кинетика реакций описывается в терминах скорости изменения величин, по которым судят о протекании процесса.)

Механизм разрушения и характеристики процесса необходимо рассматривать в связи со скоростью разрыва связей, следовательно, со скоростью нагружения и агрегатным состоянием вещества.

Известны два основных способа описания процесса разрушения. Один из них основан на использовании термина долговечности, например:

$$\tau_p = \tau_0 e^{\frac{U_0 - \alpha \beta \sigma_p}{RT}} \quad (V.10a)$$

где τ_p — долговечность; τ_0 — предэкспоненциальный множитель, физический смысл которого вскрыт в работах Бартенева [12]; U_0 — начальный энергетический барьер; α — объем, в котором осуществляется элементарный акт разрыва; β — коэффициент перенапряжения; σ_p — разрушающее напряжение.

Гуль, Сиднева, Догадкин в 1951 г. [15, с. 425] предложили использовать зависимость времени релаксации от температуры и напряжения (уравнение Александрова—Гуревича) для описания температурно-временной зависимости прочности.

Второй способ описания процессов разрушения [140] основан на использовании кинетических уравнений типа принятых при описании многочисленных реологических процессов

$$\sigma_p = K v e^{\frac{U'_0 - \alpha' \beta' \sigma_p}{RT}} \quad (V.10b)$$

где σ_p — разрушающее напряжение; v — скорость разрыва связей, препятствующая разделению образца на части; α' и β' имеют те же значения, что и в уравнении (V.1); K — параметр уравнения, отражающий форму и размеры микродфектов, а также характер распределения напряжений по цепям; U'_0 — энергия активации процесса разрыва.

Рассмотрим, в какой мере характеристики прочности являются структурно-чувствительными и на каком уровне изменения структуры меняются параметры рассмотренных уравнений. В качестве примера используем сравнительное исследование долговечности и разрушающего напряжения аморфного линейного полимера — полистирола, которое проводилось на пленках и интервале температур 293—373 К. В этом интервале наблюдается структурный переход от стеклообразного состояния к высокоэластическому.

На рис. V.8 приведена зависимость долговечности от напряжения и температуры. Долговечность полистирола описывается уравнением (V.10) с параметрами: $U_0 = 230$ кДж/моль, $\alpha\beta = 2,4$ кДж/МПа.

Таким образом, в исследованном интервале температур оценка долговечности не позволяет обнаружить каких-либо структурных изменений в материале.

На рис. V.9 приведена зависимость логарифмов разрушающего напряжения от температуры для различных скоростей раздвижения зажимов. Аналогичные зависимости были получены и для полистирола.

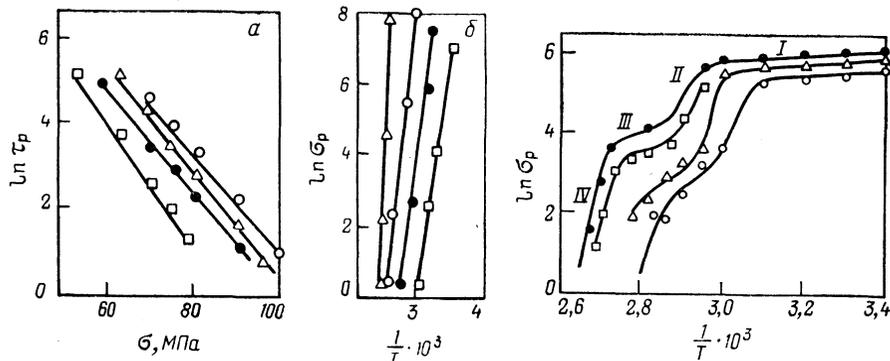


Рис. V.8. Зависимость $\ln \tau$ от σ (а) и $\ln \tau_p$ от $1/T$ (б) для полистирола: а — $t = 293$ К (○), 323 К (△), 243 К (□); б — $\sigma = 50$ КПа (△), $6,5$ (□), $6,0$ (●), $5,5$ (○).

Рис. V.9. Зависимость $\ln \sigma_p$ от $1/T$ для полистирола. $V_{\text{раст}} = 85 \cdot 10^{-2}$ м/с (○), $23 \cdot 10^{-2}$ (□), $8,5 \cdot 10^{-2}$ (△), $0,85 \cdot 10^{-2}$ (●) м/с.

На кривой зависимости $\lg \sigma_p - 1/T$ можно различить четыре участка, которым соответствует разный характер кривых деформации, представленных на рис. V.9 и V.10.

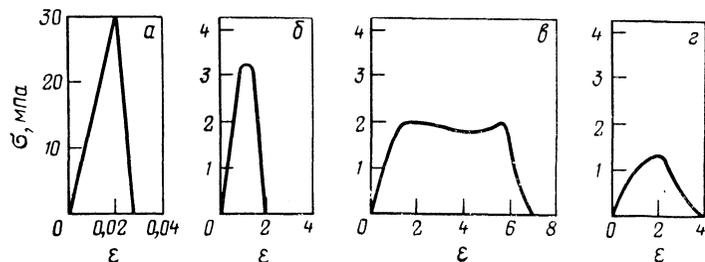


Рис. V.10. Характер изменения кривых деформации полистирола с повышением температуры:

а, б, в, г — типичные кривые для соответствующих участков температурной зависимости разрушающего напряжения.

Первый участок отвечает номинально-хрупкому характеру разрушения — значение разрушающего напряжения велико: $\sigma_p \sim 3 \cdot 10^7$ Па, $\epsilon_p \sim 0,2\%$; второй участок соответствует переходу от хрупкого разрушения к высокоэластическому — значение разрушающего напряжения резко уменьшается: $\sigma_p \sim 3$ МПа, наблюдается образование шейки, деформация увеличивается до $\epsilon_p \sim 2\%$; на третьем участке разрушается полимер, находящийся

в высокоэластическом состоянии, деформация возрастает до 650% , образец полностью переходит в шейку; четвертый участок — область перехода к вязкотекучему состоянию, деформации уменьшаются, разрушение наступает до упрочнения шейки.

Вид зависимости $\lg \sigma_p - 1/T$ для различных скоростей деформации не меняется, происходит лишь смещение кривых по оси температуры.

Наличие структурных изменений в полистироле в исследованном интервале температур оценивали с помощью кино съемки в поляризованном свете.

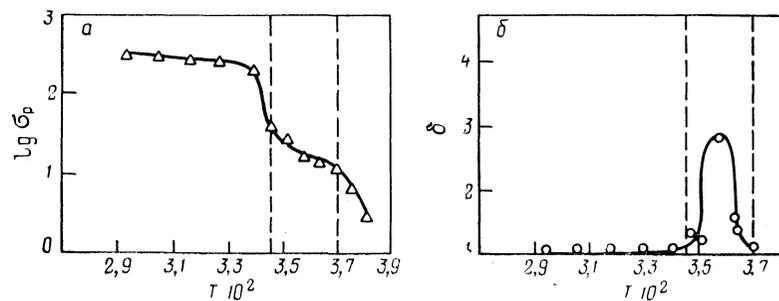


Рис. V.11. Зависимость $\lg \sigma_p$ (а) и δ (б) от температуры для $V_{\text{раст}} = 8,5 \cdot 10^{-4}$ м/с.

Двулучепреломление полистирола выше температуры стеклования пропорционально деформации, поэтому картина разрушения в поляризованном свете отражает картину распределения деформаций в образце. Анализ кинограмм показывает, что распределение деформаций в образцах полистирола неоднородно. В вершине растущего дефекта наблюдается дополнительная ориентация. Коэффициент дополнительной ориентации определяется как:

$$\delta = \frac{\Delta n_{\text{деф}}}{\Delta n_{\text{обр}}}$$

где $\Delta n_{\text{деф}}$ и $\Delta n_{\text{обр}}$ — двулучепреломление в вершине дефекта и в центре образца.

На рис. V.11, а представлена зависимость $\lg \sigma_p$ от температуры для испытаний со скоростью раздвижения зажимов $0,083$ см/с. Как видно из рис. V.11, б, области перехода от хрупкого характера разрушения к высокоэластическому (второй участок на рис. V.9) соответствует область возрастания коэффициента дополнительной ориентации δ . В области высокоэластического разрыва (третий участок на рис. V.9) δ максимально; при дальнейшем повышении температуры (четвертый участок на рис. V.9) δ уменьшается, так как с появлением деформаций вязкого течения двулучепреломление уменьшается. В отличие от сшитых эластомеров (см. рис. II.39) увеличение дополнительной ориентации после роста не остается постоянным, а вновь уменьшается.

Отсутствие влияния ориентированного упрочнения на зависимость $\lg \sigma_p - t$, очевидно, связано (при максимальном значении δ) с природой аморфного полимера полистирола — высокоэластические деформации жесткоцепных полимеров (следовательно, и ориентация) значительно ниже, чем у вулканизатов.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о том, что разрушающее напряжение отражает структурные изменения в материале и соответствующие изменения механизма разрушения. Долговечность полистирола, определенная в том же интервале температур, не отражает структурных изменений в материале. Следовательно, долговечность является менее структурочувствительной величиной по сравнению с σ_p .

Как мы имели возможность убедиться, характер разрушения существенным образом зависит от условий деформации и от предыстории образца, в особенности от степени ориентации.

В последнее время успешно изучают разрыв полимеров методами, позволяющими непосредственно оценить размеры дефектов и характер рвущихся связей. Изучение механизма разрыва полимеров прямыми методами проводилось главным образом на сильно ориентированных жесткоцепных полимерах, разрушение которых происходит вследствие преимущественного разрыва химических связей. Применительно к этому случаю использовали методы малоуглового рассеяния рентгеновских лучей.

Интенсивность рассеянного излучения определяется концентрацией рассеивающих центров, их размером и формой. В деформированных и предварительно ориентированных полимерах обнаружено скопление очень мелких дефектов, возникающих под действием механической нагрузки. Эти дефекты имеют форму дисков, ориентированных в поле механических сил перпендикулярно разрушающим усилиям. При однородном растяжении эти микродефекты образуют в полимере систему параллельно расположенных микродисков, каждый из которых располагается перпендикулярно оси растяжения. Анализ зависимостей скорости зарождения микродефектов от уровня растягивающего напряжения, времени и температуры позволил сделать вывод о том [36], что эти дефекты являются зародышем тех дефектов, рост которых приводит к разрыву образца.

Сопоставление данных малоуглового рентгеновского рассеяния с результатами ЭПР и ИКС подтвердило цепной механизм зарождения субмикротрещин в ориентированных образцах ПЭ, ПП и ПКЛ [36, с. 316]. По данным малоуглового рентгеновского рассеяния определили концентрацию и размеры субмикротрещин в разорванных полимерах.

Метод ИКС используется для измерения концевых групп, образовавшихся в результате распада макромолекул в растянутых до разрыва образцах полиэтилена и полипропилена. При этом два одинаковых по толщине образца (недеформированный и разорванный в результате одноосного растяжения) помещали на пути

сбалансированных световых пучков. Фиксировали разность поглощения разорванного и недеформированного образцов. Оказалось, что после разрыва увеличились интенсивности поглощения полос соответствующих винильной ($-\text{RCH}=\text{CH}_2$) 910, виниленовой ($-\text{RCH}=\text{CHR}-$) 965, метильной $-(\text{RCH}_3)$ 1379 и альдегидной $-(\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H})$ 1737 группами. При этом полагали, что сум-

марная концентрация групп с нагруженными связями характеризует концентрацию разрывов макромолекул N_b .

Использование метода ЭПР позволило определить концентрацию свободных радикалов.

В табл. V.1 приведены результаты, полученные всеми тремя методами.

Таблица V.1. Сводная таблица экспериментальных данных

Полимеры	Число трещин в 1 см^3 N_{cr}	Число свободных радикалов в 1 см^3 N_r	Число разорванных химических связей в 1 см^3 N_b	$n = \frac{N_b}{N_{cr}}$	$n_1 = \frac{\pi L^2}{4S}$
ПЭ	$6 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{15}$	$9,9 \cdot 10^{18}$	$1,6 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^3$
ПП	$1 \cdot 10^{15}$	—	$2,5 \cdot 10^{18}$	$2,5 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^3$
ПКЛ	$5 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{16}$	—	—	$3,5 \cdot 10^2$

Примечание. n_1 — число цепей, проходящих через сечения субмикротрещин; S — площадь поперечного сечения макромолекулы; L — радиус микродефекта.

Учитывая совпадения значений N_{cr} и N_r , а также то, что N_b на три порядка больше N_r , предположили, что образование субмикротрещин в полимере под нагрузкой происходит в результате цепного распада макромолекул.

Из анализа данных табл. V.1 можно сделать вывод, что один свободный радикал способен инициировать разрыв около тысячи химических связей. В рассматриваемом случае в системе, состоящей из одинаковых линейных макромолекул, одна из них оканчивается перегруженной и рвется.

Интересной представляется схема, предложенная Бартевым и Валишиным, в соответствии с которой даже в совершенной структуре полностью ориентированного полимера напряжение распределяется по объему неравномерно. Перенапряжения возникают в областях «стыка» макромолекул. При дальнейшем возрастании напряжения начинается разрыв межмолекулярных связей между перекрывающимися участками цепей. При этом цепи начинают скользить друг относительно друга. Разрыв этих связей начинается с концов молекул. Сила, необходимая для перемещения цепей друг относительно друга, возрастает с увеличением длины цепей, приближаясь к некоторому пределу. При большом значении молекулярных масс эта сила перестает зависеть от длины цепей, так как полимерная цепь обладает упругостью и сама де-

формируется. Если предельное значение силы, необходимой для проскальзывания макромолекул, меньше, чем прочность самой полимерной цепи, то разрушение происходит по межмолекулярным связям без разрыва цепей при всех значениях молекулярных масс. При сильном межмолекулярном взаимодействии и большой молекулярной массе разрушение идет с разрывом химических связей. Эта схема хорошо коррелирует с представлениями, развитыми ранее.

В поперечном направлении теоретическая прочность при всех молекулярных массах определяется межмолекулярным взаимодействием.

Развиваемая в настоящей монографии концепция получила недавно существенное подтверждение в работах Г. В. Виноградова и его школы. Г. В. Виноградов считает, что при переходе полимера из высокоэластического в стеклообразное состояние (имеется в виду механическое стеклование за счет достижения высоких скоростей деформации) механизм разрыва может изменяться [610, с. 548]. Базируясь на проведенных ими ранее фундаментальных исследованиях реологических свойств полимеров с узким молекулярно-массовым распределением [611—616], Г. В. Виноградов с сотр. установили, что, переходя от деформации сдвига к одномерной деформации растяжения линейных полимеров с узким распределением по молекулярным массам, можно работать в широком интервале скоростей деформации. Причем с увеличением скорости деформации при постоянной температуре наблюдается переход от вязкого течения к высокоэластической деформации и затем к хрупкому разрушению. При реализации такого эксперимента происходило уменьшение необратимой компоненты, особенно существенное после перехода в высокоэластическое состояние. Уменьшение деформируемости полимера связывается с наступлением его механического разрушения.

Таким образом, по существу, представлены экспериментальные доказательства реальности схемы, изображенной на рис. V.6. В работе [620, с. 2962] при изучении долговечности аморфных неориентированных полимеров было установлено, что зависимость (V.10) при постоянстве величин U_0 , r_0 , $\alpha\beta$ оправдывается в сравнительно небольшом интервале T и σ_p . Это подтвердилось на аморфно-кристаллических и сшитых полимерах [619, с. 112; 621, с. 95; 622, с. 30].

Полученные данные показывают, что ниже температуры стеклования в полимерах существует ряд характерных температур (точнее — узких температурных областей T_1 , T_2 , T_3), в которых либо все константы U_0 , τ_0 и $\alpha\beta$, либо часть из них претерпевают изменение.

Ряд косвенных данных [621, с. 100] показал, что долговечность полимеров связана с нормальными растягивающими напряжениями. Несколько более строго это удалось показать [622], сопоставляя долговечности при растяжении и кручении как для хрупкого

разрушения, так и для разрушения после большой деформации. Опыты показали, что разница в значениях долговечности невелика, если за критерий принять наибольшие растягивающие напряжения. Поверхность разрушения во всех случаях совпадает с плоскостью их действия. Поэтому можно полагать, что независимо от характера разрушения (хрупкое или «пластичное») за него ответственна шаровая часть тензора напряжений, и только положительная. В первом приближении за критерий долговечности можно принять наибольшее растягивающее напряжение σ_1 .

Физически это значит, что только увеличение межатомных расстояний снижает потенциальный барьер разрыва связи. Естественно, что это относится к локальным связям. Поэтому, например, при макроскопическом линейном сжатии может возникнуть и развиваться разрушение в местах, в которых из-за структурных неоднородностей связи оказались растянутыми. В принципе же сжимающие напряжения, по мнению авторов, вызывать разрушение не должны.

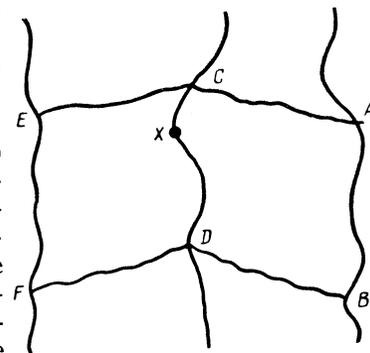


Рис. V.12. Схематическая модель трехмерной сетки [497].

Установленная зависимость скорости ползучести и долговечности от разных компонент тензора напряжений указывает на их разную физическую природу.

С точки зрения простоты и в то же время представляет интерес рассмотрение наибольший интерес представляет изучение прочности аморфных каучукоподобных полимеров, находящихся в равновесном состоянии. Помимо рассмотренных выше исследований советских ученых этому вопросу были посвящены теоретические работы А. Бики [573, с. 275], Тейлора и Дарина [537, с. 863; 584, с. 511], Коулмана [590, с. 477] и Ф. Бики [595, с. 189; 596, с. 1269], Ривлина и Томаса [597, с. 291].

В этих работах рассматривается идеальная пространственная сетка, состоящая из отрезков сшитых макромолекул (рис. V.12). Цепь CD рвется в точке x .

Полагают, что цепи макромолекул в кубической решетке ориентированы так, что внешняя нагрузка распределяется по цепям, расположенным параллельно направлению силы. Последние растягиваются в соответствии с приложенной силой, в то время как цепи, ориентированные в других направлениях, сокращаются. Если все цепи в решетке имеют одинаковую длину, то нагрузка распределяется между ними равномерно. А. Бики выразил разрушающее напряжение такой идеализированной сетки в виде

$$\sigma_p = \left(\frac{\rho N_A}{3M_c} \right)^{2/3} F_c \quad (V.11)$$

где ρ — плотность полимера; N_A — число Авогадро; M_c — средняя молекулярная масса цепей, заключенных между соседними узлами сетки; F_c — критическая сила, разрушающая цепи решетки.

Относя нагрузку к равновесно-деформированным цепям, А. Бики недостаточно полно учитывает влияние флуктуаций тепловой энергии. Поэтому, принимая разумные значения характеристик ненаполненного бутадиев-стирольного вулканизата, входящих в формулу (V.11), он получает значения σ_p , в 10—100 раз превосходящие экспериментальные значения. Ф. Бики [596, с. 1269] видит причину расхождения в следующих упрощениях: недоучет ненагруженных концов макромолекул; принятие равенства длин всех отрезков цепей в сетке; принятие только трех главных направлений ориентации; игнорирование процесса течения.

Ф. Бики принимает, что среднее число потенциальных сшивков на цепь равно n , а среднее значение силы, приходящейся на цепь, равно F . Тогда согласно сделанному им расчету вероятность того, что к цепи будет приложена нагрузка T_p , превышающая разрушающую, будет определяться выражением

$$p = \frac{1}{2} \pi \Phi n^{1/2} \exp \left\{ \frac{1}{2} \pi^2 n \right\} \quad (V.12)$$

где

$$\Phi = \left(\frac{kT}{aT_p} \right)^{1/2} \left(\frac{T_p}{F} - 1 \right)$$

В этом выражении k — постоянная Больцмана, a — длина единицы цепи, определяемая из уравнения $R_1 = 3na^2$ (R_1 — средне-квадратичное значение длины цепей в стекле); T — абсолютная температура.

Внешняя сила, отнесенная к единице поверхности тетрафункциональной сетки (разрушающее напряжение), выражается как

$$\sigma_p = F \left(\frac{v_c}{3} \right)^{2/3} \quad (V.13)$$

где v_c — среднее число цепей сетки в единице объема.

Пользуясь уравнениями (V.12) и (V.13), можно получить выражение для числа цепей, которые фактически разрушаются под действием приложенного напряжения σ_p . Однако разрушение одной цепи еще не означает разрушения образца в целом. Для того чтобы вызвать разрушение образца, разрыв одной цепи должен приводить к разрыву соседних цепей. С этой точки зрения Ф. Бики рассмотрел элемент сетчатой структуры эластомера (см. рис. V.12).

Предположим, что сила действует в вертикальном направлении и цепь CD рвется в точке x . Нагрузка в этом месте должна быть равной или больше F_c . Когда произойдет разрыв, нагрузка распределится по цепи CEF и CAB . В среднем к двум оставшимся цепям будет дополнительно приложена нагрузка $F_c/2$. Если ве-

роятность того, что цепь AB разорвется под этим новым грузом больше, чем $1/2$, то первый разрыв приведет к целой лавине разрывов, которая вызовет мгновенное разрушение всего образца. Роль теплового движения учитывается введением члена kT в уравнение (V.12).

Таким образом, критическим условием для разрыва образца является:

$$\frac{F_c}{2} = \frac{1}{2} \pi \Phi_c n^{1/2} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \Phi_c^2 n \right\} \quad (V.14)$$

где Φ_c — значение Φ , в котором значение F_c заменено на $F_c + F_c/2$.

Графическое решение этого уравнения дает:

$$\Phi_c n^{1/2} = 0,304 \quad (V.15)$$

Решая это уравнение относительно F_c (значение силы, приложенной в точке разрыва цепи) и подставляя это значение в уравнение (V.13), получают значение разрушающего напряжения:

$$\sigma_p = \left(\frac{1}{3} v_c \right)^{2/3} F_c \left[(1 + 0,61\chi)^{-2} - \frac{1}{2} \right] \quad (V.16)$$

где

$$\chi = 2 \left(\frac{aF_c}{kTn} \right)^{1/2}.$$

Если общее число цепей в сетке, включая те, которые присоединены только одним концом, равно v , то

$$v_c = v \left(1 - \frac{2M_c}{M} \right) \quad (V.17)$$

где M — молекулярная масса полимера до сшивания.

Принимая это во внимание, преобразуют уравнение (V.16):

$$\sigma_p = \tau_0 \chi^{4/3} \left[(1 + 0,61\chi)^{-1} - \frac{1}{2} \right] \left(1 - \frac{2M_c}{M} \right)^{2/3} \quad (V.18)$$

где $\tau_0 = (NP/3M_0)^{2/3} (KT/4a, T_0)^{2/3} T_c$, а M_c — молекулярная масса отрезка, связанного с потенциальными точками сшивания.

Если начальная молекулярная масса M велика, то $M_c/M \rightarrow 0$, а σ_p/τ_0 является функцией только χ (χ пропорционально корню квадратному из степени сшивания). Таким образом, кривая на рис. V.13 отражает влияние степени поперечного сшивания на разрушающее напряжение [595, с. 189]. Автор не считает начальное возрастание прочности со степенью поперечного сшивания неожиданным и связывает это со следующим. В соответствии с уравнением (V.12) вероятность того, что какая-либо цепь воспримет нагрузку, при которой она может порваться, быстро возрастает с уменьшением n , т. е. с уменьшением числа звеньев между поперечными связями. В соответствии с этим уравнением разрушающее напряжение уменьшается при критическом значении степени поперечного сшивания до нуля.

Однако, как будет показано далее, это предсказание не согласуется с экспериментом. Выше мы обсуждали работы Б. А. Догадкина с сотрудниками, из которых следует, что немонотонная зависимость разрушающего напряжения от степени поперечного сшивания обусловлена уменьшением ориентации материала перед разрывом. Это уменьшение начинает проявляться при достаточно высоких значениях степени поперечного сшивания. Ф. Бики предполагает, что несовпадение с экспериментом обусловлено упрощениями, допущенными в процессе математической обработки, и особенно сильно проявляется при больших степенях поперечного сшивания.

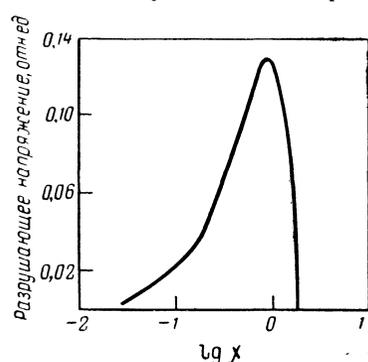


Рис. V.13. Зависимость разрушающего напряжения от степени поперечного сшивания по Ф. Бики.

Для проверки своей теории Ф. Бики использовал результаты, полученные на вулканизате бутадиен-стирольного каучука Тейлором и Дарином [584, с. 511]. При этом он подобрал значение a и T_p так, чтобы экспериментальные результаты совпадали с теоретическими при максимальном разрушающем напряжении.

Ф. Бики считает, что эффект усиления проявляется одинаково и для кристаллов, и для частичек наполнителя. Если средняя цепь (см. рис. V.12) рвется, то нагрузка, которую эта цепь выдерживала до разрыва, перераспределяется. Разорванная цепь сокращается по направлению к наполнителю или кристаллиту; ее нагрузка вместо того, чтобы распределяться между двумя соседними цепями, будет распределяться на большее число цепей. Тем самым уменьшается вероятность разрушения образца в целом. Это можно отразить в уравнении (V.18), заменяя величину $1/2$ на меньшую величину q .

Влияние q на ход теоретической кривой видно из рис. V.14, на котором приведены кривые, соответствующие разным значениям q . Данные, полученные Смитом [598, с. 1211], не согласуются с теорией Ф. Бики. Согласно этим данным, разрушающее напряжение не достигает максимума с увеличением степени поперечного сшивания (рис. V.15). Смит предположил, что немонотонное изменение разрушающего напряжения, полученное Тейлором и Дарином, обусловлено измерением в неравновесных условиях, при которых проявлялось влияние эффекта вязкости. Объяснение немонотонного изменения разрушающего напряжения, основанное на учете влияния степени поперечного сшивания на эффект ориентации, получило в этих экспериментах новое надежное подтверждение.

В работе [15, с. 422] было замечено, что при квазиравновесном способе деформации значения σ_p изменяются монотонно.

В работе [15, с. 422] было замечено, что при квазиравновесном способе деформации значения σ_p изменяются монотонно.

В работе [15, с. 422] было замечено, что при квазиравновесном способе деформации значения σ_p изменяются монотонно.

В работе [15, с. 422] было замечено, что при квазиравновесном способе деформации значения σ_p изменяются монотонно.

Немонотонность, проявляющаяся при конечных скоростях деформации, обусловлена релаксационными процессами ориентации материала перед разрывом.

Полагают, что если сила, приложенная к отрезку цепной молекулы, не уменьшается вследствие конформационных перегруппировок, то такая упругая цепь может разорваться. В этом случае соседние цепи испытывают дополнительное усилие и может произойти каскад разрывов, приводящий к разрыву образца в целом.

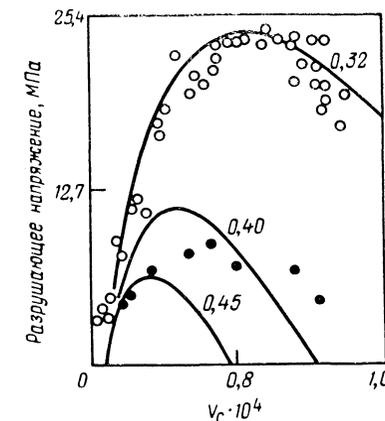


Рис. V.14. Разрушающее напряжение бутадиен-стирольного каучука, наполненного сажей (цифры на кривых соответствуют значениям q).

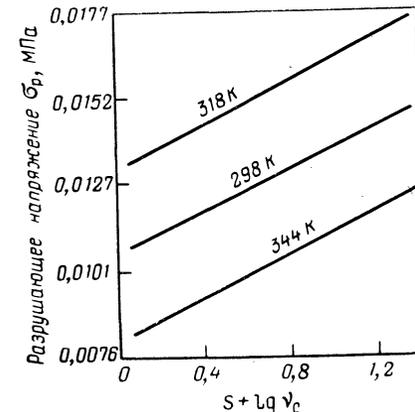


Рис. V.15. Зависимость разрушающего напряжения от числа цепей в единице объема по Смитту (S — постоянная величина) при различных температурах.

Анализируя эту картину, Ферри отмечает [45], что большое значение для релаксации локальных напряжений имеют конформационные перегруппировки. Поэтому разрушающее напряжение и удлинение при разрыве — суть функции скорости общего удлинения и температуры структуры.

А. Бики считает, что точка максимума напряжения определяется как точка, в которой происходит разрыв. Это условие рассматривается им как критерий разрыва и может быть записано в виде

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right)_c = 0 \quad (V.19)$$

где t — время, а индекс «с» указывает на то, что в этих критических условиях находится только часть образца.

Для абсолютно однородного образца критические условия могут быть распространены на весь образец. Практически, однако, получить совершенный (без дефектов) образец трудно. Поэтому

условия, описанные уравнением (V.18), будут существовать в одной части образца, в то время как в других частях они будут иными. Область распространения этих условий зависит от формы образца и степени дефектности: в тонкой части или в вершине трещины или надрыва напряжение будет больше, чем в других частях образца.

Для развития этой гипотезы необходимо выразить σ как функцию времени. Принимают [573, с. 275], что напряжение, действующее в сечении, пропорционально числу связей на единицу поверхности сечения (n) и некоторой функции $\varphi(\alpha)$, описывающей вид кривой напряжение — деформация. Таким образом, можно написать:

$$\sigma_p = n\varphi(\alpha) \quad (V.20)$$

где $\alpha = L/L_0$ (L и L_0 — длина растянутого и нерастянутого образцов).

Дифференцируя уравнение (V.20) и приравнявая производную нулю, получают критерий:

$$-\left(\frac{1}{n} \cdot \frac{\partial n}{\partial t}\right)_c = \left(\frac{1}{\varphi} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \alpha}\right)_c \left(\frac{\partial \alpha}{\partial t}\right)_c \quad (V.21)$$

где $(d\alpha/dt)_c$ — критическая скорость удлинения.

Значение правой части уравнения (V.21) можно определить экспериментально. Множитель $\partial\varphi/\partial\alpha$ может быть определен из формы кривой напряжение — деформация при отсутствии разрыва связей. В случае эластомеров, для которых при низкой скорости изменения напряжения и достаточно высоких температурах эффектами вязкого течения и кристаллизации можно пренебречь, вид функции $\varphi(\alpha)$ с достаточно хорошим приближением дается кинетической теорией:

$$\varphi(\alpha) = \alpha - \frac{1}{\alpha^2} \quad (V.22)$$

В этом случае работа растяжения на гнундмоль цепи между соседними узлами принимается равной

$$W = \frac{RT}{2} (\alpha^2 - 2\alpha^{-1} - 3) \quad (V.23)$$

Выражения (V.22) и (V.23) можно использовать только при малых степенях растяжения. При больших значениях α получаются слишком низкие значения W . В таких случаях уравнения, выведенные Гуттом и Джемсом, более точно описывают экспериментальные данные, чем уравнения, приведенные выше.

Поскольку правая часть уравнения (V.21) или известна, или может быть определена, то проблема сводится к нахождению зависимости между скоростью разрыва связей и молекулярной структурой образца.

Для несшитого эластомера при отсутствии приложенной силы можно ожидать, что связи будут разрушаться в соответствии с уравнением

$$-\left(\frac{1}{n}\right) \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right) = A \exp\left\{-\Delta F^\ddagger/RT\right\} \quad (V.24)$$

где $A = kT/h$ — фактор частоты (k — константа Больцмана; h — постоянная Планка); ΔF^\ddagger — изменение свободной энергии (энергия активации процесса).

Для сравнения образцов с различной степенью поперечного сшивания, разрывающихся при различных удлинениях, следует выбрать некоторое стандартное состояние, не зависящее от этих условий. В качестве такого состояния удобно рассматривать состояние связей в линейном полимере очень большой молекулярной массы. Если в образце имеются поперечные связи, то следует учесть соответствующее возрастание свободной энергии при сшивании ΔF . Скорость разрыва связей в этом случае равна

$$-\left(\frac{1}{n}\right) \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right) = A \exp\left\{-\left(\Delta F^\ddagger/RT\right) + (\Delta F/RT)\right\} \quad (V.25)$$

А. Бики [573, с. 275] теоретически рассчитал значение ΔF и выразил критерий разрыва через экспериментально определенные величины. Из предложенного им вывода критерия разрыва следует, что образец эластомера разорвется, если скорость возрастания напряжения вследствие дальнейшего растяжения сравняется со скоростью спада напряжения в результате разрыва связей. Первая скорость определяется по скорости деформации и по виду кривой деформации. Вторую скорость находят с помощью химической кинетики. Сравнение теории с экспериментом оказалось удовлетворительным.

Исследуя влияние кристаллизации, Ф. Бики учитывает взаимодействие цепей и признает, что дополнительная нагрузка на участки AB и FE (см. рис. V.12) будет меньше $F_0/2$ и в общем виде выразится как qF_c . Однако значение q количественно не связывается с энергией межмолекулярного взаимодействия.

В работах Г. А. Патрикеева с сотр. [121, с. 12] также был рассмотрен молекулярный механизм разрыва вулканизата. Кроме того, Г. А. Патрикеевым была предпринята попытка рассмотрения молекулярного механизма разрыва «упруго растянутой пачки макромолекул» [600, с. 402]. Он предложил формальную схему перехода от характеристик прочности связей в главной цепи макромолекул к прочности образца в целом.

Необходимым условием для образования поверхности раздела является разрыв всех макромолекул, «пересекающих» в момент разрыва полимера образующуюся поверхность. По Г. А. Патрикееву, независимые механические разрывы секций каркаса вызывают размягчение резины, но не приводят к образованию поверх-

ности раздела. Даже при значительных деструктивных процессах при повышенной температуре, сопровождаемых сильным размягчением деформированной резины, целостность образцов сохраняется. Это — существенное замечание, подтверждающее, что образование свободных радикалов, фиксируемое с помощью ЭПР, не является еще однозначным указанием на то, что разрастание магистрального дефекта определяется главным образом разрывом химических связей.

Объяснение молекулярного механизма при разрыве дано на основании гипотезы образования так называемой «микрошейки».

Центральная часть микрошейки представляет систему, образованную предельно ориентированными упруго деформированными участками макромолекул различной длины и разной степени нагружения. Центральная часть микрошейки называется «упругорастянутой пачкой макромолекул» (у. п.). Напряжения в у. п. должны уравниваться противоположно направленным натяжением двух упруго деформированных оснований микрошейки. Микрошейка может содержать значительное число внедренных энтропийно напряженных участков макромолекул.

Упруго деформированные основания микрошеек при растяжении образца должны перемещаться как целое по механизму, который можно назвать «микрообъемным или пачечным». По мере увеличения степени деформации образца и роста среднего напряжения в у. п. в сферу перемещения оснований микрошейки должны вовлекаться все большие микрообъемы, что не может не привести к механическому разрыву у. п.

Учитывая эффект перенапряжения поверхностных слоев и принимая гипотезу образования микрошейки, пытаются установить количественное соотношение между максимальным экспериментальным значением прочности резины F_2 и прочностью макромолекулы R_2 .

Г. А. Патрикеев признает также определяющее влияние надмолекулярных структур на механические свойства аморфных и кристаллических полимеров [601, с. 636]. Установлена глубокая перестройка надмолекулярных структур при деформациях, характеризующаяся локальными напряжениями, микроразрыхлениями, образованием микрошеек, расслоениями и разрывами. Наблюдались значительные расхождения в свойствах и степени деформации надмолекулярных структур и образца в целом.

Г. А. Патрикеев, допуская, что небольшая часть упруго растянутых макромолекул образует непрерывную систему — каркас, армирующий растянутый полимер, выводит соответствующие количественные соотношения путем изучения «каркасной связанности» деформированных полимеров в кристаллическом и стеклообразном состояниях.

Он считает, что напряжение растянутого полимера F может зависеть только от числа n_x упруго растянутых макромолекул, образующих каркас, воспринимающий на себя всю внешнюю

нагрузку f_s , и от степени упругого напряжения σ_c макромолекул, которые рассматриваются в качестве секций каркаса. Межмолекулярное взаимодействие и температура существенно влияют на увеличение числа n_x и на значение σ_c . Релаксационные процессы проявляются преимущественно в уменьшении σ_c при сохранении постоянства n .

Г. А. Патрикеев предложил характеризовать структуру вероятностью образования каркасных связей при деформации полимеров. Каркасную связанность рекомендуется рассматривать как необходимое условие жесткости и прочности полимеров.

Из сказанного следует, что в настоящее время еще не создано количественной теории, связывающей строение полимера с его физико-механическими свойствами, в том числе с его прочностью. Однако в ряде работ установлена связь между особенностями строения полимеров, режимом деформации и характеристиками прочности. Важнейшими характеристиками химического строения, по-видимому, являются: степень полимеризации, интенсивность межмолекулярного взаимодействия, регулярность структуры, разветвленность, степень поперечного сшивания полимера. Кроме того, очень большое влияние на прочность оказывает физическая структура образца.

Энергетическое рассмотрение процесса разрушения

До недавнего времени превращения энергии из одного вида в другой при разрушении полимерных тел рассматривали только в механическом аспекте [297, с. 291]. Между тем работа деформирования полимеров переходит не только в потенциальную упругую энергию, «но и частично в энергию тепловую, химическую, поверхностную. При деформировании материала изменяется структура, часть работы деформирования тратится на структурные изменения, фазовые переходы первого и второго рода» [3, с. 12]. Превращение части механической энергии при разрушении в химическую, тепловую [60, с. 18; 182, с. 104; 212, с. 412, 435] и другие виды свидетельствует о том, что наряду с упругими проявляются и неупругие свойства и что необходимо рассматривать соотношение потенциальной энергии взаимодействия элементов структуры и кинетической энергии теплового движения.

При исследовании прочности материалов обращали внимание [557, с. 87] на связь между термическими, электрическими и упругими свойствами кристаллов. Поскольку разрушение представляет собой процесс преодоления сил взаимодействия между элементами структуры материала, то в принципе закономерности, которым подчиняется этот процесс, должны быть общими независимо от того, происходит ли разрушение под действием внешних механических, электрических сил или сил иной природы. Принципиально важным, по нашему мнению, является то, что разрушающим внешним силам способствуют флуктуации тепловой энергии. Потенциальный барьер перехода кинетической единицы из

состояния «до разрушения» к состоянию «после разрушения» (когда рассматриваемая кинетическая единица оказывается на поверхности, образовавшейся в результате разрушения) существенно понижается за счет работы внешних сил. Природа этих сил не столь существенна в том смысле, что понижение высоты потенциального барьера может произойти как за счет механических, так и за счет сил другой природы. Одновременное действие сил различной природы приведет к суммарному эффекту понижения потенциального барьера элементарного акта разрушения. Справедливость суждения об общности законов разрушения полимерных тел под влиянием энергетических воздействий различной природы можно проиллюстрировать на примере разрушения полимера в результате воздействия электрической энергии.

Электронный пробой происходит в результате разрушения диэлектрика электронной лавиной, образующейся при взаимодействии потока электронов с элементами структуры диэлектрика при высоком значении напряжения.

При тепловом пробое разрушение диэлектрика по одному из направлений (в слабом месте) происходит в результате плохого отвода из данного участка тепла, образующегося за счет диэлектрических потерь. Образование теплового пробоя более вероятно при высоких температурах и при длительном воздействии напряжения. При кратковременном воздействии напряжения и относительно низких температурах более вероятен электронный пробой.

При электронном пробое происходит, грубо говоря, разрыв материала электрическими силами. При тепловом пробое электрическая прочность зависит лишь косвенно от химической природы материала — через величину диэлектрических потерь, проводимость, теплопроводность.

При рассмотрении литературных данных следует обратить внимание на попытки провести аналогию между статистическим характером механической и электрической прочности. Проведение аналогии между механизмами электрической и механической прочности нам представляется разумным, так как поведение высокополимеров в поле действия электрических и механических сил во многом сходно. Необходимо указать также на аналогию между теорией Дебая, описывающей ориентацию дипольных молекул во внешнем электрическом поле, и теорией, описывающей ориентацию звеньев цепных молекул механическими силами [558, с. 1949].

В соответствии со статистической теорией прочности результат испытаний механической прочности зависит от вероятности нахождения в данном образце «слабых мест». С увеличением размеров образца (в частности, его толщины) увеличивается вероятность нахождения в нем слабых мест, и прочность его понижается. Возможно, что вследствие статистической природы электрической прочности приведенные выше рассуждения применимы также для случая электрического пробоя. Слабые места в вулканизатах

создаются за счет незначительных пустот, частиц полярных веществ, в том числе и ингредиентов, скопления продуктов окисления, различных посторонних загрязнений. Статистический характер электрического пробоя иллюстрируется рис. V.16.

Для выяснения влияния толщины образцов на электрическую прочность испытывали вулканизаты акрилонитрильных каучуков СКН-18, СКН-26 и СКН-40 [559, с. 285]. Зависимость пробивного напряжения от толщины почти прямолинейна, а электрическая прочность слегка уменьшается с увеличением толщины образцов. Аналогичные зависимости получены при изучении влияния толщины образцов на механическую прочность.

Экспериментальные данные, полученные для бутадиен-нитрильных каучуков при низких температурах, приведены на рис. V.17. Температуры стеклования каучуков СКН-18, СКН-26, СКН-40 соответственно равны 218, 231 и 241 К. Оказалось, что температуры, соответствующие максимумам кривых $E_m = f(t)$, и температуры стеклования исследованных вулканизатов при данном режиме испытания приблизительно совпадают.

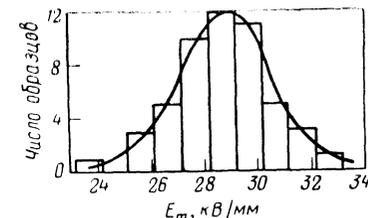


Рис. V.16. Гистограмма, полученная при измерении электрической прочности E_m вулканизата СКН-18, промежуток 10 кВ/мм [559].

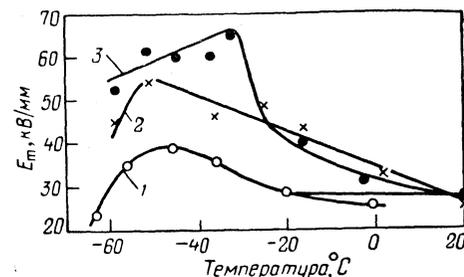


Рис. V.17. Зависимость электрической прочности от температуры для различных нитрильных каучуков: 1 — СКН-18; 2 — СКН-26; 3 — СКН-40 [559].

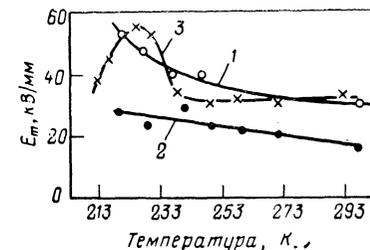


Рис. V.18. Зависимость электрической прочности от температуры для различных каучуков: 1 — натуральный; 2 — хлоропреновый; 3 — натрийбутадиеновый [559].

На рис. V.18 (кривая 1) приведены результаты измерений электрической прочности вулканизата натурального каучука. В этом случае температура стеклования не достигается, и максимум на кривой $E_m = f(t)$ отсутствует. Вулканизаты хлоропренового каучука (рис. V.18, кривая 2) обладают низкой электрической прочностью по сравнению с вулканизатами других каучуков, которая незначительно повышается с понижением температуры.

Электрическая прочность СКБ (рис. V.18, кривая 3) остается практически постоянной до 238 К, затем резко возрастает при дальнейшем понижении температуры и проходит через максимум при 225 К, что совпадает с температурой стеклования каучука СКБ (255 К). При дальнейшем понижении температуры электрическая прочность СКБ уменьшается. Интересно отметить, что электрическая прочность нитрильных каучуков при температурах ниже 301 К резко отличается для вулканизатов каучуков с различным содержанием нитрильных групп.

Максимальные значения электрической прочности приблизительно линейно возрастают с увеличением межмолекулярного взаимодействия.

Температурная зависимость электрической прочности также аналогична температурной зависимости механической прочности (см. рис. V.19): обе прочностные характеристики изменяются с понижением температуры немонотонно, проходя через максимум (ср., например, с. 108, 157 и 255). Предлагаемое объяснение немонотонной зависимости электрической прочности при низкой температуре сводится к тому, что при фиксированном положении элементов структуры (стекло) повышение температуры сопровождается увеличением рассеивания электронной лавины и повышением электрической прочности. В температурной области, характеризующейся относительной подвижностью элементов структуры, повышение температуры сопровождается увеличением подвижности звеньев цепных молекул, увеличением ориентации перед разрушением и увеличением электрической прочности. После того, как способность упорочиться за счет ориентации полностью реализуется, дальнейшее повышение температуры будет сопровождаться уменьшением прочности.

В соответствии с развиваемыми представлениями кажется закономерной обнаруженная нами корреляция между максимальными значениями E_m (определенными из температурных зависимостей) и температурами стеклования каучуков.

Испытания зависимости электрической прочности модельных вулканизатов от времени воздействия напряжения показали, что с увеличением времени воздействия напряжения электрическая прочность сначала резко падает, а затем остается примерно постоянной. Это объясняется, по-видимому, изменением механизма пробоя при достаточно большом времени воздействия напряжения. При этом возможен переход к тепловой форме пробоя.

Как следует из анализа приведенных выше результатов, разрушение полимерных тел под действием электрических сил протекает по законам, схожим с законами их разрушения под действием механических сил. В самом деле, разрушающее напряжение (механическое) характеризуется статистическим распределением пропорционально множителю $e^{U/RT}$; при конечных скоростях нагружения увеличивается с увеличением интенсивности межмолекулярного взаимодействия; зависит от размеров образцов.

«Разрушающая напряженность» электрического поля также имеет статистическую природу. В соответствии с рис. V.19 температурная зависимость «разрушающей напряженности» описывается уравнением вида $E_{in} = K_2 e^{U_{эл}/RT}$, аналогичным температурной зависимости разрушающего механического напряжения $\sigma_p = K_1 e^{U/RT}$. «Разрушающая напряженность» увеличивается с увеличением интенсивности межмолекулярного взаимодействия.

Естественно, что взаимосвязь между различными видами энергии в процессе разрушения требует общего термодинамического подхода.

Термодинамическое рассмотрение процесса деформации полимеров оказалось весьма плодотворным и во многом способствовало не только описанию законов равновесной деформации полимерных тел, но и пониманию их сущности. В данной монографии нет нужды воспроизводить материал, который был подробно рассмотрен в ряде специальных монографий и обзоров [40, 45, 202]. Однако представляется целесообразным познакомить читателя с попытками термодинамического рассмотрения законов, описывающих прочность полимеров. В начале этой книги уже упоминалось о перспективах, которые открываются в связи с развитием термодинамики нестационарных процессов [6, 7]. Теперь рассмотрим кратко некоторые интересные, с нашей точки зрения, работы [336—339], в которых осуществлен энергетический подход к выражению деформации и разрушения идеализированных тел, описываемых моделями Максвелла, Кельвина—Фойхта, Сен-Венана и т. д.

Как уже было обусловлено, под прочностью материала понимается его способность противостоять разрушению, т. е. прекращению сопротивления задаваемому процессу нагружения вследствие ряда причин, в частности вследствие больших пластических деформаций, которые в конечном счете могут привести к разрыву. Для хрупких материалов, не подверженных пластическим деформациям, этот термин может быть отнесен непосредственно к разрыву.

Согласно Губеру и Генки [336; 337, с. 323], материал разрушается тогда, когда превышает некоторое предельное значение максимальной работы деформации. Математические выражения в теориях Губера и Генки одни и те же, но Генки рассматривает пластическое течение, а Губер — разрыв.

Элементарная работа деформации

$$dw = \sigma d\varepsilon$$

(V.26)

может быть разделена на две составляющие.

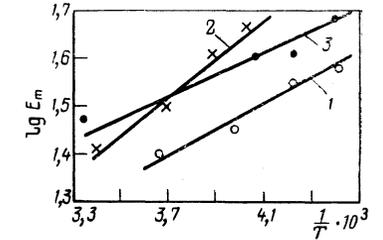


Рис. V.19. Зависимость электрической прочности от обратной температуры для различных вулканизатов:

1 — СКН-18; 2 — СКН-40; 3 — натуральный каучук [559].

Первая из них — работа объемного расширения или сжатия:

$$d\omega_v = \sigma_m d\varepsilon_v \quad (V.27)$$

где σ_m — среднее значение напряжения; ε_v — объемное расширение.

Вторая — работа изменения формы:

$$d\omega_v = Sde \quad (V.28)$$

где e — девиатор деформации; S — девиатор напряжения.

Губер и Генки предполагают, что изотропное сжимающее напряжение (давление) $P = -\sigma_m$ может быть сколь угодно большим, не вызывая разрушения материала, и изотропное растягивающее напряжение σ_m не оказывает влияния на пластическое течение, но может привести к разрыву, если σ_m превысит молекулярную когезию материала. Если же этого не происходит, то материал разрушается, когда w превышает некоторый предел максимальной работы изменения формы.

Теория Губера—Генки не учитывает скорости деформации. Однако известно, что скорость деформации заметно влияет на результаты испытаний и что игнорирование временной или скоростной зависимости не может привести к удовлетворительной теории прочности. Были предприняты попытки энергетического рассмотрения проблемы прочности с учетом скоростной зависимости [338; 339, с. 12].

Поскольку теория Губера—Генки дает хорошее согласие с экспериментом при малых скоростях деформации, то постулаты этой теории были взяты за основу ее дальнейшего развития. Все объемные деформации являются полностью обратимыми, т. е. чисто упругими. Поэтому соотношение между напряжением и деформацией является однозначным, и скорость деформации не оказывает на него никакого влияния. В связи с этим рассматривались только компоненты девиаторов напряжения и деформации и работа, связанная с изменением формы.

Принимают, что в процессе ползучести работа деформации не запасается в форме упругой потенциальной энергии, а рассеивается в виде тепла. Такая рассеянная работа растяжения не может привести к хрупкому разрушению материала или к его пластическому течению, даже если соответствующие пределы будут превзойдены. Был сделан вывод о том [339, с. 12], что динамическая теория прочности должна быть термодинамической теорией. Пусть w — работа растяжения, θ — часть внутренней энергии, которая может быть превращена в работу, и D — связанная рассеянная энергия (вес на единицу объема). Тогда первый закон термодинамики принимает вид

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{w}{\rho} \right) + \frac{d}{dt} \left(\frac{\theta}{\rho} \right) + \frac{d}{dt} \left(\frac{D}{\rho} \right) = 0 \quad (V.29)$$

где ρ — плотность.

Внутренняя энергия равна разности между полной свободной энергией и кинетической энергией. Плотность следует ввести в рассмотрение потому, что первый закон термодинамики относится к единице массы.

Далее рассматривают только изотермические процессы, когда тепло, в которое превращается рассеянная энергия, сразу же выводится из тела. Тогда в соответствии со вторым законом термодинамики

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{D}{\rho} \right) \geq 0 \quad (V.30)$$

Знак $=$ относится к обратимым, а знак $>$ к необратимым процессам.

Так как $\frac{d}{dt} \left(\frac{D}{\rho} \right)$ для обратимых процессов обращается в ноль, то свободная энергия эквивалентна упругому потенциалу Φ , который назвали работой деформации w_c (подразумевается только обратимая часть деформации и индекс «с» означает, что эта энергия запасена).

Если работа объемной деформации рассматривается отдельно и все величины в уравнениях (V.29) и (V.30) относятся только к работе изменения формы, то ρ можно считать постоянным и сократить.

Обозначая дифференцирование по времени точкой, можно записать:

$$\dot{w} + \dot{w}_c + \dot{D} = 0 \quad (V.31)$$

причем подразумевается, что \dot{D} может быть только положительным или равным нулю.

Полная работа изменения формы может быть выражена через напряжение и скорость деформации:

$$-dw = S\dot{e}dt \quad (V.32)$$

в левой части уравнения (V.32) стоит знак минус потому, что $-dw$ есть работа внешних сил. Из уравнения (V.32) получают:

$$\dot{w} = -S\dot{e} \quad (V.33)$$

Для чисто механических процессов Φ и D являются функциями только напряжения и деформации и их производных по времени. Обозначая через m и n порядок дифференцирования по времени (m и n могут принимать значения $0, 1, 2, \dots$), окончательно получаем:

$$-S\dot{e} + [d\Phi(S^m, e^n/dt)] + \dot{D}(S^m, e^n) = 0 \quad (V.34)$$

Функции Φ и D имеют различный вид для разных групп материалов и отдельные материалы в каждой группе различаются параметрами в их реологических уравнениях. В частности, этими параметрами могут быть механические материальные константы.

Так, материалы, представляющие собой идеальные упругие тела, подчиняющиеся закону Гука, различаются между собой модулем сдвига G . В группе простых вязких жидкостей, подчиняющихся закону Ньютона, жидкости различаются коэффициентом вязкости η .

Исходя из изложенного выше, постулировали [339, с. 12], что разрушение определяется максимальным значением внутренней свободной энергии, т. е. энергией $\Phi = \omega_c$, которая может быть запасена упруго в элементе объема материала. Разрушение произойдет в момент времени t_p , когда

$$\omega_c = \int_0^{t_p} (\dot{\omega} - \dot{D}) dt = R_1 \quad (\text{V.35})$$

где R_1 — материальная константа, которая была названа «упругой емкостью материала».

Уравнение (V.35) может быть названо условием разрушения. В случае, когда диссипации энергии не происходит или она пренебрежимо мала, \dot{D} обращается в ноль или становится пренебрежимо малым, и условие разрушения принимает вид

$$\int_0^{t_p} \dot{\omega} dt = R_1 \quad (\text{V.36})$$

т. е. превращается в условие Губера и Генки. При необратимых процессах, когда \dot{D} положительно, часть работы, связанной с изменением формы, рассеивается в соответствии с уравнением (V.30) и только часть ее сохраняется в виде запасенной энергии. При определенных значениях напряжения и деформации, когда $\dot{\omega} = \dot{D}$, тело может деформироваться беспредельно, подобно жидкости.

Для применения уравнения (V.35) к конкретному случаю должны быть известны реологические уравнения состояния материала и условия испытания.

Реологическое уравнение состояния в общем случае — соотношение между производными напряжениями деформации по времени:

$$R_1(S^m, e^n) = 0 \quad (\text{V.37})$$

(следует иметь в виду, что уравнение дано в тензорной форме).

С помощью реологического уравнения состояния может быть вычислен упругий потенциал Φ , а с учетом механических условий испытаний из Φ может быть найдено время разрушения.

Можно предположить, что реологическое уравнение состояния имеет вид

$$R_1(S, \dot{S}, e, \dot{e}) = 0 \quad (\text{V.38})$$

Это качественно справедливо для большого класса материалов; R_1 является линейной функцией, т. е. имеет вид

$$C_1 + C_2 S + C_3 \dot{S} + C_4 e + C_5 \dot{e} = 0 \quad (\text{V.39})$$

Уравнение (V.39) можно рассматривать как сумму двух уравнений:

$$A_1 + A_2 S + A_3 e + A_4 \dot{e} = 0 \quad (\text{V.40})$$

и

$$B_1 + B_2 S + B_3 \dot{S} + B_4 e = 0 \quad (\text{V.41})$$

и, следовательно, материал, описываемый реологическим уравнением (V.39), является как бы комбинацией двух материалов, поведение которых описывается соответственно уравнениями (V.40) и (V.41). Первый из них является твердым телом, а второй жидкостью. Постоянные A_1 и B_1 , которые представляют собой начальное напряжение и начальную деформацию, можно опустить. Тогда уравнения (V.40) и (V.41) принимают вид

$$S - 2Ge - 2\eta\dot{e} = 0 \quad (\text{V.42})$$

и

$$2\dot{e} - (S/\eta) - (S/G_{ж}) = 0 \quad (\text{V.43})$$

Коэффициент 2 в уравнении (V.42) связан с принятым определением материальных констант G и η . Константа G представляет собой модуль упругости, а η — коэффициент вязкости. Индексы «т» и «ж» относятся соответственно к твердому и жидкому состояниям и, следовательно, η_t является мерой вязкого сопротивления деформированию твердого тела, а $G_{ж}$ — мерой упругости жидкости. Если отсутствует η_t , то первый материал превращается в твердое тело Гука; если отсутствует $G_{ж}$, то второй материал сводится к ньютоновской жидкости. Материал, описываемый уравнением (V.42), называется телом Кельвина, а материал, описываемый уравнением (V.43) — телом Максвелла.

Поскольку ни твердые тела Гука и Кельвина, ни жидкости Ньютона и Максвелла не воспроизводят достаточно хорошо свойства реальных материалов, можно предположить, что эти свойства являются комбинацией свойств указанных идеальных материалов, описываемых приведенными выше реологическими уравнениями.

Рассмотрим некоторые частные случаи.

Для тела Гука, реологическое уравнение которого имеет вид

$$S = 2Ge \quad (\text{V.44})$$

работа внешних сил не рассеивается и полностью превращается в упругую потенциальную энергию, так что

$$d\Phi/dt = S\dot{e} = 2Ge\dot{e} = Gd(e^2/dt) \quad (\text{V.45})$$

Откуда

$$\omega_c = Ge^2 = S^2/4G; \quad \dot{D} = 0 \quad (\text{V.46})$$

В ньютоновской жидкости, реологическое уравнение которой

$$S = 2\eta\dot{e} \quad (V.47)$$

вся работа внешних сил рассеивается, т. е.

$$\Phi = 0; \quad \dot{D} = S\dot{e} = 2\eta\dot{e}^2 = S^2/2\eta \quad (V.48)$$

где \dot{D} — диссипативная функция Рэлея.

Для тела Кельвина согласно уравнению (V.42) имеем:

$$S\dot{e} = G\dot{e} + 2\eta_T\dot{e}^2 \quad (V.49)$$

Сравнивая уравнения (V.49) и (V.34), находим:

$$\begin{aligned} \omega_c &= 2G\dot{e} = Gde^2/dt \\ \omega_c &= Ge^2 \\ D &= 2\eta_T\dot{e}^2 \end{aligned} \quad (V.50)$$

Для тела Максвелла согласно уравнению (V.43) имеем:

$$S\dot{e} = (S^2/2\eta) + (S\dot{S}/2G_{ж}) \quad (V.51)$$

Сравнивая уравнения (V.51) и (V.34), находим:

$$\begin{aligned} \omega_i &= S\dot{e}/2G_{ж} = G_{ж}(dS^2/dt) / 4 \\ \omega_c &= S^2/4G_{ж} \\ \dot{D} &= S^2/4\eta \end{aligned} \quad (V.52)$$

Применяя к этим четырем случаям условие разрушения Рейнера и Вейссенберга [уравнение (V.35)], получают следующий результат.

Твердое тело, обладающее совершенной упругостью до предела течения (идеальный пластический материал) или вплоть до разрыва (идеальный хрупкий материал), разрушается в первом случае по пластическому механизму, а во втором случае разрывается, когда напряжение или деформация достигают некоторых определенных пределов. Для таких материалов указанный критерий сводится соответственно к критериям Генки и Губера.

Жидкость, подчиняющаяся закону Ньютона, не обладающая упругостью, может быть разорвана только гидростатическим давлением. В ламинарном потоке, когда среднее давление равно гидростатическому, простая вязкая жидкость не может быть разрушена за счет деформирования, так как для такого материала Φ равно нулю и, следовательно, меньше любого значения разрывной прочности, как бы мало оно ни было.

Тело Кельвина разрушается, когда деформация достигает определенного предела. В таком теле данному значению деформации в зависимости от времени могут соответствовать разные значения напряжения, поэтому пределу деформации не соответствует какой-либо определенный предел напряжения. Если обозначить разрывное значение деформации e_p , то согласно уравнению (V.42)

$$S_p = 2Ge_p + 2\eta_T\dot{e} \quad (V.53)$$

т. е. напряжение, при котором происходит разрушение материала, возрастает с увеличением скорости деформации. В дальнейшем будет показано, что это утверждение согласуется с экспериментом.

Обозначим через S_p (ст) напряжение, соответствующее разрушению материала при статических испытаниях, т. е. при исчезающе малой скорости деформации. Тогда

$$S_p = S_p \text{ (ст)} + 2\eta_T\dot{e} \quad (V.54)$$

Уравнение (V.54) хорошо согласуется с экспериментом и уравнением Гуля, Сидневой, Догадкина [см., например, уравнение (IV.11)]. Значение η_T может быть определено методом затухания свободных колебаний испытываемого материала. Таким образом, уравнение (V.54) позволяет предсказывать зависимость прочности от скорости деформации. Эта зависимость не обязательно будет линейной, поскольку уравнение (V.42) не точно описывает затухание свободных колебаний.

Тело Максвелла рассматривают как вязкую жидкость, обладающую упругостью, она разрушается, когда напряжение достигает некоторого значения S_p . Этому значению не соответствует определенный предел скорости деформации. Согласно уравнению (V.43)

$$\dot{e} = (S_p/2\eta) + (S/2G_{ж}) \quad (V.55)$$

Если обозначить скорость деформации, при которой материал разрушается при бесконечно медленном увеличении напряжения, e_p (ст), то

$$\dot{e}_p = \dot{e}_p \text{ (ст)} + (\dot{S}/2G_{ж}) \quad (V.56)$$

При применении теории Губера—Генки к рассмотрению прочности полимерного материала выбирают реологическую модель, описывающую его механические свойства. Иногда для этого оказывается достаточно модели Кельвина.

Первое и второе начала термодинамики и термодинамика необратимых процессов позволяют не только установить связь между различными видами энергии в ходе разрушения полимера, но приводят также к установлению ряда функциональных соотношений, которым подчиняются реальные процессы разрушения [561, с. 113]. Знание этих соотношений позволяет сократить объем экспериментальных работ, необходимых для установления конкретных законов разрушения материалов.

При адиабатическом процессе нагружения тела, проявляющего деформацию вязкого течения, принимают [561, с. 119], что будет происходить увеличение энергии. Возрастание энтропии обусловлено необратимым характером деформации. (Следует, однако, иметь в виду, что для полимеров характерно одновременное возрастание обратимой высокоэластической или вынужденно-эластической составляющей деформации). Возрастание энтропии будет

происходить вплоть до разрушения. Процесс разрушения необратим и поэтому должен сопровождаться скачком энтропии. Обозначив энтропию в момент, предшествующий разрушению S_x , критерий длительной прочности записывают в виде

$$\int_0^{t_x} \frac{\sigma_{ik}}{T} \left(\frac{\partial v}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right) dt = S_x (P_1, P_2, P_3, T) \quad (V.57)$$

где x_i — эйлеровы координаты точек среды; v_i — скорости точек среды в процессе ползучести; σ_{ik} — тензор истинных напряжений в эйлеровых координатах; P_1, P_2, P_3 — инварианты тензора истинных напряжений в момент, предшествующий разрушению; t_x — время до разрушения ($P_1 = \sigma_{ik}\delta_{ik}$, $P_2 = \sigma_{ik}\sigma_{ik}$; $P_3 = \sigma_{ik}\sigma_{kp}\sigma_{pi}$).

Если разрушение происходит при малых деформациях, этот критерий упрощается:

$$S_x (P_1, P_2, P_3, T) = \int_0^{t_x} \frac{\sigma_{ik} \dot{\epsilon}_{ik}^{\Pi}}{T} dt \quad (V.58)$$

где $\dot{\epsilon}_{ik}^{\Pi}$ — компоненты тензора скоростей малых деформаций ползучести.

Раскладывая функцию S_x по степеням инвариантов тензора напряжений и производя некоторые преобразования, получают

$$S_x^0 (T) + aP_1 + (bP_1^2 + cP_2)^{1/2} = \int_0^{t_x} \frac{\sigma_{ik} \dot{\epsilon}_{ik}^{\Pi}}{T} dt \quad (V.59)$$

Для частного случая, когда закон ползучести задан в виде $\dot{\epsilon}_{ik}^{\Pi} = f_{ik}(\sigma_{11}, \dots, \sigma_{33}, T)$ и когда все $\sigma_{ik} = \text{const}$, а $S_x = S_x(T)$ в соответствии с (V.58) имеем:

$$S_x (T) = \int_0^{t_x} \frac{\sigma_{ik} f_{ik}(\sigma_{11}, \dots, \sigma_{33}, T)}{T} dT$$

Откуда время до разрушения равно:

$$t_x = \frac{S_x (T)}{\sigma_{ik} f_{ik}(\sigma_{11}, \dots, \sigma_{33}, T)} \quad (V.60)$$

Для разрушения при малых деформациях в условиях одноосного растяжения ($\sigma = \text{const}$), когда ползучесть подчиняется закону

$$\dot{\epsilon}^{\Pi} = D \exp \left(-\frac{u_0 - \gamma\sigma}{RT} \right) \left(\sigma > \frac{u_0}{\gamma} \right) \quad (V.61)$$

Подставляя (V.61) в (V.60), получают [561, с. 121]

$$t_x = K \exp \frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT} \quad (V.62)$$

где

$$K = \frac{T}{D} \left(\frac{S_x^0}{\sigma} + A \right)$$

Из анализа этого примера следует, что постулированная в работе [15, с. 425] зависимость получается из общих термодинамических закономерностей. Однако сделанные при этом допущения (пренебрежение обратимых высокоэластической или вынужденно-эластической деформаций, малые значения деформаций) позволяют применять полученные выводы только к полимерным телам, сильно ориентированным вдоль действия внешней механической силы.

Назовем систему, которая под действием постоянного напряжения может сообщать работу при перемещении своих внешних границ, — консервативной. Критерий разрушения определяется тем [4, с. 126], что общая энергия консервативной системы уменьшается с увеличением размера дефекта. Этот критерий устанавливается на основании термодинамического анализа. При энергетическом анализе процесса разрушения система рассматривается как одно целое. Гриффит [75, с. 163] предложил два критерия хрупкого разрушения и рассмотрел их соотношение. Основываясь на том, что размеры дефектов, образующихся при изготовлении образца, превышают молекулярные, реакцию тела на действие приложенных механических нагрузок представляют как реакцию непрерывной упругой среды. Гриффит считал, что «применение математической теории упругости на основе предположения о том, что трещина является поверхностью свободной от сил сцепления, должно дать распределение напряжений, справедливое для всех точек тела, за исключением области вблизи концов трещины». Однако именно эта область представляет наибольший интерес. Применяя формальную теорию упругости, естественно, лишаются возможности интерпретировать процесс разрушения непосредственно в молекулярных терминах.

Гриффит [75, с. 163, 70, с. 55] рассмотрел случай бесконечной пластины с центральным эллиптическим отверстием. К внешним границам пластины приложены силы. Основываясь на модели, предложенной Инглисом [84, с. 219], в соответствии с которой размеры эллипса (a и b — большая и малая полуоси и d — межфокусное расстояние) связаны соотношениями:

$$a = d \operatorname{ch} \xi_0 \quad \text{и} \quad b = d \operatorname{sh} \xi_0 \quad (V.63)$$

где ξ_0 — константа, определяющая границы дефекта в недеформированном состоянии.

Гриффит принял, что дефект представляет собой линейную трещину размером $2c$ ($\xi_0 = 0$). Он рассмотрел соотношение двух

видов энергии: энергию упругой деформации и поверхностной энергии системы. По мере увеличения дефекта увеличивается поверхность системы, и соответственно возрастает значение поверхностной энергии. В рассматриваемом случае речь идет о поверхностном натяжении твердого тела. Когда отверстие представляет собой линейную трещину ($\xi_0 = 0$), энергия упругой деформации пластины с отверстием больше энергии целой пластины на величину:

$$\Delta U = (\pi S^2 c^2 / 2G) q \quad (V.64)$$

где S — однородное напряжение, приложенное к границам пластин; G — модуль сдвига; $q = 1/(1 - \mu)$ для случая растяжения (здесь μ — коэффициент Пуассона).

При образовании трещины точка приложения напряжения сместится и работа напряжения составит [76, с. 157] $2 \Delta U$. Если границы пластины были бы фиксированы, то образование трещин уменьшило бы упругую энергию системы на ΔU . Если обозначить удельную поверхностную энергию как γ , увеличение поверхностной энергии вследствие образования трещины составит $A = 4\gamma c$, а общее изменение энергии

$$\Delta H = \Delta A - \Delta U = 4\gamma c - (\pi S^2 c^2 / 2G) q \quad (V.65)$$

Приняв, что процесс становится необратимым и трещина растет до окончательного разрушения пластины при условии $\partial \Delta H / \partial c = 0$, Гриффит получил выражение для критического напряжения разрушения:

$$S_c = 2(G\gamma / \pi c q)^{1/2} \quad (V.66)$$

которое для случая плоского растяжения принимает вид

$$S_c = \{2E\gamma / [\pi c (1 - \mu^2)]\}^{1/2} \quad (V.67)$$

Аналогичное рассмотрение было предпринято для трехмерной модели [77, с. 729, 78, с. 229]. При этом было получено соотношение следующего вида:

$$S_c = \{\pi E\gamma / [2c (1 - \mu^2)]\}^{1/2} \quad (V.68)$$

В отличие от Гриффита, Ирвин [79, с. 49; 80, с. 551] обращал основное внимание на распределение напряжений в непосредственной близости от вершины трещины. Трещины моделируются в виде линий или дисков, толщина которых принимается равной нулю, расположенных перпендикулярно направлению деформации.

Уменьшение упругой энергии системы при увеличении длины трещины на единицу составляет по Ирвину $K^2 \pi / E$, где K — концентратор напряжения. Величина $K^2 \pi / E$ аналогична энергии деформации Гриффита. При интегрировании коэффициент концентрации считается постоянным. Рассматриваемая величина обозначена Ирвином как скорость высвобождения энергии деформации, и она соответствует энергии деформации, полученной Гриффитом. Однако Ирвин под этим термином подразумевает все виды энергии, рассеивающейся с ростом трещины.

Уравнение, эквивалентное уравнению Гриффита (V.66), получают [4, с. 133], приравнявая $K^2 \pi / E = (\partial \Delta A / \partial c) = 2\gamma$. Тогда критическое напряжение равно:

$$S_c = (AE / \pi c)^{1/2} = (2E\gamma / \pi c)^{1/2} \quad (V.69)$$

Учитывая температурную и временную зависимость величин, определяющих значение S_c , модернизированная теория Гриффита отражает (во всяком случае качественно) температурно-временную зависимость прочности.

Существенные успехи достигнуты в области энергетических представлений раздира эластомеров, основанные на теории Гриффита. Согласно Гриффиту надрез длиной c возрастает на величину dc при данном значении общей деформации только в том случае, когда запасенная «упругая энергия» ω уменьшается на величину dU , превышающую возрастание свободной энергии вследствие образования новой поверхности. При этом подразумевается, что квазистатическое разрастание надреза является процессом обратимым [599]. Однако возможно, что уменьшение «упругой энергии», обуславливающее увеличение надреза при постоянной общей деформации, компенсировано не увеличением свободной энергии поверхности, а другим путем. Естественно ожидать, что такое возрастание энергии пропорционально увеличению длины надреза и может быть определено (для случая, когда длина надреза велика по сравнению с толщиной и шириной образца) первоначально по картине распределения напряжений и деформаций в непосредственной близости от вершины надреза. Эта картина изменяется с ростом надреза быстрее, чем форма образца.

Энергия, увеличивающаяся с ростом надреза, является удельной энергией раздира тонкой полоски материала, даже если она зависит от формы надреза. Принимают [599], что характеристическая энергия в значительной мере определяется формой надреза вблизи вершины и степенью растяжения в вершине в момент раздира. В меньшей мере она зависит от формы образца и от того, как приложена сила в областях, существенно удаленных от вершины трещины.

В соответствии с одним из критериев раздира Гриффита — критическим напряжением, надрез разрастается, когда напряжение в вершине надреза достигает критического значения. Второй критерий Гриффита может быть записан в следующем виде:

$$-\frac{dU}{dc} > \chi \frac{dA}{dc} \quad (V.70)$$

где dA — площадь новой поверхности, образованной при возрастании надреза на длину dc ; χ — свободная энергия единицы поверхности материала.

Эти представления были подвергнуты критике рядом исследователей, и был предложен иной критерий раздира [599]. Растягивался лист вулканизата толщиной d (в недеформированном состоянии), на котором был сделан надрез размером c . При растя-

жени образца область вблизи вершины надреза деформировалась сильнее, чем остальные части листа. Если допустить, что распространение надреза на величину dc требует затраты работы $I ddc$ (где I — удельная энергия раздира материала), то квазистатическое распространение надреза, в процессе которого не происходит перемещения границ приложения внешних сил, сопровождается изменением свободной энергии деформации в соответствии со следующим выражением:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial c}\right)_l = Id \quad (V.71)$$

индекс l указывает на то, что дифференцирование производится при условии постоянства длины нагруженной части образца; U имеет значение не упругой энергии, а свободной энергии деформации.

Предложенный критерий по форме сходен с критерием Гриффита, но в данном случае I не интерпретируется как свободная энергия поверхности.

Удельную энергию раздира полимерных материалов многократно определяли экспериментально на образцах различной формы [599]. Так, при использовании образца специальной формы удельную энергию раздира I определяли, относя значение dU/dc к единице длины. Увеличение общей длины образца между зажимами dl равно $2\lambda dc$ (где λ — относительная длина). Таким образом

$$\frac{\partial l}{\partial c} = 2\lambda \quad (V.72)$$

Запасенная деформированным образцом упругая энергия является функцией c и l . Приращение энергии dU , обусловленное изменением c и l , может быть выражено следующим образом:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial c}\right)_l dc + \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_c dl \quad (V.73)$$

где деформирующая сила $F = (\partial U/\partial l)_c$.

Изменение запаса упругой энергии при постоянном значении деформирующей силы за счет разрастания надреза $(\partial U/\partial c)_F$ в соответствии с уравнением (V.72) равно

$$\left(\frac{\partial U}{\partial c}\right)_F = \left(\frac{\partial U}{\partial c}\right)_l + F \left(\frac{\partial l}{\partial c}\right)_c \quad (V.74)$$

Учитывая, что $(\partial l/\partial c)_F = 2\lambda$, получаем:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial c}\right)_l = \left(\frac{\partial U}{\partial c}\right)_F - 2\lambda F \quad (V.75)$$

Величина $(\partial U/\partial c)_F$ рассчитывается по теории высокоэластической деформации Ривлина, причем $\partial U/\partial c$ можно определить экспе-

риментально, зная λ и F . Тогда с помощью уравнения (V.71) нетрудно рассчитать значение удельной энергии раздира.

При экспериментальном определении удельной энергии раздира обычно строят кривую зависимости деформирующей силы от заданного значения длины образца в области, соответствующей началу роста надреза, и определяют площадь под кривой $F = f(l)$, численно равную U . Зная U при разных c , нетрудно определить $\partial U/\partial c$ и, следовательно, найти удельную энергию раздира.

Энергетические концепции основаны, таким образом, на оценке накопленной энергии, которая должна превысить суммарную энергию связей, противодействующих разрушению. Число таких связей тем меньше, чем интенсивнее флуктуации тепловой энергии и длительнее время действия разрушающей силы. Итак, при данных условиях разрушения (температуре и времени действия силы) создается впечатление о существовании некоего «порога энергии разрушения полимеров». Ахагон и Джент [562, с. 1903—1911] изучали «порог энергии разрушения» эластомеров. Порог энергии был измерен для двух типов бутадиеновых эластомеров, сшитых до различной степени и разодранных при различных условиях. Были определены значения «порога энергии разрушения», варьирующие от 40 до 80 Дж/м². Эти значения были получены на образцах, разодранных при исключительно низких скоростях раздира и высокой температуре, а также в набухшем состоянии. Они оказались независимыми от температуры и скорости раздира, а также от степени набухания и природы набухающей жидкости с поправками на уменьшение числа цепей в поперечном сечении. При комнатной температуре и обычных скоростях раздира наблюдались большие различия в энергии разрушения между эластомерами, сшитыми до разной степени и различно растянутыми. Это обусловлено потерями энергии неравновесной деформации, добавляющейся к энергии, требующейся на разрушение.

Общим признаком энергетического подхода к рассмотрению проблемы прочности полимеров является сопоставление суммарной энергии связей, противодействующих разрушению, энергии, затрачиваемой на разрушение тела. Последняя может сообщаться телу в разной форме: тепловой, механической, электрической и др. Если разные формы электрического воздействия вызывают преодоление энергетического барьера в одном направлении, то есть основания считать, что эти воздействия суммируются:

$$\sigma_p = Kve \frac{U_0 - \sum \chi_i dX}{RT} \quad (V.76)$$

где U_0 — суммарная энергия связей, препятствующих разрушению; χ — обобщенное напряжение, под действием которого осуществляется элементарный акт разрушения; X — обобщенная координата.

Природа разрушающих напряжений может различаться, однако не всякое внешнее воздействие сопровождается снижением потенциального барьера элементарного акта разрушения. С. Б. Айбиндер рассмотрел [563, с. 449] зависимости прочности или предела вынужденной эластичности от гидростатической составляющей тензора напряжений и температуры. Он показал, что увеличение гидростатического давления приводит к увеличению разрушающего напряжения в хрупких материалах и к увеличению предела высокоэластичности в пластичных материалах. Характеристики прочности увеличиваются с возрастанием гидростатического давления примерно так же, как и модуль упругости.

Кинетика разрушения полимеров

Приведенный выше фактический материал убедительно свидетельствует о том, что разрушение — процесс, происходящий не мгновенно или развивающийся со скоростью распространения звука в разрушаемом теле, а с некоторой конечной скоростью, зависящей от свойств тела, температуры и разрушающего напряжения.

Впервые такой подход к анализу экспериментальных данных, иллюстрирующих разрушение твердых тел, был однозначно сформулирован А. П. Александровым и С. Н. Журковым [99]. Согласно развитым ими представлениям, разрыв происходит не одновременно по всей поверхности разрушения, а постепенно. Как в кристаллических, так и в аморфных телах имеются дефекты внутри изделия и на его поверхности. Техническая прочность изделия определяется главным образом его поверхностными дефектами. Разрушение начинается с роста самого опасного дефекта, на котором перенапряжение достигает значения, сравнимого с теоретической прочностью. Затем начинается разрушение в новых дефектных местах. Рост трещин заканчивается разрушением хрупкого тела.

Эта концепция существенно отличается от господствовавших в то время представлений Гриффита [70, с. 55; 75, с. 163].

Уже во время появления работ Гриффита [67, 68] высказывали мнение о необходимости учитывать влияние теплового движения на разрыв связей, противодействующих разделению тела на части под влиянием разрушающего напряжения. Хотя эта мысль была высказана в общей форме в работах [67, 68], Смекал, по-видимому, впервые попытался учесть влияние теплового движения на процесс механического разрушения тел.

Количественный учет влияния флуктуаций теплового движения на прочность полимеров был сделан Гулем, Сидневой и Догадкиным [15, с. 425], которые предложили учитывать влияние флуктуаций тепловой энергии на прочность, используя зависимость Александрова—Гуревича. Формирование этой точки зрения происходило под влиянием работ, посвященных изучению деформационных свойств твердых тел [65, 496, 567—571].

При рассмотрении природы прочности твердых тел основные усилия исследователей были направлены на отыскание и аппроксимацию критических условий, по достижении которых происходит разрушение твердого тела. Тем не менее внимание исследователей давно привлекала кинетика процесса разрушения. Предпринимались неоднократные попытки оценить скорость роста магистрального дефекта.

Смекал предложил метод измерения скорости распространения разрыва. Этот метод основан на наблюдениях Валнера, обнаружившего, что на поверхности разрыва стеклянной палочки образуются своеобразные уступы, располагающиеся симметрично относительно первичного дефекта.

Валнеровы линии (рис. V.20) образуются преимущественно в зеркальной зоне поверхности разрыва, на некотором расстоянии от первичного дефекта. Значительно реже эти линии представляют собой углубления или возвышения около 1 мкм на поверхности разрыва, начинающегося с поверхности образца, на которую искусственно нанесен дефект. Элементарный акт разрыва сообщает деформируемому телу импульс, воздействие которого вызывает распространение в теле волн, соответствующих частоте ультразвуковых колебаний. При распространении фронта разрыва от дефекта D к поверхности испытываемого образца по поверхности разрыва распространяются ультразвуковые волны. В месте, где они встречаются с фронтом разрыва, образуется контур — линии Валнера. Если допустить, что скорость распространения ультразвуковых волн постоянна, то можно, пользуясь измерениями валнеровых линий, определить скорость разрастания фронта разрыва.

Сущность ультразвукового метода Смекала состоит в том, что возникающая и увеличивающаяся при разрыве поверхность искусственно покрывается линиями, наносимыми через определенные одинаковые промежутки времени. С помощью таких линий впоследствии характеризуют процесс разрыва по направлению и скорости в каждой точке. Поскольку при разрыве стекол интересные нас скорости лежат в интервале от 100 до 2000 м/с, линии следует наносить через промежутки 10^{-6} — 10^{-7} с. Для нанесения линий в описанном ниже опыте образец облучали ультразвуковыми волнами частотой 5 МГц. При облучении разрушаемого

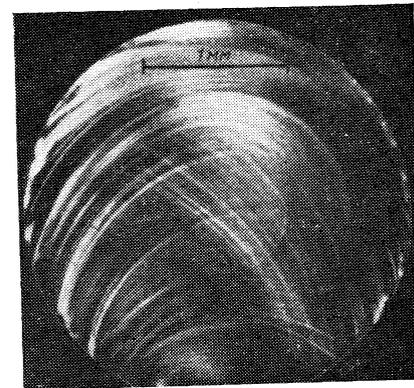


Рис. V.20. Валнеровы линии на поверхности стекла.

образца на зеркальной поверхности разрыва возникают отметочные линии (рис. V.21). Модулированная ультразвуком поверхность разрыва представляет, таким образом, документ, содержащий информацию о сложнейшем, быстро протекающем процессе разрыва.

Искусственно нанесенные ультразвуком отметочные линии в отличие от валнеровых линий называют УЗ-линиями. На рис. V.21 кроме УЗ-линий видны также валнеровы линии, значительно отличающиеся от УЗ-линий (эквидистантные дуги в средней

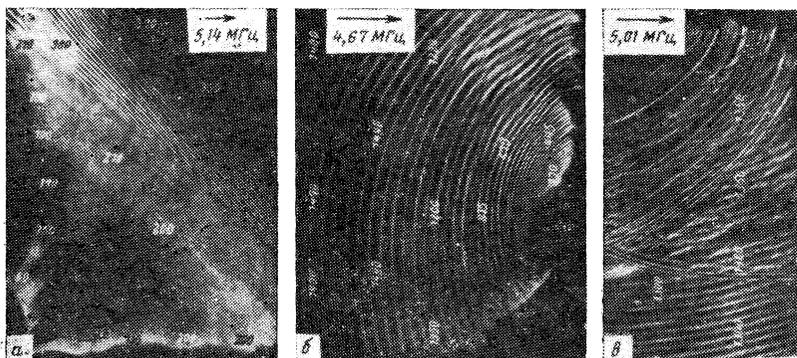


Рис. V.21. Поверхность разрыва стеклянной палочки (цифры — скорость распространения разрыва в м/с, стрелки — направления УЗ волн):

а — поверхность, покрытая УЗ-линиями, без валнеровых линий (очаг разрушения слева внизу); б — поверхность, покрытая УЗ-линиями и валнеровыми линиями (среднее напряжение 18,5 МПа, очаг разрушения справа внизу); в — поверхность, покрытая УЗ-линиями и валнеровыми линиями, разрушение ударом (очаг разрушения справа вверху).

части рисунка). На рис. V.21 показана также размеченная ультразвуком поверхность разрыва стеклянной полоски: валнеровы линии исходят от надреза (вверху справа), и число их уменьшается по мере удаления от него; одновременно они становятся хуже различимыми. В нижней части рисунка видны только УЗ-линии. С помощью ультразвука можно изучать процесс разрыва и в непрозрачных твердых телах, если при разрыве образуются достаточно гладкие зеркальные поверхности. Этот метод применим, следовательно, в тех случаях, когда другие способы непригодны.

Таким образом, имеются три возможности установить направление разрыва и скорость его распространения для различных точек фронта разрыва: по системе УЗ-линий; по системе УЗ-линий и валнеровых линий; только по валнеровым линиям (это было сделано уже в 1938 г. с помощью довольно сложного опыта). Следует указать также на возможность выражения модулированной УЗ-линиями поверхности разрыва посредством рассмотрения геометрической картины в связи с изменением во времени вызы-

вающих ее сил. Таким способом была измерена скорость распространения области разрыва в единицах скорости распространения ультразвуковых волн C_t (рис. V.22). Начиная с нижнего предела возможных измерений C/C_t , скорость распространения фронта разрыва C возрастает и достигает высокого постоянного значения. На рис. V.22 отчетливо видны обе фазы разрыва. Вначале скорость распространения фронта разрыва возрастает весьма медленно. На этой стадии процесс в сильной мере зависит от температуры и времени. Следующая атермическая фаза характеризуется сильным возрастанием скорости распространения фронта разрыва. Стационарное конечное значение скорости распространения области разрыва для кварцевого стекла составляет 2100 м/с (кривая 1) и для оптического стекла 1800 м/с (кривая 2).

Стационарное конечное значение скорости распространения области хрупкого разрыва было измерено также с помощью скоростной киносъемки. Полученные этим способом значения (2200 м/с для кварцевого стекла и 1700 м/с для оптического стекла) хорошо согласуются с результатами ультразвукового метода. Для полиметилметакрилата скорость распространения области разрыва колеблется от 500 до 700 м/с.

Исследования процесса разрыва пластмасс методом скоростной киносъемки были начаты довольно давно. Особенно подробно исследовали случаи очень интенсивного нагружения, например при разрыве или выстреле, или сравнительно кратковременного возрастания нагрузки при падении груза. Желательно было дополнить эти исследования опытами при относительно медленном нагружении. С этой целью изучали разрушение образцов из полиметилметакрилата.

Прозрачный образец имел форму пластинки, на которой сбоку делали надрез, чтобы фиксировать в определенном месте начало разрушения. При растяжении образца надрез распространялся перпендикулярно оси растяжения. Параллельно оси растяжения располагались тонкие полоски алюминия, вдавленные в испытуемый образец. Эти полоски образуют (рис. V.23) четыре вертикальные линии, изогнутые в нижней части по направлению к клеммам, соединяющим алюминиевые полоски с источником тока. Электрическая цепь была собрана так, что ее размыкание вызывало вспышку яркого источника света. По мере разрастания надреза алюминиевые полоски последовательно разрушаются; их разрушение сопровождается вспышками ярких источников света, изображенных на рис. V.24 крестиками. Если последовательный

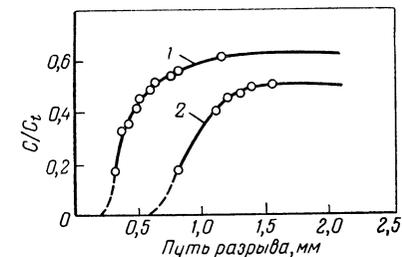


Рис. V.22. Изменение скорости роста разрыва (дефекта) с увеличением пути, пройденного фронтом разрыва [233].

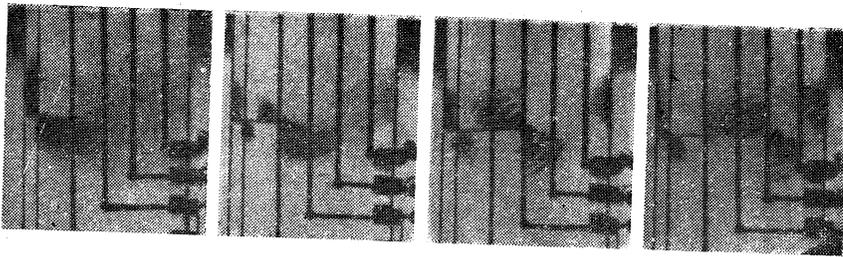


Рис. V.23. Разрушение образца полиметилметакрилата с наклеенными металлическими полосками, последовательно разрушающимися и включающими при этом импульсные источники света.

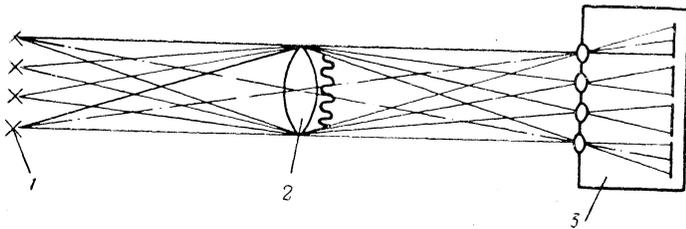


Рис. V.24. Схема устройства для скоростной кинесъемки:

1 — импульсные источники света; 2 — собирающая линза; 3 — камера с четырьмя объективами.

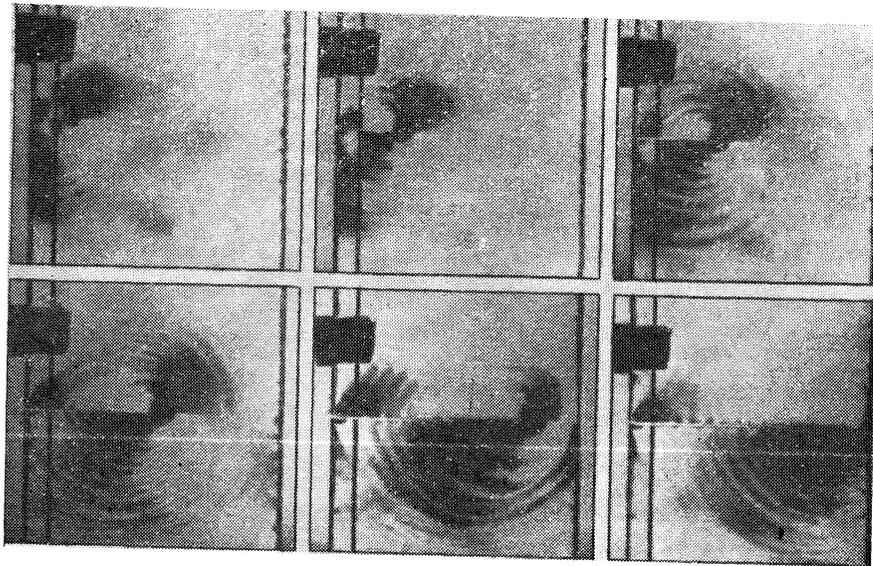


Рис. V.25. Кадры скоростной кинесъемки разрыва пластинки из полиметилметакрилата (скорость съемки 130 000 кадров в секунду); скорость распространения фронта разрыва 605 м/с; надрезы круглые диаметром 1 мм; глубина надреза 3 мм, размеры образца 200×100×8 мм).

разрыв алюминиевых полосок вызывает вспышки четырех источников света, то на четырех фотопластинках, изображенных в правой части рис. V.24, последовательно спроецируются четыре изображения рвущегося образца.

Опыт ставился таким образом, что с интервалом в 10^{-5} с получали следующие друг за другом изображения, которые проецировались на фотопластинки. Для того чтобы получить не только изображение рвущегося образца, но и представить характер распределения напряжений, рвущийся прозрачный образец просвечивали поляризованным светом. На рис. V.23 приведены четыре последовательных изображения рвущегося образца, полученные описанным выше способом. По интенсивности света, поглощенного в каждой точке образца, можно в принципе, пользуясь механико-оптическими законами, оценить напряжение. На рис. V.23 в вершине разрастающегося надреза видны два соприкасающихся темных пятна: одно, верхнее, позади фронта разрыва и другое, нижнее, впереди. Нижнее пятно впереди разрыва соответствует перенапряжению в утонченной перед разрывом части образца. Верхнее пятно позади фронта разрыва отвечает разгрузке утолщенной после разрыва части образца. Таким образом, просвечиваемые части образца до и после разрыва отклоняют луч света, как перевернутые треугольные призмы; одна из них (впереди разрыва) обращена вершиной к линии распространения разрыва, другая (позади фронта разрыва) обращена к линии разрыва своим основанием. Каждый элементарный акт разрыва служит импульсом волнообразного распространения изменения напряжения и толщины образца.

На рис. V.25 показан разрыв, снятый в поляризованном свете без алюминиевых полосок. Распространение света и тени здесь симметрично. Видно очень четко пятно перед фронтом разрыва, которое вызвано перенапряжением в вершине трещины. Хорошо видны также бегущие упругие волны в виде черных кри-вых. Изображения на рис. V.25 позволяют количественно оценить относительную скорость процесса. Временной интервал между двумя последовательными вспышками был измерен с помощью вращающегося барабана с точностью до 10^{-8} с. Точность измерения расстояний на изображении лежит в пределах десятых миллиметра.

На рис. V.26 нанесены в виде четырех точек значения пути разрыва в зависимости от времени, найденные в опытах (см. рис. V.25). Светлыми точками помечены результаты опытов определения скорости разрыва с помощью наклеенных алюминиевых полосок. Для пуска искровой аппаратуры использовали пять алюминиевых полосок. С помощью генератора колебаний с собственной частотой 1,7 МГц (следовательно, с точностью измерения времени выше чем 10^6 с) измеряли время прохождения разрыва между двумя следующими друг за другом полосками. Кроме того, в микроскопе с окулярным микрометром можно было очень точно

измерить истинное расстояние между границами полосок. Этим совершенно независимым способом находили значения пути, пройденного за известные промежутки времени. Как видно из рис. V.26, эти значения очень точно ложатся на кривую, построенную по данным фотографирования. В начале процесса (первые 0,05 с) скорость распространения разрыва составляет 374 м/с, далее она увеличивается, и на участке I—IV разрушение происходит со скоростью 515 м/с.

Скорость разрыва измеряли на большом числе образцов. Для одного и того же сорта полиметилметакрилата получали значения от 500 до 700 м/с,

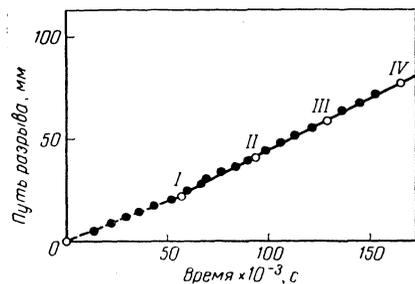


Рис. V.26. Скорость распространения фронта разрыва, найденная двумя независимыми экспериментальными методами:

● — фотографирование, ○ — разрыв наклеенных электропроводных полосок.

причем обнаружена зависимость скорости распространения разрыва от статической нагрузки в момент измерения скорости. Чем выше нагрузка, тем больше скорость. Довольно большую протяженность имеет область, в которой скорость разрыва в среднем составляет около $\frac{2}{3}$ конечной скорости.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что хрупкое разрушение вызывается наличием неоднородностей или микротрещин. Однако разрушение полимерного материала может

происходить также и при отсутствии неоднородностей. Было показано, что при очень малых размерах дефектов хрупкого разрушения не происходит, но пластическая деформация приводит в конце концов к разделению образца на части.

Хрупкое разрушение полимеров находится в прямой связи с наличием микродефектов и со степенью их опасности. Наличие микродефектов способствует концентрации больших напряжений в определенных точках. При наложении деформирующей нагрузки размеры дефектов в образце под действием теплового движения необратимо изменяются. Начинает расти большое число микротрещин. Этот процесс развивается с относительно малой скоростью, которая сильно зависит от температуры и макроскопического напряжения.

Первая микротрещина, которая достигает определенного критического значения, является тем первичным дефектом, который начнет расти с большой скоростью, что и приведет к хрупкому разрушению образца. Разрастание области разрыва с большой скоростью происходит скачкообразно. Эта фаза процесса разрушения (вторая) не зависит от температуры теплового движения кинетических единиц. Фронт разрыва распространяется на другие дефекты микроструктуры, он состоит из последовательных вто-

ричных разрывов, образующих поверхность разрыва. Везде, где встречаются два фронта разрыва или фронт разрыва и ультразвуковая волна, на поверхности разрыва образуются определенные фигуры.

Детальное изучение «трещин серебра» (образование которых не сопровождается разделением образца на части, но сопровождается его «посеребрением») позволило лучше понять их природу и структуру. Образец, в котором поперечное сечение полностью пересечено трещинами, продолжает выдерживать нагрузку. Характеристики роста «трещин серебра» совершенно отличны от характеристик роста истинных трещин.

«Трещины серебра» представляют собой участки с показателем преломления, отличным от показателя преломления основной массы образца. Но они механически не отделимы от остальной части образца и могут выдерживать сравнительно большое напряжение. По-видимому, «трещина серебра» является результатом образования пустот, деформации и ориентации макромолекул в направлении действия локального напряжения. Второй процесс (деформация и ориентация молекул) аналогичен макроскопической вынужденной эластичности образца.

По мере увеличения напряжения в образце и роста размера трещин наступает момент, когда пустоты начинают сливаться, пока не образуют истинную трещину. Эта трещина затем будет увеличиваться под действием приложенного напряжения. Величина растущего напряжения зависит от скорости нагружения.

Существенное отличие кинетики разрушения полимерных тел от разрушения низкомолекулярных состоит в том, что, как правило, процесс их разрушения сопровождается ощутимым изменением структуры и релаксационных свойств, обусловленным обратимой перегруппировкой элементов структуры.

Эта специфика разрушения полимерных тел определяется их способностью развивать высокоэластическую или вынужденно-эластическую деформацию. В зависимости от гибкости цепей макромолекул, степени их ориентации, температуры и скорости нагружения и других факторов эти особенности разрушения полимеров могут реализоваться более или менее полно. Наиболее полно они реализуются при разрушении эластомеров. Поэтому одни из первых работ, посвященных кинетике разрушения полимерных тел, были проведены на эластомерах [294, с. 4; 295, с. 1364].

На рис. V.27 изображена в общем виде зависимость разрушающего напряжения от температуры и скорости растяжения, прослеженная В. Е. Гулем и В. В. Кавригой на примере вулканизатов [494, с. 227]. В гл. II описывалась методика исследования кинетики роста магистрального дефекта эластомера с помощью скоростной кино съемки [294, с. 4, 296]. Эти исследования уже в 1957 г. позволили сделать ряд существенных выводов. Прежде всего они позволили различить несколько стадий разрушения: медленную,

не фиксируемую скоростной киносъемкой, и быструю, протекающую скачкообразно в связи с расходом упругой энергии на элементарные акты разрыва и накопление вновь за счет непрерывного процесса растяжения (см. рис. П.35 и П.36).

Затем было показано, что размеры наиболее опасного дефекта существенно влияют на кинетику роста магистрального дефекта. Была установлена зависимость между скоростью растяжения V_1 , уровнем разрушающего напряжения σ_p (за вычетом значения σ_p при квазиравновесной деформации σ_x) и средней скоростью роста дефекта v .

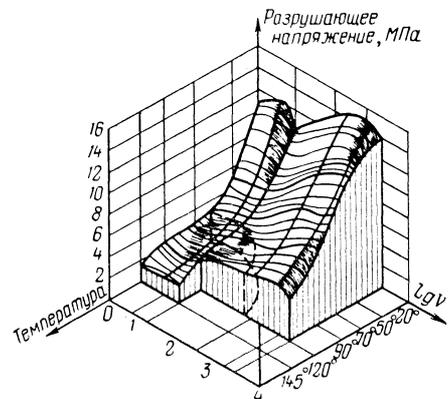


Рис. V.27. Вид зависимости разрушающего напряжения σ_p от температуры и скорости растяжения.

Увеличение полярности каучуков при прочих равных условиях сопровождалось уменьшением средней скорости разрыва вулканизатов. Для вулканизатов с равной степенью поперечного сшивания [15, с. 423] различия средней скорости разрыва, определяемые полярностью, сглаживаются при очень малых и очень больших значениях скоростей растяжения, что является дополнительным сви-

детельством в пользу того, что при разрыве вулканизата при средних значениях скоростей растяжения рвутся не только химические, но и межмолекулярные связи.

При деформации с небольшой скоростью (порядка $1,7 \cdot 10^{-4}$ м/с) при комнатной температуре межмолекулярные силы, препятствующие разрушению образца, преодолеваются в основном тепловым движением. За величину σ_p и связанную с ней скорость роста магистрального дефекта ответственны химические связи.

При деформации со значительно большими скоростями (порядка $1,7 \cdot 10^{-3}$ — $1,7 \cdot 10^{-2}$ м/с) вклад сил межмолекулярного взаимодействия становится все весомее. Поэтому различие в интенсивности межмолекулярного взаимодействия, обусловленное, например, различием в полярности каучуков, определяет различия в значениях σ_p и V_1 .

При больших скоростях деформации (порядка $1,7 \cdot 10^{-2}$ м/с и выше) различие в полярности сглаживается вследствие того, что при слишком значительной скорости роста дефекта разрушение связей, обусловленных межмолекулярным взаимодействием, за счет теплового движения практически не успевает произойти. Суммарное их противодействие превышает прочность химических связей. Поскольку разрушаются более слабые связи, то в этих условиях прочность определяется химическими связями, число

и прочность которых были выбраны для всех испытуемых вулканизатов одинаковыми. Аналогичная ситуация складывается при обычных условиях испытания либо для жесткоцепных, либо для предельно ориентированных полимеров. Во всех перечисленных случаях сильно обедняется спектр времен релаксации на быстрой стадии разрушения. Как было показано выше, метод определения характеристик релаксационных свойств эластомера в момент деления его на части был предложен Гулем, Ковригой и Каменским [295, с. 1364]. Этот метод основан на скоростной киносъемке самопроизвольного сокращения образца после его разрыва.

В рассматриваемом случае отождествляются релаксационные характеристики процессов перегруппировки элементов структуры, сопровождающие развитие обратимой деформации, и «проскальзывание» макромолекул или надмолекулярных образований в процессе разрушения эластомера. С. Н. Журков и В. Е. Корсуков [572, с. 2071—2080] показали, что прочность и долговечность сильно ориентированных полимерных тел определяются закономерностями кинетики накопления разрывов химических связей. Получить такой результат, экспериментируя с эластомерами или хотя бы с неориентированными нежесткоцепными полимерами, никому не удавалось. Для подтверждения того, что кинетика разрыва полимеров определяется накоплением разорванных химических связей, С. Н. Журков и В. Е. Корсуков использовали результаты работ [574—577]. Ими изучалась кинетика накопления разорванных химических связей в сильно ориентированных полимерах, подвергнутых действию разрушающей нагрузки. По изменению интенсивности селективных полос поглощения в инфракрасной области спектра оценивали распад химических связей. Снимали спектры с помощью двулучевого спектрофотометра DS-403G.

Как и следовало ожидать, оказалось, что определенные атомные группировки образуются практически в течение всего процесса нагружения, а не только в период разделения образца на части.

Кинетика образования концевой альдегидной атомной группировки использовалась для изучения разрыва полиэтилена на воздухе. После действия разрушающей нагрузки в течение некоторого времени t_1 образец разгружался и измерялась концентрация альдегидных групп — C_1 . После повторного нагружения прежней нагрузкой в течение времени t_2 образец снова разгружали и измеряли концентрацию альдегидных групп C_2 . Такие операции повторялись до разрушения образца.

На рис. V.28 представлены зависимости, иллюстрирующие нарастание концентрации альдегидных групп со временем при фиксированной температуре и разных напряжениях и при фиксированном напряжении и разных температурах.

Анализ этих зависимостей позволил С. Н. Журкову и В. Е. Корсукову описать их общим уравнением:

$$\frac{dC_t}{dt} = k(C_\infty - C_t) \quad (V.77)$$

где C_t — концентрация в данный момент времени; C_∞ — предельная концентрация; k — константа скорости реакции.

В интегральной форме концентрация образующихся ко времени t альдегидных групп выражается в виде:

$$C_t = C_\infty(1 - e^{-kt}) \quad (V.78)$$

Для выяснения значений параметров C_∞ и k изменяли значения T и σ и оценивали изменение испытываемых параметров.

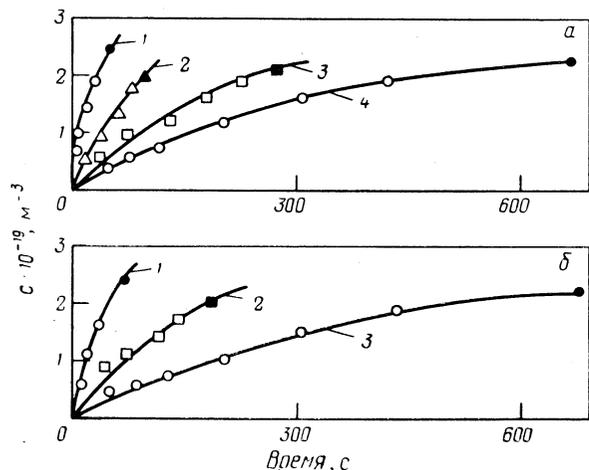


Рис. V.28. Зависимость концентрации альдегидных групп в полиэтилене низкого давления от времени:

a — при 293 К: 1 — 36, 2 — 35, 3 — 33, 4 — 28; b — при напряжении 280 МПа: 1 — 340, 2 — 319, 3 — 293 [572, с. 2074].

При изменении напряжения от 200 до 400 МПа величина K изменялась почти в 10 000 раз, однако значение C_∞ оставалось практически постоянным. На рис. V.29 сопоставлены зависимости долговечности и константы скорости реакции от температуры в аррениусовских координатах. При фиксированном значении нагружения выполняется уравнение Аррениуса в виде:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right) \quad (V.79)$$

Изменение механического напряжения сопровождается заметным изменением эффективной энергии активации E^* . Однако значение предэкспоненциального множителя при этом остается практи-

чески неизменным. Зависимость E^* от σ хорошо аппроксимируется линейной функцией:

$$E^* = E_0 - \alpha'\sigma \quad (V.80)$$

Используя это соотношение для механической деструкции, получили:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_0 - \alpha'\sigma}{RT}\right) \quad (V.81)$$

Дальнейшие рассуждения С. Н. Журкова и В. Е. Корсукова сводились к тому, что если механическое разрушение идентично

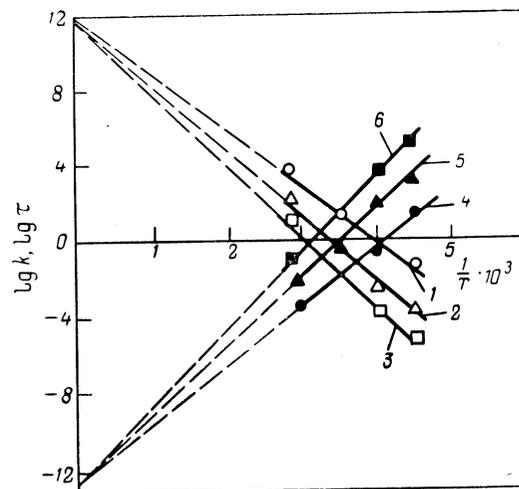


Рис. V.29. Зависимость константы скорости реакции (1—3) и долговечности (4—6) полиэтилена от обратной температуры при различных напряжениях при σ :

1 и 4 — 400; 2 и 5 — 300; 3 и 6 — 200 МПа [2072, с. 2075].

распаду химических связей, то кинетические константы τ_0 , U_0 , $\gamma = \alpha\beta$ и $1/k_0$, E_0 , α' должны быть соответственно равны друг другу.

Переписав зависимости (V.21) и (V.11) в виде:

$$U_0 - \alpha\beta\sigma_p = RT \ln \frac{\tau_p}{\tau_0}$$

или по Журкову и Корсукову:

$$U_0 - \gamma\sigma_p = RT \ln \frac{\tau_p}{\tau_0} \quad (V.82)$$

$$E_0 - \alpha'\sigma = RT \ln \frac{k_0}{k} \quad (V.83)$$

получили значения $E_x = E_0 - \alpha'\sigma_p$ и $U = U_0 - \gamma\sigma_p$.

Сопоставление кинетических параметров для трех разных сильно ориентированных полимеров показало (рис. V.30), что $U_0 = E_0$ и $\gamma = \alpha'$. Другими словами, в рассмотренном случае механическое напряжение с одинаковой эффективностью ускоряет распад нагруженных связей и сокращает механическую долговечность полимера.

Сравнивая значения U_0 и E_0 с энергией активации термического распада E_T , полученные в работе [578, с. 163], С. Н. Журков и В. Е. Корсуков приходят к заключению о взаимосвязи механического, механохимического и термического разрушения

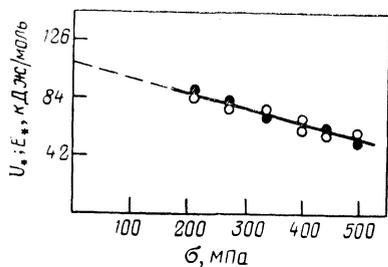


Рис. V.30. Зависимость эффективной энергии активации процесса разрыва химических связей (●) и механического разрушения (○) в полиэтилене от внешней нагрузки [572, с. 2075].

На основании этих фактов С. Н. Журков и В. Е. Корсуков делают вывод о том, что «механическое разрушение полимеров адекватно распаду химических связей в нагруженных полимерах». Реферруемая работа представляет существенный интерес с точки зрения обобщений законов кинетики распада химических связей под действием механической и тепловой энергии. Формулы (V.10a) и (V.10б), описывающие кинетику разрушения полимеров, могут быть выражены через параметры k_0 и E_0 , имеющие значения аррениусовских констант, определяющих скорость механодеструкции химических связей. Все это справедливо при разрушении сильно ориентированных высокополимеров, разрушение которых по механизму, отличному от механизма С. Н. Журкова и В. Е. Корсукова, трудно представить.

Однако, как упоминалось выше, аналогичных результатов, например для неориентированных эластомеров, никому получить не удалось. Поэтому существует точка зрения, развиваемая нами и получающая в последние годы все большее и большее подтверждение, в соответствии с которой разрушение полимеров в зависимости от их химической природы, длины макромолекул, температуры, при которой происходит разрушение, и скорости нагружения может происходить по различным механизмам (см. гл. II).

Процесс разрушения полимерного тела в зависимости от реализуемого механизма может определяться разрывом связей главных химических валентностей, межмолекулярных связей, а также одновременным разрывом (в элементарном акте) связей общих типов. Процесс разрыва связей происходит непрерывно

в ходе механического разрушения полимерного тела. В этом смысле трудно выделить «концентрационный критерий» наступления разрыва полимера. Однако можно определить концентрацию концевых групп на последней стадии процесса механического разрушения — на стадии разделения образца на части.

Между разрушающим напряжением и концентрацией концевых групп на последней стадии разрыва устанавливается функциональная связь [572, с. 2078]. Конечная точка на кривых, изображенных на рис. V.28, соответствует концентрации атомных групп в период разделения образца на части. О том, что это не момент, а период времени иногда достаточно протяженный, свидетель-

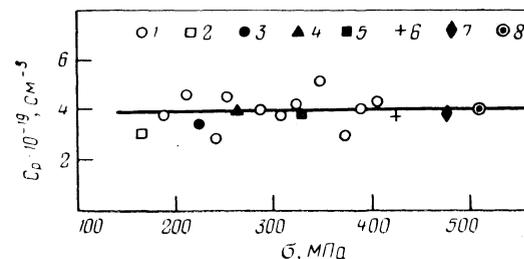


Рис. V.31. Зависимость предразрывной концентрации от напряжения, температуры и режима деформации для полиэтилена:

1 — 293 К; 2 — 373; 3 — 333; 4 — 323; 5 — 273; 6 — 200 К; 7 — в режиме $\varepsilon = \text{const}$; 8 — в режиме σ при комнатной температуре.

ствуют описанные выше эксперименты Смекала, Керкоффа, Гуля и Крутецкой и др. Тем не менее исследовали зависимость концентрации в период разделения на части C_r от σ_p . Полученные результаты показаны на рис. V.31. Для данного объекта исследования (сильно ориентированный полиэтилен) C_r практически не зависит от режима испытания и, таким образом, является характеристическим параметром прочности объекта. Значение C_r колебалось для разных полимеров в пределах 10^{24} — 10^{26} м⁻³. Как было показано в работе [577, с. 2004], это количество концевых атомных групп локализовано в областях с линейными размерами в 10^{-8} — 10^{-7} м в виде дискообразных субмикроскопических трещин, слияние которых приводит к образованию макротрещин, разделяющих образец на части.

Таким образом, вопрос о возможности реализации различных механизмов разрушения полимерного тела может быть разрешен путем анализа кинетических закономерностей разрушения этого тела, накопления концевых атомных групп или макрорадикалов, образующихся при разрыве цепных молекул.

В соответствии с изложенным выше материалом необходимо было сопоставить кинетические закономерности разрушения жесткоцепных полимеров и эластомеров ниже и выше температуры

хрупкости. Кроме того, было бы необходимо на примере эластомеров рассмотреть по крайней мере два случая нагружения, из которых хотя бы один соответствовал скорости нагружения, обеспечивающей высокоэластический разрыв, а не хрупкий. И, наконец, как уже указывалось, совершенно необходимо было сопоставить данные, полученные для ориентированных и неориентированных образцов.

К сожалению, упомянутые выше работы относились к механическому разрушению высокоориентированных полимеров. Число публикаций, содержащих данные, противоречащие определяющей роли химических связей, с каждым годом становится все больше.

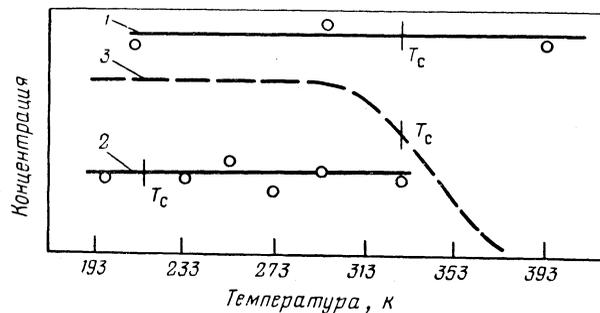


Рис. V.32. Зависимость предразрывной концентрации и концентрации радикалов в полиэтилене (1) и капроне (2) от температуры испытания [572, с. 2079] и зависимость концентрации радикалов (3) от температуры резания [580, с. 105].

Так, помимо названных работ [290; 582, с. 67—127; 301, с. 197; 302, с. 127] в 1971 г. Девриз, Ройленс и Вильямс высказали мнение о том, что асимптотическое затухание скорости образования радикалов при постоянной нагрузке противоречит представлениям об основополагающей роли разрыва химических связей.

Естественно, что на других объектах и при меньших скоростях нагружения, результаты могут быть получены иные.

Бехт, Девриз, Кауш [580, с. 105] также придерживаются мнения о возможности механического разрушения волокон по двум механизмам: атомному и молекулярному. При резании капронового волокна они получили данные (рис. V.32, пунктирная кривая), свидетельствующие о том, что концентрация свободных радикалов резко уменьшается при резании капрона выше температуры стеклования (333 К). Бехт, Девриз и Кауш считают, что ниже температуры стеклования разрыв волокна обусловлен разрывом химических связей, а выше — молекулярной перегруппировкой и проскальзыванием макромолекул. С. Н. Журков и В. Е. Корсуков [572, с. 2079] на примере полиэтилена и полипропилена получили (рис. V.32, кривая 1 и 2) противоположные результаты.

Таким образом, причиной противоположных точек зрения на природу связей, определяющих способность полимеров противостоять механическому разрушению, является ограничение экспериментальных исследований примерами, относящимися только к одному из реализуемых на практике механизмов, и распространение полученных результатов на все возможные в процессе эксплуатации изделий из полимеров случаи. Это в сущности нормальное положение в значительной мере обусловлено тем, что кинетическими уравнениями (V.10a) и (V.10б) удобнее оперировать тогда, когда параметры этих уравнений не изменяются в зависимости от скорости, продолжительности процесса и температуры. Все эти условия соблюдаются только тогда, когда полимерное тело в значительной мере утрачивает способность изменять конформационный набор макромолекул, т. е. когда они предельно ориентированы или в силу других причин утратили гибкость. Другой причиной является трудность экспериментальной оценки локальных напряжений, приходящихся на «перегруженную» связь в полимере. Если имеют дело с неориентированным эластомером, то уровень напряжения на этих связях сравнительно мало отличается от среднего уровня напряженности связей в теле. Поэтому все приводимые результаты исследования кинетики накопления разрывов межатомных связей, кинетики образования и роста субмикроскопических и макроскопических трещин были получены на предварительно ориентированных невискоэластических полимерах.

Рассмотрим основные результаты, имеющиеся в области кинетики накопления разрывов связей. Естественно, что основные закономерности кинетики накопления разрывов связей должны соответствовать законам химической кинетики, особенно тех ее разделов, которые посвящены изучению реакций диссоциации, деструкции, окисления.

Общие принципы кинетического анализа в настоящее время выкристаллизовались достаточно четко [585—587]. Обычно экспериментальное исследование химических реакций сводится к получению функции накопления продуктов реакции во времени с целью определения (путем обработки найденной функции) значений константы скорости реакции или ее обратной величины, а также температурной зависимости этих величин. Зная последнюю, можно попытаться определить значение энергии активации процесса и, следовательно, составить представление о его химической природе.

Реакция химической деструкции описывается уравнением вида:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{C}{\tau} \quad (V.84)$$

где C — концентрация молекул в данный момент времени; τ — средняя продолжительность жизни молекул.

Из уравнения (V.84) вытекают выражения для концентрации неразрушенных молекул, а также для скорости их разложения:

$$C = C_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{V.85})$$

$$\dot{C} = -\frac{C_0}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{V.86})$$

Используя уравнение (V.85), нетрудно получить функцию накопления продуктов деструкции макромолекул. Обозначим концен-

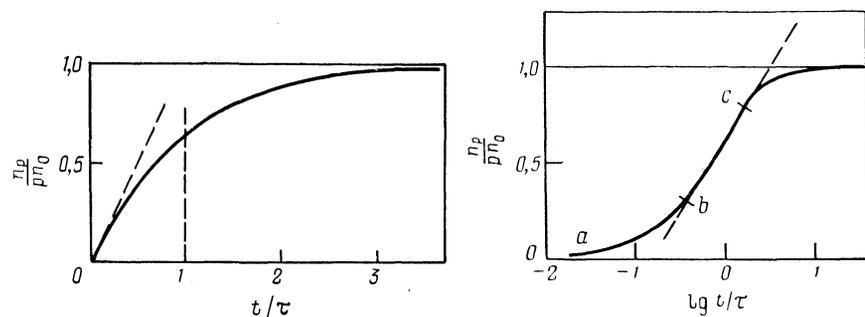


Рис. V.33. Графическое изображение временной зависимости относительного содержания продуктов деструкции [36, с. 238].

Рис. V.34. Данные рис. V.33 в полулогарифмических координатах.

трацию продуктов деструкции через C_p , а число «обрывков», образующихся при распаде одной молекулы, через a , тогда:

$$C_p = a(C_0 - C) = an_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right] \quad (\text{V.87})$$

Из рассмотрения графика этой функции (рис. V.33) следует, что она сначала сравнительно быстро возрастает, затем ее рост замедляется и она асимптотически стремится к значению an_0 , так как постепенно уменьшается число остающихся способных к деструкции молекул.

Обращает на себя внимание схожесть кривых, изображенных на рис. (V.33) и рис. (V.28). Аналогичный вид имеют кривые накопления свободных радикалов со временем нагружения, убыль наиболее напряженных межатомных связей, выделение летучих молекулярных продуктов, испускание квантов люминесценции со временем нагружения [36, с. 230—231].

Получив зависимость такого вида, можно было бы определить значение τ . Однако прежде необходимо было получить доказательство того, что эти кривые отвечают реакции первого порядка. С этой целью графически дифференцируют экспериментальную

кривую или же, оценив значение C_0 , строят в полулогарифмических координатах кривую $\lg C_p = f(t)$ или $\lg(C_0 - C_p) = f'(t)$. В обоих случаях о реакции первого порядка свидетельствует линейная зависимость в этих координатах.

Другой способ убедиться в том, что исследуемая реакция является реакцией первого порядка, сводится к построению зависимости $C_p = \varphi(\lg t)$ (рис. V.34). Характерным для реакций первого порядка с постоянным одним значением τ является наличие на кривых в средней части участка bc протяженностью примерно в один десятичный порядок по оси времен, близкого к линейному.

Реакция может быть монопараметрической реакцией первого порядка только при соблюдении следующих условий:

- 1) все элементарные акты должны иметь одинаковую энергию активации;
- 2) стабильность продуктов распада молекул должна быть больше стабильности исходных соединений.

Учитывая распределение значений напряжений на межатомных связях в различных молекулах, можно утверждать, что в полимере даже при механическом разрушении по атомному механизму имеется набор молекул, отличающихся друг от друга способностью к деструкции и, следовательно, значениями энергии активации. Это делает необходимым применение некоторых искусственных приемов для определения значений τ для такой системы [36, с. 244].

Основной особенностью кинетики разрыва межатомных связей в процессе механического разрушения ориентированных полимеров является то, что потенциальный барьер преодолевается еще и за счет механической силы, которая задается в виде номинального макроскопического напряжения. Однако элементарный акт разрыва осуществляется под действием не номинального, а значительно большего напряжения. Поэтому последовательное физическое рассмотрение требует установления взаимосвязи между скоростью микропроцесса и не номинальным, а истинным напряжением, действующим в малой области, в которой происходит элементарный акт разрыва. Несмотря на несоблюдение этих условий, общий вывод о том, что «энергия активации разрушения полимеров (ориентированных аморфно-кристаллических), по-видимому, не столь мала (не 84—126 кДж/моль) и приближается к энергии диссоциации C—C-связи» [36, с. 265], представляется нам правомерным.

Вопрос о кинетике разрыва связей, противодействующих разделению полимерного тела на части, связан с вопросом о локальных напряжениях, отличных от среднего номинального напряжения, обычно принимаемого в расчет. Однако возникновение перенапряжений, в свою очередь, обусловлено неоднородностью полимерных тел как на атомном и молекулярном, так и на надмолекулярном уровне.

Если количественные представления о перенапряженных макромолекулах, разрыв которых определяет прочность полимера, развивались уже сравнительно давно [121, с. 12; 600, с. 402; 601, с. 636; 588, с. 381], то учение о неоднородности на надмолекулярном уровне стало разрабатываться сравнительно недавно [18, 589, 267].

Особый интерес вызывает поведение полимера под нагрузкой. Как правило, под действием внешней нагрузки происходит существенная перестройка надмолекулярной структуры полимера.

На примере гидрохлорида полиизопрена было показано [171—172], что уже на различных стадиях деформации исходная сферолитная структура исчезает, а вместо нее формируется фибриллярная структура, свойства которой определяются при прочих равных условиях, величиной и видом деформации и температурой, при которой она формируется. Наиболее полно поведение полимера под нагрузкой исследовали на примере аморфно-кристаллических тел. В результате использования методов рентгеновской дифракции удалось установить [574], что часто кристаллиты в нагруженном полимере остаются практически недеформированными, но при этом изменяется их взаимное расположение. Практически деформация полимера обусловлена растяжением межкристаллитных аморфных областей. Аморфные области состоят из участков молекул, проходящих вдоль оси фибриллы из одного кристаллита в другой. Число молекул в аморфных областях существенно меньше, чем в кристаллических, так как в аморфных они находятся в сильно изогнутом состоянии.

Растяжение аморфных областей связано с нагружением и распрямлением проходных молекул. Существует мнение, что прочностные свойства ориентированных полимеров связаны со свойствами аморфных неупорядоченных областей. Из методов получения информации о кристаллических и аморфных областях особого внимания заслуживает метод ЯМР. В спектре ЯМР выделяются широкая и узкая компоненты, соответствующие различному характеру атомного движения в кристаллической и аморфных частях полимера.

В кристаллической части полимера резонансное поглощение электромагнитных волн происходит не при строго определенном значении напряженности магнитного поля, а в интервале примерно 10—15 Э.

В аморфной части полимера подвижность элементов структуры приводит к усреднению локальных магнитных полей протонов, уменьшению их эффективного значения, и ширина области резонанса сужается до 1—2 Э.

Спектры ЯМР ориентированных аморфно-кристаллических полимеров существенно изменяются. Интенсивность узкой компоненты ЯМР под нагрузкой значительно уменьшается, хотя широкая компонента не претерпевает заметных изменений. Такое изменение спектра свидетельствует о существенном снижении

подвижности структуры аморфной части полимера, содержащей протоны. Это трактуется как распрямление молекул в аморфных частях полимера под действием внешней силы [36, с. 282]. Исторически интерес к изучению кинетики роста дефектов в процессе разрушения полимеров одновременно проявился как на уровне роста магистральных дефектов [294, с. 4; 296, с. 973], так и на уровне роста микротрещин [38, с. 1249].

Однако по мере совершенствования экспериментальной техники оказалось возможным изучать зарождение и рост дефектов на все более ранних стадиях. Оказалось также, что в общем виде эти дефекты в полимерах не имеют характера трещин с острыми вершинами, но имеют иногда сглаженные контуры, что делает некорректным название «трещины», применяемое только к хрупкому разрушению. Поэтому вместо распространенного термина «трещина», мы пользуемся более общим термином «дефект».

В настоящее время дефекты всех размеров условно подразделяют на субмикроскопические, микроскопические и магистральные.

Наличие в деформированном полимерном теле субмикроскопических дефектов было установлено неоднократно [104, с. 287; 233, с. 267; 603, с. 394]. Однако в последнее время использование таких информативных методов исследования, как рассеяние видимого света и рентгеновских лучей, дало мощный импульс для изучения этого класса дефектов. С этой целью успешно используется теория рассеяния на одиночной неоднородности.

Одним из важнейших результатов, полученных при изучении субмикродефектов в капроне, полиэтилене, полипропилене и других ориентированных аморфно-кристаллических полимеров является то, что размеры субмикродефектов остаются постоянными для данного полимера в данном состоянии. Причем поперечные размеры субмикродефектов совпадают с поперечными размерами фибрилл и, следовательно, с поперечными размерами аморфных областей фибрилл. Более того, оказывается, что продольные размеры субмикродефектов мало отличаются от продольных размеров аморфных областей растянутого полимера. Установлено, что размеры субмикродефектов на разных стадиях растяжения остаются практически постоянными и основной характеристикой степени развития субмикродефектов является их концентрация.

Накопление субмикродефектов со временем действия постоянного растягивающего напряжения представлено на рис. V.35. При повторном напряжении при условии $\sigma_p = \text{const}$ скорость появления субмикродефектов на порядок превышает первоначальную. В режиме наращивания напряжения появление субмикродефектов регистрируется при значительно меньших напряжениях по сравнению с начальным циклом. Таким образом, процесс образования субмикродефектов при первом нагружении является необратимым. Сопоставление концентраций субмикро-

дефектов и разорванных химических связей свидетельствует о том, что во всех исследованных случаях число разрывов макромолекул на 2—3 порядка больше, чем число субмикродефектов.

Для образцов полиэтилена, полипропилена и капрона измеряли концентрации свободных радикалов $N_{\text{рад}}$ сразу по достижении заданного напряжения. Из сопоставления полученных данных с концентрацией конечных атомных групп $N_{\text{гp}}$ и концентрацией субмикродефектов $N_{\text{тp}}$, приведенных в работе [36, с. 309] следует, что зарождение субмикродефектов в ориентированных аморфно-кристаллических полимерах начинается со сравнительно небольшого числа первичных макромолекул в напряженной аморфной области. Образующиеся при этом свободные радикалы инициируют цепной свободнорадикальный процесс, в результате которого образуется субмикродефект.

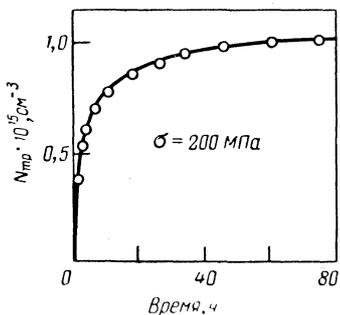


Рис. V.35. Наполнение субмикродефектов со временем в нагруженном ориентированном капроне при комнатной температуре [501, с. 296].

тельно небольшого числа первичных макромолекул в напряженной аморфной области. Образующиеся при этом свободные радикалы инициируют цепной свободнорадикальный процесс, в результате которого образуется субмикродефект.

Аналогично определению «времени жизни» по результатам измерения начальных скоростей реакции в сложной системе для субмикродефектов долговечность принимают равной

$$\tau_{\text{тp}}(\sigma, T) \approx \frac{N_{\text{тp}, m}}{N_{\text{тp}}(\sigma, T)} \quad (\text{V.88})$$

где $N_{\text{тp}, m}$ — значение $N_{\text{тp}}$ за время, на один порядок превышающее время выхода зависимости $N_{\text{тp}} - \lg t$ на прямолинейный участок.

Построение зависимостей $\lg \tau_{\text{тp}}(\sigma) - \frac{1}{T}$ привело к вееру кривых с полюсом при $1/T = 0$. Значение времени в полюсе $\tau_{\text{п}} \approx 10^{-13}$ с, что позволило [36, с. 312] установить функцию

$$\tau_{\text{тp}} \approx \tau_{\text{п}} \exp \frac{U_{\text{тp}}(\sigma)}{kT} \quad (\text{V.89})$$

Это, по мнению авторов, свидетельствует о термофлуктуационном механизме образования субмикродефектов. Такое утверждение следует считать хорошо аргументированным.

На рис. (V.36) изображена схема образования субмикродефектов в ориентированных аморфно-кристаллических полимерах.

Генезис магистральных дефектов тесно связан с рассмотренным выше механизмом зарождения и роста субмикродефектов (с учетом сформулированного ранее ограничения в пределах ориентированных аморфно-кристаллических полимеров). Впервые слияние дефектов, рост которых сопровождается разрывом фибрилл в эластомере, наблюдали В. Е. Гуль и И. М. Чернин [365, с. 713]. Изучая кинетику роста макродефектов в процессе разрыва вулканизатов и пластиков, они обратили внимание на то, что рост

магистрального дефекта происходит в результате последовательного разрыва тяжей (фибрилл) так, как это показано на рис. II.38. В дальнейшем было показано, что после длительного пребывания полипропилена под нагрузкой на кривой диффузного малоуглового рассеяния в области очень малых углов появляется участок более быстрого спада интенсивности с увеличением угла по сравнению с дальнейшим линейным ходом кривой. Такой вид зависимости $\lg I_{\text{рас}} = f(\varphi^2)$ (рис. V.37) свидетельствует о появлении в образце дефектов, размеры которых существенно (в 2—3 раза) превосхо-

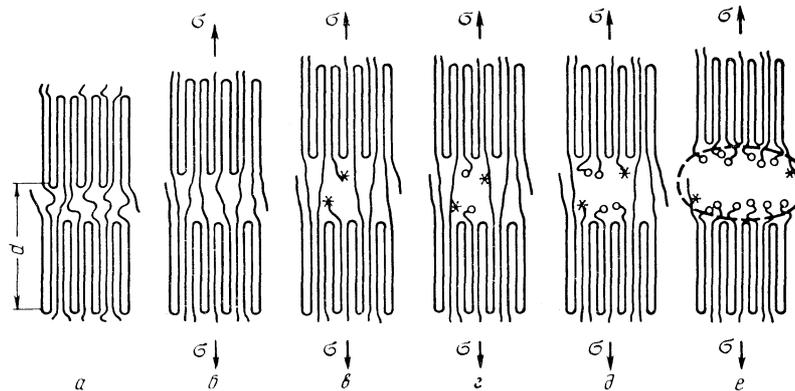


Рис. V.36. Схема образования субмикродефектов в нагруженном ориентированном полимере:

a — до нагружения; б — появление сильнонапряженных молекул в аморфной области; в — термофлуктуационный разрыв макромолекул; г — начало свободнорадикальной цепной реакции; д, е — появление субмикродефекта.

дят средние размеры субмикродефектов. В то время как подавляющая часть субмикродефектов прекращает свой рост, достигнув средних размеров, некоторая малая доля их сливается. При этом заметно уменьшается живое сечение образца, и напряжения в нем при практически неизменных номинальных размерах заметно возрастают. Изучение дефектов макроскопического и микро-скопического размера предшествовало изучению субмикродефектов [365, с. 713; 371, с. 1613]. Обнаруженные закономерности, специфичные для разрушения полимеров, в основном были изложены в гл. II.

Не повторяя материала гл. II, рассмотрим интересную работу Ю. Т. Карабельникова и А. С. Фрейдина [651, с. 904—911], которые обратили внимание на то, что, хотя конструкционные полимерные материалы эксплуатируются при напряжениях, составляющих лишь небольшую долю от кратковременной прочности, кинетика роста дефектов при малых напряжениях и больших долговечностях практически не изучалась. Кроме того, обычно кинетика роста дефектов в полимерах изучалась на образцах в виде пленок, причем большую роль могли играть краевые

эффекты. В отличие от установившегося мнения о самоускоренном росте дефекта [38], Ю. Т. Корабельников и А. С. Фрейдин показали, что в зависимости от условий испытания, следовательно, от соотношения скоростей процессов разрушения и релаксации напряжения, дефект может расти как самоускоренно, с постоянной скоростью, так и с замедлением. Чтобы определить скорость роста дефекта со временем, они использовали метод, состоящий в выдерживании образцов под нагрузкой некоторое заданное время, меньшее его долговечности. Для фиксации размера развившегося дефекта образец «дорывают» импульсом высокого механического напряжения.

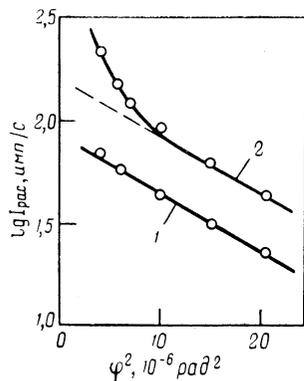


Рис. V.37. Интенсивность диффузного малоуглового рентгеновского рассеяния в зависимости от квадрата углов рассеяния:

1 — вскоре после нагружения; 2 — после 50 ч нагружения. Температура комнатная.

Причинами замедления роста дефекта являются релаксационные процессы в его вершине. В вершине происходит дополнительная ориентация и образование тяжей (см. гл. II). Ю. Т. Корабельников и А. С. Фрейдин установили, что долговечность полимера определяется не только развитием магистрального дефекта, но и накоплением повреждений в объеме образца. Относительный вклад этих процессов в разрушение зависит от режима нагружения (условия напряжения, температуры и т. п.).

Одним из существенных выводов, вытекающих из анализа полученных Ю. Т. Корабельниковым и А. С. Фрейдиным результатов, является подтверждение возможности реализации различных механизмов разрушения, каждый из которых характеризуется своим законом разрастания дефектов и, следовательно, специфичным законом разрушения.

Наличие нескольких механизмов разрушения полиэтилена высокой плотности было зафиксировано также в работах [414, с. 120; 475].

Различные типы разрушения полиэтилена наблюдали также А. М. Кнебельман, Л. А. Кантор и Д. Ф. Каган [414, с. 120; 475], которые объясняли наличие различных типов разрушения аналогичным образом [651]. Им удалось экспериментально показать, что длительная «пластическая прочность» зависит практически только от надмолекулярной структуры полимера, а длительная

хрупкая прочность и ϵ_p — как от надмолекулярной, так и от молекулярной.

В ряде работ расчет кинетических характеристик роста трещин производился по фраттографическим данным. Основываясь на том, что зеркальная зона поверхности разрушения соответствует первой стадии ускоренного, но достаточно медленного роста трещины, эти авторы зафиксировали на границе зеркальной и шероховатой зон скачок скорости роста дефектов. Этот скачок в несколько порядков выводит значение скорости на уровень скорости распространения упругих волн и соответствует, как было показано в гл. II, существенному изменению рельефа поверхности разрушения. Ускорение роста дефекта, соответствующее границе зеркальной зоны, по мнению авторов, приводит к резкому уменьшению степени деформирования материала в вершине дефекта, что сопровождается заострением формы вершины дефекта, увеличением коэффициента перенапряжения, скачкообразным изменением коэффициента α в формуле (V.10) и возрастанием скорости роста дефекта. Закон самоускоренного роста дефектов приведен в работе [38, с. 1249]:

$$C^* = V_0 \exp \beta R \quad (V.90)$$

где C^* — скорость роста дефекта на границе зеркальной зоны; V_0 — начальная скорость роста магистрального дефекта; β — тангенс угла наклона линейной зависимости $\lg V = f(l)$; R — радиальный размер зеркальной зоны.

Принимая, что стадии роста дефекта, соответствующие зеркальной зоне, составляют основную долю долговечности образца, и используя связь долговечности с кинетическими параметрами V_0 и β [38, с. 1249] в виде

$$\tau_p = (V_0 \beta)^{-1} \quad (V.91)$$

получили уравнение, связывающее размер зеркальной зоны с логарифмом долговечности

$$0,43\beta R = \lg \tau + \lg (\beta C^*) \quad (V.92)$$

Экспериментальные исследования, проведенные на пластике и пленках ПММА и ПКА, подтвердили линейность зависимостей $R = f'(\lg \tau_p)$. Как указывалось выше, полученные результаты, по-видимому, обусловлены специальным подбором ориентированных жесткоцепных полимеров, в то время, как на других объектах и в других условиях реализуются иные механизмы разрушения. Однако авторы отмечают, что при известных условиях (граничные значения τ_p , σ_p , T) зеркальная зона может исчезнуть, заменяясь шероховатой. Они связывают наблюдаемые ими зависимости с отклонением от нормального хода зависимостей $\lg \tau_p = f(\sigma)$ для ПММА при температурах ниже 233 К и при достаточно малых долговечностях. Все эти явления рассматривают как аномалию поведения полимеров при разрушении.

Обстоятельное исследование кинетики разрушения и развития дефектов в полимерных материалах было выполнено Салгаником,

исследовавшим кинетику развития макроскопических дефектов. Задачу о макроскопических дефектах Салганик подразделяет на внешнюю и внутреннюю. В первой дефект, который он называет трещиной, представляется разрезом (поверхностью разрыва смещений) в сплошном, лишенном структуры теле. Во второй — рассматривается концевая область дефекта, где деформирование может подчиняться законам, отличным от тех, которые приняты во внешней задаче.

Во внешней задаче тело рассматривается как линейно-упругое или линейно-вязкоупругое. Предполагая найденным решение задачи о распределении напряжений в теле с разрезами, Салганик рассматривает внешний коэффициент интенсивности напряжений как известную функцию приложенных нагрузок и геометрических характеристик, в том числе размеров дефекта. Во внутренней задаче все внешние размеры, характеризующие геометрию тела с дефектом и распределение приложенных нагрузок, принимаются бесконечными.

Нетривиальное решение внутренней задачи имеет асимптотику на больших расстояниях от контура дефекта. Выражение для асимптотики содержит главный член того же вида, что и во внешней задаче, который характеризуется своим внутренним коэффициентом интенсивности напряжения N_i . Условие сопряженности решений внешней и внутренней задач имеет вид:

$$N_l = N_i \quad (V.93)$$

Предложенная Салгаником модель роста дефекта представляет собой пример применения теоретической зависимости модуля сцепления от скорости и температуры, который дает удовлетворительное согласование с экспериментом.

Мгновенная скорость роста трещины принимается такой, какой она была бы, если бы оставалась постоянной (аналогично принятому ранее в [294, с. 4; 296, с. 973]. Переход к кинетическим закономерностям заключается в том, что модуль сцепления рассматривается как функция скорости роста дефекта и температуры. Используя изложенные выше представления, в работе [36, с. 634—640] рассматривали основные представления квазистационарного приближения кинетической теории длинных трещин и термофлуктуационного роста дефекта. Было показано, что известные результаты по кинетике роста дефекта могут быть интерпретированы в рамках этой теории.

Все проанализированные выше работы, посвященные изучению кинетики роста дефектов, основаны на экспериментах, свидетельствующих о необратимости процессов роста дефектов. Однако на примере ПВА было показано, что в вершине дефекта разгруженного образца происходит процесс самозалечивания. Этот процесс сопровождается увеличением прочности «незалеченного» образца. Такое упрочнение количественно характеризуется «коэффициентом отдыха» β , который увеличивается с повышением

температуры особенно резко вблизи температур стеклования и текучести полимера. Было показано также, что изменение релаксационного спектра полимера влияет на процесс самозалечивания в вершине дефекта. С уменьшением молекулярной массы полимера повышается коэффициент отдыха и понижается температура, при которой достигается максимальное относительное самозалечивание.

С точки зрения генезиса зародышевых дефектов представляет интерес возникновение лазерных зародышевых дефектов в полиметилметакрилате. Было показано, что в этом случае дефекты возникают из объемных полостей, заполненных газом. Эти полости при определенных условиях являются причиной образования плоских трещин.

Резюмируя изложенное выше, можно рассматривать разрушение твердых тел, в том числе и полимерных, как процесс накопления дефектов, повреждений. Этот процесс в конце концов приводит к появлению макродефектов. Обычно мерой повреждения служит некоторый параметр Π , изменяющийся в процессе механического разрушения от 0 до 1. В некоторых случаях параметру Π придают определенный физический смысл. В работах Ю. Н. Работнова и в работах А. М. Качанова [603; 603а, с. 197] этому параметру придают смысл отношения площади дефектов, попавших в сечение, ко всему поперечному сечению образца. В некоторых случаях параметр Π трактуется как относительная плотность разрушенных связей.

В. П. Тамуж и П. В. Тихомиров [604, с. 227—231] предложили модель разрушения материала, состоящую из набора связей, противостоящих разрушению. Эти связи характеризуются различными коэффициентами перенапряжения.

Время жизни связи находится по формуле (V.10), а относительное число связей, характеризующихся некоторым коэффициентом перенапряжения, определяется по закону распределения Вейбула [124]. Предложенная модель объясняет подобие формы кривых накопления субмикродефектов и кривых ползучести.

О некоторых путях увеличения прочности полимерных материалов

Приведенные выше сведения могут представлять интерес главным образом с точки зрения отыскания путей эффективного влияния на прочность. В подавляющем большинстве случаев решение задач, возникающих перед технологами и конструкторами, связано с определением условий, при которых материал наиболее прочен. При этом особенно важно установить, что желаемые характеристики прочности определяются именно при тех конкретных условиях (температура, скорость нагружения, действие среды и т. п.), при которых осуществляется эксплуатация изделий из выбранного материала. Правильный выбор полимер-

ного материала, а если потребуется, то и синтез материала с заданными свойствами может быть осуществлен только тогда, когда получен ответ на вопрос: между какими элементами структуры осуществляются связи и какова природа связей, рвущихся при разрушении полимерного материала. К сожалению, ответ на этот вопрос пока найден только для сильно ориентированных аморфно-кристаллических тел.

При достаточно низких температурах полимер данного строения характеризуется эффективным межмолекулярным взаимодействием. При этом прочность связей межмолекулярного взаимодействия, суммируясь по поверхности раздела структурных единиц, превышает прочность химических связей в элементе структуры. Разрушение в этих условиях сопровождается разрушением химических связей. При подборе полимерного материала, работающего в этих условиях, целесообразно использовать либо достаточно полярный материал с большим значением удельной когезионной энергии, либо сшитый материал, представляющий трехмерную сетку, состоящую из атомных групп, связанных ковалентной связью. Увеличение прочности достигается за счет синтеза материала с более прочными связями между атомными группировками. Естественно, что эксплуатация материала при достаточно низких температурах эквивалентна эксплуатации при больших скоростях нагружения.

Требование увеличить прочность полимерного материала подчас совпадает с требованием наиболее рационального его применения, т. е. использования в таких условиях эксплуатации (температура, скорость нагружения), в которых его прочность наиболее велика. Напомним, что в общем случае температурная зависимость прочности, оцениваемой значениями σ_p или работой до разрушения, представляет собой убывающую функцию с изгибом (см. рис. 1.27) в определенном интервале температур. Кривая, изображающая температурную зависимость прочности, с увеличением скорости нагружения смещается в область более высоких температур. Таким образом, при некоторой температуре T на рассматриваемой кривой может появиться минимальное значение прочности, соответствующее участку изгиба. Однако при температуре эксплуатации и больших скоростях нагружения прочность даже в области высоких температур может оказаться если не максимальной, то во всяком случае удовлетворяющей требованиям эксплуатации. В этом смысле определенным условием эксплуатации соответствуют наиболее оптимальные структуры полимеров, полимерные композиции и комбинированные материалы.

Выше мы уже указывали на обнаруженный нами закон повышения прочности за счет увеличения скорости релаксации напряжений в пиках перенапряжений. В большинстве случаев это достигалось введением низкомолекулярных пластификаторов [60, с. 11; 494, с. 241]. М. С. Акутин с сотр. [520—522] применили этот метод для повышения прочности полиэтилена за счет введе-

ния в него от 0,1 до 0,7% легирующих микродобавок различных олигоэфиргликолей, т. е. тех же примерно количеств, что и в работе [60]. И. С. Акутин с сотрудниками показали, что введенные олигоэфиргликоли проникают в неупорядоченные зоны структуры полиэтилена. При этом возникает особая конформационнонеупорядоченная структура. Процесс образования кристаллитов при введении легирующих добавок не нарушается. Эти структурные изменения сопровождаются увеличением скорости протекания релаксационных процессов в системе и в соответствии с [60, с. 494] способствуют упрочнению системы.

Если температура столь высока или скорости нагружения так малы, что за время действия деформирующей силы тепловое движение успеет разрушить все межмолекулярные связи, то высокая прочность может быть реализована только у сшитых полимеров. Во всяком случае необходимо стремиться к замене связей не устойчивых к флуктуациям тепловой энергии, на связи более прочные.

Замена части связей, противодействующих разрушению, обусловленных межмолекулярным взаимодействием, на связи сил главных химических валентностей увеличивает прочность ориентированных полимерных материалов. Роджеру Портеру [656, с. 2305] удалось получить сверхвысокоориентированный и сверхвысокопрочный ($\sigma_p = 1000$ МПа) линейный полиэтилен при одновременном наложении сдвиговых напряжений и высокого давления вблизи температур плавления.

Ориентацией получены сверхвысокопрочные волокна «Кевлар». Портером, Уардом и др. получены образцы полиэтилена, модуль упругости которых по порядку величины близок к теоретическому и превосходит модуль сдвига углеродистой стали.

Таким образом, одним из кардинальных путей увеличения прочности полимерных материалов является стремление обеспечить противодействие хрупкому разрушению не межмолекулярных, а химических связей. Это осуществляется главным образом либо ориентацией, либо — поперечным сшиванием.

Помимо ориентации и поперечного сшивания эффективным примером повышения прочности является графитизация — нагревание полимерного материала в среде инертного газа до тех пор, пока в результате отщепления атомных группировок от основных цепей не образуются связи С—С, характерные для графита. Так, фирма «Union Carbide» сообщила о получении волокна «Торнелл» [626, с. 3] посредством контролируемого пиролиза целлюлозных материалов. Значение σ_p для такого волокна составляет при комнатной температуре 280 МПа, модуль упругости — 3500 МПа, плотность — около 1500 кг/м³. Волокна обладают достаточной гибкостью, что позволяет получать прочные и нехрупкие полимерные материалы.

Иная картина наблюдается в обычных условиях эксплуатации, когда значение температуры эксплуатации и скорости нагруже-

ния таковы, что в ходе разрушения материала рвутся межмолекулярные связи. Тогда увеличение прочности достигается за счет увеличения числа атомных групп с более интенсивным межмолекулярным взаимодействием.

Естественно, что конкретные рекомендации обуславливаются еще рядом факторов, косвенно влияющих на соотношение активности сил первого и второго рода. Хорошо известно, что при прочих равных условиях наиболее прочными оказываются полимеры регулярного строения. Известны, например, высокопрочные полиуретаны регулярного строения. Регулярность химического строения создает предпосылки для организации элементов структуры в кристаллическую решетку и в надмолекулярные образования различной степени сложности. В зависимости от условий эксплуатации оптимальными являются те или иные формы надмолекулярных образований [267, с. 1868; 511, с. 656]. Поэтому один из эффективных путей повышения прочности полимерных материалов — формирование соответствующих типов надмолекулярных структур [155, с. 5; 184, с. 627; 203, с. 551]. В частности, хорошие результаты дает введение искусственных зародышеобразователей для стабилизации и улучшения характеристик прочности [520, с. 29; 522, с. 32; 602, с. 1097].

Для достижения оптимальных характеристик прочности изменение исходной структуры в процессе нагружения при заданном режиме эксплуатации может быть более существенным, чем формирование исходной надмолекулярной структуры.

Структура и релаксационные свойства разрушающего материала отличны от исходных, присущих материалу до деформации. Поэтому изучение превращений надмолекулярных образований в различных условиях нагружения является одной из необходимых предпосылок получения прочных полимерных материалов. Даже в условиях деформации эластомеров, когда роль надмолекулярных образований выражена менее четко, существенное значение имеет перестройка структуры, сводящаяся в этом случае к ориентации звеньев макромолекул. Особенно существенна ориентация, развивающаяся в вершине надрыва и формирующая структуру той части материала, в которой осуществляются элементарные акты разрывов [494, с. 241].

Анализ процесса разрушения эластомеров приводит к заключению о том, что наиболее прочным оказывается материал по крайней мере с двумя типами поперечных связей. Один тип — лабильные связи, сравнительно легко разрушающиеся под нагрузкой (разрушение этого типа связей сопровождается рассасыванием пиков перенапряжений). Другой тип — прочные связи, по которым распределяется основная доля деформирующей нагрузки.

Следовательно, для увеличения прочности эластомеров существенным является образование прочных и лабильных попереч-

ных связей, за счет которых происходит деформирование трехмерной сетки. Некоторая аналогия прослеживается при формировании заданного комплекса механических свойств путем использования наполнителей в виде прочных и гибких нитей, находящихся в полимере (связующем). Однако прочность такой системы существенным образом определяется также адгезией между наполнителями и связующим [617, с. 274; 618, с. 269]. Поэтому особенно интересные результаты удается получить при подборе таких нитей, химическая структура которых благоприятствовала бы адгезии к органическим связующим, с одной стороны, и обеспечивала бы сохранение прочности, например, при достаточно высоких температурах, с другой. Выше уже сообщалось о возможности получения высокопрочных графитизированных волокон. Такого рода волокна наряду с высокопрочными волокнами из *W*, *Mo*, *B*, стекла, кремния и т. п. широко используются для изготовления высокопрочных комбинированных материалов.

Комбинированные материалы изготавливаются на основе тугоплавких металлов и полимерных связующих [623, с. 26]. С этой целью пиролитический графит, например, осаждали в виде тонких пленок на жидкие металлические подложки для получения непрерывных волокон высокой прочности [624, с. 97908]. Разрушающее напряжение таких волокон составляло 840 МПа. Фирма «Union Carbide» в промышленном масштабе производит углеродные волокна с модулем упругости $1 \cdot 10^6$ — $1,55 \cdot 10^5$ МПа. Такое волокно характеризуется значением разрушающего напряжения примерно $12,6 \cdot 10^2$ — $14 \cdot 10^2$ МПа. В некоторых случаях σ_r возрастает [625, с. 33] до $17,5 \cdot 10^2$ МПа.

Известны исследования углеродных волокон, получаемых на основе органических полимерных волокон. Углеродные волокна превосходят по прочности, легкости и эластичности стеклянные и металлические, используемые для получения армированных пластиков. Эластичность углеродных волокон в 4 раза больше эластичности обычных армированных пластиков [626, с. 392]. Созданы также комбинированные материалы на основе эпоксидной смолы, армированной волокнами карбида кремния [627, с. 39]. Для упрочнения материалов широко используют керамические «усы», обладающие прочностью в 10—100 раз большей, чем прочность других материалов (стекловолокно, металлический корд и т. д.) [628, с. 1009; 629, с. 25].

Исследование разрушения армированных пластиков [618, с. 274] показало, что их прочность в первую очередь определяется прочностью наполнителя и взаимодействием армирующих волокон с полимерной матрицей. Особое значение имеют дефекты различного вида. Если в идеальном случае разрушение материала обуславливается местным растрескиванием связующего и разрывом волокон, то в реальных системах большую роль играют различные дефекты.

К их числу относятся дефекты вблизи концов волокон, возникающие вследствие конечной (заданной при изготовлении) длины армирующих волокон. Даже в материалах, армированных непрерывным стекловолокном, такие дефекты возникают вследствие разрушения непрерывного волокна в процессе обработки и нагружения. К числу дефектов относится также нарушение сплошности полимерного связующего. Это обычно обусловлено

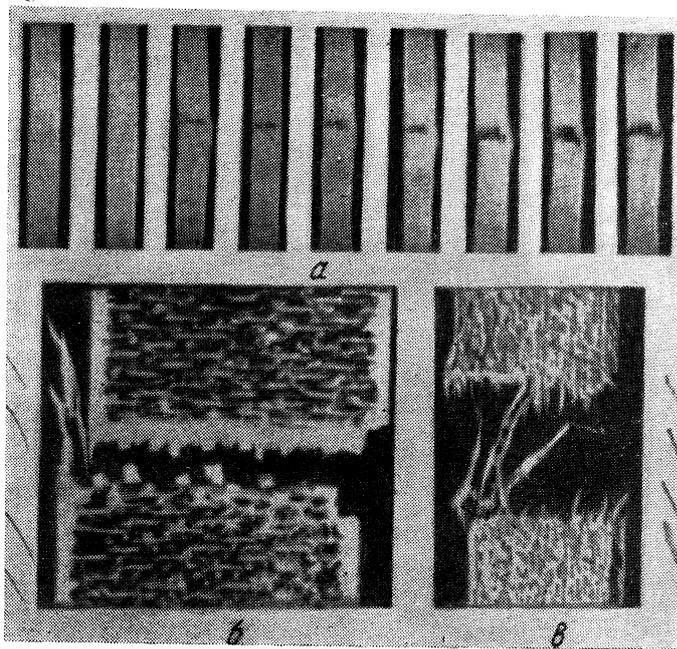


Рис. V.38. Характер разрушения образцов стеклопластиков на эпоксифенольнокаучуковом связующем:
 а — кадры скоростной киносъемки разрыва; б — вид спереди; в — вид сбоку.

наличием поверхностных царапин, пузырьков газа, инородных включений и складок, вызывающих появление микротрещин. Кроме того, изогнутые армирующие волокна стремятся выпрямиться под действием растягивающей нагрузки [631, с. 45]. На рис. V.38 представлена картина разрушения стеклопластиков.

Микротрещины могут возникать вследствие концентрации напряжений не только на концах армирующих волокон, но и вокруг включений цилиндрической формы. Армирующие волокна, расположенные под углом к направлению растягивающей нагрузки, рассматриваются как цилиндрические включения с большими значениями $E_{вкл}/E_{св}$, где $E_{вкл}$ — модуль упругости включения, а $E_{св}$ — связующего.

Так как модули упругости компонентов стеклопластика обычно существенно различаются между собой, то для предотвращения преждевременного разрушения необходимы полимерные связующие, предельные удлинения которых превышают среднее удлинение композиционного материала в десятки раз [631]. Обычно нарушение монолитности стеклопластиков начинается задолго до разрушения. Вследствие того, что поврежденные участки занимают малую часть объема материала, ориентированные стеклопластики рассчитывают на прочность как сплошные материалы. Естественно, что при оценке герметичности конструкции следует учитывать нижнюю границу нагружения, при котором начинается образование трещин [632]. Обычно количественные расчеты прочности армированных систем начинаются с однослойных моделей. Следующим шагом является рассмотрение материала, состоящего из двух или нескольких слоев. Теорию многослойных сред к армированным материалам применил В. В. Болотин [633]. Теория армированных сред в отношении к ориентированным стеклопластикам получила развитие в работе [634, с. 192].

Для того, чтобы реализовать возможность увеличения прочности полимерных материалов за счет создания комбинированных систем, необходимо возможно полнее разобраться в причинах увеличения прочности. С этой точки зрения особый интерес представляют комбинированные пленочные материалы. Во-первых, это одна из наиболее простых (в отношении распределения напряжений в материале) систем, являющаяся в некотором роде моделью для теоретических расчетов и их проверки. Во-вторых, прозрачность и оптическая активность ряда пленок позволяют наглядно изучать процесс разрушения комбинированных материалов и находить пути увеличения их прочности.

Были изучены прочностные и деформационные свойства большого числа различных комбинаций пленок [635, с. 637; 636, с. 517; 637, с. 833; 638]. При этом был обнаружен эффект комбинационного упрочнения, заключающийся в том, что, несмотря на гетерогенность двухслойных комбинированных пленок, даже при малой когезионной прочности промежуточного слоя, разрушающее напряжение двухслойного материала превышает разрушающее напряжение однослойных материалов. Этот эффект сохраняется при всех исследованных температурах и оценивается коэффициентом комбинационного упрочнения:

$$K_{упр} = \frac{\sigma_1 - \sigma_0}{\sigma_0}$$

где σ_1 — экспериментальное значение σ_p двухслойного материала; σ_0 — разрушающее напряжение, рассчитанное теоретически.

Величину σ_0 рассчитывают как:

$$\sigma_p \frac{S_1}{S} k_1 + \sigma_{p2} \frac{S_2}{S} k_2 + \dots + \sigma_{pi} \frac{S_i}{S} k_i = \sigma_0$$

где σ_{ri} , S_i — разрушающее напряжение и поперечное сечение i -ой индивидуальной пленки; k_i — отношение модулей i -й и наиболее прочной пленок.

Температурные зависимости характеристик прочности комбинационных пленочных материалов имеют такой же вид, как и для индивидуальных пленок. Это свидетельствует о том, что механизмы разрушения в обоих случаях одинаковы.

Для комбинационных пленочных материалов установлена зависимость степени упрочнения от прочности связи между слоями. Из рис. V.39 следует, что упрочнение происходит только после

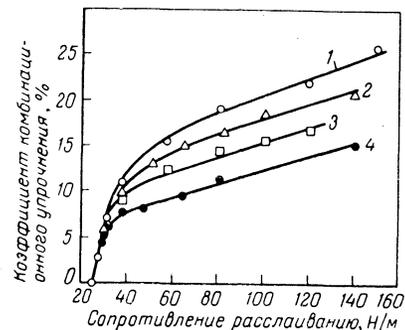


Рис. V.39. Зависимость коэффициента комбинационного упрочнения от прочности связи между слоями материала:

1 — на основе полиэтилена высокого давления; 2 — на основе целлофана (образцы вырезаны в поперечном направлении); 3 — на основе сарана; 4 — на основе целлофана (образцы вырезаны в продольном направлении).

к увеличению прочности комбинационных пленочных материалов. При рационально подобранном связующем можно увеличить прочность комбинационных материалов, состоящих из двух пленок, на 30—35%.

Для совместного противодействия всех компонентов комбинационного материала разрушению необходимо, чтобы компоненты характеризовались близкими значениями относительного удлинения при разрыве. Оказалось также, что упрочнение происходит вследствие действия двух факторов.

Первый фактор — это «залечивание» поверхностных дефектов в результате нанесения связующего (этот механизм упрочнения предполагался ранее при изучении разрушения стеклопластиков [618, с. 274]. Доказательством того, что этот фактор оказывается существенным при разрушении комбинационных пленок, является следующее. Чем больше разрушающее напряжение индивидуальной пленки с нанесенным на ее поверхность связующим, тем больше упрочнение комбинационного материала, состоящего из этих компонентов. На роль процессов, связанных с перераспределением напряжения в вершине микродефектов, указывает

зависимость между коэффициентом комбинационного упрочнения и скоростью деформации. С повышением скорости деформации $K_{упр}$ уменьшается.

Изучение процесса разрушения индивидуальных и комбинационных материалов методом кино съемки в поляризованном свете дало основание говорить о наличии второго фактора, ответственного за эффект упрочнения. Этот фактор может быть определен как «эффект блокировки», т. е. поглощения кинетической энергии, освобождающейся при элементарном акте надрыва слоев связующего, в котором эта энергия рассеивается. Кинофильмы, запечатлевающие разрушение комбинационных пленок, снятые в поляризованном свете, свидетельствуют о наличии релаксационных процессов рассасывания перенапряжений в дефектных местах комбинационного материала.

Таким образом, обеспечение достаточной адгезии между слоями, использование способности слоев связующего поглощать энергию, выделяющуюся в ходе элементарного акта разрыва, подбор компонентов с деформационными и прочностными характеристиками, обеспечивающими получение прочных комбинационных материалов, уменьшение дефектности компонентов и системы в целом способствуют созданию высокопрочных полимерных материалов.

Все приведенные выше механизмы упрочнения (обусловленные введением в полимерную систему компонентов, образующих либо более стабильные, либо более лабильные связи между элементами структуры) характеризовались изотропным изменением прочности, между тем как, например, одноосная ориентация полимерного материала обеспечивает упрочнение материала в направлении вытяжки и ослабление — в перпендикулярном направлении.

В реальном изделии распределение напряжений может происходить иногда по весьма сложному закону. Зная вид эпюры напряжений, можно было бы реализовать внутренние ресурсы прочности в наиболее опасных направлениях. Осуществить это путем направленной ориентации в большинстве случаев не представляется возможным. Возникает потребность перехода от «скалярного» усиления к «тензорному». Так, чтобы обеспечить путем введения в систему усиливающих компонентов увеличение прочности материала в наиболее опасных направлениях, необходимо ориентировать в этих направлениях цепочечные структуры наполнителя. Это частично реализуется, например, при наполнении полимерной системы нитями, расположенными вдоль оси максимальных напряжений. Однако такой способ обеспечивает только линейное направленное усиление материала.

Направления, по которым возникают максимальные напряжения, далеко не всегда являются прямолинейными. При усилении тонкодисперсным наполнителем увеличение прочности не зависит от направления.

Нами предложен способ усиления полимерных систем в заранее заданных направлениях [298, с. 136]. Сущность этого

способа сводится к тому, что частицы ферромагнитного наполнителя располагаются вдоль силовых линий магнитного электрического или механического поля. В кристаллических полимерах упрочнение достигается при малых концентрациях, так как частицы являются центрами кристаллообразования. В терморективных некристаллических полимерах усиление наблюдается тогда, когда ориентирующееся на поверхности частиц полимерное связующее образует в системе непрерывную трехмерную сетку ориентированных макромолекул. Естественно, что эти эффекты зависят от природы наполнителя. Так, наполнение полипропилена не карбонильным, а электролитическим никелем или порошком серебра не сопровождалось увеличением прочности. Если после введения активного дисперсного наполнителя в жидкий полимер проводить отверждение в поле, ориентирующим расположение частиц наполнителя вдоль силовых линий, то эффект упрочнения будет направленным.

Если при отверждении на систему накладывать магнитное поле, то частицы никеля ориентируются вдоль его силовых линий. Вдоль этих силовых линий формируются сферолитные ленты, упрочняющие систему в заданном направлении. Перемещением либо магнита, либо отверждаемого образца добиваются расположения частиц вдоль линий любой заданной формы.

Следует заметить, что наложение силовых полей в процессе формирования надмолекулярных и молекулярных структур способствует существенному изменению структурных и релаксационных характеристик (в том числе и определяющих прочность) не только наполненных [298, с. 136], но и ненаполненных [652, с. 611—614] систем. Так, например, М. С. Акутин с соотр. показали, что наложением магнитного поля на расплав термопластов можно существенно увеличить прочность полимерного материала.

Итак, на основании изложенного, можно заключить, что упрочнение полимерных многокомпонентных систем достигается соответствующей ориентацией элементов структуры, приводящей к направленному распределению прочных связей, препятствующих разделению системы на части, и лабильных связей, разрыв которых способствует рассасыванию перенапряжений.

*

* *

В отличие от господствовавших еще в 30-х годах теорий предельного состояния, в соответствии с которыми разрушение тел происходит при достижении некоторых критических, предельных условий, в теории А. П. Александрова и С. Н. Журкова хрупкое разрушение рассматривается как процесс. Необходимость учета влияния теплового движения на разрыв связей, определяющих прочность твердого тела, понимал еще Цвики [67, с. 131], а также ряд других исследователей. Количественную интерпретацию влия-

ния флуктуаций теплового движения на сопротивление полимерных тел механическому разрушению впервые попытались дать В. Е. Гуль, Н. Я. Сиднева, Б. А. Догадкин [15, с. 425], используя для этой цели общий закон релаксационных процессов, вскрытый А. П. Александровым и Г. И. Гуревичем [16; 17, с. 1491]. Развивая молекулярно-кинетическую концепцию, в соответствии с которой сопротивление разрушению полимерных тел в общем виде может складываться из сопротивления за счет сил главных химических валентностей и за счет межмолекулярного взаимодействия, В. Е. Гуль [8, с. 145; 15, с. 422] на примере неориентированных эластомеров показал влияние на прочность, как энергии разрушаемых связей, так и интенсивности флуктуаций тепловой энергии. Им рассмотрена возможность реализации нескольких различных, в смысле типа связей, противодействующих разделению полимерного тела на части, механизмов разрушения и разработан метод количественной оценки вклада сил обоого типа в прочность. Теоретическое рассмотрение картины разрыва связей флуктуациями тепловой энергии при условии снижения потенциального барьера элементарного акта за счет работы механических сил было предпринято в 1955 г. Г. М. Бартевым [12, с. 53].

В дальнейшем, используя метод абсолютных скоростей реакций и представления, развитые Я. И. Френкелем, В. Е. Гуль предложил описывать процесс разрушения как своеобразную химическую реакцию, активированную наложением поля механических сил [9, с. 474]. Кинетика разрыва связей рассматривалась в связи с кинетикой роста дефекта, заканчивающимся разделением образца на части. Первые количественные закономерности [294, с. 4; 296, с. 973], описывающие кинетику роста магистрального дефекта, позволили установить связь между скоростью растяжения и скоростью роста магистрального дефекта.

Рост дефекта в зависимости главным образом от структуры полимера, температуры и скорости нагружения может осуществляться путем разрыва или межмолекулярных, или химических связей, или тех и других одновременно. При разделении на части образца невулканизированного каучука нарушение его сплошности происходит по законам вязкого течения. Противодействие этому процессу осуществляется в основном за счет межмолекулярного взаимодействия. Быстрое нагружение полимера ниже температуры хрупкости характеризуется ростом трещин путем разрыва макромолекул. Медленное нагружение этих же полимеров при условии реализации гибкости макромолекул может осуществляться вследствие роста дефектов за счет преодоления межмолекулярного взаимодействия. Возможна реализация механизмов, которые характеризуются одновременным разрывом связей обоих типов в одном элементарном акте разрыва.

При достаточной длине макромолекул существенное значение для реализации того или иного механизма разрыва полимера

имеет степень ориентации макромолекул или их частей по отношению к направлению разрушающего напряжения. Представляется желательным оценить размеры и количество дефектов, а также характер рвущихся связей в полимере. К сожалению, на современном уровне техники эксперимента это удастся сделать только применительно к высокоориентированным аморфно-кристаллическим полимерам. В этом отношении существенные результаты были достигнуты С. Н. Журковым, В. Р. Регелем, Г. М. Бартеневым, А. И. Слущкером, Э. Е. Томашевским, В. Е. Корсуковым, В. И. Веттергеном и др.

Энергетическое рассмотрение процесса разрушения привело к выводу о том, что разрушение тел, в том числе полимерных, осуществляется при условии преодоления потенциальной энергии взаимодействия между элементами структуры разрушающегося тела. Это «преодоление» может осуществляться как за счет тепловой (термическая деструкция), так и за счет механической (механическое разрушение), электрической (электронный электрический пробой) и других видов энергии. Нами показано, что, отвлекаясь от специфики наложения теплового, механического и электрического полей, количественные зависимости, связывающие напряженность внешнего поля, тепловую энергию и скорость наложения поля (или время его действия), во всех рассмотренных случаях аналогичны.

В частности, уравнения [15, 140, с. 953] вида:

$$\sigma_p = Kve^{U/RT} \quad \text{и} \quad \tau_p = \tau_0 e^{U'/RT}$$

применимы, по-видимому также для количественного описания электронного пробоя, причем снижение потенциальных барьеров U и U' может осуществляться за счет работы механических, электрических и других сил.

Заканчивая рассмотрение прочности полимеров, попытаемся кратко сформулировать представления о процессе их механического разрушения.

На всякое деформируемое тело практически всегда действует внешняя механическая сила. Если действующая сила достаточно велика, тело неизбежно должно разрушаться. Разрушение произойдет тем позднее, чем меньше деформирующая сила. Разрушающее воздействие механической силы может быть столь незначительным, что до завершения процесса механического разрушения может произойти разрушение, обусловленное химическими процессами старения (воздействие кислорода, озона и т. п.).

Используя известные в настоящее время закономерности разразушения полимерных тел, технологи и конструкторы могут применять большой арсенал методов воздействия на прочностные характеристики полимерных материалов и определять наиболее эффективные условия эксплуатации каждого полимерного материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малмейстер А. К. Механ. полимер., 1966, № 4, с. 519.
2. Brandenberger E. «Plastica», 1959, Bd. 12, № 5, S. 338.
3. Малмейстер А. К., Тамуж В. П., Тетерс Г. А. Сопrotивление жестких полимерных материалов. Рига, «Зинатне», 1972. 498 с.
4. Разрушение твердых полимеров. Под ред. Б. Роузена. Пер. с англ. Под ред. В. Е. Гуля. М., «Химия», 1971. 523 с.
5. Фридман Я. Б. Исследование механических свойств металлов. М., НТО машиностр. пром., 1957.
6. Денбинг К. Термодинамика стационарных необратимых процессов. М., Издательство Ленинградского университета, 1954. 118 с.
7. Грот К. Термодинамика необратимых процессов. М., Издательство Ленинградского университета, 1956.
8. Гуль В. Е. ДАН СССР, 1952, т. 85, № 1, с. 145—148.
9. Гуль В. Е. Механ. полимер., 1968, № 3, с. 474—482.
10. Журков С. Н., Нарзулаев Б. Н. ЖТФ, 1953, т. 23, № 10, с. 1677.
11. Журков С. Н., Регель В. Р., Санфирова Т. П. Высокомолекулярная химия, 1964, т. 6, № 6, 1092—1097.
12. Бартенев Г. М. Изв. АН СССР, ОТН, 1955, № 9, с. 53—64.
13. Бартенев Г. М., Зуев Ю. С. Прочность и разрушение высокоэластичных материалов. М., «Химия», 1964. 387 с.; Бартенев Г. М. Механ. полимер., 1966, № 5, с. 700.
14. Physics of Plastics. Ed. by P. D. Ritchie. Princeton, New Jersey, D. Van Nostrand Company, Inc., 1966.
15. Гуль В. Е., Сиднева Н. Я., Догадкин Б. А. Коллоид. ж., 1951, т. 13, № 2, с. 422—431; Гуль В. Е. Канд. дис., М., МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1949.
16. Александров А. П. Труды первой и второй конференций по высокомолекулярным соединениям. М., Изд-во АН СССР, 1945, с. 45.
17. Гуревич Г. И. ЖТФ, 1947, т. 17, с. 1431—1453.
18. Каргин В. А., Слоимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М., «Химия», 1967. 231 с.
19. Шапов Н. Техническая энциклопедия. Прочность. Т. 18. М., ОГИЗ, 1932, с. 370.
20. Филоненко-Бородач М. М. Механические теории прочности. М., Изд-во МГУ, 1961.
21. Фридман Я. Б. Единая теория прочности. М., Оборонгиз, 1942.
22. Давиденков Н. Н. В кн.: Проблемы прочности при высоких температурах. М., Матгиз, 1950.
23. Волков С. Д. Статистическая теория прочности. М., Матгиз, 1960.
24. Ратнер С. Б. Прочность и пластичность металлов. М., Оборонгиз, 1950.
25. Orowan E. «Nature», 1944, v. 154, p. 341.
26. Лихтман В. И., Щукин Е. Д., Ребиндер П. А. Физико-химическая механика металлов. М., Изд-во АН СССР, 1962.
27. Чувствительность механических свойств к действию среды. Избранные доклады на международном симпозиуме. М., «Мир», 1966.
28. Murgetroid J. B., Sykes R. F. «Nature», 1945, v. 156, p. 716.

29. Мороз Л. С., Хесин Ю. Д., Маринец Т. К. «Физика металлов и металловедение», 1962, т. 13, с. 912.
30. Регель В. Р. ЖТФ, 1951, т. 21, № 3, с. 287.
31. Eaglton S. D. Plast. Inst. Trans., 1956, v. 24, p. 250.
32. ГОСТ 270—64; РС 1711—69 (СЭВ); РС 500—66 (СЭВ); РС 498—66 (СЭВ); ГОСТы 14236—71; 14359—69; 16009—70; 15541—70; 4651—69; 4648—71.
33. Мусхелишвили Н. И. Некоторые задачи теории упругости. М., Гостехтеориздат, 1937.
34. Пакович П. Ф. Теория упругости. М., Оборонгиз, 1939.
35. Ludwik P. Elemente der technologischen Mechanik. Springer, 1909.
36. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая теория прочности твердых тел. М., «Наука», 1974. 560 с.
37. Журков С. Н., Томашевский Э. Е. ЖТФ, 1955, т. 25, № 1, с. 66.
38. Журков С. Н., Томашевский Э. Е. ЖТФ, 1957, т. 27, № 6, с. 1249—1256.
39. Регель В. Р., Лексовский А. М. ФТТ, 1962, т. 4, № 4, с. 949—955.
40. Гуль В. Е., Кулезнев В. Н. Структура и механические свойства полимеров. Изд. 2-е. М., «Высшая школа», 1972. 320 с.
41. Гуль В. Е., Шукин В. М. ДАН СССР, 1970, т. 193, № 5, с. 1025—1027.
42. Gul V. E., Shukin V. M. Decrease of Polymer Strength During the Process of Cycle Deformation, Intern. Symp. on Macromolecules, Leiden, 1970.
43. Коврига В. В. Докт. дис. М., НИИПМ, 1974.
44. Коврига В. В., Гумен Р. Г. Механ. полимер., 1968, № 2, с. 205.
45. Ферри Д. Д. Упруговязкие свойства полимеров. М., «Мир», 1964. 535 с.
46. Smith T. L. J. Polymer Sci., 1958, v. 32, p. 99.
47. Журков С. Н., Томашевский Э. Е., Санфирова Т. П. ЖТФ, 1953, т. 23, с. 933.
48. Рейнер М. Десять лекций по теоретической реологии. М.—Л., ОГИЗ, Гостехиздат, 1947. 134 с.
49. Журков С. Н., Томашевский Э. Е. В кн.: Некоторые проблемы прочности твердого тела. М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 68.
50. Резниковский М. М., Лукомская А. И. Механические испытания каучука и резины. М., «Химия», 1968; Диллон И. Х. Усталостные явления в высокополимерах. М., Госхимиздат, 1957. 135 с.
51. Vaily J. Mold. Plast., 1946, v. 24, p. 127.
52. Лексовский А. М., Регель В. Р. Высокомол. соед., 1965, т. 7, № 6, с. 1045.
53. Панферов К. В., Корабельников Ю. Г. Высокомол. соед., 1965, т. 7, № 10, с. 1731.
54. Регель В. Р., Бережкова Г. В. Сборник, посвященный восьмидесятилетию Н. Н. Давиденкова. М., Изд-во АН СССР, 1959. 375 с.
55. Лака М. Г., Дзенис А. А. Механ. полимер., 1967, № 6, с. 1043.
56. Регель В. Р., Дубов Г. А. Бюл. «Приборы и стенды», Институт технико-экономической информации АН СССР, Тема 2, № П-56-452, 12—15, 1956.
57. Соколов С. И., Шамраевская Т. В., Щеголевская Н. А. Высокомол. соед., 1963, т. 5, № 8, с. 1250.
58. Шамраевская Т. В., Щеголевская Н. А., Соколов С. И. ДАН СССР, 1963, т. 150, № 4, с. 859.
59. Гуль В. Е., Дорохина Т. В., Догадкин Б. А. Коллоид. ж., 1951, т. 13, № 5, с. 339—345.
60. Гуль В. Е., Федюкин В. Л., Догадкин Б. А. Коллоид. ж., 1953, т. 15, № 1, с. 11—19.
61. Догадкин Б. А., Гуль В. Е., Эпштейн В. Г. Хим. пром., 1958, № 1, с. 5—11.
62. Ратнер С. Б., Коробков В. И. ДАН СССР, 1965, т. 161, с. 824.
63. Гуль В. Е. Изв. вузов. Химия и химическая технология, 1959, т. 2, № 1, с. 109.
64. Гуль В. Е. Зав. лаб., 1960, т. 26, № 1, с. 13.
65. Кобеко П. П. Аморфные вещества. Изд-во АН СССР, 1952.
66. De Boer J. Trans. Farad. Soc., 1936, v. 32.
67. Zwicky F. Phys. Z., 1923, Bd. 24, S. 131.
68. Smekal A. Z. techn. Phys., 1926, Bd. 1, S. 535; Phys. Z., 1926, Bd. 27, S. 837.
69. Frenkel I. Z. Phys., 1926, Bd. 37, S. 572.
70. Griffith A. A. Proc. Int. Congr. Appl. Mechanics, 1924, p. 55.
71. Smekal A. Z. Phys., 1936, Bd. 103, S. 495.
72. Orowan E. Trans. Inst. Eng. Shipb. Scot., 1946, v. 89, p. 165.
73. Polanyi M. Z. Phys., 1921, Bd. 7, S. 323.
74. Бартенева Т. М., Корек-Дороненко Е. Т. Изв. вузов. «Физика», 1968, № 3, с. 100.
75. Griffith A. A. Phil. Trans. Roy. Soc., 1920, A, v. 221, p. 163.
76. Orowan E., Nelding J. Res. Suppl., 1955, v. 34, p. 157.
77. Sack R. A. Proc. Phys. Soc. (London), 1946, v. 58, p. 729.
78. Sneddon I. N. Proc. Roy. Soc. (London), 1946, A, v. 187, p. 229.
79. Irwin G. R. J. Appl. Mech., 1939, v. 61, p. A49.
80. Irwin G. R. Handbuch der Physik. Bd. 6. Berlin, Springer, 1958.
81. Иоффе А. Ф., Курпичева, Н. В., Левитская М. А. ЖРФХО, 1924, т. 56, с. 1489.
82. Hilling W. B. Modern Aspects of the Vitreous State. V. II. London, Butterworths, 1962, p. 152.
83. Morley J. I., Andrews P., Whitney I. Union Scientifique Continental du Verre, Symposium, 1961.
84. Inglis C. E. Trans. Inst. Nav. Arch., 1913, v. 55, p. 219.
85. Бартенева Т. М., Разумовская И. В., Ребиндер П. А., Коллоид. ж., 1958, т. 20, с. 655.
86. Ребиндер П. А. ЖТФ, 1932, т. 2, с. 7—8.
87. Ребиндер П. А. Физико-химические исследования процессов деформации твердых тел. Юбилейный сборник, посвященный 30-летию Октябрьской революции. Т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1947, с. 533.
88. Асланова М. С., Ребиндер П. А. ДАН СССР, 1954, т. 96, № 2, с. 299.
89. Асланова М. С. ДАН СССР, 1954, т. 95, № 6, с. 1215.
90. Egorov E. A., Dmitrievsky O. D., Savostin A. Ia, Tomashevsky E. E. Eхothermic Effect of Degradation of Stressed Macromolecules, Intern. Symp. on Macromolecules, Helsinki, 1972.
91. Poncelet E. F. Metal Technology Tr., 1944, № 1684, p. 1.
92. Cox S. M. J. Soc. Glass Technol., 1948, v. 32, p. 127.
93. Saibel E. In: Fracturing of Metals. ASTM, Cleveland, Ohio, 1948, p. 275.
94. Gibb P., Cutter J. B. J. Am. Ceram. Soc., 1951, v. 34, p. 200.
95. Stuart B. A., Anderson O. L. J. Am. Ceram. Soc., 1953, v. 36, p. 416.
96. Разумовская И. В. Канд. дис. М., МГПИ, 1964.
97. Coleman B. D. J. Polymer Sci., 1956, v. 20, p. 447.
98. Губанов А. И., Чевычелов А. В. ФТТ, 1962, т. 4, с. 928.
99. Александров А. П., Журков С. Н. Явление хрупкого разрушения. М., Гостехтеориздат, 1933.
100. Лунес Б. Я. ЖТФ, 1946, т. 16, с. 981.
101. Степанов В. А. Сборник к 70-летию академика А. Ф. Иоффе. М., Изд-во АН СССР, 1950. 341 с.
102. Степанов В. А. Изв. АН СССР, Отд. физ., 1959, т. 17, с. 271.
103. Александров А. П. Вестник АН СССР, 1944, № 7/8 с. 51.
104. Регель В. Р. ЖТФ, 1951, т. 21, № 3, с. 287.
105. Weibull W. Statistical Theory of the Strength of Materials, Stockholm, 1939; Ing. Vetenskaps Acad. Handl., 1939, № 151, № 153.
106. Конторова Т. А., ЖТФ, 1940, т. 10, с. 886; 1946, т. 16, с. 12.
107. Конторова Т. А., Френкель Я. И. ЖТФ, 1941, т. 11, с. 137.
108. Муллер Р. А. ЖТФ, 1952, т. 22, с. 461; 1953, т. 23, с. 2025.
109. Волков С. Д. ДАН СССР, 1952, т. 85, № 5, с. 967.
110. Charles R. I., Fisher J. C. Non-Crystalline Solids. Ed. by V. D. Frechette. New York, Wiley, 1960, p. 491.
111. Berry I. P. J. Polymer Sci., 1961, v. 50, с. 313.
112. Koshal R. S., Turner A. J. J. Text. Inst., 1930, v. 21, p. 325.
113. Kase S. J. Polymer Sci., 1953, v. 11, p. 425.
114. Epstein B. J. Appl. Phys., 1948, v. 19, p. 140.
115. Бартенева Т. М. ДАН СССР, 1952, т. 82, № 1, с. 49.
116. Яковлев К. П. Математическая обработка результатов измерений. М., Гостехиздат, 1953. 383 с. Урбах В. Ю. Математическая статистика для биологов и медиков. М., Изд-во АН СССР, 1963.

117. Frank K. Prüfungsbuch für Kautschuk und Kunststoffe. Berliner Union Stuttgart, 1955. 119 S.
118. Determan H. Nichthärtbare Kunststoffe (Thermoplasta). Berlin, 1953.
119. Rubb. Chem. Technol., 1959, v. 32, p. 1.
120. Догадкин Б. А., Гуль В. Е. Зав. лаб., 1950, т. 16, № 12, с. 1517.
121. Патрикеев Г. А., Мельников А. И. «Каучук и резина», 1940, № 12, с. 12.
122. Cumbel E. J. Statistical Theory of Extrema Values and Some Practical Applications, National Bureau of Standards, Applied Mathematics Series, 33, Feb. 1954.
123. Cumbel E. J. Statistics of Extremes. N. Y., Columbia Univ. Press, 1958.
124. Weibull W. Fatigue Texting and the Analysis of Results. N. Y., Pergamon Press, 1967.
125. Higuchi M. Perts. Research Inst. Appl. Mech., Kyushu Univ. V. 6. 1958, p. 173.
126. Murgatroyd J. «Nature», 1944, v. 154, p. 51.
127. Мороз Л. С., Хесин Ю. Д., Маринец Т. К. «Физика металлов и металловедение», 1962, т. 13, с. 912.
128. Шуранов С. С. ЖТФ, 1954, т. 24, с. 527.
129. Halpin J. C. J. Appl. Phys., 1964, v. 35, p. 31—33.
130. Гуль В. Е. Прочность полимеров. М., «Химия», 1964. 228 с.
131. Vieche F. J. Appl. Phys., 1958, v. 29, p. 1231.
132. Knauss W. G. Proc. I Intern. Conf. Fracture, Sendai, Japan. V. 2, 1965, p. 1139.
133. Williams M. L. In: Fracture of Solids. Proc. Intern. Conf. N. Y., London, Interscience Publ., 1963, p. 157.
134. Качанов Л. Н. Изв. АН СССР, ОТН, 1958, № 8, с. 26.
135. Роботнов Ю. Н. В кн.: Вопросы прочности материалов и конструкций. М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 156.
136. Mark H., Stuart H. A. Vergleichende Betrachtung zum Zusammenhang zwischen der molekularen Struktur und den makroskopischen Eigenschaften von Körpern aus Fadenmolekülen, Die Physik der Hochpolymeren. Bd. IV. Berlin, 1956.
137. Heijboer J. «Plastica», 1959, Bd. 12, S. 2.
138. Гуль В. Е. ДАН СССР, 1952, т. 85, № 1, с. 145—148.
139. Гуль В. Е. Коллоид. ж., 1951, т. 13, № 2, с. 99.
140. Гуль В. Е. ДАН СССР, 1954, т. 96, № 5, с. 953.
141. Holland A. J., Turner W. E. J. Soc. Glass Technol., 1940, v. 24, p. 46.
142. Догадкин Б. А., Сандомирский Д. М. Коллоид. ж., 1951, т. 13, с. 4.
143. Гуль В. Е. В кн.: Успехи химии и технологии полимеров. Сб. 2. М., Госхимиздат, 1957, с. 218.
144. Глестон Г., Лейдер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М., Издательство, 1948.
145. Френкель Я. И. Собр. избр. соч. Т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 1.
146. Frenkel J. Z. Phys., 1926, Bd. 35, S. 652.
147. Гуль В. Е., Кштенник Г. С. Коллоид. ж., 1954, т. 16, № 3, с. 171.
148. Гуль В. Е., Берестнев В. А. Коллоид. ж., 1957, т. 19, № 5, с. 552.
149. Вольфович С. И., Рогович З. А., Руденко Ю. П., Шманенков И. В. Общая химическая технология. М., Госхимиздат, 1959.
150. Игумнова А. В., Догадкин Б. А., Кулезнев В. Н. Коллоид. ж., 1966, т. 28, № 2, с. 229; Кулезнев В. Н., Догадкин Б. А., Игумнова А. В., Сандомирский Д. М., Сулимова И. Б., Юркевич В. Г. Коллоид. ж., 1967, т. 29, № 3, с. 358.
151. Виноградов Г. В., Кулезнев В. Н., Малкин А. Я., Игумнова А. В., Поляков О. Г. Коллоид. ж., 1967, т. 29, № 2.
152. Кулезнев В. Н., Догадкин Б. А., Игумнова А. В., Сандомирский Д. М., Сулимова И. Б., Юркевич В. Г. Коллоид. ж., 1967, т. 29, № 3, с. 358.
153. Каргин В. А., Китайгородский А. И., Слонимский Г. Л. Коллоид. ж., 1957, т. 19, с. 131.
154. Китайгородский А. И. Структура полимеров. М., Изд-во «Знание», 1958.
155. Соголова Т. И. Механ. полимер., 1965, № 1, с. 5.
156. Василевская Л. П., Бакеев Н. Ф., Лагун Л. Г. Козлов П. В., Каргин В. А. ДАН СССР, 1964, т. 159, с. 1117.
157. Гуль В. Е., Коврига В. В., Роговая Э. М., Громова Н. П. Изв. вузов. Химия и химическая технология, 1966, т. 9, № 3, с. 486.
158. Василевская Л. П., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В., Каргин В. А. ДАН СССР, 1966, т. 168, с. 846.
159. Соголова Т. И. Механ. полимер, 1966, № 5, с. 643.
160. Каргин В. А. Основные проблемы химии полимеров. VIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. М., Изд-во АН СССР, 1959.
161. Bueckley C. D., Gross L. H., Ray N. H. J. Chem. Soc., 1950, p. 2714.
162. Richards R. V. J. Appl. Chem., 1951, v. 1, p. 370.
163. Rugg F. M., Smith I. I., Wartmann L. H. Ann N. Y. Acad. Sci., 1953, v. 57, p. 398.
164. Sperati C. A., Franta W. A., Starkweather H. W. J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 6127.
165. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А. Павлов В. И. Механ. полимер., 1966, № 5, с. 738.
166. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А. ДАН СССР, 1964, т. 156, с. 924.
167. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А. ДАН СССР, 1965, т. 165, с. 1323.
168. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А. Механ. полимер., 1967, № 4, с. 586.
169. Ермилова Г. А., Роговая Э. М., Гуль В. Е. Пласт. массы, 1965, № 2, с. 24.
170. Гойхман А. Ш., Носов М. П., Третьяков Ю. П., Олейник В. Т. Высокомо- мол. соед., 1965, т. 7, с. 1877; Гойхман А. Ш. Высокомо- мол. соед., 1967, А, т. 9, с. 1693; Гойхман А. Ш., Осинина Л. А., Осинин С. Т., Носов М. П. Высокомо- мол. соед., 1966, т. 8, с. 94.
171. Гуль В. Е., Рябова М. Р., Калашникова В. Г., Берестнева З. Я., Каргин В. А. Высокомо- мол. соед., 1967, А, т. 9, № 2, с. 312.
172. Гуль В. Е., Рябова М. Р. Механ. полимер., 1965, № 2, с. 21; 1966, № 3, с. 350.
173. Селихова С. И., Маркова Г. С., Каргин В. А. Высокомо- мол. соед., 1964, т. 6, с. 1132.
174. Каргин В. А., Селихова В. И., Маркова Г. С. Высокомо- мол. соед., 1965, т. 7, с. 1495.
175. Каргин В. А., Соголова Т. И., Надарейшвили Л. И. Высокомо- мол. соед., 1964, т. 6, с. 1407.
176. Dinsmore P., Paden F., Statton W. J. Polymer Sci., 1964, B, v. 2, p. 1113.
177. Natta G., Peraldo M., Allegra G. Makromol. Chem., 1964, Bd. 75, S. 215.
178. Слонимский Г. Л., Коршак В. В., Виноградова С. В. Китайгородский А. И., Аскадский А. А., Салазкин С. Н., Бесавцева У. М. ДАН СССР, 1964, т. 156, с. 924.
179. Каргин В. А., Журавлева В. Г., Берестнева З. Я. ДАН СССР, 1962, т. 144, с. 1089.
180. Каргин В. А. Усп. хим., 1966, т. 35, с. 1006.
181. Каргин В. А., Бакеев Н. Ф. Вергин Х. ДАН СССР, 1958, т. 122, с. 97.
182. Гуль В. Е. Материалы международного симпозиума по полимерам, 1966; «Химия и технология полимеров». М., «Химия», 1967, № 3, с. 104.
183. Константинопольская М. Б., Берестнева З. Я., Каргин В. А. Высокомо- мол. соед., 1965, т. 7, с. 420.
184. Каргин В. А., Соголова Т. И., Талипов Г. Ш. ДАН СССР, 1962, т. 142, с. 627, 844; Высокомо- мол. соед., 1963, т. 5, с. 1809.
185. Geil P. H. Polymer Single Crystals. Interscience Wiley, 1963.
186. Keith H. D. Physical and Chemistry of the Organic Solid State. N. Y., 1963.
187. Mandelkern L. In: Grown and Perfection of Crystals. Ed. by R. H. Doremus, B. W. Roberts, D. Turnbull. N. Y., Wiley, 1958.
188. Keller A. «Polymer», 1962, v. 3, p. 393.
189. Miller R. L. Crystalline Olefin Polymers. V. 4. Ed. by R. Raff, R. W. Doak. N. Y., Interscience Wiley, 1967.
190. Шарплез А. Кристаллизация полимеров. М., «Мир», 1968.
191. Гуль В. Е., Глухова Э. М., Рябова М. Р. Высокомо- мол. соед., 1968, Б. т. 10, с. 4246.

192. Geill P. H. In: Grown and Perfection of Crystals. Ed. by R. H. Doremus, B. W. Roberts, D. Turnbull. N. Y., Wiley, 1958.
193. Keller A., Waring I. R. J. Polymer Sci., 1955, v. 17, p. 447.
194. Basset D. C., Keller A., Mitsuhashi S. J. Polymer Sci., 1963, A, v. 1, p. 763.
195. Niegisch W. D. J. Polymer. Sci., 1959, v. 40, p. 269.
196. Geil P. H. J. Appl. Phys., 1962, v. 33, p. 642.
197. Каргин В. А., Горина И. И. ДАН СССР, 1961, т. 139, с. 1371.
198. Журков С. Н., Егоров Е. А. ДАН СССР, 1963, т. 152, с. 1155.
199. Егоров Е. А., Жиженков В. В. Высокомол. соед., 1968, А, т. 10, № 3, с. 451.
200. Егоров Е. А., Жиженков В. В. ФТТ, 1968, т. 10, с. 848.
201. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. ЖФХ, 1949, т. 23, № 5, с. 563.
202. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М., Издательство, 1953. 240 с.
203. Каргин В. А., Соголова Т. И. ЖФХ, 1949, т. 23, № 5, с. 551.
204. Каргин В. А., Соголова Т. И. ЖФХ, 1949, т. 23, № 5, с. 540.
205. Бартепов Г. М. ЖФХ, 1950, т. 24, № 10, с. 1210.
206. Bartenev G. M. «Plaste u. Kautschuk», 1967, Bd. 14, № 10, S. 714.
207. Гуль В. Е., Геллер Т. И. Коллоид. ж., 1953, т. 15, № 2, с. 85.
208. Кобеко П. П., Кувшинский Е. В., Гуревич Г. И. Изв. АН СССР, Отд. физ., 1937, т. 3, с. 329.
209. Александров А. П., Лазуркин Ю. С. ЖТФ, 1939, т. 9, с. 1249.
210. Журков С. Н., Левин Б. Я. Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений. Изд-во АН СССР, 1952. 280 с.
211. Кувшинский Е. В., Кобеко П. П. ЖТФ, 1938, т. 8, с. 608.
212. Догадкин Б. А., Гуль В. Е., Луцкевич Г. А. Коллоид. ж., 1963, т. 25, № 4, с. 412.
213. Кувшинский Е. В. ЖТФ, 1938, т. 8, с. 1114; Дебай П. Полярные молекулы. Пер с нем. М.—Л., ГНТИ, 1931. 247 с.
214. Kirkwood J. G., Foss R. J. Chem. Phys., 1941, v. 9, p. 329.
215. Баженов Н. М., Волькенштейн М. В., Болотина И. А. ЖТФ, 1955, т. 25, с. 1861.
216. Болотина И. А., Баженов Н. М., Волькенштейн М. В., Согомонянц Ж. С. ФТТ, 1959, т. 1, № 3, с. 489.
217. Бартепов Г. М. ДАН СССР, 1956, т. 110, с. 805.
218. Горбаткина Ю. А. ЖТФ, 1959, т. 29, с. 346.
219. Бартепов Г. М., Горбаткина Ю. А. Высокомол. соед., 1959, т. 1, с. 5.
220. Волькенштейн М. В., Птицин О. Б. ДАН СССР, 1955, т. 103, с. 795.
221. Волькенштейн М. В., Птицин О. Б. ЖТФ, 1956, т. 26, с. 2204.
222. London F. J. Phys. Chem., 1942, v. 46, № 2, с. 305.
223. Лазуркин Ю. С., Фогельсон Р. Л. ЖТФ, 1951, т. 21, № 3, с. 267.
224. Smekal A. Phys. Z., 1940, Bd. 41, S. 475, J. Am. Ceram. Soc., 1954, v. 37, p. 52.
225. Бартепов Г. М. Обработка пластмасс в машиностроении. М., «Наука», 1968, с. 25.
226. Менделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М., «Химия», 1965.
227. Carswale I. S., Nason H. K. Symposium on Plastics, 1944.
228. Козлов П. В. Физико-химия эфирцеллюлозных пленок. М., Госкиноиздат, 1948.
229. Козлов П. В., Брагинский Г. И. Химия и технология полимерных пленок. М., «Искусство», 1965. 624 с.
230. Яен Ю. И., Слотрин Н. Т. ЖТФ, 1951, т. 26, с. 535.
231. Rosland P., Schemid E. Z. techn. Phys., 1928, Bd. 9, S. 98.
232. Rösler F. Z. angew. Phys., Bd. 1, 1948, S. 50.
233. Stuart H. A. Die Physik der Hochpolymeren. Bd. IV. Berlin, 1956.
234. Регель В. Р., Дин Шу-шенъ. Высокомол. соед., 1963, т. 5, № 2, с. 258.
235. Марк Г. Физика и химия целлюлозы. Пер. с нем. Под ред. П. П. Шорыгина. Л., ОНТИ, Химтеорет, 1935. 402 с.
236. Ребиндер П. А., Иванова-Чумакова Л. В. В кн: Успехи химии и технологии полимеров. Сб. 2. М., Госхимиздат, 1957.
237. Каргин В. А., Соголова Т. И. ЖФХ, 1953, т. 27, с. 1039.
238. Каргин В. А., Соголова Т. И. ЖФХ, 1953, т. 27, с. 1258.
239. Каргин В. А., Соголова Т. И. ДАН СССР, 1953, т. 88, с. 867.
240. Козлов П. В., Кабанов В. А., Фролова А. А. Высокомол. соед., 1959, т. 1, № 2, с. 324.
241. Козлов П. В., Кабанов В. А., Фролова А. А. ДАН СССР, 1959, т. 125, № 1.
242. Каргин В. А., Китайгородский А. И., Слонимский Г. Л. Коллоид. ж., 1957, т. 19, с. 131.
243. Тобольский А. Свойства и структура полимеров. М., «Химия», 1964. 322 с.
244. Stuart H. A. Koll.-Z., 1959, Bd. 165, S. 3.
245. Hearle J. W. S. J. Polymer Sci., 1958, v. 28, p. 432.
246. Hearle J. W. S. J. Appl. Polymer Sci., 1963, v. 7, p. 1175.
247. Структура волокон. Под ред. Д. В. С. Хёрла и Р. Х. Петерса. Пер с англ. Под ред. Н. В. Михайлова. М., «Химия», 1969.
248. Morton W. E., Hearle I. W. S. Physical Properties of Textile Fibers. London, Butterworths, 1962.
249. Берестнев В. А. Докт. дис. М., ФХИ им. Л. Я. Карпова, 1967.
250. Hearle I. W. S. J. Appl. Polymer Sci., 1963, v. 7, p. 1207.
251. Fingelman M. J. Text. Inst., 1960, v. 51, p. T589.
252. Andrews M. W., Sikorski I. Proc. Conf. Electron Microscopy, Stockholm, 1960, p. 300.
253. Birbeck M. S., Mercor E. H. J. Biophys. Biochem. Cytol., 1957, v. 3, p. 203.
254. Rogers G. Summarized Prociding of Conferens Electron Microscopy of Fibers. Ed. by C. E. Challice, I. Sikorski. Brit. J. Appl. Phys., 1957, v. 8, p. 1.
255. Freaser R. D., Mac Ral T. P. «Nature», 1957, v. 179, p. 732.
256. Freaser R. D., Mac Ral T. P. J. Chem. Phys., 1958, v. 28, p. 1120.
257. Woods H. J. J. Text. Inst., 1960, v. 51, p. T601.
258. Берестнев В. А., Каргин В. А. Высокомол. соед., 1963, т. 5, № 8.
259. Берестнев В. А., Каргин В. А. Высокомол. соед., 1963, т. 5, № 4, с. 1190.
260. Берестнев В. А., Нагдасева И. П., Дубова Л. С. Изв. вузов. Технология легкой промышленности, 1964, № 3, с. 31.
261. Рафиков К. Х., Берестнев В. А., Каргин В. А. Хим. волокна, 1962, № 4, с. 52.
262. Берестнев В. А. Хим. волокна, 1964, № 6, с. 6.
263. Каргин В. А., Берестнев В. А., Рафиков К. Х., Алексеева Е. С. ДАН СССР, 1961, т. 139, с. 5.
264. Берестнев В. А., Дубова Л. С., Пряникова Т. С., Федин Л. А. Высокомол. соед., 1964, т. 6, № 7; Берестнев В. А., Рафиков К. Х., Каргин В. А. Высокомол. соед., 1964, т. 6, № 7.
265. Методы физико-механических испытаний химических волокон нитей и пленок. Под ред. Г. Н. Кукина. «Легкая индустрия», 1964.
266. Perepelkin K. E. Angew. makromol. Chem., 1972, Bd. 22, № 301, S. 181—204.
267. Гуль В. Е., Коврига В. В., Роговая Э. М., Громова Н. П. Высокомол. соед., 1964, т. 6, № 10, с. 1868.
268. Smekal A. Glastechn. Ber., 1950, Bd. 23, S. 57.
269. Smekal A. Acta Phys. Austr., 1953, Bd. 7, S. 110.
270. Rochow T. G., Rowe F. G. Annal. Chem., 1949, v. 21, p. 461.
271. Kies I. A., Sullivan A. M., Irwin G. R. J. Appl. Phys., 1950, v. 21, p. 716.
272. Berry I. P. J. Appl. Phys., 1962, v. 33, p. 1741.
273. Sakurada I., Nukushina, Ito T. J. Polymer Sci., 1962, v. 57, p. 651.
274. Lode W. Z. Phys., 1926, Bd. 36, S. 913.
275. Hill R. The Mathematical Theory of Plasticity. Oxford, Clarendon Press, 1950, p. 17.
276. Schwartz R. T., Dugger E. Mod. Plast., 1944, v. 21, No 7, p. 117.
277. Kuntze G. Ann. Phys., 1903, Bd. 11, S. 1020.
278. Smith T. L. Trans. Soc. Rheol., 1962, v. 6, p. 61.
279. Smith T. L. J. Polymer Sci., 1963, A. v. 1, p. 3597.
280. Надаи А. Пластичность и разрушение твердых тел. М., Издательство, 1954.
281. Тимошенко С. П. История науки о сопротивлении материалов. М., Гостехиздат, 1956.
282. Пономарев А. и др. Расчеты на прочность в машиностроении. Т. I. Машгиз, 1956.

283. Филоненко-Бородач М. М. Механические теории прочности. М., Изд-во МГУ, 1961.
284. Тамуж В. П., Лагздыньш А. Ж. Механ. полимер., 1968, № 4, с. 638—647.
285. Тамуж В. П., Гихомиров П. Т. Механ. полимер., 1960, № 4, с. 648—653.
286. Лагздыньш А. Ж., Тамуж В. П. Механ. полимер., 1971, № 4, с. 634—644.
287. Корнфельд М. О., Рывкин М. М. ЖЭТФ, 1939, т. 9, с. 595.
288. Smekal A. Naturwiss, 1936, Bd. 15, S. 106.
289. Бокшицкий М. Н. Механ. полимер., 1970, № 4, с. 654—667.
290. Гуль В. Е. В кн.: Успехи химии и технологии полимеров. Сб. 2. М., Госхимиздат, 1957, с. 202—223.
291. Anderson O. L., Stuart D. A. Ind. Eng. Chem., 1954, v. 46, № 1, p. 154.
292. Бартнев Г. М. Изв. АН СССР, ОТН, 1955, № 9, с. 53.
293. Stuart D. A., Anderson O. L. J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 416.
294. Гуль В. Е., Крутецкая Г. П., Коврига В. В. «Каучук и резина», 1957, № 2, с. 4.
295. Гуль В. Е., Коврига В. В., Каменский А. Н. ДАН СССР, 1960, т. 133, № 6, с. 1364.
296. Гуль В. Е., Крутецкая Г. П. ДАН СССР, 1957, т. 114, № 5, с. 973; Крутецкая Г. П. Канд. дис. М., МИТХ, 1963.
297. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров. Изд. 2-е. М., «Химия», 1971. 344 с.
298. Гуль В. Е., Туркова Н. Н., Голубева М. Г. ДАН СССР, 1971, т. 199, № 1, с. 136.
299. Гуль В. Е. Рефераты докладов. VIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Секция химии и технологии полимеров. М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 91.
300. Гуль В. Е. Механ. полимер., 1975, № 2, с. 195.
301. Devries K. L., Roylance D. K., Williams M. L. Int. J. Fract. Mech., 1971, v. 7, p. 197.
302. Doyle M. I. J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 1975, v. 13, № 1, p. 127.
303. Бессонов М. И., Кувшинский Е. В. ФТТ, 1959, т. 1, № 9, с. 1441.
304. Лебедев Г. А., Кувшинский Е. В. ДАН СССР, 1956, т. 108, с. 1096.
305. Wolock I., Kies I. A., Neuman S. B. Fracture. Ed. by B. L. Averbach, D. K. Felbeck, N. Y., Wiley, 1959, p. 250.
306. Berry I. P. «Nature», 1953, v. 171, p. 91.
307. Newman S. B., Wolock I. Adhesion and Cohesion. Ed. by P. Wein. N. Y., Elsevier, 1962, p. 218.
308. Walner H. Z. Phys., 1939, Bd. 114, S. 368.
309. Smekal A. Glastechn. Ber., 1938, Bd. 16, S. 228.
310. Smekal A. Acta Phys. Austr., 1953, Bd. 7, S. 110.
311. Smekal A. Phys. Z., 1940, Bd. 41, S. 475.
312. Kerkhof F. Glastechn. Ber., 1955, Bd. 28, S. 57.
313. Kerkhof F., Dreizler H. Glastechn. Ber., 1956, Bd. 29, N 12, S. 459.
314. Miratroyd I. B. J. Soc. Class Technol., 1942, v. 26, p. 153, 214.
315. Klemm W., Smekal A. Naturwiss., 1941, Bd. 29, S. 688, 710, 769.
316. Schardin H., Struth W. Glastechn. Ber., 1938, Bd. 16, S. 219.
317. Dimmick H. M. J. Soc. Glass Technol., 1951, v. 35, p. 318.
318. Schardin H. «Kunststoffe», 1954, Bd. 44, S. 48.
319. Schardin H. Z. angew. Chem., 1953, Bd. 1, S. 19.
320. Schardin H., Elle D., Struth W. Z. techn. Phys., 1940, Bd. 21, S. 393.
321. Schardin H. Z. angew. Math. Mech., 1951, Bd. 31, S. 261.
322. Schardin H. Glastechn. Ber., 1950, Bd. 23, S. 1.
323. Smekal A., Klemm W. M. h. Chem., 1951, Bd. 82, № 3, S. 411.
324. Deklaing P. Central Laboratorium T. N. O., Delft (1951).
325. Andrews E. H. J. Appl. Phys., 1959, v. 30, p. 740.
326. Newman S. B., Wolock I. J. Appl. Phys., 1958, v. 29, p. 49.
327. Бреслер С. Е., Журков С. Н., Казбеков Э. Н., Саминский Е. М. Томашевский Э. Е. ЖТФ, 1959, т. 29, с. 358.
328. Бреслер С. Е., Казбеков Э. Н., Саминский Е. М. Высокомолекул. соед., 1959, т. 1, с. 136.
329. Бреслер С. Е., Казбеков Э. Н., Саминский Е. М. Международный симпозиум по микромолекулярной химии. Доклады, авторефераты. Секция 2, 1960, с. 5.
330. Берлин А. А. ДАН СССР, 1956, т. 110, с. 401.
331. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. ДАН СССР, 1955, т. 105, с. 751.
332. Берлин А. А., Петров Т. С., Просфиркина В. Ф. ЖФХ, 1958, т. 32, с. 11.
333. Берлин А. А. Усп. хим. 1958, т. 27, с. 1.
334. Pike M., Watson W. F. J. Polymer Sci., 1952, v. 9, p. 229.
335. Барамбойм Н. К. Докт. дис. М., МТИ, 1955.
336. Huber T. Czapismo technize. Lemberg, 1904.
337. Hencky H. Z. angew. Math. Mech., 1924, Bd. 4, S. 323.
338. Reiner M., Fraudental A. Congr. Appl. Mech., Cambridge, Mass, 1938.
339. Reiner M., Weissenberg K. Rheol. Leaflet, 1939, v. 10, p. 12.
340. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. ДАН СССР, 1948, т. 62, с. 239.
341. Berry I. P. J. Polymer Sci., 1961, v. 50, p. 107.
342. Irwin C. R. Handbuch der Physik. Bd. 6. Berlin, Springer, 1958, S. 551.
343. Benbow I. I. Proc. Phys. Soc. (London), 1961, B, v. 78, № 5, p. 970.
344. Benbow I. I., Poesler F. C. Proc. Phys. Soc. (London), 1957, B, v. 70, p. 201.
345. Berry I. P. J. Appl. Phys., 1963, v. 34, p. 62.
346. Svensson N. L. Proc. Phys. Soc. (London), 1961, v. 77, p. 876.
347. Charles R. J. Progress in Ceramic Science. V. 1. London, Pergamon Press, 1961.
348. Felbeck D. K., Orowan E., Welding I. Res. Suppl., 1955, v. 34, p. 510.
349. Berry I. R. «Nature», 1960, v. 185, p. 91.
350. Irguchi M. Rept. Res. Inst. Appl. Mech. (Japan), 1958, v. 6, p. 173.
351. Ребиндер П. А. ЖТФ, 1932, т. 2, с. 726.
352. Ребиндер П. А. Z. Phys., 1931, Bd. 72, S. 191.
353. Ребиндер П. А. Изв. АН СССР. Отд. матем. и естеств. наук. Сер. хим., 1936, № 5, с. 639.
354. Лихтман В. И., Ребиндер П. А., Карпенко Т. В. Влияние поверхностно-активных сред на процессы деформации металлов. М., Изд-во АН СССР, 1954.
355. Бартнев Г. М., Разумовская И. В. ДАН СССР, 1960, т. 133, с. 341.
356. Ишлинский А. Ю. Инж. ж. МТТ, 1968, № 6, с. 168.
357. Морозов Е. М., Партон В. З. Инж. ж. МТТ, 1968, № 6, с. 147.
358. Бартнев Г. М. Высокомолекул. соед., 1969, А, т. 11, № 10, с. 2341.
359. Ильющин А. А., Огибалов П. М. Механ. полимер., 1968, № 6, с. 828.
360. Седов Л. И. Инж. ж. МТТ, 1968, № 6, с. 164.
361. Баренблат Г. И. Инж. ж. МТТ, 1968, № 6, с. 153.
362. Vooghaart van der. Grazing and Characterisation of Brittle Fracture in Polymers, Proc. Conf. Phys. Basis of Jeld and Fracture, Oxford, 1966.
363. Бартнев Г. М. Усп. хим. 1956, т. 25, № 7, с. 815.
364. Гуль В. Е., Царский Л. Н., Вильниц С. А. Коллоид. ж., 1958, т. 20, № 3, с. 318.
365. Гуль В. Е., Чернин И. М. ДАН СССР, 1958, т. 123, № 4, с. 713.
366. Гуль В. Е., Фарберова И. И. Коллоид. ж., 1956, т. 18, № 6, с. 660.
367. Каргин В. А., Соголова Т. И. ДАН СССР, 1956, т. 108, № 4, с. 662.
368. Villars D. S. J. Appl. Phys., 1950, v. 21, № 6, p. 565; Rubb. Chem. Technol., 1951, v. 24, № 1, p. 144; Ecker R. Arch. angew. Wiss. u. Techn., 1954, Bd. 20, S. 291.
369. Holzmueller W., Jung P. «Plaste u. Kautschuk», 1955, Bd. 2, S. 218/22.
370. Бессонов М. И., Кузнецов М. П. Высокомолекул. соед., 1959, т. 1, № 5, с. 761.
371. Гуль В. Е., Чернин И. М. Высокомолекул. соед., 1960, т. 2, № 11, с. 1613.
372. Чернин И. М., Гуль В. Е. Зав. лаб., 1960, т. 26, № 4, с. 484.
373. Берри Д. В кн.: Разрушение твердых полимеров. Под ред. Б. Роузена. М., «Химия», 1971, с. 125—155.
374. Hill R. The Mathematical Theory of Plasticity. Oxford, Clarendon Press, 1960.
375. Andrews E. H. The Natural Rubber Producers Research Association Publication, № 394, London, 1961.

376. Andrews E. H. J. Sci. Instr., 1957, v. 34, p. 115.
377. Rivlin R. S., Saunders D. W. Phil. Trans. Roy. Soc., 1959, A. v. 243, p. 251.
378. Hearle I. W. S. J. Appl. Polymer. Sci., 1963, v. 7, p. 1635.
379. Орлова А. В., Берестнев В. А., Каргин В. А. Высокомогл. соед., 1959, т. 1, № 5, с. 740.
380. Хакимова А. Х., Кудряцева Г. И. Механ. полимер., 1968, № 2, с. 304.
381. Hermance L. Text. Res. J., 1949, v. 19, p. 61.
382. Hermans P. H. Physics and Chemistry of Cellulose Fibers. Amsterdam, Elsevier Publ. Co. Inc., 1948.
383. Гуль В. Е., Вахрушина Л. А., Дворецкая Н. М. Высокомогл. соед., 1976, А, т. 18, № 1, с. 122—126.
384. Гуль В. Е., Иваненко Т. А., Медведева Ф. М. ДАН СССР, 1972, т. 206, № 1, с. 155—157.
385. Воюцкий С. С. Аутогезия и адгезия высокополимеров. М., Ростехиздат, 1960. 244 с.
386. Дерягин В. Б., Кротова Н. А. Адгезия. М., Изд-во АН СССР, 1940.
387. Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. М., «Химия», 1969. 391 с.
388. Адгезия. Под ред. Н. Дебройна и Р. Хувинка. Пер. с англ. М., Издательский центр «Издательство МГУ», 1954. 584 с.
389. Гуль В. Е., Кудряшова Л. Л. В кн.: Адгезия полимеров. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 134.
390. Гуль В. Е., Генель С. В., Фомина Л. Л. Механ. полимер., 1970, № 2, с. 203.
391. Фомина Л. Л., Ишевский Г. М., Гуль В. Е. Пласт. массы, 1966, № 6, с. 44.
392. Vikerman J. I. The Science of Adhesive Joints. N. Y., 1961.
393. Бикерман Я. Я. Высокомогл. соед., 1968, А, т. 10, № 4, с. 976.
394. Дерягин В. В., Сорокин С. М., Порейская А. П. «Труды НИИ ОГИЗа», 1937, вып. 4, ч. 11.
395. Шаповалова А. И., Воюцкий С. С., Писаренко А. П. Коллоид. ж., 1956, т. 18, с. 485.
396. Gainsly M., Down I. Symp. «Adhesion and Adhesives». N. Y., Wiley a. Sons, 1954, p. 157.
397. Гуль В. Е., Дворецкая Н. М., Иотова Н. Х. ДАН СССР, 1965, т. 162, № 5, с. 1109.
398. Гуль В. Е., Фомина Л. Л. Высокомогл. соед., 1965, т. 7, № 1, с. 45. Voyutskii S. S., Markin Ju. I., Gorchakova V. M., Gul V. E. Adhes. Age, 1965, v. 8, № 19, p. 24.
399. Воюцкий С. С., Гуль В. Е., Чжан Ин-си, Вакула В. Л. Высокомогл. соед., 1962, т. 4, с. 285.
400. Гуль В. Е., Чжан Ин-си, Вакула В. Л., Воюцкий С. С. Высокомогл. соед., 1962, т. 4, с. 294.
401. Бартнев Г. М. ДАН СССР, 1960, т. 133, с. 88.
402. Тихонов Е. Б., Тагер А. А., Степанов Е. С. Механ. полимер., 1968, № 4, с. 665.
403. Тростянская Е. Б., Комаров Г. В., Шишкин В. А. Сварка пластмасс, «Машиностроение», 1967.
404. Holland A. I., Turner W. E. J. Soc. Glass Technol., 1940, v. 24, p. 46.
405. Vakera T. C., Preston T. W. J. Appl. Phys., 1946, v. 17, p. 170.
406. Бартнев Г. М. ЖТФ, 1951, т. 21, с. 579.
407. Busse W., Sessing F. J. Appl. Phys., 1942, v. 13, p. 394.
408. Howard R. N. Trans. Farad. Soc., 1942, v. 38, p. 394.
409. Gerney C., Borusowski Z. Proc. Phys. Soc. (London), 1948, v. 61, p. 497.
410. Bartenev G. M. «Plaste u. Kautschuk», 1967, Bd. 14, № 10, S. 738.
411. Rasmowska I. W., Bartenev G. M. «Plaste u. Kautschuk», 1968, Bd. 15, № 5, S. 360.
412. Бартнев Г. М., Брюханова Л. С. ЖТФ, 1958, т. 28, № 2, с. 287.
413. Каган Д. Ф., Кантор Л. А. Тезисы докладов симпозиума «Синтез, модификация и переработка полиолефинов», Баку, 1967, с. 192.
414. Каган Л. Ф., Кантор Л. А. Механ. полимер., 1965, № 3, с. 120; Пласт. массы, 1968, № 4, с. 9.
415. Ляхович И. С., Мусаелян И. И., Чирков Н. М. Высокомогл. соед., 1968, А, т. 10, № 4, с. 715.
416. Orowan E. «Nature», 1944, v. 154, p. 341.
417. Pearson S. Proc. Phys. Soc. (London), 1956, B, v. 69, p. 1293.
418. Taylor N. J. Appl. Phys., 1947, v. 18, p. 943.
419. Preston Z. «Nature», 1945, v. 156, p. 55.
420. Gibbs P., Cutter I. B. J. Am. Ceram. Soc., 1951, v. 34, p. 200.
421. Bartenev G. M. «Plaste u. Kautschuk», 1967, Bd. 14, № 10, S. 738.
422. Гуль В. Е., Коврига В. В., Еремина Е. Г. Высокомогл. соед., 1960, т. 2, № 11, с. 160.
423. Гуль В. Е., Вильниц С. А. Изв. вузов. Химия и химическая технология, 1958, т. 1, № 2, с. 365.
424. Догадкин Б. А., Сандомирский Д. М. Коллоид. ж., 1951, т. 13, № 4, с. 267.
425. Villars D. S. Rubb. Chem. Technol., 1951, v. 24, № 114; J. Appl. Phys., 1950, v. 21, № 6, p. 565.
426. Регель В. Б., Лексовский А. М. Высокомогл. соед., 1965, т. 7, № 6, с. 1045.
427. Лексовский А. М., Регель В. Б. «Физика металлов и металловедения», 1965, т. 20, с. 288.
428. Гуль В. Е., Иваненко Т. А., Медведева Ф. М. ДАН СССР, 1972, т. 206, с. 155—157.
429. Regel V. R., Leksovsky A. M. Int. J. Fract. Mechan., 1967, v. 3, № 2, p. 99.
430. Лексовский А. М., Регель В. Р. Механ. полимер., 1968, № 4, с. 648.
431. Ратнер С. Б., Коробов В. И. Механ. полимер., 1965, № 3, с. 93.
432. Ратнер С. Б. Пласт. массы, 1967, № 12, с. 66.
433. Бартнев Г. М., Панин Б. И., Разумовская И. В., Буянов Г. М., Механ. полимер., 1968, № 1, с. 102.
434. Vaily L. Glass Ind., 1939, № 20, p. 21, 59, 95, 143.
435. Иванова И. Н. Канд. дис. Л., ЛТИ, 1968.
436. Иванова И. Н., Степанов В. А. Механ. полимер., 1968, № 5, с. 751.
437. Кузьминский А. С., Майзельс М. Г., Лежнев И. Н. ДАН СССР, 1950, т. 21, с. 2.
438. Стинкас А. В., Ратнер С. Б. Пласт. массы, 1962, № 12, с. 56.
439. Панин Б. И., Бартнев Г. М. Пласт. массы, 1960, № 11, с. 47.
440. Панферов К. В. Высокомогл. соед., 1965, т. 7, № 10, с. 1731.
441. Кириенко О. Ф., Лексовский А. М., Регель В. Р. Механ. полимер., 1968, № 3, с. 483.
442. Бартнев Г. М., Галил-Оглы Ф. А. Труды научно-технической конференции по вопросам старения и утомления каучуков и резин. М., Госхимиздат, 1956.
443. Vische F. Physical Properties of Polymers. N. Y., London, 1962.
444. Соломко В. П., Семко Л. С. Механ. полимер., 1968, № 3, с. 462.
445. Озолин Я. К. Канд. дис. Рига, РТИ, 1968.
446. Аскадский А. А. Докт. дис. М., ИНЭОС, 1968.
447. Späth W. «Gummi u. Asbest», 1958, № 1, S. 24.
448. Späth W. Der Schlagversuch in der Werkstoffprüfung. Stuttgart, A. W. Genter Verlag, 1957.
449. Nason H. K., Carswell T. S., Adam C. H. Mod. Plast, 1957, v. 29, p. 127/40.
450. Баневич Р. Б., Мачюлис А. Н. Механ. полимер., 1968, № 3, с. 402.
451. Лихтман В. И., Шукин Е. Д., Ребиндер П. А. Физико-механическая механика металлов. М., Изд-во АН СССР, 1962.
452. Ребиндер П. А., Лихтман В. И., Коганова Л. А. ДАН СССР, 1956, т. 111, с. 1278.
453. Шукин Е. Д., Ребиндер П. А. Коллоид. ж., 1958, т. 20, с. 645.
454. Казакевич С. А., Козлов П. В., Писаренко А. П. «Физико-химическая механика материалов», 1968, т. 4, № 5, с. 585.
455. Казакевич С. А., Козлов П. В., Писаренко А. П. «Физико-химическая механика полимерных материалов», 1968, сб. 4, № 3, с. 247.
456. Zhurkov S. N. Z. phys. Chem., 1960, Bd. 213, S. 183.
457. Зуев Ю. С., Праведникова С. И., Жеребкова Л. С., Зайцева Л. Д. Высокомогл. соед., 1963, т. 5, с. 1201.
458. Ратнер С. Б., Сергеева К. С. Механ. полимер, 1968, № 3, с. 489.

459. The British Rubber Producers Research Association, 21, Annual Report, London, 1959, p. 39; *Braden M., Flotcher W. P. Rubb. J.*, 1955, v. 129, p. 709.
460. *Dorcen I., Smith M., Gough V.* Trans. IRI, 1953, v. 29, № 5, p. 219.
461. *Mc Tighe F. H.* Plast. Technol., 1959, v. 5, № 2, p. 35.
462. *Зуев Ю. С., Праведникова С. И.* ДАН СССР, 1957, т. 116, с. 813.
463. *Зуев Ю. С., Праведникова С. И., У Юэ-цинъ.* Высокомол. соед., 1961, т. 3, с. 164.
464. *Кабулов У. А.* Канд. дис. Баку, Институт физики АН Азербайджанской ССР, 1975.
465. *Ратнер С. Б., Сергеева К. С.* Механ. полимер., 1968, № 3, с. 489.
466. *Боев Ф.* Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры. М., Издательство, 1959.
467. *Мокульский М. А., Лазуркин Ю. С., Фивейский М. Б., Козин В. И.* Высокомол. соед., 1960, т. 2, № 1, с. 103.
468. Экспериментальный ядерный реактор на обыкновенной воде и обогащенном уране. В кн.: Реакторостроение и теория реакторов. 1956, с. 91.
469. *Mark H.* Am. J. Physiol., 1945, v. 13, p. 207; Ind. Eng. Chem., 1942, v. 34, p. 1349.
470. *Гуревич Л. Т.* Высокомол. соед., 1961, т. 3, с. 1062.
471. *Барг Э. Н., Снитковский Д. М., Мельтева Н. М.* ДАН СССР, 1952, т. 84, с. 257.
472. *Соколова В. А., Роговин З. А.* Хим. волокна, 1959, № 5, с. 45.
473. *Tachikawa S.* Rayon a. Synt. Textil., 1951, v. 32, № 3, p. 31—43.
474. *Лайус Л. А., Кувшинский Е. В.* Высокомол. соед., 1961, т. 3, № 2, с. 215.
475. *Кнебельман А. М.* Автореф. канд. дис. М., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1971.
476. *Гусейнов Т. И., Абасов С. А., Багиров М. А.* Механ. полимер., 1968, № 1, с. 59.
477. *Бартенев Г. М., Резниковский М. М., Хромов М. К.* Коллоид. ж., 1956, т. 18, с. 395.
478. *Natta G.* Angew. Chem., 1956, Bd. 68, № 12, S. 394.
479. *Sookne A. M., Harris M.* Ind. Eng. Chem., 1945, v. 37, № 5, p. 478.
480. *Hsiao C. C. J.* Appl. Phys., 1959, v. 30, p. 1492.
481. *Hsiao C. G., Osborn I. E., Rosendal D. B.* J. Phys. Soc. Japan, 1961, v. 16, p. 459.
482. *Барг Э. И., Снитковский Д. М., Мельтева Н. Н.* ДАН СССР, 1952, т. 84, с. 257.
483. *Степанов А. В.* ЖЭТФ, 1949, т. 19, с. 973.
484. *Hsiao H. J.* Appl. Phys., 1952, v. 23, p. 1189.
485. *Hsiao H., Sauer I. J.* Appl. Phys., 1953, v. 24, p. 957.
486. *Robinson A., Oshorn I. E., Hsiao C. C. J.* Appl. Phys., 1960, v. 31, p. 1602.
487. *Ericksen I. L., Truesdell C.* Arch. Rutl. Mech. Anal., 1958, v. 1, p. 295.
488. *Ericksen I. L.* Proc. Symp. on Structural Dynamic under High Impuls Loading, Technical Documentary Report NASD-TDR-63-140, 1963.
489. *Flügge S.* Encyclopedia of Physics. 3rd. Ed. V. 1. Berlin, Springer Verlag, 1960.
490. *Догадкин Б. А.* Химия и физика каучука. М.—Л., Госхимиздат, 1947. 422 с.
491. *Алфрей Г. И.* Механические свойства полимеров. М., Издательство, 1952. 619 с.
492. *Mark H., Valko E.* «Kautschuk», 1930, Bd. 6, S. 210.
493. *Haak V., Neumann W. Z.* phys. Chem., 1938, A, Bd. 182, S. 285.
494. *Гуль В. Е.* В кн.: Полимеры. М., Изд-во МГУ, 1965, с. 241.
495. *Aggarwal S. L., Tilley G. P., Sweeting O. I. J.* Polymer Sci., 1961, v. 51, p. 551.
496. Разрушение твердых полимеров. Под ред. Б. Роузена. Пер. с англ. Под ред. В. Е. Гуля. М., «Химия», 1971. 523 с.
497. *Bier G.* «Kunststoffe», 1958, Bd. 48, № 8, S. 362.
498. *Langkammerer C. E., Cätilin N. E. J.* Polymer Sci., 1948, v. 3, p. 305.
499. *Stuart H. A., Veiel U., Hartman-Tahenbrock M.* Naturwiss., 1953, Bd. 40, S. 339.
500. *Stuart H. F., Kohle B. J.* Polymer Sci., 1955, v. 18, p. 143.
501. *Hsiao C., Sauer I. J.* Appl. Phys., 1950, v. 21, p. 1071.
502. *Iacobi H. R. Z.* Ver. Ing., 1954, Bd. 96, S. 1197.
503. *Каргин В. А.* Доклад на конференции по высокомолекулярным соединениям в Висбадене, 1956.
504. *Каргин В. А., Бакеев Н. Ф.* Коллоид. ж., 1948, т. 10, № 2, с. 133.
505. *Догадкин Б. А.* Химия и физика каучука. М.—Л., Госхимиздат, 1947. 422 с.
506. *Keller A.* Phyl. Mag., 1957, v. 2, p. 1171; *Till P. H. J.* Polymer Sci., 1957, v. 24, p. 301.
507. *Каргин В. А., Бакеев Н. Ф., Ли Ли-шень, Очаповская Г. С.* Высокомол. соед., 1960, т. 2, № 8, с. 1280.
508. *Козлов П. В., Берестнева Г. Л.* Высокомол. соед., 1960, т. 2, с. 590; *Берестнева Г. Л., Козлов П. В.* Высокомол. соед., 1960, т. 2, с. 601; *Берестнева Г. Л., Бурштейн П. Л., Козлов П. В., Михайлов Т. П., Нордбек К. Е.* Высокомол. соед., 1960, т. 2, с. 1739; *Берестнева Г. Л., Козлов П. В.* Высокомол. соед., 1960, т. 2, с. 1854.
509. *Banghman R. H., Gleiter H., Sendfeld N. J.* Polymer. Sci., Polymer Phys. Ed., 1975, v. 13, № 10, p. 1871—1879.
510. *Каргин В. А., Соголова Т. И.* Высокомол. соед. 1960, т. 2, № 7, с. 1093.
511. *Гуль В. Е., Коврига В. В., Вассерман А. М.* ДАН СССР, 1962, т. 146, № 3, с. 656.
512. *Heinene W. J.* Polymer Sci., 1959, v. 38, № 134, p. 545.
513. *Ермилова Г. А.* Канд. дис. М., МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1965.
514. *Белый В. А., Савкин В. Г.* Изв. АН БССР, Сер. физ.-хим. наук, 1969, № 1.
515. *Каргин В. А., Горина И. И.* Высокомол. соед., 1965, т. 7, № 5, с. 1273.
516. *Каргин В. А., Горина И. И.* ДАН СССР, 1965, т. 165, с. 1108.
517. *Василевская Л. П., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В., Каргин В. А.* ДАН СССР, 1966, т. 168, с. 846.
518. *Василевская Л. П.* Канд. дис. М., МГУ, 1968.
519. *Гуль В. Е., Глухова Э. М., Рябова М. Р.* Высокомол. соед., 1968, Б, т. 10, № 4, с. 246.
520. *Озеров Г. М., Акутин М. С.* Пласт. массы, 1966, № 10, с. 29.
521. *Акутин М. С., Озеров Г. М.* Пласт. массы, 1966, № 11, с. 49.
522. *Акутин М. С., Озеров Г. М., Каргин В. А.* Пласт. массы, 1966, № 12, с. 32.
523. *Каргин В. А., Соголова Т. И., Шапошникова Т. К.* ДАН СССР, 1964, т. 156, с. 1156.
524. *Каргин В. А., Соголова Т. И., Рапопорт-Молодцова Н. Я.* Высокомол. соед., 1964, т. 6, с. 2090.
525. *Каргин В. А., Соголова Т. И., Шапошникова Т. К.* Высокомол. соед., 1965, т. 7, с. 229.
526. *Каргин В. А., Соголова Т. И., Рапопорт-Молодцова Н. Я.* ДАН СССР, 1965, т. 163, с. 1194.
527. *Гуль В. Е., Любешкина Е. Г.* ДАН СССР, 1963, т. 165, № 1, с. 110.
528. *Гуль В. Е., Любешкина Е. Г.* Пласт. массы, 1960, № 1, с. 68.
529. *Schwarz A.* «Kunststoffe», 1958, Bd. 48, № 7, S. 292.
530. *Догадкин Б. А., Кулезнев В. Н.* Коллоид. ж., 1958, т. 20, № 5, с. 674.
531. *Догадкин Б. А., Кармин Б. К.* Коллоид. ж., 1947, т. 9, с. 348.
532. *Fedors R. F., Laudel R. F. J.* Polymer. Sci., Polymer Phys. Ed., 1975, v. 13, p. 419—429.
533. *Соголова Т. И., Айходжаев Б. И., Каргин В. А.* ЖФХ, 1957, т. 31, с. 10.
534. *Brown H. P.* Rubb. Rev., 1957, v. 30, № 5, p. 1347.
535. *Догадкин Б. А.* Доклад на IV Международной конференции по каучуку, 1962.
536. *Gee G.* Rubb. Chem. Technol., 1948, v. 11, p. 301.
537. *Taylor G. R., Darin S. R.* Rubb. Chem. Technol., 1957, v. 30, p. 863.
538. *Vueche A. M.* Rubb. Chem. Technol., 1958, v. 31, № 1.
539. Успехи химии и технологии полимеров. Сб. 2. М., Госхимиздат, 1957.
540. *Догадкин Б. А., Куаньшев К. Г., Гуль В. Е.* Коллоид. ж., 1963, т. 25, № 3, с. 310.
541. *Mark H., Valko E.* «Kautschuk», 1930, Bd. 6, S. 210.
542. *Догадкин Б. А.* В кн.: Исследования в области высокомолекулярных соединений. Изд-во АН СССР, 1949.

543. *Догодкин Б. А.* Доклад на 3-й Всесоюзной конференции по коллоидной химии, Минск, 1953.
544. *Александров А. П., Лазуркин Ю. С.* ДАН СССР, 1944, т. 45, с. 308.
545. *Догодкин Б. А., Печковская К. А., Дашевский М.* Коллоид. ж., 1948, т. 10, № 5.
546. *Печковская К., Пупко С., Догодкин Б. А.* Коллоид. ж., 1950, т. 12, № 5.
547. *Лазуркин Ю. С.* Докт. дис. М., 1954.
548. *Соколов С. И., Фельдман Р. И.* Исследования в области высокомолекулярных соединений. Изд-во АН СССР, 1949, с. 329.
549. *Фельдман Р. И., Соколов С. И.* Коллоид. ж., 1960, т. 22, № 1, с. 97; *Соколов С. И., Фельдман Р. И.* Коллоид. ж., 1959, т. 21, № 5, с. 630.
550. *Догодкин Б. А., Гуль В. Е., Федюкин Д. Л.* Коллоид. ж. 1957, т. 19, № 3, с. 287.
551. *Липатов Ю. С.* Физико-химия наполненных полимеров. Киев, «Наукова думка», 1967.
552. *Догодкин Б. А., Печковская К. А., Куприянова В. Л.* «Труды НИИШП», М., Госхимиздат, 1950, с. 103.
553. *Догодкин Б. А., Лукомская А. И.* ДАН СССР, 1953, т. 88, с. 1015.
554. *Гуль В. Е., Догодкин Б. А., Ван Ман-ся.* «Каучук и резина», 1959, № 2, с. 17.
555. *Аскадский А. А.* Деформация полимеров. М., «Химия», 1973. 448 с.
556. *Гуль В. Е.* Структура и прочность полимеров. Изд. 2-е. М., «Химия», 1971. 340 с.
557. *Латишенко В. А.* Диагностика жесткости и прочности материалов. Рига, «Зинатне», 1968. 341 с.
558. *Александров А. П., Лазуркин Ю. С.* ЖТФ, 1939, т. 9, с. 1949.
559. *Гуль В. Е., Луцейкин Г. А.* Коллоид. ж., 1959, т. 21, № 3, с. 283—288.
560. *Най Дж.* Физические свойства кристаллов. М., Издательство, 1962.
561. *Гольденблот И. И., Бажанов В. Л., Копнов В. А.* Механ. полимер., 1971, № 1, с. 113—121.
562. *Ahagon A., Gent A. N.* J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 1975, v. 13, № 10, p. 1903—1911.
563. *Айнбиндер С. Б.* Механ. полимер., 1969, № 3, с. 449—454.
564. *Guil V. E.* Intern. Symp. on Macromolecular Chem. Preprints of Sci. Papers. V. A10, Toronto, 1968.
565. *Журков С. Н., Санфирова Т. П.* ДАН СССР, 1955, т. 101, с. 237.
566. *Глестен С., Лейдер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. Издательство, 1948.
567. *Френкель Я. И.* Кинетическая теория жидкостей. М., Изд-во АН СССР, 1945.
568. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теоретическая физика. Т. 5. «Наука», 1964.
569. *Eyring H. J.* Chem. Phys., 1936, v. 4, p. 283.
570. *Каргин В. А., Слоимский Г. Л.* ЖФХ, 1941, т. 15, с. 1022.
571. *Каргин В. А., Слоимский Г. Л.* Усп. хим., 1955, т. 24, с. 785.
572. *Журков С. Н., Корсуков В. Е.* ФТТ, 1973, т. 15, № 7, с. 2071—2078.
573. *Bueche A. M. J.* Polymer Sci., 1956, v. 19, p. 275.
574. *Велиев С. И., Корсуков В. Е., Веттегрень В. И., Шалаева Л. Ф., Новак И. И.* Механ. полимер., 1971, № 3, с. 387.
575. *Журков С. Н., Новак И. И., Веттегрень В. И.* ДАН СССР, 1964, т. 157, с. 1431.
576. *Велиев С. И., Веттегрень В. И., Новак И. И.* Механ. полимер., 1970, № 3, с. 433.
577. *Журков С. Н., Закревский В. А., Корсуков В. Е., Куксенко В. С.* ФТТ, 1971, т. 13, № 7, с. 2004.
578. *Regel V. R., Amelin A. V., Pozdnyakov O. F., Sanfirova T. P.* Intern. Symp. on Macromolecules, Helsinki, July, 2—7, Preprints, 1972, v. 5, p. 163.
579. *Поздняков О. Ф., Регель В. Р.* ФТТ, 1968, т. 10, с. 3664.
580. *Becht J., Devries K. L., Kausch H. H.* Europ. Polymer J., 1971, v. 7, p. 105.
581. *Журков С. Н., Закревский В. А., Корсуков В. Е., Куксенко В. С.* ФТТ, 1971, т. 13, № 7, с. 2004.
582. *Гуль В. Е.* Прочность полимеров. М.—Л., «Химия», 1964. 228 с.
583. *Becht J., Devries K. L., Kausch H. H.* Europ. Polymer J., 1971, v. 7, p. 105.
584. *Taylor C. R., Darin S. R. J.* Polymer Sci., 1955, v. 17, p. 511.
585. *Эмануэль Н. М., Денисов Е. Г., Майзус З. К.* Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. «Наука», 1965.
586. *Семенов Н. Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд-во АН СССР, 1958.
587. *Мадорский С.* Термическое разложение органических полимеров. М., «Мир», 1967.
588. *Патрикеев Г. А., Байдаков Д. И.* ДАН СССР, 1972, т. 207, № 2, с. 381—384.
589. *Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А.* Высокомолекул. соед., 1973, А, т. 15, № 5, с. 1154—1166.
590. *Coleman B. D. J.* Polymer Sci., 1956, v. 20, p. 447.
591. *Dulmage W. I., Contois L. E. J.* Polymer Sci., 1958, v. 28, p. 275.
592. *Журков С. Н., Слуцкер А. И., Ястребинский А. А.* ДАН СССР, 1963, т. 153, с. 303.
593. *Журков С. Н., Слуцкер А. И., Ястребинский А. А.* ФТТ, 1964, № 6, с. 3601.
594. *Beresford D. R., Beven H.* «Polymer», 1964, v. 5, p. 247.
595. *Bueche F. J.* Polymer Sci., 1957, v. 24, p. 189.
596. *Bueche F.* Rubb. Chem. Technol., 1959, v. 32, p. 1269.
597. *Riolin R. S., Thomas A. G. J.* Polymer Sci., 1953, v. 10, № 3, p. 291; *Thomas A. G. J.* Polymer Sci., 1955, v. 18, p. 177; *Thomas A. G. J.* Polymer Sci., 1958, v. 31, p. 467.
598. *Smith T. L.* Soc. Plast. Eng. J., 1960, v. 16, p. 1211.
599. *Greensmith H. W., Thomas A. G. J.* Polymer Sci., 1955, v. 18, p. 189; *Greensmith H. W. J.* Polymer Sci., 1956, v. 21, p. 175.
600. *Патрикеев Г. А.* ДАН СССР, 1962, т. 146, № 2, с. 402.
601. *Патрикеев Г. А.* ДАН СССР, 1968, т. 183, № 3, с. 636.
602. *Каргин В. А., Пашигин Б. П., Котрелев В. Н., Акутин М. С.* Высокомолекул. соед., 1966, т. 8, № 12, с. 1097.
603. *Работнов Ю. Н.* Ползучесть элементов конструкций. М., «Наука», 1966.
- 603а. *Качанов Л. М.* В кн.: Проблемы механики твердого деформируемого тела. Л., «Наука», 1970.
604. *Тамуж В. П., Тихомиров П. В.* Механ. полимер., 1973, № 2, с. 227—231.
605. *Вавакин А. С., Гольдштейн Р. В., Салганик Р. Л., Юценко Н. С.* Механ. полимер., 1973, № 4, с. 634—640.
606. *Болотин В. В.* Механ. полимер., 1976, № 2, с. 247—255.
607. *Болотин В. В.* «Проблемы прочности», 1971, № 2, с. 638.
608. *Болотин В. В.* Применение методов теории вероятностей и теории надежности в расчетах сооружений. М., 1971. 255 с.
609. *Акутин М. С., Андрианов Б. В., Котрелев М. В., Каргин В. А.* Высокомолекул. соед., 1966, т. 8, № 12, с. 2053.
610. *Vinogradov G. V.* Pure Appl. Chem., 1975, v. 42, № 4, p. 527—549.
611. *Vinogradov G. V.* Pure Appl. Chem., 1971, v. 26, p. 423.
612. *Vinogradov G. V., Malkin A. Ya., Yanovsky Yu. G., Borisenkova E. K., Yarlykov B. Y., Berezhnaya G. V.* J. Polymer Sci., 1972, A-2, v. 10, p. 1061.
613. *Vinogradov G. V., Pokrovsky V. N., Yanovsky Yu. G.* Reol. Acta, 1972, Bd. 11, S. 258.
614. *Vinogradov G. V., Malkin A. Ya., Blinova N. K., Sergeynkov S. I., Zabudina M. P., Titkova L. V., Yanovsky Yu. G., Shabganova V. G.* Europ. Polymer J., 1973, v. 9, p. 1231.
615. *Vinogradov G. V.* Pure Appl. Chem. Suppl., 1974, v. 9, p. 115; Механ. полимер., 1975, № 1, с. 160.
616. *Malkin A. Ya., Blinova N. K., Vinogradov G. V., Zabudina M. P., Sab-sai O. Yu., Shalganova V. G., Krichevskaya I. Yu., Shatalov V. P.* Europ. Polymer J., 1974, v. 10, p. 4455.
617. *Гуль В. Е., Чернин И. М., Заборовская Е. Э., Донцова Э. П., Гвильдис В. Ю.* Высокомолекул. соед., 1963, т. 5, № 2, с. 274.
618. *Гуль В. Е., Заборовская Е. Э., Донцова Э. П., Бубнова Б. Г.* Высокомолекул. соед. 1963, т. 5, № 2, с. 269.

619. Сгурева И. Н., Степанов В. А. Физика металлов и металловедения. Труды ЛПИ, Л., 1973. с. 112.
620. Никонов Ю. А., Степанов В. А. ФТТ, 1974, т. 16, с. 2962.
621. Степанов В. А. Механ. полимер. 1975, № 1, с. 95—106.
622. Песчанская Н. Н., Степанов В. А. Механ. полимер., 1971, № 1, с. 30; Механ. полимер., 1974, № 6, с. 1008.
623. Advanced Fibrous Reinforced Composites, North Hollywood, Calif. F. (15—F), 26, 1966.
624. С. А., 1967, v. 66, № 22, 97908.
625. «Missiles Rockets», 1965, v. 17, № 19, p. 33.
626. Brit. Plast., 1966, v. 39, № 7, p. 392.
627. Advanced Fibrous Reinforced Composites, North Hollywood, Calif., A. (31—A), 39, 1966.
628. Sutton W. A. Ann. Mines Belgique, 1966, № 10/11, p. 1009.
629. Wagner H. I. Prod. Design a. Eng., 1964, v. 9, № 1, p. 25.
630. Болотин Х. В. Проблемы механики армированных пластиков. «Химия», 1967.
631. Чернин И. М., Гуль В. Е. Пласт. массы, 1964, № 3, с. 45.
632. Тарнопольский Ю. М., Скудра А. М. Конструкционная прочность и деформативность стеклопластиков. Рига, «Зинатне», 1966.
633. Болотин В. В. Материалы механики армированных сред. Доклады научно-технической конференции МЭИ. Подсекция динамики и прочности машин. М., 1965.
634. Тарнопольский Ю. М., Розе А. В., Полякова В. И. Механ. полимер., 1965, № 2, с. 192.
635. Гуль В. Е. Дворецкая Н. М., Попоза Т. Т., Раевский В. Т. ДАН СССР, 1967, т. 172, № 3, с. 637.
636. Гуль В. Е. Механ. полимер., 1967, № 3, с. 517.
637. Гуль В. Е., Дворецкая Н. М., Шапкина Л. Н. Механ. полимер., 1967, № 5.
638. Дворецкая Н. М. Канд. дис. М., 1968.
639. Берлин А. А., Кузьминский А. С., Аркина Г. Н., Коварский А. Л., Вассерман А. М. ДАН СССР, 1969, т. 187, с. 1339.
640. Журков С. Н., Абасов С. А. Высокомоле. соед., 1961, т. 3, с. 441, 450.
641. Барамбойн Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М., «Химия», 1978.
642. Щеглова Е. Т. Канд. дис. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1974.
643. Лексовский А. М., Регель В. Р. Зав. лаб., 1967, т. 33, с. 766.
644. Степанов В. А., Иванова И. Н. Механ. полимер., 1968, № 5, с. 948.
645. Регель В. Р., Лексовский А. М., Белибеков У., Исанов У. Н. Механ. полимер., 1972, № 3, с. 433.
646. Зуев Ю. С., Бобылев Г. Г. «Каучук и резина», 1971, № 7, с. 31—34.
647. Кинцис Т. Я., Розе А. В., Жигун И. Т. Методы статистических испытаний армированных пластиков. Под ред. Ю. М. Тарнопольского. Рига, «Зинатне», 1972. 226.
648. Скудра А. М., Булава Ф. Я., Розенс К. А. Ползучесть и статистическая усталость армированных пластиков. Рига, «Зинатне», 1971. 228 с.
649. Тарнопольский Ю. М., Розе А. В. Особенность расчета деталей из армированных пластиков. Рига, «Зинатне», 1969. 274 с.
650. Куров И. Е., Степанов В. А., ФТТ, 1962, т. 4, с. 191.
651. Корабельников Ю. Т., Фрейдин А. С. Механ. полимер., 1971, № 5, с. 904.
652. Гуль В. Е., Садык-заде С. М., Трифель Б. Ю., Абдулаев Н. А., Вечхайзер Т. В. Механ. полимер., 1971, № 4, с. 611—614.
653. Разрушение. Под ред. Лейбовица. Т. 7, ч. 2. Органические материалы (стеклообразные полимеры, эластомеры, кости). Пер. с англ. Под ред. Ю. Н. Работнова. М., «Мир», 1976.
654. Wellington S., Baer E. J. Macromol. Sci., 1975, B, v. 11, № 3, p. 367—387.
655. Peterlin A. Polymer Eng. a. Sci., 1969, v. 9, № 3, p. 172—181.
656. Southern D. H., Porter R. S. J. Appl. Polymer Sci., 1970, v. 14, № 9, p. 2305.
657. Vartenev G. M., Tulinov B. «Plaste u. Kautschuk», 1976, Bd. 23, № 12.
658. Малкин А. Я., Аскадский А. А., Коврига В. В. Методы измерения механических свойств полимеров. М., «Химия», 1967.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абразивный износ 43
- Агрегатное состояние 10, 11
- Адгезионная прочность 129, 135
- Адгезионное разрушение 130, 134
- Адсорбционное последствие 163
- Александрова уравнение 9
- Александрова—Гуревича уравнение 223, 239
- Аморфные полимеры 57, 64, 68, 118, 145, 164, 178, 210, 234, 239, 244
- Армирование пластмасс 299
- Бейли критерий 33, 149, 150
- Ближний порядок 69
- Валнеровы линии 93 сл., 271
- Вейбула уравнение 21
- Велуровские кривые 72
- Внутриплащечная пластификация 214
- Волокна 15, 138, 188, 220, 297, 299
- Временная зависимость прочности 9, 34, 140 сл., 164, 176, 230, 233
- Выносливость 17
- Вынужденноэластический разрыв 146
- Высокоэластический разрыв 106, 115, 139, 152, 284
- Высокоэластическое состояние 11, 39, 56, 67, 101, 113, 121, 137, 178, 200
- Вязкость
растворов 168
ударная 15, 29, 49 сл., 58, 157
- Вязкотекучее состояние 68, 115, 244
- Гаусово распределение 23
- Гибкость 54, 56
- Гистерезисные потери 39, 150
- Глобулы 59, 64, 66
- Гриффита теория 52, 265 сл.
- Гриффита энергетический критерий 98
- Гуля уравнение 39
- Гуревича уравнение 9
- Дальний порядок 69
- Деструкция 169, 285
- Дефекты 18, 79, 222, 270, 271, 289
- волокна 123
- поверхностные 54
- размеры 24
- структуры 52, 163
- Деформации 9, 13, 29, 59
- вынужденноэластические 277
- высокоэластические 134, 200, 202, 244
- вязкого течения 133, 134
- и напряжение 67, 116, 117, 250
- обратимые 67, 134, 200
- остаточные 43, 200, 202
- относительные 13, 55
- пластические 92, 115, 125
- упругие 43, 45, 200
- Деформируемость 58
- Дифференциальная функция распределения прочности 27
- Длительная прочность 144, 145, 264, 293
- Долговечность 14, 28, 33, 34, 36, 41, 55, 72, 81, 99, 113, 114, 148, 151, 154, 233, 239, 242, 244, 245, 279, 280, 290, 292, 293
- и концентрация агрессивного агента 165
- при кручении 48
- и набухание 164
- и напряжение 141, 142

Жидкое состояние 11, 262

«Залечивание» трещин 151, 178, 302
Зародышеобразователи 196, 298

Идеальное упругое тело 260
Идеальный пластический материал 262
Идеальный хрупкий материал 262
Изгиб 49, 83
Износ 34, 43
Изотропные материалы 70
Ингелса модель 53, 265
Интегральная функция распределения прочности 26
Ирвина теория 266 сл.

Когезионная прочность 135
Когезионное разрушение 135
Комбинированные материалы 301
Конфигурация 227
Конформации 67, 101, 202, 203, 249
Концентрация напряжений 53
Коэффициент
вязкости 260, 261
дополнительной ориентации 241
комбинационного упрочнения 301, 302
отдыха 294, 295
перенапряжений 89, 295
структурно-чувствительный 176
Кристаллическое состояние 56, 65, 69, 164, 178, 189—191, 199

Критерий
Бейли 33, 149, 150
Гриффита, энергетический 98
«Критическое разрушение» 10
Кручение 83

Ламели 180
«Линии колебания» 93

Макроразрушение 7
Масштабный эффект надежности 27
Межмолекулярное взаимодействие 38, 161, 164, 180 сл., 296
Межпачечная пластификация 214
Метод приведенных переменных 16

Механическая прочность 7
Механические свойства 64 сл.
Микродефекты 53, 55, 132, 137, 155, 276
«Микрошейка» 252
Модель
Ингелса 53, 265
роста дефекта 294
Модуль
сдвига 260
упругости 20, 58, 59, 210, 261, 302
Морзе уравнение 50

Набухание 163, 164, 185, 213
Нагружение
многократное 171
непрерывное 35
с «отдыхом» 35, 142
статическое 148
ударное 49
циклическое 35 сл., 40, 41, 148
Надежность 27, 28
Надмолекулярные образования 7, 18, 55, 57, 62—65, 143, 173 сл., 188 сл.
Наполнители 214 сл., 303, 304
Напряжение
главное 13
истинное 13
постоянное 31
разрушения 266
при растяжении 32, 42
и удлинение 211
условное 13

Обратимые деформации 67
«Огибающая разрывов» 73, 74
Одноосное растяжение 35, 140
Ориентация 59, 60, 105, 108, 117, 125, 152, 164, 173 сл., 178, 297, 298
в вершине разрыва 110
и надмолекулярная структура 193
и наполнение 215
осевая 179
поверхностного слоя 95
и температура 236
Остаточное удлинение 171
Относительное удлинение при разрыве 57—60, 112, 148, 151, 152, 157, 159, 175, 201

Перенапряжения 89, 118, 120, 209, 243, 271, 287, 295, 296
Пластификация 163, 164, 210 сл.
Пластический разрыв 115, 143
Пластичность 58
Плотность упаковки 188
Поверхностно-активные вещества 163, 199
Поверхность
контакта 128, 129
прочности 77
разрушения 19, 137
разрыва 85, 91, 96, 102
свойств 72
Ползучесть 36—37, 47, 143, 169, 208, 258, 264
Полидисперсность 57
Полимеры, прочность
в агрессивных средах 162 сл.
адгезионная 129, 135
и гидростатическое давление 270
длительная 144, 145, 264, 293
и излучения высокой энергии 169 сл.
когезионная 135
при кручении 47
и межмолекулярное взаимодействие 38, 161, 164, 180 сл., 296
и молекулярная масса 177
и наполнение 214
и ориентация 178, 179
и пластификация 210 сл., 220
при постоянной скорости нагружения 32 сл.
и регулярность строения 188 сл., 204, 221, 298
режимы испытаний 29 сл.
при сложном напряженном состоянии 47 сл.
и степень поперечного сшивания 204 сл., 221
и химическое строение 173 сл.
при циклическом нагружении 35

Полимеры, разрушение 7, 50, 56 сл., 79, 81 сл., 140 сл., 222 сл., 234 сл., 306
адгезионное 128 сл., 130, 134, 139
высокоэластическое 101 сл., 117 сл., 138
когезионное 135, 139
и межмолекулярное взаимодействие 236

Полимеры, разрушение
молекулярно-кинетическая теория 9, 251, 305
и напряжение 232
пластическое 115 сл.
и силы главных валентностей 235
и температура 232
усталостное 79
феноменологическое рассмотрение 70 сл.
по флуктуационному механизму 100, 145, 222 сл.
хрупкое 18, 96 сл., 117, 138, 265, 276
энергетическое рассмотрение 253 сл.

«Полиморфизм» 57
«Порог энергии разрушения» 269
Предел
вынужденной эластичности 169, 170, 210, 211
прочности 11
текучести 116
Прилипание 128
Пробой 254
«Проходные макромолекулы» 54, 220, 288
Прочность 7, 257, 279
абсолютная 15
волокон 15, 138
относительная 15
полимеров см. Полимеры, прочность твердых тел 140 сл.
теоретическая 49 сл., 270
техническая 49 сл., 54, 270
удельная 15
хрупких тел 17

Работа деформации 14, 111, 113, 151, 152, 212, 250, 257—259
Работоспособность 39
Раздир 72, 268
«Разрушающая напряженность» 257
Разрушающее напряжение 12, 17, 20, 26, 32, 55—60, 97, 117, 127, 133, 135, 149—152, 157, 159, 174, 175, 182, 198, 242, 246, 249
и излучения 170, 172
и концентрация концевых групп 280, 283
и скорость растяжения 147, 277, 278

Разрушающее напряжение
и степень поперечного сшивания
247, 248
и температура 240, 277, 278
Разрушение
волокон 122 сл., 284
идеального хрупкого тела 100
полимеров см. Полимеры, разрушение
Разрыв
высокоэластический 106, 115, 139,
152, 284
пластический 115, 143
хрупкий 143, 152, 244, 273
эластический 101, 102
Разрывная длина 15
Разрывное напряжение 15
Разрыхление структуры 57
«Раковистый излом» 83, 84
Распределение
Гаусса 23
дефектов по размерам 25, 26
разрушающих напряжений 21, 22
Растяжение 12, 32, 35, 73, 83, 105,
109, 111, 112, 141, 187, 278
Резание 43 сл.
Рекристаллизация 143, 193, 195
Релаксация 37, 38, 67, 137

«Сажевые структуры» 214, 217, 218
Самоармирование 122
«Самозалечивание» 295
Сегменты 95
Сжатие 45, 258
Скоростная зависимость прочности 9,
147 сл.
Скорость
деформации 49, 116
нагружения 32
разрыва 104, 105, 108, 110, 233,
273, 276
«Слабое звено» 28
Спротивление
при изгибе 175
раздиру 59
разрыву 51
резанию 43
утомлению 16, 161

Статическая усталость 14, 140—144
Стеклообразное состояние 56, 63, 113,
178, 210
Степень
наполнения 215
полимеризации 173 сл., 220
разветвленности 56, 58
Строение полимера 7
и механические свойства 56 сл.,
64 сл.
Структурное стеклование 68
Субмикродфекты 289, 291
Сферолиты 57, 62, 65, 66, 195—199, 288
Сшивание 57, 169, 204 сл., 297

Твердое состояние 11
Твердое тело 262
Текс 15
Текстура 57
Текучесть 58
Тело
Гука 261
Кельвина 261, 262
Максвелла 261—263
Температурная зависимость прочности
9, 111, 152 сл., 171, 225, 226, 230,
236, 296
Тензоры
напряжений 13, 70, 75—77
прочности 75—77
Теория
адгезионного разрушения 128 сл.
Гриффита 52, 98 сл., 265 сл.
Губера и Генки 257, 258
Ирвина 266 сл.
молекулярно-кинетическая 9, 251,
305
накопления повреждений 27
статистическая 17 сл.
термофлуктуационного разруше-
ния 222, 290
хрупкого разрушения 18
Тепловой пробой 254
Трещины 87, 230, 231, 238, 294
«Трещины серебра» 277

Ударная вязкость 15, 29, 49 сл., 58, 157
Удлинение относительное 57—60, 112,
148, 151, 152, 157, 159, 175, 201
Упрочнение полимерных материалов
295 сл.

«Упругая емкость материала» 260
«Упругая энергия» 267, 268
Уравнение
Александрова 9
Александрова—Гуревича 223, 239
Вейбула 20
Гуля 39
Гуревича 9
Морзе 50
состояния 260, 261
Усадка 61
Усталостная прочность 16, 17
Усталостное разрушение 79
Усталость 14
статическая 140, 143, 144
Утомление 16, 34, 36, 149, 161, 185

Фазовое состояние 10, 11
Фибриллы 54, 57, 59, 65, 66, 288, 289
Физическое состояние 10, 11, 68
«Флексуальная укладка» 212

Химическое течение 43
Хрупкая прочность 210, 293
Хрупкий разрыв 143, 152, 244, 273

Хрупкое разрушение 18, 81, 139, 265,
276, 304
Хрупкое тело 270
Хрупкость 58, 69, 78, 211

Шейка 87, 115, 119, 143, 180, 241

Эластический разрыв 101, 102
Эластомеры 56, 106, 155, 156, 164,
166, 179, 184, 200, 209, 284
Электрическая прочность 7, 254, 255
Электрический пробой 254, 255
Электронный пробой 254
Энергия
активации
— вязкого течения 134
— разрушения 282, 287
— разрыва 176, 282
— утомления 161
поверхностная 266
раздира 268
упругой деформации 266, 268
Эффект
блокировки 303
комбинационного упрочнения 301
межпачечной пластификации 164

Copyright © San'ky incorporation
derevyaha + Q