

ДЕРИВАТОГРАФІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІЕСТЕРНИХ СМОЛ

© Шибанова А.М., Кочубей В.В., Суберляк О.В., 2010

За методами диференційно-термічного та термогравіметричного аналізів досліджено вплив наповнювача TiO_2 , поверхнево модифікованого кополі(вінілпіролідон-пр-стирол) з вмістом ланок полівінілпіролідону 3,5 % на температурні характеристики затверджених ненасичених поліестерних смол ПН-1 і 103Е 01. Наповнення поліестерної смоли ПН-1 приводить до підвищення температури розм'якшення. У разі наповнення поліестерної смоли 103Е 01 спостерігається зниження температур розм'якшення та початку деструкції на 10^0C .

By methods differentially-thermal and termogravimetric analyses investigational influence of filler TiO_2 , superficially modified copolymer styrene – polyvinylpyrrolidone with maintenance of lanocs of polyvinylpyrrolidone 3,5 % on temperature descriptions of the ratified unsaturated polyester resins of PN-1 and 103E 01. Filling of polyester resin PN-1 brings temperatures over of softening influence to the increase. At filling of polyester resin 103E 01 there is a decline of temperatures of softening influence and beginning of destruction on 10^0C .

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Проблема модифікації властивостей поліестерних смол сьогодні не втрачає своєї актуальності, оскільки ці смоли знайшли широке застосування в різних галузях промисловості, зокрема, ПН-1 використовується в таких умовах, де не потрібні високі вимоги відносно діелектричних, оптичних тощо специфічних властивостей, а саме, в легкій промисловості і побутовій техніці [1]. Поліестерні смоли найчастіше використовуються у сполученні з різними додатками: наповнювачами, розчинниками, пігментами, барвниками, які надають композиції специфічних властивостей і підвищують фізико-хімічні показники. На даний час достатньо вивчений вплив оксидів металів як наповнювачів на властивості поліестерних смол, однак відсутня інформація стосовно наповнювачів оксидів TiO_2 і ZnO , модифікованих кополімерами полівінілпіролідону (ПВП) і стиrolу.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Оксиди TiO_2 і ZnO використовують як наповнювачі поліестерних, композиційних матеріалів на основі олігомерів лінійних епоксистерів. Під час наповнення поліестерної смоли нано- TiO_2 знижується її температура та час затвердження, підвищується реакційна здатність [2]. Відомо, що під час додавання різних модифікуючих додатків до поліестерних смол відбувається зміна технологічних властивостей композиції [3]. Однак в літературних джерелах відсутня інформація про використання оксиду TiO_2 , який поверхнево модифікований кополімерами ПВП і стиrolу, як наповнювача поліестерних смол. Перспективність застосування ПВП як модифікатора зумовлена комплексом його унікальних фізико-хімічних властивостей, а саме, високою здатністю до комплексоутворення, розчинністю у воді та більшості органічних розчинників [4].

Метою роботи було встановлення впливу наповнювача TiO_2 , поверхня якого модифікована кополі(ВП-пр-стирол) з вмістом ланок ПВП 3,5 %, на фізико-хімічні властивості затверджених поліестерних смол ПН-1 і 103Е 01 методами диференційно – термічного та термогравіметричного аналізів.

Результати досліджень та їх обговорення. Термічний аналіз проводили на дериватографі Q-1500D системи Ф. Паулік, Й. Паулік і Л. Ердей. Дослідження здійснювали в динамічному режимі в атмосфері повітря. Зразки нагрівали до температури 700 °С зі швидкістю нагрівання 5 °С/хв. Наважка зразка становила 100 мг. Чутливість каналу за шкалою ТГ становила 100 мг, за шкалою ДТА – 250 мкВ, за шкалою ДТГ – 500мкВ. Об'єктами досліджень були: поліестерна смола ПН-1 (зразок 1), поліестерна смола ПН-1, наповнена 5 % TiO_2 , модифікованого кополімером ПВП і стиролу (зразок 2) та поліестерна смола 103Е 01 (зразок 3), поліестерна смола 103Е 01, наповнена 5 % TiO_2 , модифікованого кополімером ПВП і стиролу (зразок 4). Для затвердження поліестерних смол використовували прискорювач затвердження пероксид метилетилкетону в диметилфталаті (МЕКР) та ініціатор затвердження нафтенат кобальту (НК). Співвідношення компонентів композиції поліестерна смола, МЕКР, НК становили 4:0,016:0,08 відповідно. Затвердження здійснювали за стадійним режимом з поступовим підвищенням температури. Затвердження проводили впродовж 1 доби при кімнатній температурі (22 °С), 3 год при 65 °С і 3 год при 80 °С.

Результати термогравіметричного (ТГ) та диференційно-термічного (ДТА) аналізів зразків (1, 2) наведені на рис. 1, 2.

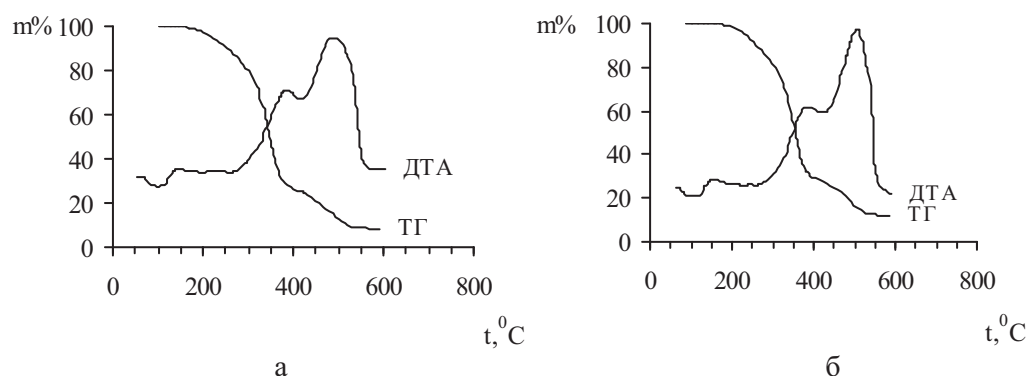


Рис. 1. Результати комплексного термогравіметричного та диференційно-термічного аналізу:
а – зразок 1; б – зразок 2

На кривій ДТА зразка 1 (рис. 2) в області низьких температур 75–150 °С проявляється чіткий ендотермічний ефект, який не супроводжується, згідно з даними ТГ (рис. 1, а), втратою маси. Йому відповідає процес розм'якшення матеріалу зразка. Ендоефект, який відповідає процесу розм'якшення зразка 2 (рис. 2), проявляється в області температур 80–155 °С.

Температурний інтервал розм'якшення наповненого зразка смоли ПН-1, порівняно із зразком чистої смоли, зміщений в область вищих температур. Це свідчить про те, що зразок наповненої смоли характеризується вищою теплостійкістю (таблиця).

Таблиця 1

Температурні характеристики затверджених ненасичених поліестерних смол ПН-1 і 103Е 01 за результатами ДТА і ТГ

№ зразка	Температурний інтервал розм'якшення, °С	Термостійкість (температура втрати маси 2 %), °С
1	75–150	200
2	80–155	200
3	70–170	195
4	60–175	185

Цей факт є додатковим підтвердженням перебігу хімічної взаємодії між компонентами композиції, яка, очевидно, супроводжується зростанням ступеня зшивання полімера матриці у міжфазних шарах.

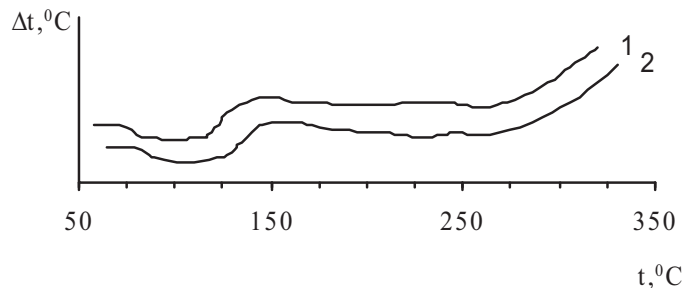


Рис. 2. Результати диференційного термічного аналізу:
1 – зразок 1; 2 – зразок 2

Згідно з даними диференційного термічного аналізу зразків 1, 2 (рис. 1, 2) наступний ендотермічний ефект для зразка 1 проявляється в області 150–275 °С. Він супроводжується незначною втратою маси на кривих ТГ і відповідає виділенню летких, зокрема стиролу, який може перебувати в зразку у вільному стані при неповному затвердженні в полімерній матриці. Для зразка 2 ендотермічний ефект, який проявляється в області температур 155–275 °С, відповідає низці складних процесів: виділенню летких та руйнуванню фізичних зв'язків між ланцюгами кополімеру, що адсорбовані на поверхні TiO_2 , тому ендопік є глибшим. Термоокисна деструкція зразків 1, 2 відбувається впродовж двох стадій за подібним механізмом. Перша стадія термоокисної деструкції зразків 1, 2 (рис. 1) відбувається в області температур 275–420 °С і супроводжується появою яскраво вираженого екзотермічного ефекту з максимумом при 390 °С. У вказаній області температур спостерігається основна втрата маси зразків, яка становить 61 %. Згорання залишків зразків 1, 2 відбувається в області температур 420 – 600 °С і супроводжується появою чіткого екзоефекту на кривій ДТА, з максимумом, для зразка 1 при 500 °С, а для зразка 2 – при 515 °С. Втрата маси зразків на цій стадії становить 16 %. За результатами термолізу можна зробити висновок, що зразки мають однакову термостійкість (табл. 1). Зміщення останнього екзоефекту для зразка 2 в область вищих температур пояснюється впливом на горіння зразка твердого наповнювача.

Для узагальнення впливу наповнювача TiO_2 , поверхнево модифікованого кополі(ВП-пр-стиролом) з вмістом ланок ПВП 3,5% на фізико-хімічні властивості поліестерних смол були проведені термогравіметричні та диференційно-термічні дослідження зразків чистої та наповненої смоли 103 Е 01 (зразки 3, 4), яка відрізняється від ПН-1 меншим вмістом мономера-розчинника стиролу (смола 103 Е 01 містить 30 % стиролу, ПН-1 – 35 %). Результати досліджень наведені на рис. 3, 4.

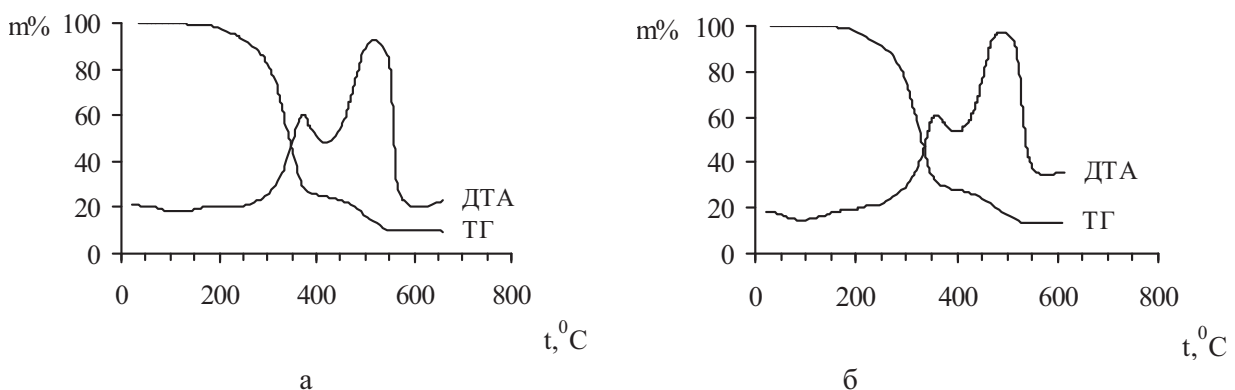


Рис. 3. Результати комплексного термогравіметричного та диференційно-термічного аналізу:
а – зразок 3; б – зразок 4

На кривій ДТА зразка 3 затвердженої чистої смоли 103 Е 01 (рис. 4, а, 5) в області низьких температур 70–170 °С також присутній ендотермічний ефект, який не супроводжується втратою маси і відповідає процесу розм'якшення матеріалу. Початок ендотермічного ефекту зразка 4 за-

твердженої наповненої смоли (рис. 5) зміщений в область нижчих температур 60–175 °С. Отримані дані корелюють з результатами термомеханічних досліджень (рис. 5).

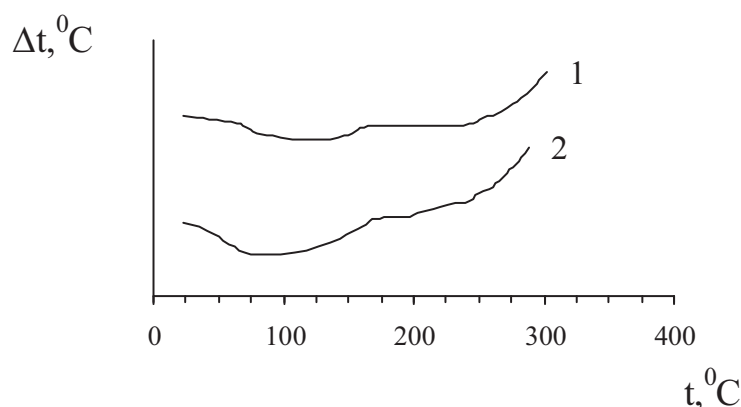


Рис. 4. Результати диференційного термічного аналізу:
1 – зразок 3; 2 – зразок 4

Для наповненої поліестерної смоли 103Е 01 значення високоеластичної деформації є більшими, ніж для чистої смоли і температура розм'якшення нижчою на 15 °С, ніж для ненаповненої смоли (рис. 5).

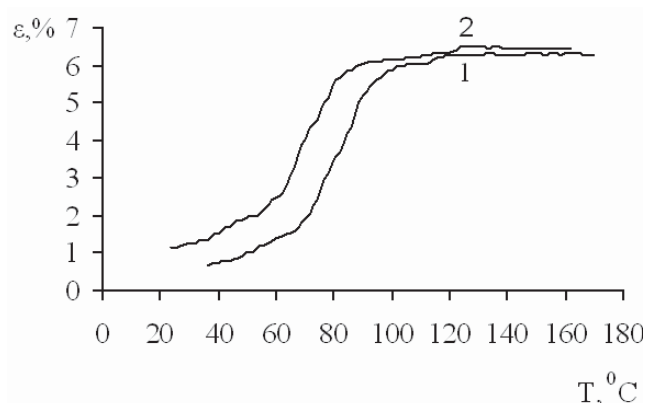


Рис. 5. Термомеханічні криві:
1 – зразок 3, 2 – зразок 4

Перша стадія термоокисної деструкції зразка 3 відбувається в області температур 230–420 °С і супроводжується появою екзоэффекту на кривій ДТА (рис. 4) з максимумом при 372 °С. Втрата маси на цій стадії становить 68 %. Зразок 4 з затвердженої наповненої смоли 103Е 01 характеризується нижчою термостійкістю, оскільки стадія термоокисної деструкції його зміщена в область нижчих температур і проявляється при 220–415 °С. Їй відповідає поява екзотермічного ефекту на кривій ДТА, максимум якого зміщений в область нижчих температур і проявляється при 360 °С.

Згідно з даними ТГ, у вказаному температурному інтервалі зразок 4, порівняно із зразком 3, інтенсивніше втрачає масу ($\Delta m = 74\%$). Окиснення залишків зразка 3 відбувається в області температур 420–620 °С, а зразка наповненої смоли – в області температур 415–530 °С. Максимум екзотермічного ефекту зразка 3 зміщений в область нижчих температур і проявляється при 520 °С, зразка 4 – при 493 °С. Зразок наповненої смоли має нижчу термостійкість, оскільки температура втрати маси 2 % зразка 4 є нижчою, ніж температура втрати маси 2% зразка чистої смоли (таблиця).

Висновки. Отже, на основі проведених досліджень можна зробити висновок про вплив наповнення смол ПН-1 і 103Е 01 наповнювачем TiO_2 , поверхнево модифікованим кополі(ВП-прстирол) на їхні фізико-хімічні характеристики. Зразок наповненої смоли ПН-1 характеризується

вищою температурою розм'якшення, порівняно з затвердженим зразком чистої смоли. Наповнення поліестерної смоли 103E 01 наповнювачем TiO_2 , поверхнево модифікованим кополі(ВП-пр-стирол), не супроводжується підвищенням температурних характеристик композиту.

1. *Справочник по пластическим массам / Под ред. М.И. Габара, В.М. Катаева, М.С. Акутина. – М.: Химия, 1969. – 520 с.* 2. *Характеристика отверждения ненасыщенной полиэфирной смолы, модифицированной нанометрическим TiO_2 порошком / [Song Ji-ru, Shen Zhi-gang, Chen Jian-feng]. – Polym Mater. Sci. Technol. Eng., 2004. – Vol. 20, № 3. – P. 126–128.* 3. *Ривин Г.Л., Кочергин В.И., Алабин А.Н. Повышение технологичности высоконаполненных полимерных материалов // Современные технологии производства и управления в авиастроении: Сб. научн. тр., посвященный 60-летию Победы в Великой Отечественной войне 1941–1945 гг. Ульянов. гос. техн. ун-т. – Ульяновск: УлГТУ, 2005. – С. 143–147.* 4. *Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров / Ф.П. Сидельковская. – М.: Наука, 1970. – 150 с.*

УДК 678.746.744

А.Ю. Острогруд, Ф.Г. Фабуляк, Л.Д. Масленникова
Національний авіаційний університет

ОСОБЛИВОСТИ ХІМІЧНИХ ВЗАЄМОДІЙ КАУЧУКА З ВУЛКАНІЗУЮЧИМ ІНГРАДІЄНТОМ В СУМІШАХ ЛАТЕКСУ З ПОЛІАКРИЛАМІДОМ

© Острогруд А.Ю., Фабуляк Ф.Г., Масленникова Л.Д., 2010

Виконаними дослідженнями тиксотропії композицій латексу з поліакриламідом і гум на їх основі встановлено, що структурні особливості гумових композицій визначають особливості хімічних взаємодій під час вулканізації.

By the conducted investigations of thixotropy of latex-polyacrylamide compositions and rubbers on their basis it was determined that the structural characteristics of rubber compositions define the chemical interaction features during vulcanization.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Важливою і істотною особливістю виробництва виробів із гуми є нерозривне поєднання в ньому фізико-хімічних і хімічних процесів, основою яких вступає вулканізація – технологічний процес перетворення каучука або каучукової суміші в еластичну гуму, тобто в матеріал з необхідними експлуатаційними властивостями. Можна стверджувати, що тільки завдяки відкриттю вулканізації каучук став технічно цінним матеріалом.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Одну із перших теорій вулканізації, яка базувалась на результатах точних експериментальних даних, запропонував Вебер. Вебер встановив, що під час вулканізації відбувається хімічна реакція приєднання сірки до каучука, причому кінцевим продуктом приєднання є сульфід такого складу: $(C_5H_8S)_n$. Найбільш переконливим доказом перебігу хімічної реакції між сіркою і каучуком під час вулканізації є встановлена нездатність до вулканізації гідрованого каучука [1].

У 1910 р. Освальд висунув теорію, яка розглядала вулканізацію як фізичне явище, основою якого є адсорбція сірки каучуком. Хімічній взаємодії сірки з каучуком Освальд приділяв другорядне значення. Ці теорії становили інтерес до вулканізації, внаслідок чого проводились численні дослідження цього процесу. Але до цього часу відсутні результати досліджень, які б