

УДК 541.64:539.3

(© 1991 г. В. В. Шевелев, Э. М. Карташов

ТЕОРИЯ ПОЛНОЙ ИЗОТЕРМЫ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ПОЛИМЕРОВ В ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ

Исследовано влияние газообразных ПАВ на долговечность нагруженных полимеров. Для расчета добавочного растягивающего напряжения, создаваемого молекулами ПАВ в вершине трещины разрушения, исследована кинетика их накопления на поверхности трещины. В интервале напряжений, где влияние ПАВ на долговечность существенно, кинетика накопления молекул ПАВ на поверхности трещины контролируется их адсорбцией. В рамках предложенной модели получено уравнение для долговечности полимеров в ПАВ. Исследована долговечность полимеров при малых растягивающих напряжениях. Построена изотерма долговечности ПММА в парах вакуумного масла, которая хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Влияние ПАВ на долговечность и прочность материалов исследовали в многочисленных работах, результаты которых обобщены в монографиях [1, 2].

Установлено, что механизм разрушения твердых тел в ПАВ, как и в вакууме, является термоактивированным процессом [3]. Согласно работе [4], молекулы ПАВ создают в вершине трещины добавочное растягивающее напряжение $\Delta\sigma \sim \alpha - \alpha'$, где α и α' — свободная поверхностная энергия твердого тела в вакууме и в среде соответственно, при этом $\alpha' = \alpha'(c)$ [5], где c — концентрация молекул ПАВ, адсорбированных на поверхности краевой трещины. В работе [5] показано, что если ограничиться линейными членами в разложении по степеням c , то

$$\Delta\sigma = \frac{\Delta\alpha}{\lambda_m} \cdot \frac{c}{c_0} \quad (1)$$

Здесь $\Delta\alpha = \alpha - \alpha'|_{c=c_0}$; λ_m — предразрывное удлинение связи между кинетическими единицами; c_0 — равновесная концентрация молекул ПАВ.

Из формулы (1) следует, что величина $\Delta\sigma$ зависит от концентрации молекул ПАВ в вершине трещины, которая определяется кинетикой их накопления на поверхности трещины. Кинетика накопления ПАВ определяется в свою очередь (без учета сорбции) процессами адсорбции и диффузии молекул ПАВ по поверхности краевой трещины.

В работе [6] предполагалось, что кинетика накопления молекул ПАВ на поверхности трещины и их концентрация c в вершине трещины определяются диффузией ПАВ. При этом вклад адсорбции в кинетику накопления молекул ПАВ не исследовался.

В данной работе анализируется совместный вклад в кинетику накопления молекул ПАВ на поверхности трещины процессов адсорбции и диффузии этих молекул и, как следствие, их влияние на долговечность материала при его нагружении в присутствии ПАВ.

Рассмотрим образец полимера канонической формы (пластина, цилиндр и т. п.), находящийся под действием постоянного растягивающего напряжения σ в газообразных ПАВ. В результате действия нагрузки имеющиеся в материале дефекты структуры, в том числе и поверхностные, раскрываются, образуя трещины различных размеров. Пары ПАВ практически мгновенно заполняют образовавшиеся после раскрытия поверхностных дефектов трещины, затем начинается адсорбция и последующая диффузия молекул ПАВ по поверхности трещины.

В работах [7, 8] было показано, что основной вклад в долговечность материала вносят начальные этапы роста трещины, разрушающей образец. Поэтому для оценки долговечности материала в ПАВ необходимо знать концентрацию молекул в вершине трещины на начальных этапах ее роста. Поскольку процесс адсорбции протекает практически одинаково на всей поверхности трещины, а поглощение молекул ПАВ в вершине трещины в жестких стеклообразных полимерных системах не происходит [2], градиент концентрации молекул ПАВ может возникнуть только в результате роста трещины, если за время λ/v ее продвижения со скоростью v на характерное расстояние λ в результате разрыва связей в вершине концентрация молекул ПАВ не успевает выравняться. Для этого необходимо, чтобы характерное время выравнивания концентрации на расстоянии λ за счет диффузии λ^2/D (D – коэффициент диффузии) было много больше, чем λ/v , т. е. должно выполняться неравенство $(D/\lambda v) \ll 1$.

Поскольку на начальных этапах скорость роста трещины $v \sim (\lambda/\tau)$, где τ – долговечность, при выполнении условия $(\lambda^2/D) \ll \tau$ концентрация на поверхности трещины успевает выровняться и градиент концентрации отсутствует. Влияние ПАВ на долговечность может быть существенно только при условии $\tau_a \ll \tau^*$, где τ^* – долговечность в вакууме, τ_a – характерное время адсорбции. При $\tau_a \sim \tau^*$ влияние среды на разрушение становится слабым и, следовательно, если выполняется условие $(\lambda^2/D) \ll \tau_a$, то во всем интервале напряжений, где влияние среды на долговечность может быть существенным, при оценке долговечности можно не учитывать градиент концентрации на поверхности трещины.

Проверим выполнение указанного условия в случае разрушения ПММА в парах вакуумного масла. Согласно работе [6], имеем: $\lambda = 12 \cdot 10^{-10}$ м, $D = 10^{-11}$ м²/с; τ_a по средней оценке кривой долговечности ПММА в парах вакуумного масла [6] равно 46 с, откуда $\tau_D = (\lambda^2/D) = 1,44 \cdot 10^{-7}$ с $\ll \tau_a$. Таким образом, в рассмотренном случае величина c на начальных этапах разрушения является функцией времени, т. е. $c = c(t)$. В то же время она слабо зависит от длины трещины l , если $(\lambda/l) \ll 1$. Действительно, изменение концентрации молекул ПАВ только вследствие увеличения длины трещины на величину λ равно $\Delta c/c \sim \lambda/l$ и, если $(\lambda/l) \ll 1$, то этим изменением можно пренебречь, тем более, что оно практически компенсируется при $\tau \gg \tau_a$ за счет адсорбции ПАВ на образовавшейся после разрыва связей дополнительной поверхности. Для большинства низкокрочных полимеров, т. е. полимеров, имеющих в своей структуре готовые трещины, условие $(\lambda/l_0) \ll 1$, а значит и $(\lambda/l) \ll 1$ (l_0 – начальная длина трещины) всегда выполняется. Так, например, для ПММА имеем [6] $l_0 \sim 2,3 \cdot 10^{-7}$ м, тогда $(\lambda/l_0) \sim 5,2 \cdot 10^{-3} \ll 1$. Приведенные оценки типичны для многих полимеров, поэтому при анализе их долговечности в газообразных ПАВ можно считать концентрацию молекул на поверхности трещины функцией только от времени, прошедшего с начала контакта полимера с ПАВ, определяемой кинетикой адсорбции молекул ПАВ на поверхности полимера. Это обстоятельство существенно упрощает расчет средней долговечности низкокрочных полимеров в ПАВ. Остановимся на этом подробнее.

Как показано в работах [5, 9], скорость роста трещины в ПАВ при достаточно больших растягивающих напряжениях σ (когда восстановлением разорванных связей в ее вершине можно пренебречь) определяется выражением

$$\frac{dl}{dt} = \begin{cases} \frac{\lambda}{\tau_0} \exp \left[-\frac{U - V_a \sigma^*(l)}{kT} \right] \exp \left(\frac{\lambda \lambda_n}{kT} \frac{\Delta \alpha}{c_0} c(t) \right), & l_0 < l < l_k \\ v_k, & l \geq l_k \end{cases} \quad (2)$$

Здесь τ_0 – величина, определяемая, согласно работам [10, 11], механизмом разрыва связей и структурой материала и лежащая в интервале $10^{-11} - 10^{-14}$ с; U – энергия активации разрыва связей в отсутствие напряжений; V_a – флуктуационный объем [11]; $\sigma^*(l) = \beta \sigma \sqrt{l/\lambda}$ ($\beta = 0,792$ для краевой трещины [12]) – напряжение в вершине трещины; λ_n – харак-

терный размер фронта разрушения в вершине трещины в результате флуктуации; k — постоянная Больцмана; T — температура; l_k — критический размер трещины, соответствующий началу атермической стадии роста со скоростью v_k .

Из формулы (2) следует, что долговечность $\tau = \tau_\phi + \tau_k$, где τ_ϕ — время термоактивированного роста, а τ_k — время роста на атермической стадии. Поскольку влияние ПАВ на долговечность материала существенно на стадии термоактивированного роста трещины τ_ϕ (при этом $\tau_k \ll \tau_a$), разделяя в формуле (2) переменные и интегрируя по l в пределах $[l_0, l_k]$, а по t — в пределах $[0, \tau = \tau_\phi]$, получим следующее уравнение для долговечности материала:

$$\frac{1}{\lambda} \int_{l_0}^{l_k} \exp\left(\frac{U - V_a \sigma^*(l)}{kT}\right) dl = \int_0^\tau \exp\left(\frac{\lambda \lambda_a \Delta \alpha}{kT} c(t)\right) dt \quad (3)$$

Левая часть полученного уравнения представляет собой при $\tau_\phi \gg \tau_k$ долговечность полимера в вакууме.

Для вычисления интеграла в правой части равенства (3) необходимо знать $c(t)$, что в свою очередь требует выбора модели адсорбции. Ограничимся наиболее простой моделью, описываемой кинетическим уравнением

$$\frac{dc(t)}{dt} = v(c_0 - c(t))/c_0 \quad (4)$$

(v — частота присоединения молекул ПАВ к поверхности полимера). Интегрируя уравнение (4) при начальном условии $c(0) = 0$, получим следующее выражение для $c(t)$ — концентрации молекул ПАВ, адсорбированных к моменту времени $t \geq 0$ на поверхности трещины:

$$c(t) = c_0(1 - \exp(-t/\tau_a)), \quad (5)$$

где $\tau_a = (c_0/v)$ — характерное время адсорбции.

Подставляя выражение (5) в правую часть уравнения (3), получим после интегрирования

$$\frac{\tau^b}{\tau_a} = \exp(\gamma_a) [Ei(-\gamma_a) - Ei(-\gamma_a \exp(-\beta_a))] \quad (6)$$

Здесь $\gamma_a = (\lambda \lambda_a \Delta \alpha / kT)$; $Ei(-x) = \int_{-\infty}^x (e^{-z}/z) dz$ — интегральная показательная функция [13]; $\beta_a = \tau/\tau_a$.

Уравнение (6) определяет долговечность материалов (τ входит в β_a) в ПАВ во всем интервале напряжений, за исключением области малых напряжений, когда необходимо учитывать частоту восстановления связей в вершине трещины и, кроме того, дает ряд предельных переходов. Так, в частности, при $\beta_a \gg 1$, т. е. при максимальном влиянии ПАВ на долговечность полимера, из уравнения (6) получим

$$\tau \approx \tau^b \exp(-\gamma_a) + \tau_a (C' - \ln \gamma_a - Ei(-\gamma_a)) \quad (7)$$

($C' = 0,577\dots$ — постоянная Эйлера).

Из формулы (7) следует, что при $\tau^b \gg \tau_a$ долговечность $\tau \approx \tau^b \exp(-\gamma_a)$, как и должно быть из физических соображений в случае максимального влияния ПАВ. В другом предельном случае, когда $\beta_a \ll 1$, т. е. при слабом влиянии среды на долговечность материала, уравнение (6) дает

$$\frac{\tau^b}{\tau_a} = 1 - e^{-\beta_a} + \frac{1 + \gamma_a}{2} (1 - e^{-\beta_a})^2 + \frac{1}{6} (\gamma_a^2 + 2\gamma_a + 2) (1 - e^{-\beta_a})^3 + \dots$$

Откуда, разлагая $\exp(-\beta_a)$ в степенной ряд, получим (для $\beta_a \ll 1$)

$$\frac{\tau^b}{\tau_a} = \beta_a + \frac{\gamma_a}{2} \beta_a^2 + \frac{\beta_a^3}{6} (\gamma_a^2 - 4\gamma_a - 3) + \dots \quad (8)$$

Обращая в уравнении (8) степенной ряд, приходим к следующему выражению для долговечности:

$$\tau = \tau^b \left[1 - \frac{\gamma_a}{2} \left(\frac{\tau^b}{\tau_a} \right) + \left(\frac{\gamma_a^2}{3} + \frac{2}{3} \gamma_a + 1 \right) \left(\frac{\tau^b}{\tau_a} \right)^2 + \dots \right] \quad (9)$$

Из соотношения (9) следует, что при $(\tau^b/\tau_a) \rightarrow 0$ долговечность $\tau \rightarrow \tau^b$, т. е., как и следовало ожидать, влияние среды на долговечность исчезает из-за недостатка времени, необходимого для адсорбции молекул ПАВ.

Из уравнений (6), (7) и (9) видно, что для расчета долговечности полимера в ПАВ необходимо знать долговечность материала в вакууме. Если приложенное напряжение достаточно велико, так что можно пренебречь восстановлением связей в вершине трещины, долговечность в вакууме может быть найдена интегрированием уравнения (2) при $c(t)=0$. В результате интегрирования имеем

$$\tau^b = \tau_\Phi + \tau_k = \frac{\tau_0}{\lambda} \int_{l_0}^{l_k} \exp \left[\frac{U - V_a \sigma^*(l)}{kT} \right] dl + \frac{L - l_k}{v_k} \quad (10)$$

Оценивая интеграл [14], получим

$$\tau^b \approx \frac{\tau_0 kT}{V_a (\sigma^*(l_0))' \lambda} \exp \left[\frac{U - V_a \sigma^*(l_0)}{kT} \right] + \frac{L - l_k}{v_k} \quad (11)$$

Здесь L – характерный размер образца в направлении роста трещины разрушения; $v_k = 0,38\sqrt{E/\rho}$ [15]; E – модуль Юнга; ρ – плотность материала; $l_k = (U/V_a \beta \sigma)^2 \cdot \lambda$ [6]; $(\sigma^*(l_0))' = (d\sigma^*/dl)_{l=l_0}$.

Все полученные выше результаты основывались на выражении (2) для скорости роста трещины v , которое справедливо для напряжений, при которых v заметно больше нуля. В работах [7, 8] показана возможность флуктуационного дорастания трещины длиной l_0 для напряжений, при которых $v < 0$ (флуктуации рекомбинаций связей превалируют над флуктуациями их разрыва, но без захлопывания начального дефекта длины l_0) до размера, при котором $v > 0$. Таким образом, в соответствии с результатами работ [7, 8] при любом $\sigma > 0$ существует конечное время, за которое разрушится образец. Следуя работам [7, 8], долговечность материала, определяемая развитием трещины разрушения, может быть представлена в виде

$$\tau = \sum_{i=0}^{k-1} \frac{1}{\omega_+(l_i)} \left(1 + \sum_{m=i}^{k-1} \prod_{j=i+1}^m \frac{\omega_-(l_j)}{\omega_+(l_j)} \right) + \tau_k, \quad (12)$$

где $\omega_+(l)$ и $\omega_-(l)$ – соответственно частоты разрыва и восстановления связей в вершине трещины размера l . Суммирование ведется по всем размерам (состояниям) трещины, которые она проходит в процессе своего развития, вплоть до размера l_{k-1} , после которого (т. е. начиная с l_k) трещина растет атермически. Каждое i -тое слагаемое суммы в выражении (12) имеет смысл среднего времени жизни трещины в состоянии с размером l_i . Таким образом, формула (12) является общим соотношением для долговечности низкопрочных материалов в вакууме, справедливым для всех $\sigma > 0$.

Для вычисления τ по формуле (12) необходимо задать частоты $\omega_+(l)$ и $\omega_-(l)$. В соответствии с работой [8] эти частоты должны удовлетворять принципу детального равновесия, аналитическим выражением которого является равенство $\omega_+(l_i) \rho_0(l_i) = \omega_-(l_{i+1}) \rho_0(l_{i+1})$, где $\rho_0(l)$ – равновесная функция распределения трещин по размерам, определяемая в работе [8] выражением

$$\rho_0(l) \sim \exp(-\lambda_\pi \Delta \Phi(l)/kT) \quad (13)$$

$(\Delta \Phi(l))$ – изменение на единицу длины фронта трещины термодинамического потенциала образца данного материала при образовании в нем трещины длины l из исходной готовой трещины размера l_0 . Подставляя $\omega_-(l_{i+1}) = \omega_+(l_i) \rho_0(l_i) / \rho_0(l_{i+1})$ в формулу (12) и учитывая соотношение

(13), получим после несложных преобразований (отбрасывая τ_a ввиду его малости по сравнению с первым слагаемым)

$$\tau = \sum_{i=1}^{k-1} \left(\frac{1}{\omega_+(l_i)} + \exp(-G(l_i)) \sum_{m=1}^{k-1} \exp(G(l_m)) / \omega_+(l_m) \right), \quad (14)$$

где $G(l) = (\lambda_\pi \Delta \Phi(l) / kT)$.

Оценивая сумму по методике, предложенной в работах [7, 8], получим в области малых напряжений

$$\tau \sim \frac{\exp(G(l^*) - G(l_0))}{\lambda^2 G'(l_0) \cdot \omega_+(l^*)} \sqrt{\frac{2\pi}{|G''(l^*)|}} \quad (15)$$

Здесь l^* — так называемый безопасный при данном напряжении размер трещины, соответствующий максимуму функции $G(l)$, т. е. удовлетворяющий уравнению

$$G'(l) = 0 \quad (16)$$

Условие $l^* = l_0$ определяет безопасное напряжение σ_a для трещины длиной l_0 . При напряжениях, близких к σ_a , а также при $\sigma \ll \sigma_a$ долговечность определяется выражением (15). Этим же выражением определяется долговечность в ПАВ, поскольку в указанном интервале напряжений $\tau \gg \tau_a$ влияние ПАВ максимально. Поэтому при расчете долговечности в ПАВ достаточно в формуле (15) учесть, что при максимальном влиянии среды $\alpha' = \alpha'(c_0)$ и во всех выражениях, зависящих от свободной поверхностной энергии, заменить α на $\alpha'(c_0)$.

Проиллюстрируем изложенную теорию на примере разрушения образца ПММА в виде пластины ширины L в условиях одноосного растяжения постоянным напряжением σ . Следуя работам [7, 8, 16], зададим $\omega_+(l)$ и $\Delta \Phi(l)$ в виде

$$\omega_+(l) = v_+ \exp \left[-\frac{U - V_a \sigma^*(l)}{kT} \right] \quad (17)$$

Здесь, согласно работе [17], $v_+ = S/\Lambda$ (S — скорость звука; Λ — длина свободного пробега фононов вдоль цепи в вершине трещины). Далее

$$\Delta \Phi(l) = -\frac{\pi \sigma^2}{2E} (l^2 - l_0^2) + 2\alpha(l - l_0) - 2\lambda_m \int_{l_0}^l \sigma^*(x) dx \quad (18)$$

($\sigma^*(l) = \beta \sigma \sqrt{l/\lambda}$ — напряжение в вершине трещины [12]).

Входящие в уравнение (15) величины находятся с учетом формул (16) и (18) следующим образом. Выражение (16) расшифровывается в виде

$$-\frac{\pi \sigma^2 l}{E} + 2\alpha - 2\lambda_m \beta \sigma \sqrt{\frac{l}{\lambda}} = 0, \quad (19)$$

откуда получим

$$l^* = \left(\sqrt{1 + \frac{2\alpha \lambda}{\lambda_m^2 \beta^2 E}} - 1 \right)^2 \left(\frac{\lambda_m \beta E}{\pi \sigma} \right)^2 \frac{1}{\lambda} \quad (20)$$

Поскольку для большинства полимеров, как показано в работе [15], $\frac{2\alpha \lambda}{\lambda_m^2 \beta^2 E} \gg 1$, $l^* \approx (2\alpha E / \pi \sigma^2)$ и, следовательно, $\sigma_a \approx \sqrt{2\alpha E / \pi} l_0$. Далее

$$\begin{aligned} G(l^*) - G(l_0) &= \frac{\lambda_\pi}{kT} \left[-\frac{\pi \sigma^2}{2E} ((l^*)^2 - l_0^2) + 2\alpha(l^* - l_0) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{4}{3} \frac{\lambda_m \beta \sigma}{\lambda \sqrt{\lambda}} ((l^*)^{3/2} - (l_0)^{3/2}) \right] \end{aligned} \quad (21)$$

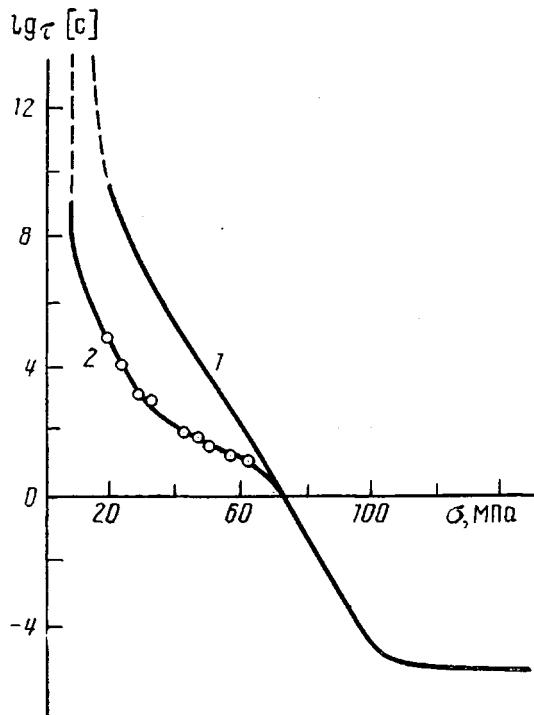
$$G''(l) = -\frac{\lambda\pi}{kT} \left[\frac{\pi\sigma^2}{E} + \frac{\lambda_m\beta\sigma}{\sqrt{l}\lambda} \right] \quad (22)$$

$$G'(l_0) = \frac{\lambda_\pi}{kT} \left[-\frac{\pi\sigma^2 l_0}{E} + 2\alpha - 2\lambda_m\beta\sigma \sqrt{\frac{l_0}{\lambda}} \right] \quad (23)$$

На рисунке приведены результаты расчета по формулам (11), (15) долговечности ПММА в вакууме и по формулам (6), (15) – в парах вакуумного масла при следующих значениях параметров: $\tau_0=3,14 \cdot 10^{-12}$ с; $\lambda=12 \cdot 10^{-10}$ м; $V_a=\lambda\lambda_m\lambda_m=1,10 \cdot 10^{-23}$ м³; $T=291$ К; $l_0=2,14 \cdot 10^{-7}$ м; $U=2,03 \cdot 10^{-19}$ Дж; $\lambda_\pi=8 \cdot 10^{-10}$ м; $L=3 \cdot 10^{-3}$ м; $E=3,93 \cdot 10^9$ Н/м²; $\alpha=3,9 \cdot 10^{-2}$ Дж/м²; $\alpha'=2 \cdot 10^{-2}$ Дж/м²; $\beta=0,792$; $v_k=680$ м/с; $\tau_a=46$ с.

Как видно из рисунка, результаты расчета долговечности ПММА в парах вакуумного масла хорошо согласуются с экспериментальными данными. Ход изотермы соответствует ее форме, предсказанной в работе [9] и может быть объяснен следующим образом. До тех пор пока $\tau \gg \tau_a$, влияние среды максимально и долговечность материала описывается формулой (15) при $\sigma < \sigma_g$ и формулой (7) при $\sigma > \sigma_g$. По мере увеличения напряжений наступает ситуация, когда $\tau \sim \tau_a$. Тогда при дальнейшем возрастании напряжений концентрация молекул ПАВ, адсорбированных на поверхности трещины, будет убывать из-за уменьшения времени, «отведенного» для адсорбции. Это будет приводить ко все большему отклонению долговечности от того ее значения при данном напряжении, которое было бы при максимальном влиянии среды. Наконец, при $\tau^* \sim \tau_a$ концентрация молекул ПАВ становится очень малой и при дальнейшем увеличении напряжения трещина разрушения становится все более «чистой», что приводит к довольно быстрому сближению значений долговечности в вакууме и среде, а при $\tau^* \ll \tau_a$ оба значения (τ^* и τ_a) практически совпадают, т. е. материал разрушается как в вакууме.

В заключение остановимся кратко на ходе изотерм долговечности в области малых напряжений. Как видно из рисунка, в области малых напряжений, а именно при $\sigma < \sigma_g$ (для разрушения в вакууме в рассматриваемом



Полная изотерма долговечности ПММА в вакууме [18] (1) и в среде (2). Точки – экспериментальные данные [18]

случае $\sigma_g \approx 14$ МПа, а в парах вакуумного масла $\sigma_g \approx 8,7$ МПа) изотермы долговечности резко поднимаются вверх, в соответствии с формулой (15), как $\tau \sim \exp(2\alpha^2 E / \pi \sigma^2)$, т. е. практически вертикально. Это означает, что уже малые отклонения от σ_g вызывают такое увеличение долговечности, что она становится много больше времени эксплуатации изделия, и с этой точки зрения напряжения меньшие σ_g являются безопасными [11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тынный А. Н. Прочность и разрушение полимеров при воздействии жидких сред. Киев, 1975. 208 с.
2. Манин В. Н., Громов А. Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. Л., 1980. 320 с.
3. Бартенев Г. М., Разумовская И. В. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 150. № 1. С. 784.
4. Бартенев Г. М., Разумовская И. В., Ребиндер П. А. // Коллоид журн. 1968. Т. 20. № 2. С. 654.
5. Карташов Э. М., Шевелев В. В. // Физ.-хим. механика материалов. 1986. № 3. С. 96.
6. Карташов Э. М. Автореф. дис.... д-ра физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР. 1982. С. 54.
7. Шевелев В. В., Карташов Э. М. // Физ.-хим. механика материалов. 1988. № 6. С. 49.
8. Шевелев В. В., Карташов Э. М. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 306. № 6. С. 1425.
9. Карташов Э. М., Бартенев Г. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 7. С. 1433.
10. Шевелев В. В., Карташов Э. М. // Пробл. прочности. 1990. № 3. С. 9.
11. Бартенев Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М., 1984. 280 с.
12. Карташов Э. М. // Физика. 1978. № 2. С. 30.
13. Янке Е., Эмде Ф., Леш Ф. Специальные функции. М., 1977. 344 с.
14. Евграфов М. А. Асимптотические оценки и целевые функции. М., 1979. 320 с.
15. Финкель В. Н. Физика разрушения. М., 1970. 376 с.
16. Карташов Э. М., Шевелев В. В., Валишин А. А., Бартенев Г. М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 805.
17. Шевелев В. В., Карташов Э. М. // Физика твердого тела. 1989. Т. 31. № 9. С. 71.
18. Журков С. Н., Левин В. Я., Томашевский Э. Е. // Физика твердого тела. 1960. Т. 2. № 9. С. 2066.

Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
19.06.90

V. V. Shevelev, E. M. Kartashov

THEORY OF THE COMPLETE ISOTHERM OF DURABILITY OF POLYMERS IN SURFACE-ACTIVE MEDIA

Summary

Influence of gaseous surfactants on durability of loaded polymers has been studied. To calculate the additional stretching stress created by surfactant molecules in the top of the fracture crack the kinetics of their accumulation on the crack surface was studied. In the stress range corresponding to the essential effect of surfactants on durability the kinetics of surfactant molecules accumulation is controlled by their adsorption. In the framework of the proposed model the equation for durability of polymers in surfactants was derived. The durability of polymers under low stretching stresses was studied. The isotherm of durability of PMMA in vapors of the vacuum oil was obtained being in good coincidence with experimental data.