

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. С. АСЛАНОВА

**ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИОННО-АКТИВНОЙ СРЕДЫ
НА ПРОЧНОСТЬ СТЕКЛЯННЫХ ВОЛОКОН**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 18 II 1954)

По представлениям П. А. Ребиндера и его школы (¹⁻³), поверхностные дефекты являются наиболее опасными из-за физико-химического взаимодействия поверхности с окружающей средой, приводящей к снижению поверхностной энергии твердого тела.

Адсорбционное понижение прочности и облегчение деформации заключается в облегчении образования и развития микротрещей (микротрещин) в поверхностном слое при деформировании любого твердого тела под влиянием адсорбционного слоя поверхностно-активных веществ из окружающей среды. Адсорбирующиеся вещества проникают внутрь поверхностных микротрещин и развивают зародышевые трещины.

С уменьшением диаметра образцов уменьшается вероятность встречи опасных дефектов как на поверхности, так и в объеме твердого тела, чем и объясняется высокая прочность на разрыв тонких кварцевых и стеклянных волокон (^{4, 5}).

При исследовании влияния среды на прочность кварцевых и стеклянных волокон, вытянутых из стеклянных палочек, С. Н. Журков (⁶) установил, что прочность волокон, разорванных в вакууме, в 3—4 раза выше прочности волокон, разорванных в парах воды.

Современный метод производства стеклянного волокна из расплавленной стекломассы позволяет получать более однородные волокна, но, как показали исследования А. Ф. Зака (⁷), и этот процесс формирования благоприятствует образованию поверхностных микротрещин.

Наши исследования были посвящены изучению влияния среды и адсорбирующихся веществ на прочность стеклянных волокон промышленного производства при кратковременном и длительном действии напряжений в этих средах. Эти вопросы имеют большое научное и практическое значение. Они недостаточно изучены и для стекла в массивном виде (⁸⁻¹⁰) и впервые поставлены нами при исследовании физико-химических явлений при деформации стеклянных волокон.

Объектом исследования служили стеклянные волокна диаметром 5,8 μ различного химического состава. Исследования проводились в воздухе различной степени влажности, в неполярном керосине, в воде и водных растворах поверхностно-активных веществ*. В качестве типичных поверхностно-активных веществ выбирались такие, которые адсорбируются на поверхности стеклянных волокон без каких-либо возможных химических взаимодействий (олеат калия, диоктилсульфосукцинат Na (аэрозоль ОТ), изоамиловый спирт и велан (катионактивное соединение, в котором четвертичный азот связан с амидной или сложноэфирной группой)). Прочность волокон в различных средах определялась на динамометрах весового типа (средняя квадратичная ошибка не превы-

* Автор с благодарностью отмечает участие в экспериментальной части С. З. Вольской, В. А. Ратобильской и Е. С. Лерман.

шала 4%). При массовых испытаниях волокон в различных средах при длительно действующих нагрузках они подвергались растяжению при помощи подвешенного груза. Особое внимание уделялось надежности закрепления волокон в специальных зажимах. Измерялось время от момента приложения нагрузки до разрыва образца в зависимости от величины растягивающего напряжения.

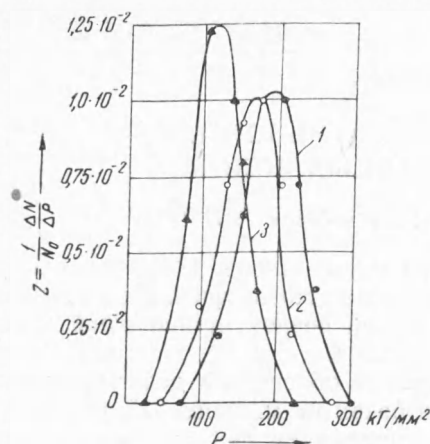


Рис. 1. Кривые распределения прочности на разрыв волокон из алюмоборосиликатного стекла в различных средах. 1 — неполярный керосин, 2 — вода, 3 — 0,5% раствор велана

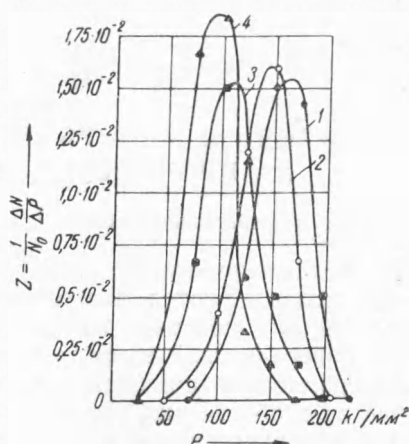


Рис. 2. Кривые распределения прочности на разрыв волокон из натриево-кальциевосиликатного стекла в различных средах. 1 — неполярный керосин, 2 — вода, 3 — 0,5% раствор аэрозоля ОТ, 4 — 0,5% раствор олеата калия

Особый интерес представляет адсорбционное понижение прочности волокон из алюмоборосиликатного стекла в воде и водных растворах поверхностно-активных веществ. Эти волокна и материалы на их основе обладают высокой химической устойчивостью к воде и не изменяют свою прочность после пребывания во влажной атмосфере в течение нескольких лет и последующего высушивания⁽¹¹⁾.

Аналогичные данные мы получили в некоторых средах при измерении прочности на разрыв волокон из бесщелочного фосфатного стекла, не содержащего кремнезема.

Было обнаружено, что смачивание неполярной углеводородной жидкостью аналогично действию относительно сухого воздуха. Вследствие гидрофильности стеклянных волокон наибольшее понижение их поверхностной энергии происходит при адсорбции воды.

Добавки к воде поверхностно-активных веществ от 0,5 до 0,9% способствуют адсорбционному понижению прочности волокон и ведут они себя избирательно, в зависимости от степени гидрофильности волокон.

На поверхности волокон из алюмоборосиликатного стекла хорошо адсорбируются из водных растворов изоамиловый спирт и велан, что и приводит к снижению прочности этих волокон по отношению к воде до 25%, а по отношению к неполярному керосину — до 40% (см. рис. 1).

У волокон из натриево-кальциевосиликатного стекла адсорбционное понижение прочности особенно ярко выражено в водных растворах олеата калия и велана (см. рис. 2).

Механизм адсорбционного действия поверхностно-активных веществ на стекле вызывается тем, что полярные группы этих веществ OH, COOH, NH₂ и др. адсорбируются на поверхности, ориентируясь углеводородными цепями наружу⁽¹²⁾.

Понижение прочности стеклянных волокон в воде и водных растворах адсорбирующихся веществ представляет обратимый процесс, так как во-

локна при высыхании восстанавливают свою прочность. Это говорит о том, что при кратковременном погружении их в воду не возникает никаких необратимых явлений, которые могли бы происходить под влиянием только химических процессов, в частности растворения. Обратимая адсорбция поверхностно-активных веществ из водных растворов оказывает значительное действие на разрушение стеклянных волокон.

Таблица 1

Зависимость адсорбционного эффекта от диаметра стеклянных волокон

Стекло	Диаметр волокна в μ	Прочность на разрыв кг/мм^2		Понижение прочности в % $\frac{P_0 - P_A}{P_0} \cdot 100$
		в неполярн. керосине P_0	в воде P_A	
Алюмоборосиликатное	2,4	347,8	345,1	0
	5,8	240,0	200,0	17,0
	19,5	109,5	84,1	23,3
	63,0	55,4	41,4	26,1
Натриево-кальцево-силикатное (20% Na_2O)	5,3	124,5	101,6	18,5
	27,9	85,3	61,4	28,1

Важным являлось установление зависимости адсорбционного эффекта от диаметра волокон (табл. 1).

Как видно из приведенных в табл. 1 данных, эффект адсорбционного понижения прочности в воде возрастает с увеличением диаметра волокон.

Таким образом, при кратковременно приложенных напряжениях влажность воздуха не оказывает влияния на прочность волокон диаметром менее 3μ , что имеет важное практическое значение для процесса формирования и текстильной переработки стеклянных волокон промышленного производства. Это показывает, что на поверхности таких тончайших волокон наличие дефектов сведено до минимума.

Важное значение имеет влияние внешней среды и наличие в ней растворенных адсорбирующихся веществ на процесс деформации стеклянных волокон при длительном действии напряжения. Наши экспериментальные данные показывают, что в этих условиях возникают «усталостные» явления в результате проникновения адсорбирующихся веществ вглубь волокон по слабым местам (развивающимся микротрещинам).

В сухом неполярном керосине стеклянные волокна могут без разрушения длительно выдерживать напряжения, близкие к пределу прочности. Во влажном воздухе и в воде волокна медленно разрушаются уже при нагрузках, равных 55—60% от их средней прочности в данной среде (см. рис. 3). Это указывает на то, что адсорбционное действие среды при медленных деформациях особенно активно.

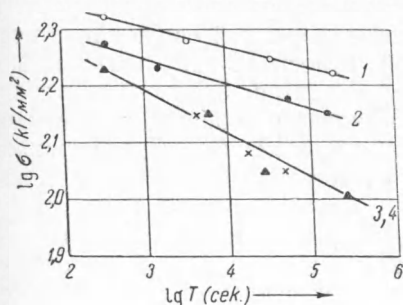


Рис. 3. Зависимость между разрывным временем и прилагаемым напряжением для волокон из алюмоборосиликатного стекла в различных средах. 1 — неполярный керосин, 2 — воздух (относительная влажность 30%), 3 — воздух (относительная влажность 85%), 4 — вода

Интересно отметить, что в первые минуты нагружения прочность на разрыв зависит от состава стеклянных волокон (см. рис. 4), но при длительном действии напряжений в воде разрушаемость волокна становится практически не зависящей от их химического состава. Особенно резкое снижение прочности во времени наблюдается при деформировании стеклянных волокон в водных растворах поверхностно-активных веществ (табл. 2), и в этом случае разрушаемость волокон не зависит от их состава.

Влияние адсорбционно-активной среды на прочность стеклянных волокон на разрыв и разрушение при длительном действии напряжений (диаметр волокна 5,8 μ , зажимная длина 30 мм)

Среда	Стекло			
	Алюмоборосиликатное		Натриево кальциево-силикатное	
	Прочность на разрыв кг/мм^2	напряжение в кг/мм^2 , при котор. более 60% волокон разрушаются в течение 1 часа	прочность на разрыв кг/мм^2	Напряжение в кг/мм^2 , при котор. более 60% волокон разрушаются в течение 1 часа
Неполярный керосин . . .	191,4	153,1	174,6	132,5
Вода	163,4	121,2	140,5	102,3
0,9% раствор олеата калия	155,6	102,3	97,8	75,0
0,5% раствор аэрозоля ОТ	147,5	102,3	114,2	80,0
2,5% раствор изоамилового спирта	143,9	80,0	—	75,0
0,5% раствор велана . . .	120,4	80,0	110,5	62,5

При добавках к воде изоамилового спирта и велана усталостные явления в волокнах усиливаются, несмотря на то, что такие добавки являются химически инертными. В таких адсорбционно-активных средах разрушение волокон происходит при нагрузках, составляющих 50% от их средней разрывной прочности в воде.

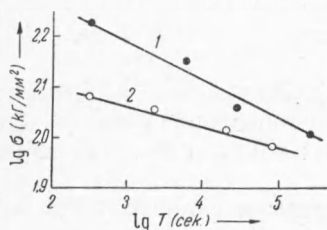


Рис. 4. Влияние состава стекла на разрушение волокон при длительном действии напряжений в воде. 1 — алюмоборосиликатное стекло, 2 — натриево-кальциевосиликатное стекло

Экспериментально установлено, что после снятия нагрузки происходит релаксация деформаций и восстановление прочности стеклянных волокон. Показано, что волокно может подвергаться многократному приложению растягивающей нагрузки при условии, если эти нагрузки периодически снимаются и деформация волокна происходит в неполярной углеводородной среде или в воздухе с низкой относительной влажностью. С увеличением диаметра волокон усталостные явления становятся особенно заметными уже при низких напряжениях. Среда также

оказывает влияние на прочность волокон диаметром менее 3 μ в условиях длительного действия напряжений.

Таким образом, явление усталости стеклянных волокон при статических нагрузках обуславливается адсорбцией воды из влажной атмосферы или поверхностно-активных веществ из водной среды на поверхностях микротрещин, развивающихся во времени при деформировании волокон.

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

Поступило
13 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Ребиндер, Докл. на VI съезде физиков, 1928; ЖТФ, 1, 7—8 (1932).
- ² П. А. Ребиндер, Л. А. Шрейнер, К. Ф. Жигач, Понижители твердости в бурении, Изд. АН СССР, 1944. ³ П. А. Ребиндер, Юбилейн. сборн. АН СССР к XXX-летию Окт. революции, 1, 1947, стр. 533. ⁴ А. П. Александров, С. Н. Журков, Явление хрупкого разрыва, 1933. ⁵ С. Н. Журков, ЖТФ, 4, 9, 1640 (1944).
- ⁶ С. Н. Журков, ЖЭТФ, 1, 4 (1941). ⁷ А. Ф. Зак, ЖТФ, 22, 10, 1543 (1952).
- ⁸ F. O'govan, Nature, 154, 341 (1944). ⁹ T. Baker, F. Preston, J. Appl. Phys., 17, 3, 162 (1946). ¹⁰ Г. М. Бартнев, ДАН, 71, № 1 (1950). ¹¹ М. С. Асланова, С. З. Эдельштейн, Сборн. тр. ВНИИ стекловолокна, № 2 (1952). ¹² П. А. Ребиндер и др., Исследования в области поверхностных явлений, 1936.