

УДК 691.537

Г. Я. МУСАФИРОВА, кандидат технических наук, Полесский государственный университет, г. Пинск;  
А. С. НЕВЕРОВ, доктор технических наук; Белорусский государственный университет транспорта,  
г. Гомель

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА И КАУЧУКА МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Исследовано влияние низкомолекулярных жидкостей и их смесей на критические температуры фазовых переходов каучука синтетического натрийбутадиенового и смеси полимеров вторичного ударопрочного полистирола и каучука синтетического натрийбутадиенового в соотношении (2–3) : 1. Определены температуры фазовых переходов, потери массы, температуры начала и окончания термоокислительной деструкции, размягчения и другие параметры исследуемых образцов методом дифференциально-термического анализа. Установлено, что примеси низкомолекулярных веществ выполняют функцию пластификатора, снижая критические температуры фазовых переходов исследуемых образцов, и обуславливают большую потерю их массы при нагревании. В то же время оптимально совместимый состав растворителей в интервале температур 220–270 °С увеличивает порог протекания термоокислительной деструкции исследуемых полимеров и их смесей и снижает её интенсивность.

**К**аучук синтетический натрийбутадиеновый является по своей природе высокомолекулярным веществом, при растворении которого в органических растворителях образуются очень вязкие растворы даже при небольшом его содержании, например, 5%-ный раствор каучука в гексане. Высоковязкие растворы плохо смешиваются, вследствие чего и композиции, полученные на основе таких растворов, будут обладать невысокими физико-механическими характеристиками.

С целью повышения термодинамической совместимости каучука синтетического натрийбутадиенового и вторичного ударопрочного полистирола авторами предложен оптимально совместимый состав низкомолекулярных жидкостей (ацетона и гексана в соотношении 36,8 : 63,2 %) [1], рассчитанный с помощью графического метода [2], что позволило получить менее вязкий раствор каучука.

Для подтверждения целесообразности применения рассчитанного состава низкомолекулярных жидкостей в качестве растворителя для каучука и разработанного композиционного материала на основе вторичного ударопрочного полистирола и каучука синтетического натрий-бутадиенового в соотношении (2–3) : 1, а также для определения температур фазовых переходов, окисления, деструкции, изучения влияния пластифицирующего действия растворителей применялся метод дифференциально-термического анализа с использо-

ванием дериватографа Q-1500D системы F. Paulik, J. Paulik.

В процессе программируемого нагревания образца фиксируются происходящие в нем изменения: температура (кривая *T*); потеря массы (кривая *TG*), обусловленная выделением летучих компонентов либо протеканием химической реакции с изменением массы образца (например, разложение с образованием летучих продуктов); поглощение или выделение теплоты (кривая *DTA*) вследствие фазовых переходов, адсорбции или химической реакции.

Нагревание образцов проводили с постоянной скоростью 10 °С/мин в диапазоне температур 20 ... 500 °С. В качестве критерия начала происходящего в материале процесса выбирали температуру, соответствующую точке перегиба на кривой *DTA*.

Для проведения экспериментов применяли:

- 1) каучук синтетический натрий-бутадиеновый (СКБ);
- 2) каучук синтетический натрий-бутадиеновый, пластифицированный оптимально совместимой смесью растворителей ацетона и гексана (СКБ + А + Г);
- 3) каучук синтетический натрий-бутадиеновый, пластифицированный гексаном (СКВ + Г);
- 4) 25%-ный раствор каучука синтетического натрий-бутадиенового в сиккативе (СКВ + сиккатив);
- 5) композиционный материал на основе вторичного ударопрочного полистирола и каучука синтетического натрий-бутадиенового в соотношении (2–3) : 1, совмещённых оптимально совместимой смесью растворителей ацетона и гексана (ВУПС + СКБ + А + Г).

Анализируя изменения, происходящие в образцах СКБ (рисунок 1), СКБ + А + Г (рисунок 2), СКБ + Г (рисунок 3), СКБ + сиккатив (рисунок 4), и оценивая характер кривых  $T$ ,  $DTA$  и  $TG$ , можно заключить, что термическое разложение исследуемых материалов протекает в две стадии.

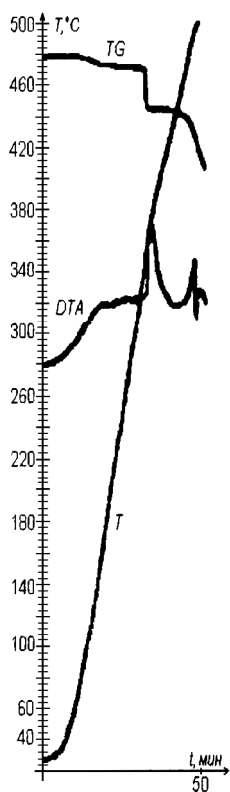


Рисунок 1 – Дериватограмма СКБ

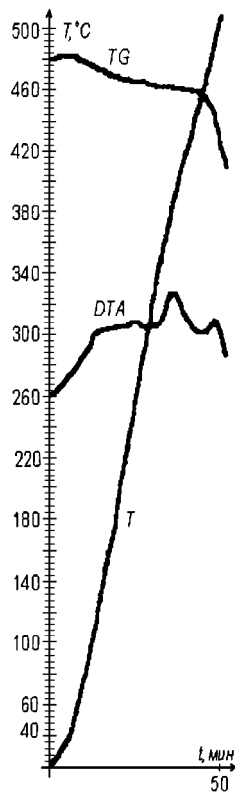


Рисунок 2 – Дериватограмма СКБ + А + Г

На первой стадии из рисунков 1–4 видно, что для каучука температура размягчения составляет 85 ... 90 °С (см. рисунок 1), для СКБ + А + Г (см. рисунок 2), СКБ + Г (см. рисунок 3) – 65 ... 70 °С и для СКБ + сиккатив (см. рисунок 4) – 60 ... 65 °С. Значительное понижение температуры размягчения для образцов СКБ + А + Г, СКБ + Г и СКБ + сиккатив обусловлено пластифицирующим действием растворителя и сиккатива.

При достижении интервала температур 90 ... 180 °С (каучук) (см. рисунок 1) и 70 ... 160 °С СКБ + А + Г (см. рисунок 2), СКБ + Г (см. рисунок 3) и СКБ + сиккатив (см. рисунок 4) полимеры переходят в вязкотекучее состояние: интенсивность теплового движения молекул возрастает, что способствует увеличению скорости испарения низкомолекулярной фракции и приводит к уменьшению массы исследуемых образцов.

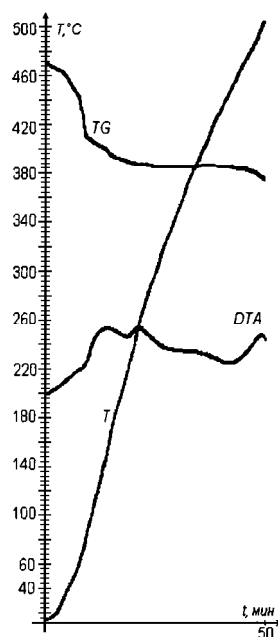


Рисунок 3 – Дериватограмма СКБ + Г

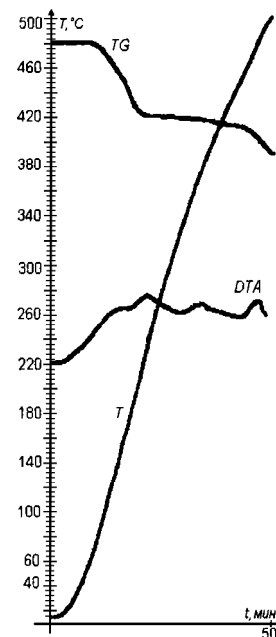


Рисунок 4 – Дериватограмма СКБ + сиккатив

При этом потеря массы ( $\Delta m$ ) составляет 5 % от первоначальной массы каучука (см. рисунок 1, кривая  $TG$ ) и  $\Delta m \approx 10 \dots 12$  % для образца СКБ + А + Г (см. рисунок 2, кривая  $TG$ ), а для исследуемых образцов СКБ + Г –  $\Delta m \approx 60$  % (см. рисунок 3, кривая  $TG$ ), СКБ + сиккатив –  $\Delta m \approx 50$  % (см. рисунок 4, кривая  $TG$ ). Значительная потеря массы в образцах СКБ + Г, СКБ + сиккатив помимо естественного процесса испарения растворителя объясняется началом протекания в исследуемых образцах термоокислительных процессов, т. к. сиккатив – катализатор окисления, который вводят в натрий-бутадиеновый каучук для перекисидации – раскрытия его непредельных связей – являющейся начальной стадией термоокисления [3]. По-видимому, гексан выполняет аналогичную функцию. Процесс термоокисления СКБ + Г и СКБ + сиккатив сопровождается экзотермическими максимумами, которые при достижении интервала температур 180 ... 200 °С сменяются эндотермическими минимумами, характеризующими термоокислительную деструкцию исследуемых образцов (см. рисунки 3 и 4).

Анализ кривой  $TG$  показывает, что в интервале температур 200 ... 320 °С происходит незначительная потеря массы непластифицированного каучука ( $\Delta m \approx 10$  %) (см. рисунок 1, кривая  $TG$ ) и пластифицированного каучука ( $\Delta m \approx 20$  %) (см. рисунок 2, кривая  $TG$ ), при этом на кривой  $DTA$  в рассматриваемом интервале температур имеют место ярко выраженные экзотермические макси-

мумы, отвечающие начальной стадии термоокислительных процессов исследуемых образцов.

В интервале температур 330 ... 450 °С (см. рисунок 1, кривая *TG*) наблюдается более интенсивное уменьшение массы каучука  $\Delta m \approx 28 \dots 30 \%$ , что можно объяснить диффузией и выделением из объема исследуемого полимера продуктов термоокислительного разложения. Образующиеся продукты термоокислительной деструкции каучука более летучи, обладают значительно меньшей молекулярной массой, по сравнению с молекулами пластифицированных полимеров, в связи с чем они интенсивно диффундируют через объем полимера по дефектам его структуры, что способствует накоплению их в большом количестве в приповерхностном слое непластифицированного полимера.

При достижении температуры 500 °С большая концентрация скопившихся газообразных продуктов термоокислительной деструкции каучука вызывает их мгновенную вспышку, происходящую с интенсивным изменением массы образца и ярко выраженным экзотермическим максимумом (см. рисунок 1, кривая *DTA*).

Анализ кривой *TG* в интервале температур 320 ... 450 °С показывает, что снижение массы пластифицированных образцов протекает достаточно медленно по сравнению с непластифицированным: для СКБ + А + Г  $\Delta m \approx 18 \dots 20 \%$  (см. рисунок 2, кривая *TG*), СКБ + Г  $\Delta m \approx 80 \%$  (см. рисунок 3, кривая *TG*) и СКБ + сиккатив  $\Delta m \approx 70 \%$  (см. рисунок 4, кривая *TG*). Это можно объяснить меньшей скоростью диффузии газообразных продуктов разложения молекул пластифицированного каучука, т. к. образующиеся при разложении пластифицированных полимеров газы обладают значительно большей молекулярной массой, они менее летучи, медленно диффундируют в объем исследуемых образцов и испаряются, не успевая накопиться в достаточном количестве, поэтому вспышки пластифицированных образцов не происходит. Описанный процесс сопровождается экзотермическим максимумом.

На второй стадии термоокислительной деструкции пластифицированных образцов происходит их окончательное разложение. При рассмотрении интервала температур 450 ... 500 °С анализ кривой *DTA* показывает наличие эндотермических минимумов, отвечающих процессу дальнейшей интенсивно протекающей термоокислительной деструкции исследуемых образцов, со-

провождающейся горением. Схожесть происходящих физико-химических процессов объясняется отсутствием при данных температурах низкомолекулярной фракции во всех образцах. Анализ кривых *TG* и *DTA* показывает, что при 450 °С имеет место эндотермический минимум, который мгновенно сменяется экзотермическим максимумом, отвечающий выбросу большого количества газообразных продуктов горения. Описанные процессы протекают с интенсивным уменьшением массы исследуемых образцов, потеря которых по достижении температуры 500 °С составляет ( $\Delta m \approx 95 \%$ ) (см. рисунки 2–4).

Таким образом, можно заключить, что оптимально совместимый состав растворителей увеличивает порог протекания термоокислительной деструкции каучука синтетического натрийбутадиенового до 270 °С, в отличие от гексана и сиккатива, которые, наоборот, способствуют более раннему началу термоокислительной деструкции исследуемых образцов при 180 ... 200 °С.

Полученные результаты послужили предпосылкой для более полного и достоверного исследования методом дифференциально-термического анализа разработанного композиционного материала – ВУПС + СКБ + А + Г. Из рисунка 5 видно, что для образца ВУПС + СКБ + А + Г температура размягчения составляет 70 °С.

Анализ кривых *TG* и *DTA* показывает, что при достижении интервала температур 70 ... 150 °С материал переходит в высокоэластичное состояние, сопровождающееся экзотермической реакцией (см. рисунок 5). Анализируя кривую *TG*, замечаем незначительное уменьшение массы материала ( $\Delta m \approx 10 \dots 12 \%$ ), что можно объяснить испарением из исследуемого образца остаточного количества растворителя, воды и других низкомолекулярных жидкостей, находящихся в полистироле и каучуке.

При дальнейшем увеличении температуры до 160 ... 270 °С в рассматриваемом интервале температур наблюдается незначительная потеря массы исследуемого образца ( $\Delta m \approx 20 \%$ ) (см. кривую *TG* на рисунке 5), что характеризуется началом протекания термоокислительного процесса в разработанном материале, который сопровождается незначительным экзотермическим максимумом (см. рисунок 5, кривая *DTA*).

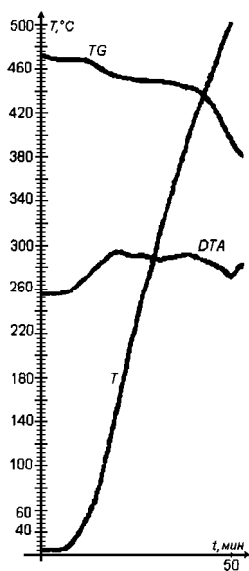


Рисунок 3 – Дериватограмма ВУПС + СКБ + А + Г

Анализируя кривые *TG* и *DTA*, заключаем, что в рассматриваемом интервале температур 270 ... 340 °С наблюдается слабо выраженный эндотермический минимум, соответствующий начальной стадии термоокислительной деструкции разработанного материала, а также плавлению кристаллической фазы полистирольной матрицы (степень кристалличности ВУПС составляет 9 %) [4] и переходу исследуемого образца в вязкотекучее состояние, при этом заметного изменения массы образца не происходит (см. рисунок 5, кривая *TG*).

При дальнейшем увеличении температуры до 350 ... 420 °С (см. рисунок 5, кривая *TG*) наблюдается значительное уменьшение массы композиционного материала  $\Delta m \approx 40 \%$ , что свидетельствует об интенсификации процесса термоокислительного разложения разработанной композиции с выделением стирола, пластификаторов и других добавок. Температура, при которой начинается отщепление стирола, используется в качестве показателя термической стабильности разработанного материала.

Получено 08.02.2008

**G. Musafirova, A. Neverov.** Research of composite on the basis of the secondary polystyrene and the caoutchouc by the method of the differential - thermal analysis.

Influence of low molecular weight liquids and their mixes on critical temperatures of phase changes of rubber synthetic sodium divinyl and polymer blends of the secondary impact polystyrene and rubber synthetic sodium divinyl in the ratio (2±3) : 1 is investigated. Temperatures of phase changes, losses of weight of researched samples, temperatures of the beginning and the termination of destruction, thermal-oxidative degradation, softening and other parameters are determined by the method of the differential - thermal analysis.

It is fixed, that impurities of low molecular weight substances carry out function of plasticizer, reducing critical temperatures of phase changes of researched samples, and to cause more loss of the mass at calefaction. Besides, optimally compatible composition of dissolvents increases a threshold of passing of thermal-oxidative degradation of researched polymers and their mixes and to decline its intensity at the temperature range 220–270 °С.

В интервале температур 430 ... 500 °С анализ кривых *DTA* и *TG* показывает, что начатый ранее процесс термоокислительной деструкции продолжается, сопровождаясь накоплением газо-химических продуктов термоокислительного разложения исследуемого материала, что приводит к его вспшке и сторанию (см. рисунок 5). Причем описанный процесс сопровождается эндотермическим минимумом, который мгновенно при достижении 450 °С переходит в экзотермический максимум, что обуславливает унос большого количества теплоты с выделившимися газообразными продуктами в процессе горения исследуемого материала, при этом образец теряет 93–95 % от исходной массы.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что примеси низкомолекулярных веществ выполняют функцию пластификатора, снижая критические температуры фазовых переходов исследуемых образцов, и обуславливают большую потерю их массы при нагревании. В то же время оптимально совместимый состав растворителей в интервале температур 220 ... 270 °С увеличивает порог протекания термоокислительной деструкции исследуемых полимеров и их смесей и снижает её интенсивность.

#### Список литературы

- 1 Патент 7687 Республики Беларусь, МПК7 С0 9D 109 /00, 125/06. Полимерная композиция для защитно-герметизирующих покрытий / Вербишук Г. Я., Неверов А. С.; заявитель и патентообладатель Беларус. гос. ун-т трансп. – № а2002040, заявл. 15.05.02; опубл. 30.12.03, Афц. бюл. № 4 / Дзярж. пат. кам. Рэсп. Беларусь. – 4 с.
- 2 Гольдаде, В. А. Низкомодульные композиционные материалы на основе термопластов / В. А. Гольдаде, А. С. Неверов, Л. С. Пинчук. – Минск : Наука и техника, 1984. – 231 с.
- 3 Лабутин, А. Л. Каучуки в антикоррозионной технике / А. Л. Лабутин. – М : Госхимиздат, 1962. – 114 с. (Коррозия в химических производствах и способы защиты. Вып. 18).
- 4 Мусафирова, Г. Я. Исследование вторичного полистирола методом дифференциально-термического анализа / Г. Я. Мусафирова, А. С. Неверов // Материалы, технологии, инструменты. – 2003. – Т. 8. – № 4. – С. 54–57.