

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. С. АСЛАНОВА и академик П. А. РЕБИНДЕР

**АДСОРБЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ УПРУГОГО ПОСЛЕДЕЙСТВИЯ  
И ПОЛЗУЧЕСТИ В СТЕКЛЯННЫХ ВОЛОКНАХ**

При обычной температуре и не очень длительном нагружении стеклянные волокна ведут себя практически как идеально упруго-хрупкие тела, подчиняясь закону Гука вплоть до разрыва. При длительном действии деформирующего усилия, кроме начальной мгновенно-упругой деформации, в стеклянных волокнах развивается упругое последствие (<sup>1-3</sup>), величина которого зависит от химического состава стекла (<sup>4</sup>).

В последнее время появился ряд работ, посвященных исследованию несовершенной упругости стекол, однако без всякого учета влияния окружающей среды (<sup>5-7</sup>).

П. А. Ребиндер и Г. И. Логгинов (<sup>8</sup>) показали, что адсорбционное воздействие воды и малых добавок адсорбирующихся веществ к воде облегчает упругие деформации кристаллов слюды, вызывая появление упругого последствия и понижение прочности. Г. И. Логгинов установил адсорбционное воздействие воды на кристаллы гипса, переходящие при этом из упруго-хрупкого состояния в пластичное, обнаруживая ползучесть (<sup>9-11</sup>).

Естественно было предположить, что отклонения от совершенной упругости, возникающие вследствие неоднородности структуры тела, должны усиливаться при адсорбционных воздействиях среды, при напряжениях, близких к пределу прочности, вследствие зарождения и постепенного развития поверхностных дефектов (ультрамикрощелей, трещинок) под влиянием проникновения в них адсорбирующихся веществ — своеобразного «адсорбционного набухания» (<sup>9</sup>).

Особый интерес представляло установление этих явлений для стеклянного волокна, которое по своей структуре, надо полагать, так же как и стекло, представляет аморфное твердое тело с предельно малыми размерами кристаллитов. Целью данной работы и являлось исследование влияния адсорбционно-активной среды на растяжение стеклянных волокон, которое проводилось на весовом динамометре с оптическим отсчетом (<sup>12</sup>) при зажимной длине 30 мм. Особое внимание уделялось надежному закреплению волокон и исключению возможных деформаций зажимных устройств\*.

В соответствии с представлениями об адсорбционных эффектах понижения прочности рядом авторов было показано (<sup>13, 14</sup>), что прочность стеклянных палочек во влажном воздухе при длительном нагружении резко понижается. Этот эффект был нами установлен и подробно исследован на стеклянных волокнах промышленного производства (<sup>15</sup>). Нами показано, что понижение разрывной прочности в адсорбционно-активных средах при длительном нагружении (1—2 суток) достигает 50—60%.

Поэтому измерения упругого последствия волокон проводились при

\* Авторы с благодарностью отмечают участие в опытах С. З. Вольской, В. А. Ратобильской и Е. С. Лерман.

напряжениях около 60% от их прочности при длительном нагружении в данной среде.

Было обнаружено, что при длительном действии растягивающего напряжения у стеклянных волокон появляется упругое последствие, предельная величина которого  $\epsilon = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_0}{\epsilon_0} \cdot 100$  в процентах от мгновенно-



Рис. 1. Возрастание упругого последствия  $\epsilon = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_0}{\epsilon_0} \cdot 100$  стеклянных волокон с повышением влажности воздуха. 1 — натриево-кальциево-силикатное стекло; 2 — алюмоборосиликатное стекло

упругой деформации резко возрастает с повышением относительной влажности воздуха (рис. 1). Очевидно, что развитие упругого последствия при длительном пребывании под напряжением, так же как и понижении прочности связаны с адсорбционным воздействием среды, главным образом воды, поскольку стеклянные волокна являются гидрофильным телом. Для волокон из щелочных стекол упругое последствие наблюдается даже при низкой влажности, а в воде (или в насыщенном водяном паре) достигает 7% от мгновенно-упругой деформации, составляющей для изученных волокон 500  $\mu$  (см. рис. 1). Добавки к воде поверхностно-активных веществ, химически-инертных по отношению к стеклу, еще усиливают упругое последствие, доводя до 10% от мгновенно-упругой деформации, хотя действующие при этом напряжения соответственно сильно понижены (см. рис. 2 и 3). Была установлена полная обратимость величины последствия при снятии нагрузки (рис. 2 и 3). В данном случае, очевидно, имеет место постепенное самопроизвольное вытеснение адсорбированных молекул среды из поверхностных ультрамикротрещин волокна после снятия нагрузки с самозаживлением этих микротрещин под влиянием сил сцепления в стекле (9).

В волокнах из алюмоборосиликатного стекла в сухом неполярном керосине не наблюдается упругого последствия даже при напряжениях, близких к пределу прочности, а у волокон из щелочного стекла в этих условиях развивается упругое последствие, величина которого, однако, мала и составляет менее 2% от мгновенно-упругой деформации.

Адсорбционный эффект упругого последствия обнаружен не только у волокон из силикатных стекол, но и у бесщелочных фосфатных стекол, не содержащих кремнезема. Необходимо отметить, что смачивание поверхности волокон неполярной углеводородной жидкостью и растворами в ней поверхностно-активных веществ не дает указанных эффектов.

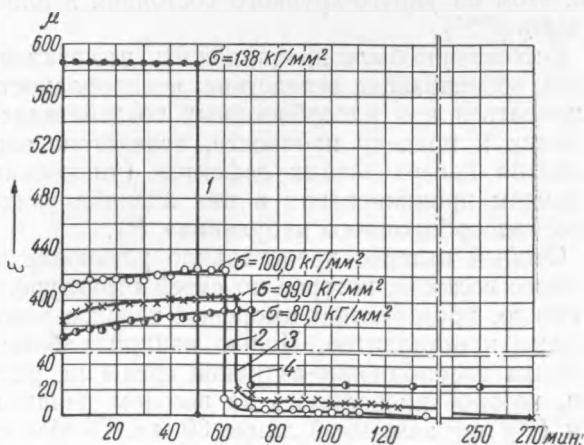


Рис. 2. Развитие и спад деформации  $\epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_0$  волокон из алюмоборосиликатного стекла во времени в различных средах. 1 — неполярный керосин; 2 — вода; 3 — 0,5% раствор олеата калия; 4 — 0,5% раствор велана

При адсорбции из водных растворов наибольшие эффекты упругого последействия, переходящего в необратимое медленное течение (ползучесть) (рис. 2), обнаруживают катионактивные вещества — соли азотсодержащих органических оснований (велан), применяемые для гидрофобизации волокон. Повидимому, хемоадсорбционное взаимодействие полярных амидных групп велана с поверхностью стеклянных волокон приводит к необратимости и к появлению остаточных деформаций в волокнах после снятия внешних усилий.

Наибольший адсорбционный эффект упругого последействия у волокон из алюмоборосиликатного стекла получен при деформировании в водном растворе изоамилового спирта. При напряжении  $50 \text{ кг/мм}^2$  упругое последействие в воде составляет  $6 \text{ м}$ , а при том же напряжении в водном растворе изоамилового спирта ( $2,5\%$ ) величина упругого последействия увеличивается до  $30 \text{ м}$  (рис. 4). После снятия внешних усилий наблюдается весьма медленное исчезновение деформаций. У волокон из щелочного стекла такие же эффекты вызываются уже при действии одной воды.

Наши исследования показывают, что химическое взаимодействие не является обязательным в процессах облегчения деформаций и механического разрушения стеклянных волокон. Наибольшие адсорбционные эффекты упругого последействия и ползучести получены при добавлении к воде спиртов и велана, химически инертных по отношению к стеклу.

Установлено, что адсорбционный эффект возрастает с приближением напряжения при деформации к пределу технической прочности стеклянных волокон. При одинаковом напряжении адсорбционный эффект упругого последействия больше у толстых волокон. Этого можно было и ожидать, так как с увеличением диаметра волокон вероятность наличия опасных поверхностных дефектов возрастает и при этом кинетика развития деформаций при нагрузках близких к их пределу прочности также возрастает. Однако при напряжениях, составляющих одинаковую долю ( $60\text{--}70\%$ ) от разрывной прочности, у тонких волокон наблюдаются большие адсорбционные эффекты упругого последействия и ползучести.

Для установления роли поверхностных дефектов в адсорбционных явлениях упругого последействия и ползучести стеклянные волокна обрабатывались плавиковой кислотой. Обнаружено, что начиная с толщины

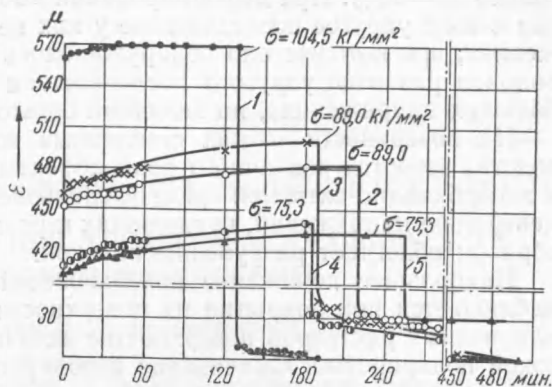


Рис. 3. Развитие и спад деформации волокон из натриево-кальциево-силикатного стекла во времени в различных средах. 1 — неполярный керосин; 2 — вода; 3 —  $0,5\%$  раствор аэрозоля (диоктилсульфосукцината Na); 4 —  $0,9\%$  раствор олеата калия; 5 —  $0,5\%$  раствор велана

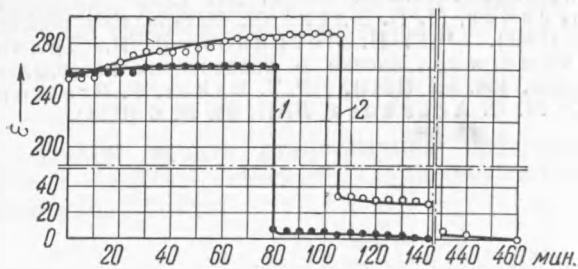


Рис. 4. Развитие и спад деформации волокон из алюмоборосиликатного стекла во времени в воде (1) и в водном растворе изоамилового спирта (2) при напряжении  $50 \text{ кг/мм}^2$

напряжении адсорбционный эффект упругого последействия больше у толстых волокон. Этого можно было и ожидать, так как с увеличением диаметра волокон вероятность наличия опасных поверхностных дефектов возрастает и при этом кинетика развития деформаций при нагрузках близких к их пределу прочности также возрастает. Однако при напряжениях, составляющих одинаковую долю ( $60\text{--}70\%$ ) от разрывной прочности, у тонких волокон наблюдаются большие адсорбционные эффекты упругого последействия и ползучести.

Для установления роли поверхностных дефектов в адсорбционных явлениях упругого последействия и ползучести стеклянные волокна обрабатывались плавиковой кислотой. Обнаружено, что начиная с толщины

стравленного слоя в 0,3—0,5  $\mu$ , упрочнение волокон после обработки достигает 300% для толстых волокон, и эти высокие значения прочности сохраняются постоянными при любых толщинах стравленного слоя. У волокон диаметром 5—7  $\mu$  установлена та же закономерность, но упрочнение после обработки их поверхности плавиковой кислотой составляет только 25—30%. При деформировании «обработанных» стеклянных волокон в воде упругое последствие у них не развивается при таких напряжениях, при которых оно обнаруживалось ранее. Вследствие упрочнения волокон развитие упругого последствия наблюдается при значительно больших напряжениях, но величина остаточной деформации понижается.

На поверхности тонких стеклянных волокон промышленного производства имеются различного рода дефекты — слабые места. Деформация в адсорбционно-активной среде увеличивает их размеры и усиливает концентрацию напряжений, приводящих к развитию микротрещин, что таким образом облегчает разрушение волокон.

Наибольшее понижение поверхностной энергии стеклянных волокон наблюдается при покрытии их поверхности пленкой адсорбируемой воды или водных растворов поверхностно-активных веществ, обладающих высокой полярностью. Смачивание неполярной углеводородной средой аналогично действию сухого воздуха и приводит к наибольшим значениям прочности, устраняя явления последствия и ползучести.

Институт физической химии  
Академии наук СССР  
Всесоюзный научно-исследовательский институт  
стеклянного волокна

Поступило  
18 II 1954

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> F. Kohlrausch, Ann. phys. chem., 110, 337 (1863). <sup>2</sup> P. Phillips, Phil. Mag., 9, 520 (1905). <sup>3</sup> J. Peuchès, J. Soc. Glass-Techn., 36, 170, 164 (1952). <sup>4</sup> I. Murgatroyd, ibid., 148, 291 (1948). <sup>5</sup> N. Taylor, J. Appl. Phys., 18, 11, 943 (1947). <sup>6</sup> S. Pearson, J. Soc. Glass-Techn., 36, 169, 105 (1952). <sup>7</sup> J. Fitzgerald, J. Am. Cer. Soc., 34, 10—11, 314 (1951). <sup>8</sup> П. А. Ребиндер, Г. И. Логгинов, ДАН, 30, 6, 489 (1941). <sup>9</sup> П. А. Ребиндер, Юбилейн. сборн. АН СССР к 30-летию Окт. рев., 1, 1947. <sup>10</sup> Г. И. Логгинов, М. П. Элинзон, Материалы и констр. в соврем. архитектуре, № 2, 95 (1948). <sup>11</sup> Г. И. Логгинов, Д. П. Орлов, ДАН, 70, 2 (1950). <sup>12</sup> Г. Н. Кукин и др., Учение о волокнистых материалах, гл. 7, 1949. <sup>13</sup> F. Orowan, Nature, 154, 341 (1944). <sup>14</sup> T. Baker, F. Preston, J. Appl. Phys., 17, 3, 162 (1946). <sup>15</sup> М. С. Асланова, ДАН, 95, № 6 (1954).