

## Влияние размера наполнителя из стекла на долговечность полистирола

### The influence of glass filler size on the durability of polystyrene

*В.П. ЯРЦЕВ, А.В. ЕРОФЕЕВ, М.А. ПОПОВ*

*V.P. YARTSEV, A.V. EROFEEV, M.A. POPOV*

Институт архитектуры, строительства и транспорта ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»,

г. Тамбов, Россия

Institute of Architecture, Construction and Transport of the Tambov State Technical University, Tambov, Russia

av.erofeev@yandex.ru

На примере наполнения полистирола шарообразными гранулами неорганического стекла показано, что неорганическое стекло при взаимодействии с полимером проявляет себя как адгезивно-активный упрочняющий материал, что подтверждается изучением с позиций термофлуктуационной концепции разрушения влияния дисперсности гранул неорганического стекла на работоспособность наполненного полимера, в первую очередь, на изменение термофлуктуационных констант.

*Ключевые слова:* адгезия, наполнение, неорганическое стекло, полистирол, структурно-механическая константа, термофлуктуационная концепция

Using the example of polystyrene filling with spherical granules of inorganic glass, it was shown that inorganic glass, when interacting with a polymer, manifests itself as an adhesively active reinforcing material. This is confirmed by the study of the effect of dispersion of inorganic glass granules on the performance of the filled polymer, first of all, on the change of its thermal fluctuation constants, from the standpoint of the thermofluctuation concept of destruction.

*Keywords:* adhesion, filling, inorganic glass, polystyrene, structural and mechanical constant, thermofluctuational concept

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-33-35

Согласно механическим представлениям, разрушение материала является критическим событием, наступающим при достижении напряжения определенной величины [1]. Однако опытным путем доказано, что разрушение может наступать при напряжениях, меньших критических, причем чем меньше величина напряжения, тем больше время, которое потребуется для того, чтобы материал разрушился. Систематическое изучение временной зависимости прочности, а также температурной зависимости долговечности, привело к выявлению связи между постоянно действующим напряжением  $\sigma$ , временем до разрушения  $\tau$  и температурой эксплуатации  $T$ , которая в окончательном виде выражается следующей формулой (обобщенное уравнение Журкова) [2]:

$$\tau = \tau_m \cdot \exp \left[ \frac{U_0 - \gamma \cdot \sigma}{R} \cdot (T^{-1} - T_m^{-1}) \right] \quad (1)$$

где  $R$  – универсальная постоянная;  $\tau_m$ ,  $U_0$ ,  $\gamma$ ,  $T_m$  – постоянные параметры (константы), определяющие прочностные свойства материала, определяемые опытным путем при исследовании зависимости времени до разрушения (долговечности)  $\tau$  от температуры  $T$  при разных напряжениях  $\sigma$ .

Константы уравнения (1), полученные эмпирическим путем, имеют ясный физический смысл. Так, величина  $\tau_m$  соответствует периоду колебания атомов в молекуле или других более крупных кинетических единиц;  $U_0$  – предельная энергия активации процесса разрушения;  $\gamma$  – структурно-механическая константа, отвечающая за эффективность работы механического поля;  $T_m$  – предельная температура существования твердого тела [2].

С позиции термофлуктуационной концепции разрушение есть термическая деструкция, активированная напряжением, в основе которой лежат разрывы химических связей за счет тепловых флуктуаций.

Изменения рецептуры и технологии не вносят изменений в вид термофлуктуационных уравнений, так как они не связывают напрямую технологические факторы со скоростью механического разрушения [3]. Однако стоит отметить, что они раскрывают физическую природу их воздействия на физические и химические связи в материале, показывая, на какие связи для увеличения его работоспособности необходимо воздействовать.

Одним из основных рецептурных способов изменения физико-механических характеристик полимеров является их наполнение. Наполнение является сложным процессом, совмещающим в себе различные механизмы воздействия на полимер. В системе «полимер – наполнитель» важную роль играют процессы, происходящие на границе раздела основных компонентов. На границе раздела образуются тонкие пристенные слои полимера (происходят структурные изменения), которые отличаются замедленными процессами релаксации [4].

Механизм усиления полимера наполнителем является достаточно сложным. Согласно своим представлениям о таком механизме Ю.С. Лазуркин и С.С. Воюцкий предложили схему усиливающего действия наполнителей в пластмассах [5, 6].

1. Между любыми двумя частицами наполнителя образуется ориентированная прослойка полимера, отличающаяся структурной упорядоченностью, что и приводит к повышению прочности. Таким образом, механическая прочность вводимых в полимер частиц должна быть выше прочности самого полимера, причем количество этих частиц, их размеры, дисперсность и распределение по объему должны быть такими, чтобы каждая частица наполнителя тонким слоем обволакивалась полимерной пленкой.

2. Результатом разрушения системы «полимер–наполнитель» является возникновение перенапряжений в граничном слое. Макромолекулы полимера, которые ориентированы перпендикулярно росту трещины, мешают ее расширению. Росту трещины параллельно ориентации препятствуют частицы наполнителя, которые ограничивают зазор полимерной прослойки. При оптимальном количестве наполнителя и его дисперсности, а также равномерном распределении, на пути трещины, образующейся при приложении внешней силы, почти всегда будет находиться ориентированная прослойка полимера или частица наполнителя. И в первом, и во втором случае наблюдается явление торможения трещины.

3. В случае если адгезия наполнителя к полимеру меньше прочности полимера, разрушение происходит по границе «полимер – наполнитель». Этот факт объясняется тем, что в межфазовой границе концентраторов дефектов значительно больше, чем в объеме самого полимера, а именно на этой границе и возникают наиболь-

шие напряжения. Также стоит иметь в виду, что после изготовления в результате термической усадки наполненного полимера связи между полимером и наполнителем ослабевают.

Большой вклад в изучение природы взаимодействия полимера и наполнителя может внести изучение закономерностей изменения термофлуктуационных констант при введении в полимер наполнителя.

В качестве объекта исследования выбран полистирол, наполненный неорганическим стеклом, т.е. исходным полимером выступает полистирол, а наполнителем – шарообразные гранулы стекла неорганического со средним диаметром частиц 160, 470, 665 и 1000 мк. Шарообразные гранулы стекла неорганического добавляются в полимер в количестве 15%. Наполнение полистирола гранулами различного среднего диаметра позволяет изучить влияние дисперсности наполнителя на термофлуктуационные константы разрушения полистирола. Шарообразные гранулы стекла неорганического получают путем пропуска стекляного листа через зазор, который должен быть меньше толщины листа на 0,1–0,2 мм, с последующей их шлифовкой в течение 6–12 часов в шаровой мельнице и рассеиванием на грохоте с определенным набором сит по фракциям. Для удаления примесей шарообразные гранулы последовательно промываются в серной кислоте, спирте и ацетоне, а также сушатся в термошкафу.

Для экспериментального определения констант  $\tau_0$ ,  $U_0$ ,  $\gamma$ ,  $T_m$  проводились измерения долговечности при различных напряжениях и температурах. Полученные экспериментальные данные обрабатывались в координатах  $\lg t - 1/T_m$ , причем каждая точка этого графика представляет собой усредненный результат испытаний 10–12 образцов. Константы  $\tau_m$  и  $T_m$  находятся из положения полюса, в который при экстраполяции сходятся все прямые в координатах  $\lg t - 1/T_m$  (рис. 1). Значения эффективных энергий активации определяются из наклона прямых (рис. 1) на графике  $\lg t - 1/T_m$  по равенству:

$$U(\sigma) = 2,3 \cdot R \frac{\Delta(\lg \tau)}{\Delta(1/T)} \quad (2)$$

Величины  $U(\sigma)$  вычисляются для всех исследованных нагрузок и строится график в координатах  $U - \sigma$ . Значение  $U_0$  получается путем экстраполяции прямой к  $\sigma = 0$ . Константа  $\gamma$  – по углу наклона этого графика.

Для получения надежных результатов зависимости долговечности от обратной температуры определялись не менее чем при 4–5 различных нагрузках.

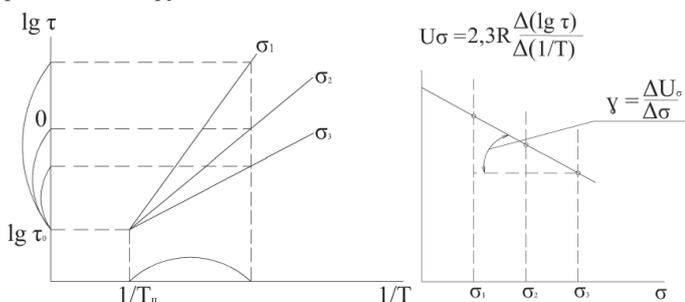


Рис. 1. Схема определения термофлуктуационных констант разрушения.

Итак, любые структурные изменения, в том числе и наполнение полимера, проявляются только в изменении структурно-механической константы  $\gamma$ , остальные же термофлуктуационные константы остаются неизменными [6]. Усиливающее действие наполнителей в термопластах, с одной стороны, связывают с уплотнением и адгезивным взаимодействием при контакте с полимером, а с другой стороны – с чисто механическими процессами, которые обусловлены возникновением на границе раздела «полимер – поверхность» в результате усадок при формировании наполненного полимера больших сил трения [7]. Также существует мнение, что возникающие в ходе формирования полимерной пленки на твердой поверхности внутренние напряжения приводят к значительному уменьшению прочности адгезионной связи. Это мнение подтверждается предположением стремления внутренних напряжений оторвать пленку от подложки. Возникновение внутренних напряжений на границе «полимер – наполнитель», а также их релаксация зависят от многих причин, но в первую очередь от количества контактов полимера с поверхностью наполнителя.

Влияние дисперсности неорганического стекла, вводимого в качестве наполнителя в полистирол, на его работоспособность изучалось с позиции термофлуктуационной концепции разрушения и выше высказанных соображений. Поскольку в полистирол согласно схеме проведения испытания вводится одинаковое весовое количество гранулированного неорганического стекла с разным диаметром гранул шарообразной формы, то суммарная активационная поверхность наполнителя должна падать с увеличением диаметра его гранул. В свою очередь, уменьшение поверхности контакта полистирола с гранулами неорганического стекла должно снижать величину внутренних напряжений, что соответствует увеличению прочности адгезионной связи.

Разрушение наполненного полистирола при вариации дисперсности неорганического стекла проводится в условиях одноосного растяжения при температуре ниже температуры хрупкости. Обработка полученных экспериментальных данных проводилась по описанной выше схеме. Полученные данные обрабатывались в координатах  $\lg \tau - 1/T_m$  (рис. 2).

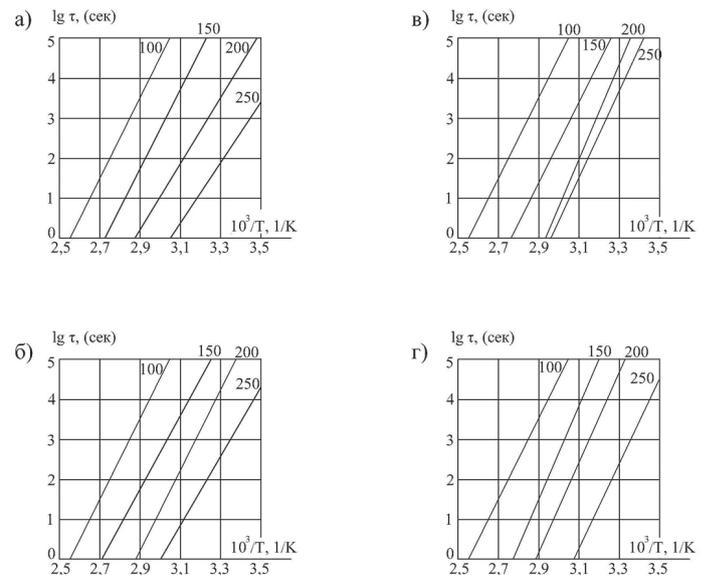


Рис. 2. Связь долговечности с температурой при различных напряжениях для ПС с неорганическим стеклом разной дисперсности: а –  $d_{гр} > 315$  мк; б –  $d_{гр} = 315 \dots 630$  мк, в –  $d_{гр} = 630 \dots 800$  мк, г –  $d_{гр} = 800 \dots 1200$  мк.

Как и предполагалось на основе положений термофлуктуационной концепции разрушения, величины эффективных энергий активации (рис. 3) с ростом диаметра гранул неорганического стекла, т.е. с уменьшением его дисперсности, возрастают. Следовательно, прочность и долговечность наполненного материала повышается. Скорее всего, это связано со снижением коэффициента линейного термического расширения, который тесно связан с температурой полюса  $T_m$ , и увеличением прочности адгезионной связи.

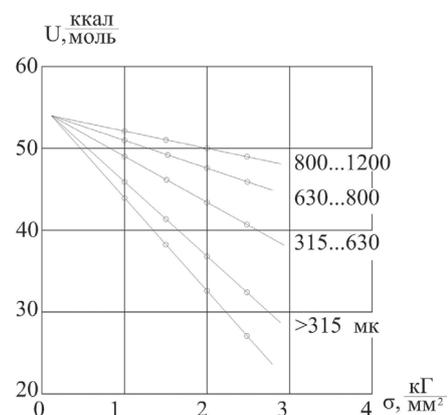


Рис. 3. Зависимость эффективной энергии активации разрушения от напряжения для ПС с неорганическим стеклом разного диаметра гранул шарообразной формы.

В данном случае величина  $U_0$  постоянна, а увеличение эффективной энергии активации происходит за счет падения  $\gamma$  (рис. 4). Величина  $\gamma$  с увеличением среднего диаметра гранул неоргани-

ческого стекла, который определялся для каждой фракции, падает нелинейно. Такой характер зависимости  $\gamma$  от дисперсности наполнителя объясняется конкуренцией двух процессов, связанных с увеличением внутренних напряжений, с ростом дисперсности (падение прочности) и усилением полимерных композиций в результате связывания макромолекулярных цепей поверхностью наполнителя (увеличение прочности).

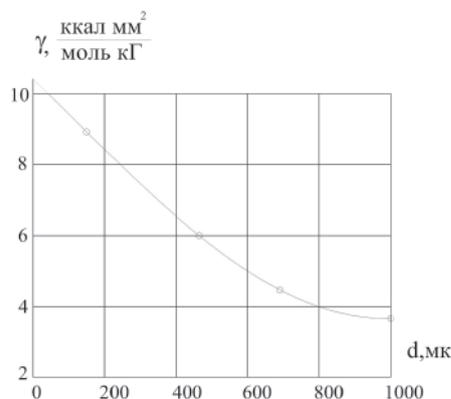


Рис. 4. Зависимость константы  $\gamma$ , характеризующей эффективность механического поля, от среднего диаметра гранул неорганического стекла.

С увеличением диаметра гранул неорганического стекла наблюдается резкое падение величины  $\tau_m$ , которое компенсирует возрастание прочности, т.е. четко проявляется так называемый компенсационный эффект [8]. Падение данной величины ниже  $10^{-13}$  секунд физически нереально. По-видимому, на прямых  $\lg \tau - 1/T$  в области малых долговечностей должен наблюдаться излом, который возможно установить только специальными исследованиями.

По степени упрочнения, оцениваемой отношением  $\gamma^d$  полимерной композиции к  $\gamma_0$  исходного полимера, введение в полистирол неорганического стекла самой высокой дисперсности равнозначно введению физически активных минеральных наполнителей с аналогичным размером частицы [9].

Таким образом, неорганическое стекло при взаимодействии с полимером (полистиролом) проявляет себя как адгезивно активный упрочняющий материал, что может быть использовано для решения ряда прикладных задач в различных отраслях народного хозяйства.

## Литература

1. Леденев, В.В. Конструктивные решения уникальных зданий и сооружений / В.В. Леденев, А. Чхум // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. 2014. № 2 (51). С. 60–70.
2. Ярцев, В.П. Прогнозирование поведения строительных материалов при неблагоприятных условиях эксплуатации / В.П. Ярцев, О.А. Киселева. – Издательство ТГТУ. – 2009. – 124 с.
3. Ярцев, В.П. Влияние основных компонентов термопластов на физико-механические константы материала, определяющие его сопротивление механическому разрушению: дис. ... канд. техн. наук. Тамбовский институт химического машиностроения, научно-исследовательский институт пластических масс, Тамбов – Москва, 1977. – 129 с.
4. Галеев, Р.Р. Разработка поливинилхлоридных строительных материалов с использованием неорганических отходов: дис. ... канд. техн. наук. Казанский государственный архитектурно-строительный университет, Казань, 2007. – 178 с.
5. Лазуркин, Ю.С. Исследование механических свойств стеклообразных полимеров: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М., 1954. – 375 с.
6. Регель, В.Р. Кинетическая природа прочности твердых тел. / В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, А.И. Томашевский. – М.: Наука, 1974. – 560 с.
7. Липатов, Ю.С. Физико-химические свойства наполнения полимеров / Ю.С. Липатов. – М.: Химия. 1991. – 259 с.
8. Ярцев, В.П. Проявление компенсационного эффекта при термоокислительном разложении полимерных материалов / В.П. Ярцев // Известия вузов. Химия и химическая технология. – Иваново, 1986. – Вып. 9. – Т.29. – С. 121–122.
9. Ярцев, В.П. Влияние промышленных отходов на долговечность полиэфирдревесных композитов / В.П. Ярцев, А.А. Маркин // Журнал «Пластические массы» №6, 2011. – С.61–64.