

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

1979

№ 9

УДК 541.64:539.3

РАЗРУШЕНИЕ АРМИРОВАННЫХ ПЛАСТМАСС В ЖИДКИХ АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

Макаров В. Г., Перлин С. М., Маенков Ю. А.

Исследована кинетика снижения прочностных показателей фенольного стеклотекстолита под влиянием агрессивных сред: 10% едкого натра; 5% серной кислоты и воды. Показано, что разрушение стеклопластиков в недеформированном состоянии идет как процесс первого порядка, в условиях одностороннего растяжения – представляет процесс второго порядка. Приведены кинетические параметры, описывающие процесс разрушения изученного стеклотекстолита, и показана возможность применения кинетических уравнений для прогнозирования длительного срока службы стеклопластиков.

В настоящее время отсутствует последовательная теория, объясняющая поведение армированных пластмасс в агрессивных средах. Необходимость глубокого экспериментального и теоретического исследования этого вопроса с целью создания инженерных методов расчета изделий из стеклопластиков очевидна.

В литературе приведены многочисленные экспериментальные данные по снижению физико-механических показателей стеклопластиков и делаются попытки объяснения механизма их разрушения под действием агрессивных сред. Так, в работе [1] снижение прочности гетерогенных материалов связывают с деструкцией смолы и гидролизом стекловолокнистого наполнителя, Вайтхауз и Вилдмэн [2] – объясняют осмотическими явлениями и адсорбционным расклиниванием, а Похл [3] считает, что причиной ухудшения механических показателей является пластифицирующее действие сорбированной влаги. Ряд авторов делают попытку временной аппроксимации изменения прочностных показателей стеклопластиков. Так, в работах Кэмэла и Саксона [4] и Перлина [5] для описания кратковременной прочности в агрессивных средах при испытаниях ненапряженных стеклопластиков использована сходная математическая модель. Гольдфайн [6], исследуя разрушение напряженного полиэфирного стеклопластика в щелочной среде, применял параметры уравнения химической реакции второго порядка.

Приложение напряжения качественно меняет ход процесса разрушения по сравнению с разрушением ненапряженного материала [7]. При этом наиболее полное раскрытие характеристик пластмасс и коррозионно-адсорбционных процессов дают испытания при растяжении [8].

Настоящая работа посвящена исследованию кинетических закономерностей разрушения стеклотекстолитов под действием агрессивных сред и растягивающего напряжения *.

Объектом исследования явился двухслойный стеклопластик толщиной 0,2 мм на основе БФ-2 и стеклоткани Т-1, изготовленный методом горячего прессования при 120° и давлении 30 кГ/см². Листы стеклотекстолита подвергали термообработке при 80° в течение 120 час. и кондиционированию при 65% влажности и 20° в течение 240 час.

* В эксперименте принимали участие А. А. Антонов и А. И. Ананьев.

Образцы для коррозионных испытаний представляли карточки размером 70×180 мм, площадь которых позволяла вырезать необходимое количество образцов для механических испытаний. Кромки карточек покрывали пятью слоями БФ-2 для предотвращения проникновения среды с торцов. Образцы свободно подвешивали в сосудах с агрессивной средой или закрепляли в зажимах рычажного устройства, позволявшего создавать напряжение до 600 кГ/см². В качестве коррозионных сред применяли воду, 10%-ный едкий натр и 5%-ную серную кислоту. Кислотность сред в ходе эксперимента контролировали с помощью рН-метра ЛПУ-01 и поддерживали в пределах 0,05 ед. рН. Образцы, прошедшие коррозионные испытания, промывали дистиллированной водой, протирали фильтровальной бумагой для удаления поверхностной влаги и взвешивали с точностью до 0,001 г. После взвешивания из карточек вырезали образцы для механических испытаний при растяжении, которые проводили не позднее 1 часа после извлечения материала из среды. Каждую точку на кинетической кривой определяли по испытаниям 3–4 образцов. Коэффициент вариации при определении разрушающего напряжения не превышал 5% для исходных образцов, а для образцов, прошедших коррозионные испытания, 4,2–3,1%. Исходные показатели механической прочности стеклопластиков определяли по результатам испытаний 20 произвольно выбранных образцов. Часть образцов высушивали над пятиокисью фосфора для определения времени обратимого снижения прочности стеклопластиков.

Для оценки прочностных показателей использовали коэффициент остаточной прочности $K = \sigma/\sigma_0$, где σ_0 и σ разрушающие напряжения при растяжении исходных образцов и образцов после коррозионных испытаний (кГ/см²).

Экспериментальные данные представлены на рисунке, из которого видно, что в начальный период увлажнения материала происходит быстрое, нелинеаризующееся в выбранных координатах, снижение прочности. Продолжительность этого периода определяется видом агрессивной среды и уровнем нагрузки, составляя для ненапряженных стеклотекстолитов от 50 до 800 час., напряженных – до 200 час.

Снижение прочности стеклопластиков при кратковременном увлажнении носило обратимый характер – высушенные образцы восстанавливали первоначальную прочность, при этом прочностные показатели влажных образцов, испытывавшихся в ненапряженном состоянии, коррелировались с величиной водопоглощения зависимостью, аналогичной полученной Романенковым [9]

$$K = \alpha + \beta \lg(W + 0,06), \quad (1)$$

где $\alpha = 0,87$ и $\beta = -0,074$ коэффициенты, W – водопоглощение (%). Коэффициент корреляции уравнения (1) составляет величину 0,895 при надежности вывода 0,999.

Разрушение стеклотекстолитов, начиная с некоторого времени ($t - \tau_0$), хорошо аппроксимируется зависимостями

$$1/K = A + B(t - \tau_0) \quad (2)$$

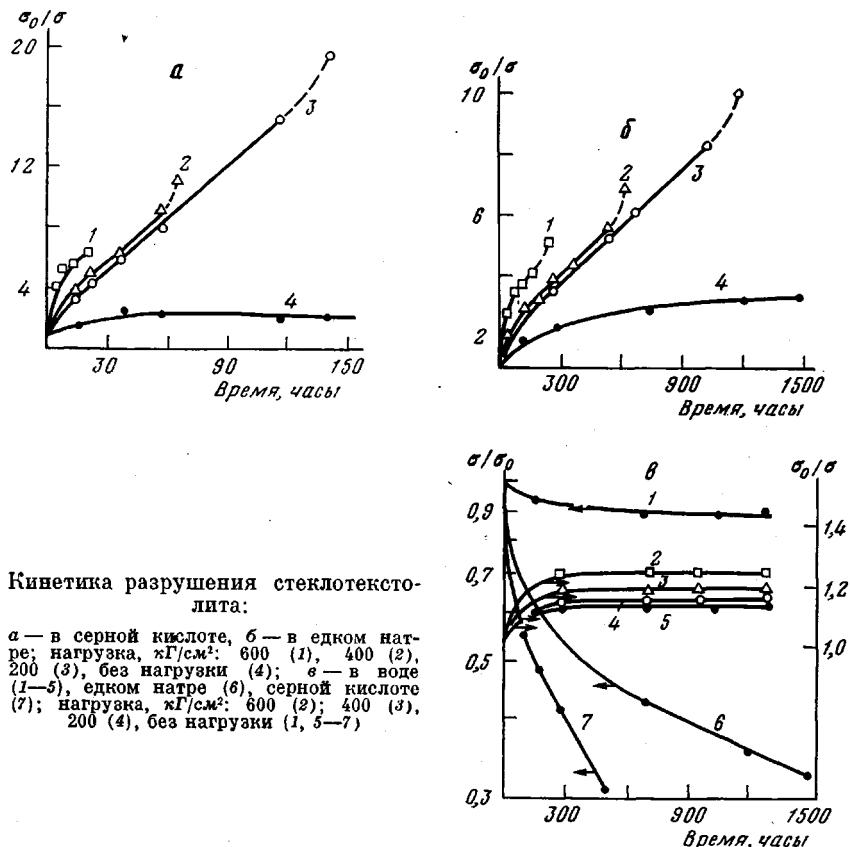
$$\lg K = C - D(t - \tau_0), \quad (3)$$

где A, B, C, D – коэффициенты, t – общая продолжительность испытаний, τ_0 – продолжительность нелинейного изменения прочности (часы).

Выражение (2) описывает кинетику разрушения деформированного, а (3) – недеформированного материала. Выход на линейную зависимость, как показал анализ, зависит от природы среды, тесная корреляционная зависимость имеет место в серной кислоте, начиная с 10–30 час., в щелочи – 500–100 час. и воде – 200–400 час. для деформированных стеклотекстолитов, а для недеформированных материалов в этих же средах после 90, 180 и 800 час. соответственно.

Коэффициенты корреляционных уравнений могут быть легко определены с помощью метода наименьших квадратов по опытным данным. Параметры C и D уравнения (3) могут быть выражены через соответствующие коэффициенты $\lg a = C$ и $D = 0,43b$ экспоненциальной зависимости. Коэффициенты a и b , а также обратные величины параметров A и B уравнения (2) представлены в таблице.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Наличие в полимерном связующем многочисленных дефектов структуры создает условия для поглощения стеклопластиком агрессивной среды. Проникающее в материал низкомолекулярное вещество заполняет пустоты полимерной матрицы и вызывает пластификацию связующего при механических испытаниях. При этом имеет место корреляция между прочностью и величиной водопоглощения (по уравнению (1)). Доля механической прочности материала, снижение которой происходит за счет физического и адсорбционного действия среды в начальном периоде испытаний [10], может быть



оценена величиной $1-a$ или обратной величиной отрезка, отсекаемого кинетической кривой, экстраполированной до $t=0$ деформированных стеклопластиков. Анализируя данные таблицы, можно отметить, что с увеличением деформации материала снижение прочности за счет влияния этих факторов увеличивается. Так, если в воде снижение прочности стеклопластиков при кратковременном воздействии среды находилось в пределах от 8% в недеформированном состоянии до 17% при напряжении $600 \text{ kG}/\text{cm}^2$, то в серной кислоте оно составляло соответственно уже 40 и 74%.

Длительное воздействие агрессивной среды приводит к развитию необратимых коррозионных процессов на границе раздела стекловолокно — связующее, скорость которых определяется средством химического агента к компонентам стеклопластика. Раскрытие дефектов структуры полимерного связующего под влиянием растягивающих усилий облегчает проникновение среды вглубь материала и тем самым приводит к более раннему проявлению необратимой потери прочности. Кислота, достигая поверхности стеклонаполнителя, растворяет щелочные окислы, входящие в состав стекловолокна; продукты, объем которых превышает размеры де-

Кинетические параметры разрушения стеклотекстолитов в агрессивных средах

Среда	Без нагрузки		Нагрузка, кГ/см ² *		
	<i>a</i>	<i>b</i> ·10 ⁴	200	400	600
Вода	0,92	0,46	0,89/0,111	0,85/0,102	0,83/0,110
Едкий натр	0,54	3,79	0,52/60,3	0,48/61,2	0,40/59,3
Серная кислота	0,60	14,90	0,51/155,4	0,42/148,2	0,26/149,0

* Величина в числителе соответствует величине $1/A$, в знаменателе $(1/B) \cdot 10^4$ — зависимости (2).

фектов, оказывают расклинивающее действие, которое в сочетании с внешней нагрузкой приводит к катастрофическому падению прочности армированного пластика.

В щелочной среде имеет место повышенная гидрофильтность связующего стеклопластиков, связанная с заменой водорода фенольных звеньев полиметиленфенольной сетки на ионы натрия. Возникающие при этом напряжения вполне достаточны для разрушения не только физических, но и химических связей [11]. Достигая поверхности наполнителя, щелочь медленно растворяет двуокись кремния, входящую в состав алюмоборосиликатного стекла. При испытаниях напряженных стеклотекстолитов химическое действие щелочи усиливается физико-химическими эффектами на границе раздела фаз. Молекулы поверхностно-активного вещества (щелочи), проникая в развивающиеся под действием внешнего напряжения дефекты стеклонаполнителя, покрывают образующиеся в них новые поверхности, способствуя развитию необратимых процессов.

При испытаниях в воде, не имеющей ярко выраженного химического средства к компонентам стеклопластика, происходит медленное снижение прочности, которое, однако, подчиняется тем же закономерностям, что и разрушение в более агрессивных средах.

Взаимодействие химического агента со стеклопластиком упрощенно можно представить реакциями



где *m* и *n* — стехиометрические коэффициенты, *A* — агрессивный агент, *H* — стеклонаполнитель, *M* — связующее. Выражения (4) и (5) отражают взаимодействие химического агента с полимерной матрицей и стеклонаполнителем на границе раздела фаз стекловолокно — связующее.

В большинстве случаев первая реакция не оказывает влияния на интенсивность снижения прочности, так как стабильность механических показателей полимерных материалов определяется концентрацией активных связей на границе раздела фаз [12]. С учетом этого для описания разрушения гетерогенного материала под влиянием внешних условий можно использовать аппарат формальной кинетики.

Интенсивность разрушения стеклопластика определяется скоростью химической реакции на границе раздела фаз, в ходе которой происходит уменьшение концентрации активных связей, обеспечивающих совместную работу компонентов гетерогенного материала.

$$v = -k[H]^n[A], \quad (6)$$

где *v* — скорость снижения прочности, *[H]* и *[A]* — концентрация активных связей и химического агента на границе раздела фаз, *k* — коэффициент.

При испытаниях в ненапряженном состоянии транспортировка среды к поверхности раздела идет по диффузионному механизму, обеспечивающему

постоянное количество среды и лимитирующему протекание процесса разрушения стеклопластика по первому порядку относительно остаточной прочности материала.

Под влиянием растягивающих усилий, концентрация агрессивного вещества [A] на границе раздела фаз будет увеличиваться, так как раскрытие дефектов структуры связующего способствует проникновению низкомолекулярного вещества, по механизмам более интенсивным, чем диффузионный. При рассмотрении соотношения (6) видно, что увеличение [A] для деформированного материала формально эквивалентно увеличению порядка реакции, т.е. увеличению показателя степени при [H], если (A) принять неизменным.

Выражение (6) удобнее выразить через прочностные показатели

$$dK/d\tau = -bK^n \quad (7)$$

Здесь n — порядок реакции, b — константа скорости разрушения, $\tau = t - \tau_0$ — время химической коррозии материала, K — остаточная прочность стеклопластика.

При изучении полученных данных по изменению прочности стеклотекстолитов при длительной экспозиции было установлено, что линейный характер зависимости $\lg K - \tau$ сохраняется в кислых и щелочных средах до значения $K = 0,08 - 0,12$, а в воде $K = 0,78$, и при дальнейшей экспозиции кинетическая кривая асимптотически приближается к некоторой предельной величине K_∞ .

Наличие остаточной прочности необходимо учитывать при интегрировании уравнения (7)

$$K - K_\infty = C_1 \exp(-b_1 \tau) \quad (8)$$

$$-1/(K - K_\infty) = C_2 - b_2 \tau \quad (9)$$

Выражение (8) описывает снижение прочности для недеформированного, (9) — деформированного стеклопластика. При $t = \tau_0$ величина $K - K_\infty = -a$ и $C_1 = a$; $C_2 = -1/a$, поэтому

$$K - K_\infty = a \exp(-b_1 \tau) \quad (10)$$

$$1/(K - K_\infty) - 1/a = b_2 \tau \quad (11)$$

Сопоставляя полученные зависимости с уравнениями (2) и (3), можно сделать вывод, что левая часть корреляционных формул в неявном виде содержит величину остаточной прочности; при $t = t_\infty$, $K = K_\infty$. Совместный анализ кинетических уравнений с корреляционными зависимостями (11) и (2), (10) и (3) позволяет сделать вывод, что эмпирические зависимости (2) и (3) не только формально аппроксимируют снижение прочности, но и имеют определенный физический смысл. Так, свободный член в этих уравнениях представляет долю механической прочности, соответствующей химической коррозии материала, и характеризует относительную стойкость стеклопластика к жидкой среде.

Химическая стойкость стеклопластиков характеризуется не только их относительной устойчивостью, но и константой скорости разрушения, выраженной коэффициентом при аргументе. Рассматривая значения констант скоростей, приведенные в таблице, можно отметить значительно меньшую стойкость стеклотекстолитов в щелочных и особенно кислых средах по сравнению с нейтральными. В условиях одноосного растяжения эти различия еще выше. Естественно, что это сказывается на продолжительности работоспособности материала. Кинетический анализ экспериментальных данных позволяет более объективно оценивать устойчивость армированных пластмасс, при этом корреляционные уравнения могут быть использованы для прогнозирования длительного срока службы стеклопластиков.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. James, R. Norman, M. Stone, Plast. and Polymer, 36, 21, 1968.
2. A. Whithouse, D. Wildman, Reinforc. Plast., 9, 137, 1965.
3. G. Pohl, Plaste und Kautschuk, 13, 16, 1966.
4. M. Kamel, R. Saxon, Mod. Plast., 44, 150, 1967.
5. С. М. Перлин, Нгуен Ван Тхан, В сб. Механические свойства конструкционных полимерных материалов при эксплуатации в различных средах, Львов, 1972, стр. 124; С. М. Перлин, Докторская диссертация, Москва, МИНХ и ГП им. И. М. Губкина, 1974.
6. S. Goldfein, J. Appl. Polymer Sci., 10, 1737, 1966.
7. Ю. С. Зуев, Разрушение полимеров под действием агрессивных сред, «Химия», 1972, стр. 229.
8. А. А. Шевченко, В сб. Коррозия химической аппаратуры, «Машиностроение», 1964, стр. 165.
9. И. Г. Романенков, Пласт. массы, 1966, № 2, 70.
10. Е. Б. Тростянская, А. Р. Бельник, О. Д. Черникова, А. М. Пойманов, Физико-химич. механика материалов, 1973, № 2, 37.
11. В. Г. Макаров, Т. К. Косаченко, М. Г. Ярцев, Механика полимеров, 1973, № 2, 377.
12. М. Л. Оржаховский, Пласт. массы, 1966, № 5, 60.

THE FRACTURE OF REINFORCED PLASTICS IN LIQUID AGGRESSIVE MEDIA

Makarov V. G., Perlin S. M., Majenkov Yu. A.

S u m m a r y

The kinetics of the reduction of phenol glass-reinforced plastic strength properties under the action of aggressive media: 10% sodium hydroxyde, 5% sulfuric acid and water has been investigated. It is shown that the fracture of glass-reinforced plastics under the undeformed state occurs as a process of the first order and under the conditions of uniaxial extension it is a process of the second order. The kinetic parameters describing the fracture process of the glass-reinforced plastic are given and a possibility to use the kinetic equations for the forecast of glass-reinforced plastic workability range is shown.
