

ИЗВЕСТИЯ

ТОМСКОГО ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ И ОРДЕНА ТРУДОВОГО
КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА им. С. М. КИРОВА

Том 222

1975

К ВОПРОСУ О ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННОЙ ЗАВИСИМОСТИ
МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Р. М. КЕССЕНИХ, А. В. ПЕТРОВ

(Представлена научным семинаром кафедры электроизоляционной
и кабельной техники)

Для твердого тела характерным является зависимость прочности от температуры и времени. Временная зависимость прочности твердого тела не увязывается с представлениями о критическом разрыве и пределом прочности, так как время от момента нагружения до разрыва образца существенно зависит от величины разрушающего напряжения. Чем ниже температура, тем слабее выражена временная зависимость прочности. Таким образом, разрушение — это непрерывный процесс, протекающий в механически напряженном теле. Причем скорость этого процесса будет зависеть от величины приложенного напряжения и времени. Чем меньше приложенная нагрузка, тем больше «срок жизни» твердого тела, и, наоборот, чем больше приложенная нагрузка, тем меньше «срок жизни» твердого тела.

Релаксационные процессы, протекающие во всех твердых телах, наиболее ярко проявляются в полимерах. Естественно, что при воздействии механических нагрузок релаксационные процессы могут оказывать существенное влияние на закономерности и механизм разрушения. Исследования температурно-временной зависимости прочности широкого круга материалов (металлов, силикатных стекол, ионных кристаллов и полимеров) дали возможность описывать экспериментальные результаты с помощью уравнения Журкова, имеющего вид

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT}, \quad (1)$$

где τ — время от приложения нагрузки до разрушения, называемое долговечностью;

τ_0 — постоянная, численно близкая в периоде тепловых колебаний атомов (10^{-12} — 10^{-13} сек);

U_0 — энергия активации элементарного акта процесса разрушения в отсутствии напряжения, близкая по величине к энергии сублимации для металлов и к энергии механических связей для полимеров;

σ — напряжение;

γ — структурно-чувствительный коэффициент;

R — универсальная газовая постоянная;

T — абсолютная температура в $^{\circ}\text{К}$.

Измерения долговечности проводились в широком диапазоне времени (до 10 порядков), температур и нагрузок. Систематическое изучение долговечности полимеров позволило разработать физические представ-

ления о природе разрушения как кинематического, термофлуктуационного процесса.

Таким образом, элементарными актами процесса разрушения являются термофлуктуационные разрывы межатомных связей (химических и межмолекулярных), активируемых приложенным напряжением.

В связи с указанным формуле Журкова придается большое значение, так как она является инструментом физического анализа разрушения. Тепловые флуктуации преодолевают энергетический барьер U_0 , снижаемый в результате механических напряжений на величину, равную $\gamma \sigma$ [1—9].

Оказалось, что для многих исследованных полимеров энергия активации термической деструкции численно равна энергии активации механического разрушения. Сказанное подтверждает, что в основе механического разрушения, как и процесса термической деструкции полимеров, лежат термофлуктуационные разрывы химических связей.

Величины τ_0 , U_0 и γ можно определить опытным путем, пользуясь температурной зависимостью логарифма долговечности материала. При этом должно соблюдаться в процессе эксперимента условие неизменности структуры исследуемого полимера. Тогда графическая зависимость $\lg \tau = f(1/T)$ выражается прямыми линиями с разным наклоном. Все прямые пересекаются в точке, лежащей на оси ординат при $1/T = 0$. При $1/T = 0$ долговечность τ равна τ_0 (рис. 1). По наклону прямых $\lg \tau = f(1/T)$ может быть оценена энергия активации $U = U_0 \gamma \sigma$ и построена зависимость $U = f(\sigma)$.

Благодаря линейному характеру этой зависимости путем экстраполяции ее на ось ординат удается вычислить U_0 (рис. 2). Тангенс угла

наклона прямой $U = f(\sigma)$ соответствует структурному коэффициенту γ . На рис. 3 показана зависимость $\lg \tau$ от нагрузки при различных температурах. Как в случае рис. 1 наблюдаем семейство прямых линий,

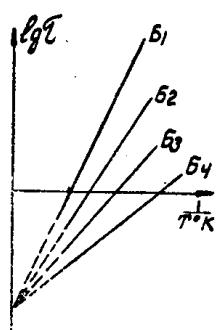


Рис. 1. Зависимость логарифма долговечности от обратной температуры при различных нагрузках

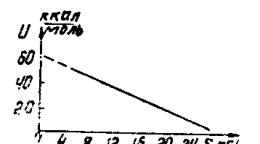


Рис. 2. Зависимость энергии активации от величины нагрузки

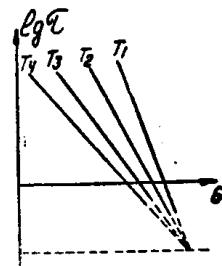


Рис. 3. Зависимость логарифма долговечности от нагрузки при различных температурах

сходящихся при экстраполяции в одной точке при $\lg \tau = \lg \tau_0$. Эта точка носит название полюса.

В табл. 1 приведены значения для начальной энергии активации U_0 и структурного коэффициента γ для некоторых материалов [10, 11].

Следовательно, между механическим разрушением и термодеструкцией существует взаимосвязь, дающая возможность получать важную информацию путем сопоставления кинетики этих двух процессов. Для проверки справедливости основных положений кинетической концепции разрушения полимеров проведены опыты с использованием современных методов, позволяющих прямыми исследованиями устанавливать структуры. К этим методам относятся ЭПР, масс-спектроскопический анализ, инфракрасная спектроскопия и др.

Рассмотрим некоторые результаты, полученные указанными методами.

Таблица 1
Значения U_0 и γ для некоторых материалов

Материалы	U_0 ккал/моль	Энергия химической связи или энергия сублимации ккал/моль	γ ккал/мм ² кг·моль
Органическое стекло	54—55	52—53	3,18—3,37
Капроновое волокно	45	43	0,29—0,44
Цинк	25	27	1,3
Алюминий	54	55	4,9
Алюминий (моноокри- сталл)	51	55	5,5
Серебро	64	68	2,2
Платина	120	127	1,5—8,3

В работах Бреслера, Журкова и др. исследовался ряд полимеров при механодеструкции с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Некоторые результаты приведены на рис. 4 и 5. На рис. 4, а приведены спектры свободных радикалов ПММА. Радикал ПММА имеет строение

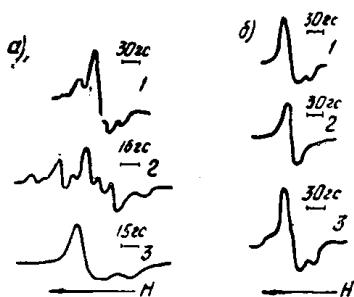


Рис. 4. Спектры свободных радикалов полиметилметакрилата (ПММА), полистирола, политетрафторэтилена и полизопрена

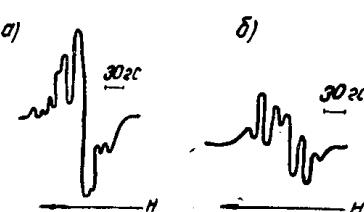
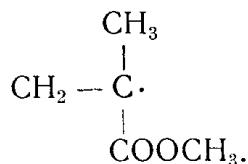


Рис. 5. Спектры свободных радикалов полизобутилена и полиэтилена



Первый спектр ЭПР дан в жидком азоте, второй — в вакууме, а третий — после впуска воздуха. На рис. 4, б даны спектры ЭПР свободных радикалов полистирола (1 — спектр), политетрафторэтилена (2 — спектр) и полизопрена (третий спектр). Во всех трех случаях образуются перекисные радикалы типа $\text{ROO}\cdot$.

На рис. 5 приведен спектр свободных радикалов полизобутилена после разрушения в жидком азоте (5, а) и полиэтилена после разрушения в жидком азоте (5, б). Соответственно радикалы имеют формулы



радикал полизобутилена — $\text{CH}_2 - \text{C} \cdot$
радикал полиэтилена — $\text{CH}_2 - \text{CH} -$.

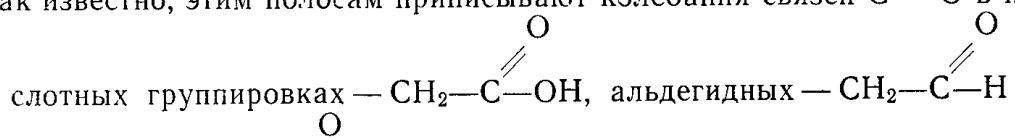
Аналогично радикалы наблюдаются при механодеструкции, облучении и термодеструкции, а также в газовом разряде и для ряда других полимеров. Известно, что в ПММА появляется один и тот же сигнал из 9 линий сверхтонкой структуры при облучении рентгеновскими и γ -лучами, электронами и ультрафиолетовым светом, при механодеструкции, при полимеризации и действии электрического разряда в вакууме [12—19].

Разработанная методика исследования процесса термической деструкции в масс-спектрометре, примененная для изучения кинетики процесса, а также для определения состава летучих продуктов деструкции, образующихся непосредственно при нахождении полимера под нагрузкой, позволила получить интересные результаты. Так, на рис. 6 показана зависимость от времени высоты пика h_{100} масс-спектра продуктов, выделяющихся из образцов ПММА под нагрузкой $2,4 \text{ кг}/\text{м}^2$. Уже с момента приложения нагрузки начинается выделение мономера из образцов, обращает внимание идентичность формы кривой зависимости выделяющего мономера от времени формы кривой ползучести.

Этот факт подтверждает предположение, что процесс разрушения действительно начинается с момента приложения нагрузки и протекает во времени [1]. Таким образом, данные, полученные с помощью ЭПР и масс-спектроскопии, дополняют друг друга и подтверждают концепцию кинетического разрушения полимеров.

Дальнейшие исследования в этом направлении показали, что существует однозначная связь между скоростью накопления свободных радикалов и долговечностью полимера в нагруженном состоянии. В ряде случаев применение метода ЭПР затруднено из-за быстрой гибели радикалов, и в этом случае может прийти на помощь инфракрасная спектроскопия (ИКС), которая позволяет по появлению новых полос обнаружить продукты механохимической деструкции. Например, в присутствии кислорода радикалы окисляются. Это приводит к появлению и росту интенсивности полос поглощения, связанных с колебаниями карбонильных групп ($\text{C}=\text{O}$).

Представляет интерес выяснить, будет ли меняться концентрация карбонильных групп при изменении величины нагрузки, приложенной к полипропилену и полиэтилену, и времени ее воздействия. Под действием одноосной нагрузки величиной $50 \text{ кг}/\text{м}^2$ в течение 30 мин. значительно увеличилась интенсивность полос 1707 см^{-1} , 1735 см^{-1} и 1745 см^{-1} . Как известно, этим полосам приписываются колебания связей $\text{C}=\text{O}$ в ки-



и эфирных $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OR}$ группировках [12—13].

Количественная оценка карбонильных групп под растягивающей нагрузкой была произведена при использовании коэффициентов поглощения. Результаты оценки даны в табл. 2.

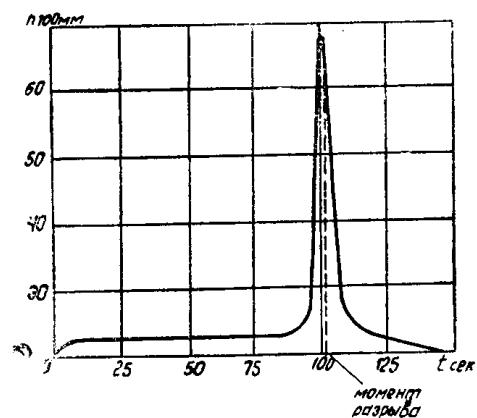


Рис. 6. Зависимость от времени высоты пика h_{100} масс-спектра продуктов для ПММА под нагрузкой $2,4 \text{ кг}/\text{м}^2$

Таким образом, систематические исследования прямыми методами продуктов распада макромолекул при механическом нагружении и чистом термическом воздействии, обнаружение появления свободных радикалов в объеме полимерного тела, находящегося под нагрузкой, и появление значительных интенсивностей полос поглощения наглядно подтверждают и расширяют представления о кинетической природе разрушения полимеров, а также подтверждают температурно-временную зависимость прочности. Следует обратить внимание, что иногда наблюдается несоответствие между уравнением (1) и экспериментальными данными. Это несоответствие обусловлено тем, что уравнение (1) имеет свои границы применимости, которые определяются диапазоном изменений нагрузок, температуры, а также особенностями свойств изучаемых материалов.

Таблица 1
Увеличение концентрации
групп $C=O$ ($1.10^{18} \text{ см}^{-3}$) полипропилена
и полиэтилена под нагрузкой $\delta = 50 \text{ кг/мм}^2$
в течение 30 минут

Карбонильные группы	Полипропилен	Полиэтилен
$R-C(=O)OH$	5	6
$R-C(=O)H$	26	64
$R-C(=O)OR$	14	9

3. В зависимости $\lg \tau = f(\sigma)$ для некоторых материалов наблюдаются изломы.

В указанных случаях описывать долговечность от напряжения и температуры уравнением (1) уже нельзя, так как появляется неопределенность в зависимости от температуры и нагрузки всех трех коэффициентов. До настоящего времени нет физического общепринятого описания трех отклонений от уравнения Журкова. Поэтому разные авторы по-разному пытаются аналитически описывать долговечность, вводя в уравнение (1) поправки.

Как уже указывалось выше, зависимость $\lg \tau$ от σ при различных температурах может быть представлена семейством прямых, веерообразно выходящих из одного полюса. Причем этот полюс должен находиться на оси ординат, т. е. при $1/T = 0$, а $\lg \tau_0 \approx -13$. Однако опытным путем обнаружено, что при испытаниях на одноосное растяжение при $\sigma = \text{const}$ наблюдается отклонение от указанного выше. Сущность этого отклонения состоит в том, что полюс в координатах $\lg \tau - 1/T$ оказывается не на оси ординат, а несколько смещен по абсциссе в сторону положительных значений $1/T$, оставаясь при этом по ординате на прежнем уровне $\lg \tau_0 \approx -13$. Этот эффект называют «смещением полюса».

До настоящего времени причина смещения полюса неясна. Действительно, опытным путем обнаружено, что для полимеров, деструктурирующихся по закону случая, полюс находится на месте. Смещение же полюса наблюдается у полимеров, деструкция которых не подчиняется зако-

нице применимости, которые определяются диапазоном изменений нагрузок, температуры, а также особенностями свойств изучаемых материалов. Из экспериментальных данных известно, что наблюдаемые отклонения от уравнения (1) можно сгруппировать следующим образом [20]:

1. В области малых нагрузок наблюдается нелинейная зависимость $\lg \tau = f(\sigma)$. Это отклонение присуще всем без исключения материалам.

2. Полюс оказывается смещенным по абсциссе в сторону положительных значений $1/T$. Этот эффект смещения полюса наблюдается только для некоторых материалов.

ну случая, а протекает более сложным путем, сопровождаясь вторичными радикальными реакциями. При этом образующиеся при деструкции макрорадикалы ускоряют процесс распада полимеров.

В работе [21] показано, что ингибиторы, подавляющие радикальные реакции, смещают полюс влево в сторону его нормального положения на оси ординат; катализаторы же смещают полюс еще более вправо от оси ординат. Следовательно, вторичные радикальные реакции влияют на скорость процесса разрушения полимеров.

Кроме того, авторы работы [22] обнаружили, что введение в полимер активного наполнителя приводит к смещению полюса по шкале температур $1/T \rightarrow 0$ от его положения для ненаполненного полимера. При 32% содержании этого наполнителя координата полюса находится в соответствии с термофлуктуационной теорией прочности на оси ординат. Аналогичное влияние на положение полюса оказывает предварительная одноосная ориентация образцов в высокоэластическом состоянии. Обнаруженный эффект авторы объясняют увеличением межмолекулярного взаимодействия и считают, что увеличение межмолекулярного взаимодействия стабилизирует структуру полимера, т. е. во время испытаний образец сохраняет стабильное состояние и не наблюдается аномальное смещение полюса.

Структурные изменения в процессе разрушения приводят к изменению коэффициента γ , отражающего влияние перенапряжений. Коэффициент γ тогда изменяется с температурой по гиперболическому закону, иногда увеличивается с пластификацией и уменьшается с ориентацией полимеров. Эффект смещения полюса предлагают описывать выражением

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{U_0 - \gamma' \sigma}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_n} \right) \right]. \quad (2)$$

Это выражение соответствует случаю, когда γ и U_0 линейно зависят от температуры

$$\gamma = \gamma' \left(1 + \frac{1}{T_n} \right); \quad U_0 = U'_0 \left(1 + \frac{T}{T_n} \right), \quad (3)$$

где τ_0 и U'_0 — постоянные, что и в уравнении (1), где T_n — температура, соответствующая положению полюса.

Кроме того, можно еще приписать все усложнения функциональной зависимости структурного коэффициента γ от нагрузки и температуры. В этом случае получается формула

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{U_0 - \gamma(\sigma, T) \sigma}{RT} \right), \quad (4)$$

Таким образом, можно предложить еще целый ряд и других вариантов записи уравнения (1), однако эти записи не дают возможности рассчитывать U и γ .

В работах Бутягина с сотрудниками [23] изучалась скорость механодеструкции полимеров при низких температурах (от +25 до -196°C). В результате было показано, что константа скорости деструкции **постоянна во времени и не зависит от температуры**. Абсолютные значения констант скорости велики. Сказанное свидетельствует, что полученные результаты не укладываются в рамки термофлуктуационной теории разрушения.

Авторы работы [23] считают, что существует принципиальная разница в механизмах высоко- и низкотемпературной механодеструкции: при высокотемпературной деструкции преобладает структурная релаксация; при низкотемпературной деструкции скорость структурной релаксации сильно понижается, и основную роль начинает играть релаксация

энергии на внутренние степени свободы молекулы [24]. Для каучукоподобных полимеров вид температурно-временной зависимости согласно Бартеневу записывается следующим образом [11]:

$$\tau = A \sigma^{-m} e^{U_b/RT}, \quad (5)$$

где A и m — параметры материала.

Как известно, в этом случае наблюдается независимость энергии активации разрыва от напряжения. Указанная независимость объясняется молекуларно-кинетической природой упругости высокоэластических материалов [1].

При изучении долговечности термореактивных некаучукоподобных полимеров в широком интервале температур установлено следующее. В стеклообразном состоянии долговечность этих полимеров описывается уравнением Журкова, причем энергия активации процесса разрушения уменьшается с ростом напряжения. Наоборот, в высокоэластическом состоянии эта энергия увеличивается с ростом напряжения, оставаясь по абсолютной величине значительно ниже по сравнению с энергией активации разрушения в стеклообразном состоянии [25]. Кроме термофлуктуационной теории Журкова, имеется еще и ряд других теорий разрушения твердого тела.

Известная теория Гриффитса [1, 11], основанная на применении закона сохранения энергии, проверялась экспериментально многими авторами. Проверка показала, что в некоторых случаях критическое напряжение ряда полимеров (ПС, ПММА) изменяется пропорционально $1/\sqrt{l_0}$. Имеются экспериментальные данные, показывающие ограниченность этой теории. Поэтому возникла необходимость уточнить теорию и учитывать механические потери различной природы, возникающие при образовании трещины.

В работах Бартенева и др. [26] обосновываются учет и вид механических потерь. Таким образом, теория Гриффитса содержит два основных недостатка: 1) представление о критическом напряжении, 2) неучет различного вида механических потерь, возникающих при росте трещины.

Бартенев и Разумовская предложили временную зависимость прочности [11, 34, 35]. Сущность этой теории сводится к следующему. Процесс разрушения протекает вследствие роста трещин, в вершинах которых происходит разрыв связей между атомами из-за тепловых флюктуаций. При малых напряжениях вероятность разрыва и восстановление связей одинаковы, и трещина практически не растет (под малым напряжением понимают безопасное напряжение меньше так называемого безопасного напряжения σ_0). При $\sigma > \sigma_0$ вероятность разрыва становится больше вероятности восстановления связей, что приводит к росту микротрецшин. Тогда скорость ее роста можно считать равной $V = V_1 - V_2$, где V_1 и V_2 соответственно скорости роста и смыкания микротрецшин.

Эти величины зависят от вероятностей разрыва и восстановления связей, определяемых, в свою очередь, напряжением, температурой и другими факторами. Выражение для скорости роста микротрецшины имеет вид

$$V = V_k \left(e^{-\frac{U-w\beta\sigma'}{RT}} - e^{-\frac{U'+w\beta\sigma'}{RT}} \right), \quad (6)$$

где $V = \lambda v_0$ — критическая скорость роста микротрецшины (λ — среднее расстояние между соседними рвущимися полимерными цепями на пути роста трещины, v_0 — частота тепловых колебаний атомов в полимерной цепи);

w — флюктуационный объем;

β — коэффициент концентрации напряжения у вершины растущей трещины;

U и U' — соответственно энергии активации процесса разрушения и восстановления связей.

Долговечность по Бартеневу в общем виде записывается

$$\tau = A(\sigma, T) e^{\frac{U_0 - \omega\beta\sigma}{RT}}, \quad (7)$$

где

$$A(\sigma, T) = \frac{L \cdot n \cdot R \cdot T \cdot e^{-a/R}}{v_0 \omega \beta \sigma},$$

a — константа, учитывающая зависимость энергии активации от температуры;

$n = 1/\lambda$ — число рвущихся цепей на единице пути трещины;

L — ширина образца в виде полоски.

Уравнение (7) справедливо при хрупком разрушении. При разрушении в области высоких температур (когда в основном растут трещины «серебра»), долговечность определяется долговечностью тяжей и описывается соотношением [1, 11]

$$\tau = \frac{R}{\lambda v_0} e^{-a/R} e^{\frac{U_0 - \omega'\beta'\sigma}{RT}}, \quad (8)$$

где коэффициенты λ , ω , β имеют тот же смысл, что и в уравнении (6), но другие значения. Таким образом, долговечность полимерных материалов описывается уравнениями (7) и (8), аналогичными уравнению (1).

Описанный выше подход к теоретическому описанию процесса разрушения аналогичен подходу Тобольского и Эйринга [1]. Этот подход основан на представлении об активационном процессе разрыва связей между атомами. Согласно их представлениям долговечность определяется скоростью разрыва этих связей — dN/dt ,

где N — число неразорванных связей на единицу сечения образца;

t — время. Долговечность в этом случае записывается уравнением

$$\tau = A \frac{N_0}{\sigma} e^{\frac{\Delta F - \sigma \lambda'}{RT}}, \quad (9)$$

где N_0 — первоначальное число связей;

A — параметр;

ΔF — барьер свободной энергии, который преодолевается при разрыве связей в условиях $\sigma = 0$;

λ' — деформация связи при разрыве.

Получаемые экспериментальные значения ΔF занижены и трудно сопоставимы с характеристиками связей, определяемыми независимым путем [1]. В. Е. Гуль рассматривает разрушение полимера путем разрастания дефектов (трещин, надрывов, надрезов). Этот процесс характеризуется тем, что имеет место переход кинетической единицы из одного состояния в другое. Потенциальный барьер взаимодействия кинетической единицы с соседними может быть обусловлен как силами межмолекулярного взаимодействия, так и силами химического взаимодействия, а также теми и другими одновременно.

В соответствии с теорией абсолютных скоростей реакций Гуль получает выражение для напряжения сдвига

$$\sigma_p = \frac{hN}{V_0} e^{-\frac{\Delta S + E_{раз}}{RT}} e^{\frac{E_{раз}}{RT}} \cdot V, \quad (10)$$

где h — постоянная Планка;

V_0 — молярный объем;

ΔS^+ — стандартная энтропия активации;

$E_{\text{раз}}$ — энергия активации разрушения;

V — скорость разрыва связи.

Выражение (10) хорошо коррелирует с эмпирическим уравнением

$$\sigma_p = \kappa_1 V e^{\frac{U}{RT}}. \quad (11)$$

Это уравнение так же, как формула долговечности (1), отражает термофлуктуационный механизм разрушения [36]. Для оценки долговечности в различных средах используют различные зависимости [36—42], причем чаще всего в условиях коррозийного разрушения долговечность полимеров не подчиняется уравнению С. Н. Журкова. Что же касается временной зависимости прочности, предложенной Г. М. Бартеневым (уравнение 7), то для решения прикладных задач возникает необходимость определять большее качество физических констант материала. Поэтому многие авторы используют феноменологические теории разрушения [41—42].

Таким образом, в настоящее время имеются два основных направления в исследовании физического механизма разрушения полимерных тел. К первому направлению относится термофлуктуационная теория, а ко второму — теория механизма, связанная с наличием дефектов в твердом теле и развитием трещин в процессе разрушения [1]. Естественно считать, что оба направления дополняют друг друга. Однако для прикладных инженерных задач описание процессов разрушения на молекулярном уровне без учета надмолекулярной структуры, дефектов и механизма развития трещин практически не дает аналитического аппарата для прогнозирования долговечности в широкой области температур и напряжений. Исходя из указанной точки зрения уравнение С. Н. Журкова не является универсальным и с его помощью производить прогнозирование в широкой области температур и напряжений не представляется возможным [17].

Вопрос осложняется еще тем, что при воздействии на полимер механического напряжения в большинстве случаев наблюдается существенное изменение его надмолекулярной структуры в процессе деформации. Неучет изменения морфологии при деформации, предшествующей разрушению, приводит к неправильной оценке прочностных характеристик полимеров [43, 44, 45, 46].

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Аскадский. Успехи химии и физики полимеров. М., «Химия», 139, 1970.
2. С. Н. Журков, Б. Н. Нарзуллаев. ЖТФ, 23, 1677, 1953.
3. С. Н. Журков, Т. П. Сапфирова. ДАН СССР, 101, 237, 1955.
4. С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский. ЖТФ, 25, 66, 1955.
5. С. Н. Журков. Вестник АН СССР, № 11, 78, 1957.
6. С. Н. Журков, Б. Я. Левин, Э. Е. Томашевский. ФТТ, 2, 2066, 1960.
7. С. Н. Журков, Т. П. Сапфирова. ФТТ, 2, 1034, 1960.
8. С. Н. Журков, В. А. Закревский, Э. Е. Томашевский. ФТТ, 6, 1912, 1964.
9. С. Н. Журков, В. Р. Регель, Т. П. Сапфирова. ВМС, 7, 1339, 1965.
10. И. М. Меламедов. Физические основы надежности. М., «Энергия», 1970.
11. Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев. Прочность и разрушение высокоэластичных материалов. М., «Химия», 1964.
12. Старение и стабилизация полимеров. Под ред. А. С. Кузьминского. М., «Химия», 1966.
13. С. Бреслер, Е. Казбеков, Е. Саминский. ВМС, 1, 132, 1959.
14. R. A. Graham, H. Melville et al., Trans. Farad. Soc., 54, 1133, 1958.
15. И. С. Милевская, М. В. Волькенштейн. Оптика и спектроскопия, 11, 349, 1961.

16. Symons M. E. R., G. Chem. Soc., 277, 1959; 1186, 1963.
17. Yngbam D., Symons M., Towusend M. Trans. Farad. Soc., 54, 409, 1958.
18. А. И. Михайлов, И. С. Гопопова, Я. С. Лебедев. ДАН СССР, 164, 140, 1965
19. Lacoste, G. Moléget G. Wind. Revue Générale de L'électricité, 78, № 1, 53, 1969.
20. В. Регель. «Механика полимеров», № 1, 98, 1971.
21. С. Н. Журков, В. Р. Регель, Т. П. Сапфирова. ВМС, 6, 1092, 1964.
22. С. Н. Журков, В. Р. Регель, Т. П. Сапфирова. ВМС, 8, 1339, 1965.
23. П. Ю. Бутягин. Докторская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1967.
24. А. Л. Булаченко, Я. М. Лебедев, М. Б. Нейман. Успехи химии и физики полимеров. М., «Химия», 409, 1970.
25. А. Т. Санжаровский, Т. А. Гринюте, Т. В. Лихтман. ДАН СССР, 157, 1196, 1964.
26. G. J. Bendow, F. G. Roesler. Proc. Soc. B 70, 201, 1957.
27. G. P. Berry, G. Polymer. 50, 107, 1961; 50, 313, 1961.
28. L. C. Gessna, S. S. Sternstein. J. Polymer Sci., B3, 825, 1965.
29. N. Mott. Engineering, 165, 16, 1948.
30. S. Bateson. Phys. Chem. Glass., 1, 139, 1960.
31. Г. М. Бартенев, И. В. Разумовская. ДАН СССР, 133, 341, 1960.
32. Г. М. Бартенев. «Механика полимеров», № 5, 700, 1966.
33. F. Esler. Kunstoffe, 40, 305, 1950.
34. Г. М. Бартенев. Известия АН СССР, ОТН, № 9, 53, 1955.
35. И. В. Разумовская. Кандидатская диссертация, МГПИ им. В. И. Ленина, 1963.
36. В. Е. Гуль. «Механика полимеров», 3, 489, 1972.
37. Д. Ф. Кантор. «Пластические массы», 1968, № 4, 9.
38. М. Н. Бокшицкий, И. Я. Клипов, Н. А. Бокшицкая. М., «Машиностроение», 22, 1967.
39. W. A. Dukes. «British Plastics», 34, № 3, 123, 1961.
40. E. Gaube. «Kunststoffe», № 19, 446, 1959.
41. А. М. Карпатинский, М. Н. Бокшицкий. В сб. «Надежность и долговечность полимерных материалов и изделий из них». МДНТП, 98, 1969.
42. Поликарбонат в машиностроении. Под ред. В. Н. Кестелмана. М., «Машиностроение», 1971.
43. Ю. М. Молчанов. «Механика полимеров», № 3, 413, 1972.
44. Ю. С. Зуев, М. А. Ревазова, М. Ф. Бухина. «Механика полимеров», № 2, 222, 1972.
45. Г. Л. Слонимский. «Механика полимеров», № 3, 387, 1972.
46. Т. И. Соголова. «Механика полимеров», № 3, 395, 1972.
47. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер. Долговечность полимеров, энциклопедия полимеров. Т. 1, М., 754, 1972.
48. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Д. Е. Томашевский. Кинематическая природа прочности твердых тел. «Наука», 1974.