

прогнозирования их поведения в эпоксидных композициях в процессах смачивания и растекания по поверхностям наполнителей.

Показано, что совместимость олигоэфиракрилатов со смолой ЭД-20 зависит от количества оксиметиленовых групп в их структуре, линейности или разветвленности молекул и функциональности.

УДК 543.21

**Савицкая Т.Ю., Вишневский К.В.**

(Белорусский государственный технологический университет)

**Богданович Ю.В.**

(ОАО «Белшина»)

### **ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

Для получения резины с заданным комплексом свойств готовят резиновую смесь – композицию каучуков и ингредиентов определенного состава. Ингредиенты необходимы как для осуществления химических превращений каучуков в процессе их переработки, так и для придания резиновым изделиям определенных свойств, так как каждый из них выполняет специфическую роль в процессе изготовления резиновых смесей, их переработки, вулканизации и оказывает непосредственное влияние на упруго-прочностные и эксплуатационные свойства шин. Термогравиметрический анализ позволяет с помощью ТГ-кривых определить количественный состав невулканизованных резиновых смесей и вулканизатов: содержание в них низкомолекулярных компонентов, полимера, добавок и/или наполнителей. Термогравиметрические измерения чаще всего проводятся в динамическом режиме (изменение массы в зависимости от температуры или времени в заданных условиях). Регистрируя во времени температуру и потерю массы образца, можно определить температуру разложения и сделать заключение о содержании веществ (например, мягчителя, наполнителя и др.). Наблюдаемое при помощи встроенных весов изменение массы испытуемого образца является результатом реакций разложения, окисления или улетучивания компонента. Изменение массы регистрируют в виде термогравиметрической (ТГ) кривой.

В качестве объектов исследования были использованы образцы сырой резиновой смеси, применяемой при производстве протектора, и ее вулканизаты. Измерения данных образцов выполнены в режиме

сканирования температуры. Помещенный в камеру образец нагревается от 30 °С до 600 °С в среде азота (скорость 30 мл/мин), при достижении температуры 600 °С азот заменяется на воздух (скорость 30 мл/мин) и образец продолжает нагреваться до 900 °С. Скорость нагрева 10 °К/мин.

Так как скорость потери массы образца зависит от скорости разложения/окисления испытуемого образца, а также от вида используемой атмосферы и скорости потока газа, процесс деструкции происходит в несколько этапов.

На первом этапе в среде азота происходит пиролиз летучих компонентов с низким молекулярным весом (масло, сера, ускорители, противостарители, смолы).

На втором и третьем этапах в среде азота до температуры 600 °С происходит потеря массы из-за деструкции полимерной цепи и можно идентифицировать полимер или смесь полимеров в образце (для смеси полимеров с неодинаковой термической стабильностью наблюдается два пика). На данных этапах необходимо учитывать влияние содержания серы на температуру пиролиза полимера: чем выше содержание серы и плотность поперечных связей, тем более низкая температура разрушения полимера.

На четвертом этапе при подаче воздуха идет вторичный пиролиз – сжигание технического углерода. После его полного сжигания остается невыгоревший остаток (белила цинковые).

**Таблица 1 – Фактические результаты термогравиметрического анализа проанализированных образцов резиновой смеси**

Номер варианта	Состав смеси по этапам разложения		Расчётное значение (по рецепту), %	Фактическое значение, %
1	2	3	4	5
1	сырая смесь	Низкомолекулярные вещества	14,49	14,78
		СКИ-3 + СКД	53,77	53,12
		Технический углерод N339	29,59	30,28
		Остаточная масса	2,15	1,62
	вулканизт	Низкомолекулярные вещества	14,49	16,14
		СКИ-3 + СКД	53,77	50,75
		Технический углерод N339	29,59	29,87
		Остаточная масса	2,15	2,80
2	сырая смесь	Низкомолекулярные вещества	14,49	18,33
		НК + СКД	53,77	48,52
		Технический углерод N339	29,59	29,57
		Остаточная масса	2,15	3,96

Номер варианта	Состав смеси по этапам разложения		Расчётное значение (по рецепту), %	Фактическое значение, %
1	2	3	4	5
2	вулканизат	Низкомолекулярные вещества	14,49	15,74
		НК + СКД	53,77	51,91
		Технический углерод N339	29,59	29,76
		Остаточная масса	2,15	2,48
3	сырая смесь	Низкомолекулярные вещества	14,49	15,95
		СКИ-3 + SBR KER 1500	53,77	50,21
		Технический углерод N339	29,59	29,11
		Остаточная масса	2,15	4,86
	вулканизат	Низкомолекулярные вещества	14,49	15,84
		СКИ-3 + SBR KER 1500	53,77	51,59
		Технический углерод N339	29,59	29,62
		Остаточная масса	2,15	2,83
4	сырая смесь	Низкомолекулярные вещества	14,49	17,12
		НК + SBR KER 1500	53,77	50,63
		Технический углерод N339	29,59	29,89
		Остаточная масса	2,15	2,09
	вулканизат	Низкомолекулярные вещества	14,49	16,98
		НК + SBR KER 1500	53,77	50,20
		Технический углерод N339	29,59	29,96
		Остаточная масса	2,15	2,72

По результатам исследования методом термогравиметрии состава эластомерных композиций отмечено, что наиболее точное количественное определение возможно для каучуков и технического углерода. Относительная погрешность в среднем составила  $\pm 4\%$  и  $\pm 2\%$  соответственно.

При определении низкомолекулярных веществ относительная погрешность в среднем составила  $\pm 10\%$ . Это связано с тем, что при расшифровке ТГ-кривых возникают большие трудности из-за частичного перекрытия процессов разложения, принадлежащих разным компонентам анализируемой смеси. Существенное облегчение в интерполяции простой кривой потери веса дает полученная ДТГ-кривая, которая позволяет по максимуму пиков лучше различать перекрывающиеся стадии процессов. Одним из способов уменьшения погрешности определения низкомолекулярных веществ является корректировка процесса разложения в части снижения скорости нагрева с  $10\text{ }^\circ\text{K}/\text{мин}$  до  $2\text{ }^\circ\text{K}/\text{мин}$  при проведении испытания.

Значительная погрешность, полученная при определении остаточной массы связана с тем, что в массу невыгоревшего остатка кроме цинковых белил также входят неорганические вещества, содержащиеся практически во всех каучуках и смолах.

УДК 543.21

**Савицкая Т.Ю., Вишневский К.В.**

(Белорусский государственный технологический университет)

**Кочко Е.Н.**

(ОАО «Белшина»)

### **ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА**

Для обеспечения конкурентоспособности отечественных шин на мировом рынке необходимы новые конструктивные и рецептурные решения. Достижению этих целей в значительной степени способствует внедрение более совершенных методов исследования и средств оценки физико-химических характеристик ингредиентов и полимеров. В настоящее время для изучения их свойств и процессов, протекающих в них при нагревании, широкое применение находит динамическая термогравиметрия (ТГ).

Принцип метода основан на непрерывном слежении за изменением массы образца в ходе его нагревания в избранной атмосфере (азот, кислород). Регистрируя во времени температуру и потерю массы образца, можно определить температуру разложения и сделать заключение о содержании веществ в нем. Наблюдаемое изменение массы испытуемого образца, которое регистрируют в виде термогравиметрической (ТГ) кривой, является результатом реакций разложения, окисления или улетучивания компонента.

Исследование резиновых смесей, наполненных разными марками технического углерода, позволило с помощью ТГ-кривых установить характеристические температуры разложения для каждой марки технического углерода.

В качестве объектов исследования были использованы образцы сырой резиновой смеси, применяемой при производстве протектора, изготовленные с применением разных марок технического углерода (N121, N220, N339, N650), и ее вулканизаты.