

---

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

---

УДК 543.573+691.175

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ  
ПОЛИСТИРОЛ/ГАЛЛУАЗИТ

© 2025 г. А. В. Носков<sup>a,\*</sup>, О. В. Алексеева<sup>a</sup>, С. С. Гусейнов<sup>a</sup>, А. В. Агафонов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,  
ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

\*e-mail: avn@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 07.12.2023 г.

После доработки 19.09.2024 г.

Принята к публикации 07.03.2025 г.

Методом механического диспергирования получены композиционные пленочные материалы полистирол/галлуазит. С использованием дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа исследованы термодеструкция и релаксационные переходы в полученных композитах. Установлено, что модификация полистирола галлуазитом приводит к увеличению температуры стеклования. Показано, что характеристические температуры термодеструкции композитов превосходят таковые для немодифицированного полимера. Методом Фримена–Кэрола определены кинетические параметры термического разложения исследованных композитов.

**Ключевые слова:** композиты, полистирол, галлуазит, температура стеклования, термоустойчивость

DOI: 10.31857/S0044185625020085, EDN: KQUBKT

## ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия сохраняется устойчивый интерес к созданию и изучению свойств полимер-матричных композиционных материалов, содержащих микро- и наночастицы неорганических наполнителей. Данное направление исследований весьма перспективно как для модификации структуры полимера, улучшения его механических и эксплуатационных характеристик, так и для получения новых функциональных композитов, которые могут найти применение в электронике, оптике, строительной и химической отраслях, а также для решения биомедицинских и экологических проблем [1].

Одним из полимеров, применяемых в качестве матрицы для создания гибридных органо-неорганических композитов, является полистирол (ПС). Это термопластичный полимер, обладающий хорошими пленкообразующими

свойствами, оптической прозрачностью, высокими диэлектрическими показателями, устойчивостью к действию окружающей среды, низкой стоимостью и легкостью переработки и формования. ПС находит широкое применение в различных промышленных технологиях, строительстве, в производстве упаковки, различных фильтров, бытовой техники, материалов медицинского назначения и т.д. [2]. Однако, несмотря на вышеперечисленные достоинства, полистирол обладает некоторыми недостатками, такими как высокая воспламеняемость и выделение токсичных низкомолекулярных продуктов при горении [3]. Кроме того, изменения, происходящие в полимерном материале при воздействии повышенных температур и кислорода воздуха, приводят к ухудшению физико-механических свойств. Поэтому для использования ПС и композитов на его основе во многих технологических приложениях необходимо соблюдать определенные требования

к их термической стабильности, обусловленные условиями переработки и эксплуатации.

Анализ литературных публикаций показывает, что повышение устойчивости к действию высоких температур, а также целенаправленное регулирование таких параметров, как температура стеклования, температурный предел термодеструкции и др., могут быть достигнуты путем допирования полимеров микро- и наночастицами неорганических наполнителей. Согласно литературным данным, в качестве модифицирующих добавок к полимерам часто используются неорганические частицы различной химической природы, такие как глинистые минералы, фуллерен, углеродные нанотрубки, оксиды металлов, кремнезем и др. [4–9].

В перечисленных публикациях было показано, что влияние наполнителя на свойства полимерных материалов зависит от нескольких факторов: концентрация, размер, степень агрегации частиц и т.д. Авторами работы [10] было изучено термическое поведение композитов на основе полистирола и выявлено повышение термостабильности при введении в матрицу органо-монтмориллонита. Увеличение температуры стеклования при модификации полистирола фуллереном установлено в статье [11]. В работе [12] исследовано влияние концентрации модифицирующей добавки на характеристические температуры релаксационного перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое для композита полистирол/бентонит/магнетит и обнаружена немонотонная зависимость температуры стеклования от концентрации.

Следует отметить, что среди известного ряда функциональных наполнителей особое место занимает природный глинистый минерал галлуазит (Гал), состоящий из многослойных алюмосиликатных нанотрубок с полостью внутри. Длина нанотрубок изменяется от 300 до 1500 нм, внутренний и внешний диаметры составляют 15–100 нм и 40–120 нм соответственно [13]. На внешней поверхности нанотрубок располагаются Al–OH-группы, в то время как на внутренней поверхности – Si–O–Si-группы [14]. Галлуазит проявляет хорошую биосовместимость, низкую токсичность, химическую инертность, высокую стабильность и устойчивость к органическим растворителям, что позволяет использовать его и материалы на его основе в качестве экологически чистых адсорбентов, фотокатализаторов, носителей для адресной доставки лекарственных средств, материалов для тканевой инженерии, а также нанаполнителей полимеров [15, 16].

В литературе имеются публикации, посвященные исследованиям механических, термических и огнестойких характеристик полимерных композитов, наполненных галлуазитом [17–19]. Однако следует отметить, что термическое поведение композитов полистирол/галлуазит изучено недостаточно, что существенно ограничивает возможности их практического использования. Поэтому актуальной задачей является накопление и анализ экспериментальных данных, касающихся функционирования этих материалов при повышенных температурах.

В настоящей работе получены образцы композиционных пленок полистирол/галлуазит с концентрацией наполнителя в интервале от 0 до 5 мас. % и с использованием методов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) определены их термические характеристики. Математическая обработка экспериментальных данных по термодеструкции проведена с использованием метода Фримена–Кэрола.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композиционные пленочные материалы были получены методом механического диспергирования частиц галлуазита (“Sigma-Aldrich”, USA) в матрице атактического полистирола ( $M_n = 1.4 \cdot 10^5$ ,  $M_w = 2.3 \cdot 10^5$ , “Aldrich”, Germany).

Для этого были гравиметрически подготовлены растворы ПС в толуоле (17 мас. % полимера), содержащие галлуазит в необходимых пропорциях, и перемешаны на магнитной мешалке со скоростью 180 об/мин в течение 72 часов до получения однородного геля. Затем полученные растворы поливали на тефлоновую подложку и высушивали под вакуумом при комнатной температуре. В итоге были получены ПС-пленки и пленочные композиты ПС/галлуазит с концентрацией силикатного наполнителя в интервале от 1 до 5 мас. %. Предварительную очистку органического растворителя (толуола) проводили по стандартным методикам [20].

Исследования релаксационных переходов при нагревании пленок исходного ПС и композитов ПС/галлуазит проводили с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 (“Netzsch”, Germany). Образцы пленок толщиной 40–50 мкм и диаметром 5 мм помещали в запрессованный алюминиевый тигель с проколотой крышкой. Масса пленок составляла 2–4 мг.

ДСК-измерения проводили в потоке аргона (40 мл/мин) по следующей схеме. Первый этап: нагрев от комнатной температуры до 150°C и охлаждение до 10°C со скоростью 10 град/мин. Второй этап: изотермический режим в течение 5 мин и нагрев до 150°C со скоростью 10 град/мин. Образцом сравнения был пустой алюминиевый тигель. Измерения проводили относительно базовой линии, полученной для двух пустых тиглей при аналогичной программе нагрева и охлаждения. Для каждого образца было проведено три параллельных ДСК-измерения. Калибровка калориметра была выполнена в соответствии с работой [21].

Термогравиметрические измерения были проведены с помощью микротермовесов TG 209 F1 ("Netzsch", Germany) в атмосфере аргона (скорость потока газа – 30 мл/мин). Для этого полученный пленочный образец (ПС или ПС/галлуазит) массой 2–4 мг помещали в платиновый тигель и нагревали от 25 до 550°C со скоростью 10 град/мин. Точность определения массы составляла 10<sup>-3</sup> мг. Для каждого образца было проведено три параллельных ТГ-измерения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Исследование релаксационных переходов в композитах полистирол/галлуазит*

Как известно, при увеличении температуры в полимерных системах может наблюдаться релаксационный переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое, связанный с изменением удельной теплоемкости материала и проявляющийся в виде ступени на температурной зависимости теплового потока (кривая ДСК).

На рис. 1 приведены кривые ДСК для пленок немодифицированного полистирола, полученные при первом и втором нагревах. На термограмме первого нагрева наблюдается эндотермический пик, который, по-видимому, свидетельствует о наличии остатков растворителя (толуола) в пленке. При повторном нагреве этот пик отсутствует.

На основе данных второго нагрева были определены значения характеристических температур, в качестве которых были выбраны:

$T_{lg}$  – температура начала релаксационного перехода, определенная методом пересечения касательных;

$T_g$  – температура перегиба кривой ДСК, принятая за температуру стеклования.

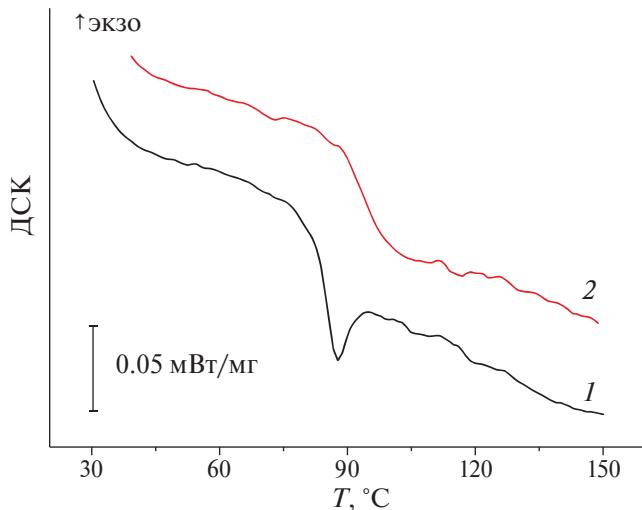


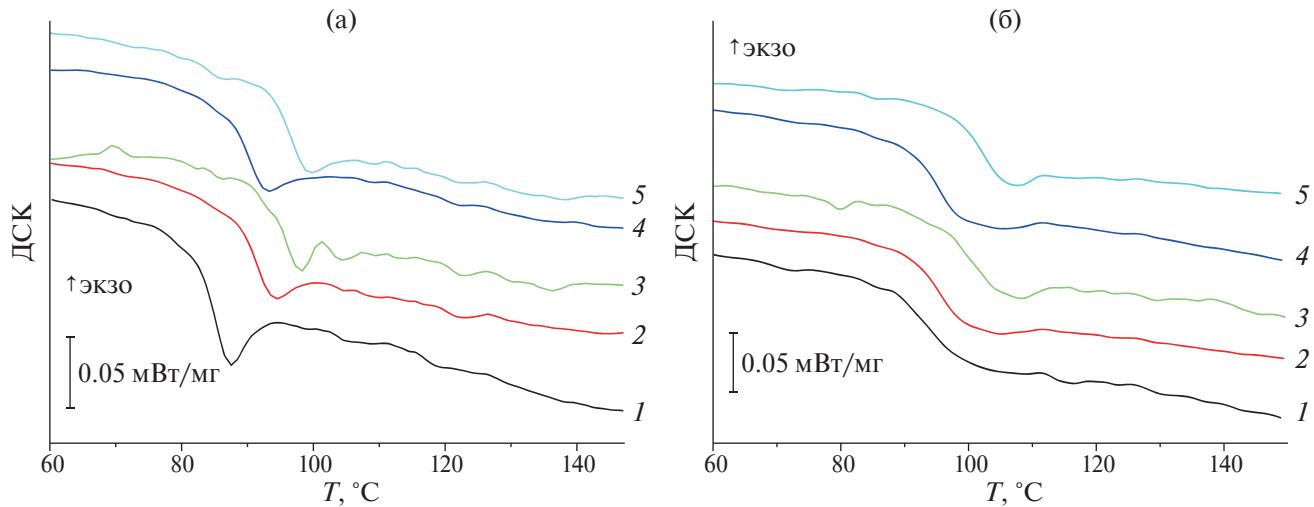
Рис. 1. Кривые ДСК для ПС-пленок: 1 – первый нагрев; 2 – второй нагрев.

Как видно из табл. 1, температура стеклования для пленки исходного полистирола составляет 94.2°C. Отметим, что эта величина значительно (более чем на 20°C) отличается от полученной нами при ДСК-исследованиях ПС-пленок, отлитых из растворов в о-ксилоле [22]. Вывод о существенном влиянии природы органического растворителя на температуру стеклования пленок на основе полистирола сделан также в работе [23].

Проведенные исследования показали, что введение галлуазита в полистирол изменяет термическое поведение полимера. На рис. 2а представлены термограммы первого нагрева для немодифицированного полистирола и пленочных композитов полистирол/галлуазит разного

Таблица 1. Параметры релаксационного перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое для композитов ПС/галлуазит с различной концентрацией наполнителя

Образец	$T_{lg}$ , °C	$T_g$ , °C
ПС	88.1	94.2
ПС + 1% Гал	90.9	95.9
ПС + 2% Гал	91.3	98.4
ПС + 3% Гал	90.7	95.6
ПС + 5% Гал	98.2	102.4



**Рис. 2.** Кривые ДСК первого нагрева (а) и второго нагрева (б) для композитов ПС/галлуазит с различной концентрацией наполнителя, мас. %: 0 (1); 1 (2); 2 (3); 3 (4); 5 (5).

состава. Видно, что для композитов упомянутый эндотермический пик смешен в сторону более высоких температур по сравнению с исходным ПС. Это свидетельствует о том, что галлуазит препятствует удалению толуола из полимерной матрицы. В пользу этого предположения указывает также анализ кривых ДСК для второго нагрева (рис. 2б). А именно, если в случае исходного ПС наблюдается монотонный характер кривой (рис. 2б, кривая 1), то для композитов, содержащих 1–5 мас. % галлуазита, эта монотонность нарушается и на кривых наблюдаются эндотермические пики.

Характеристические температуры релаксационных переходов для исследованных материалов, полученные из данных второго нагрева, приведены в табл. 1. Сопоставление представленных значений позволяет заключить, что модификация полистирола галлуазитом приводит к увеличению температуры стеклования. По мнению авторов работы [23], этот эффект может быть объяснен равномерным диспергированием наполнителя в полимерной матрице, что затрудняет тепловые потоки в полимерных слоях.

#### Исследование термодеструкции композитов полистирол/галлуазит

Термогравиметрические кривые (ТГ и ДТГ) для пленок немодифицированного полистирола и пленочных композитов ПС/галлуазит представлены на рис. 3. Как видно, ТГ-кривые характеризуются двумя ступенями, т.е. терморазложение происходит в две стадии. На первом этапе (в

температурном интервале от 115 до 190°C) потеря массы ( $\Delta m_1 = 1\text{--}5\%$ ) связана с удалением остатков растворителя из пленки. При этом, как видно из табл. 2, в случае композитов наблюдается меньшее снижение массы по сравнению с немодифицированным ПС. Это согласуется со сделанным выше выводом, что галлуазит препятствует удалению толуола из полимерной матрицы.

На втором этапе происходит собственно разложение вещества пленки из-за разрушения полимерных цепей. Как видно из рис. 3а, заметное снижение массы начинается при температуре около 300°C. В интервале 300–450°C большинство полимерных цепей разрушается ( $\Delta m_2 \rightarrow 100\%$ ). На этом участке ТГ-кривой могут быть идентифицированы три характеристические температуры:

$T_1$  – экстраполированная температура начала термодеструкции;

$T_m$  – температура, соответствующая пику на ДТГ кривой или перегибу на ТГ кривой (при  $T = T_m$  скорость термодеструкции максимальна);

$T_2$  – экстраполированная температура окончания термодеструкции.

Как видно из табл. 2, характеристические температуры для композитов почти всегда преходят таковые для немодифицированного ПС. На рис. 3 это проявляется в смещении соответствующих ТГ-кривых и пиков ДТГ в сторону более высоких температур. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о положительном эффекте наполнителя на термическую стабильность полимера.

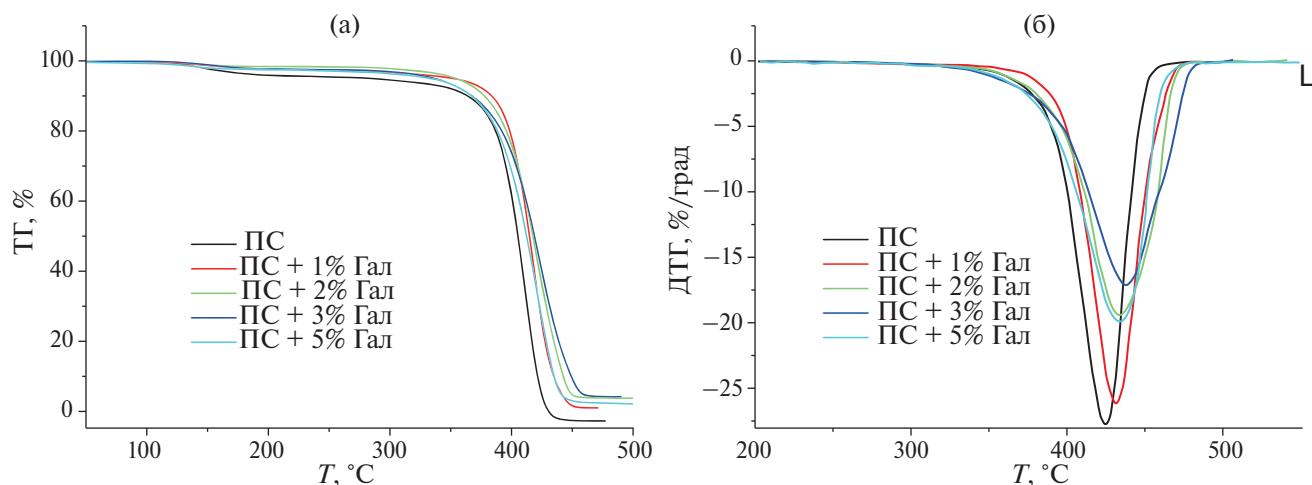


Рис. 3. Кривые ТГ (а) и ДТГ (б) для полистирола и композитов ПС/галузит с различной концентрацией наполнителя.

**Таблица 2.** Характеристические температуры и убыль массы на первой и второй стадиях термического разложения образцов композитов полистирол/галузит

Образец	$\Delta m_1$ , %	$T_1$ , °C	$T_m$ , °C	$T_2$ , °C	$\Delta m_2$ , %
ПС	4.48	389.6	411.4	425.3	95.50
ПС + 1% Гал	2.39	396.0	418.0	434.3	96.60
ПС + 2% Гал	1.49	391.9	420.6	442.9	94.74
ПС + 3% Гал	2.41	390.9	424.2	447.4	93.40
ПС + 5% Гал	2.47	388.8	420.7	437.9	95.71

#### Расчет кинетических параметров термодеструкции

В настоящей работе данные ТГ-измерений были использованы для анализа кинетики термодеструкции синтезированных композиционных пленок ПС/галузит. Для этих целей удобным оказался метод Фримена–Кэрола [24], позволяющий анализировать экспериментальные данные, полученные только для одной скорости нагрева. Данным методом может быть найден порядок реакции ( $n$ ) и энергия активации ( $E_a$ ), определяющая константу скорости деструкции.

Основное уравнение метода Фримена–Кэрола имеет вид

$$\frac{\Delta(\ln W)}{\Delta(\ln M)} = -\frac{E_a}{R} \frac{\Delta(1/T)}{\Delta(\ln M)} + n, \quad (1)$$

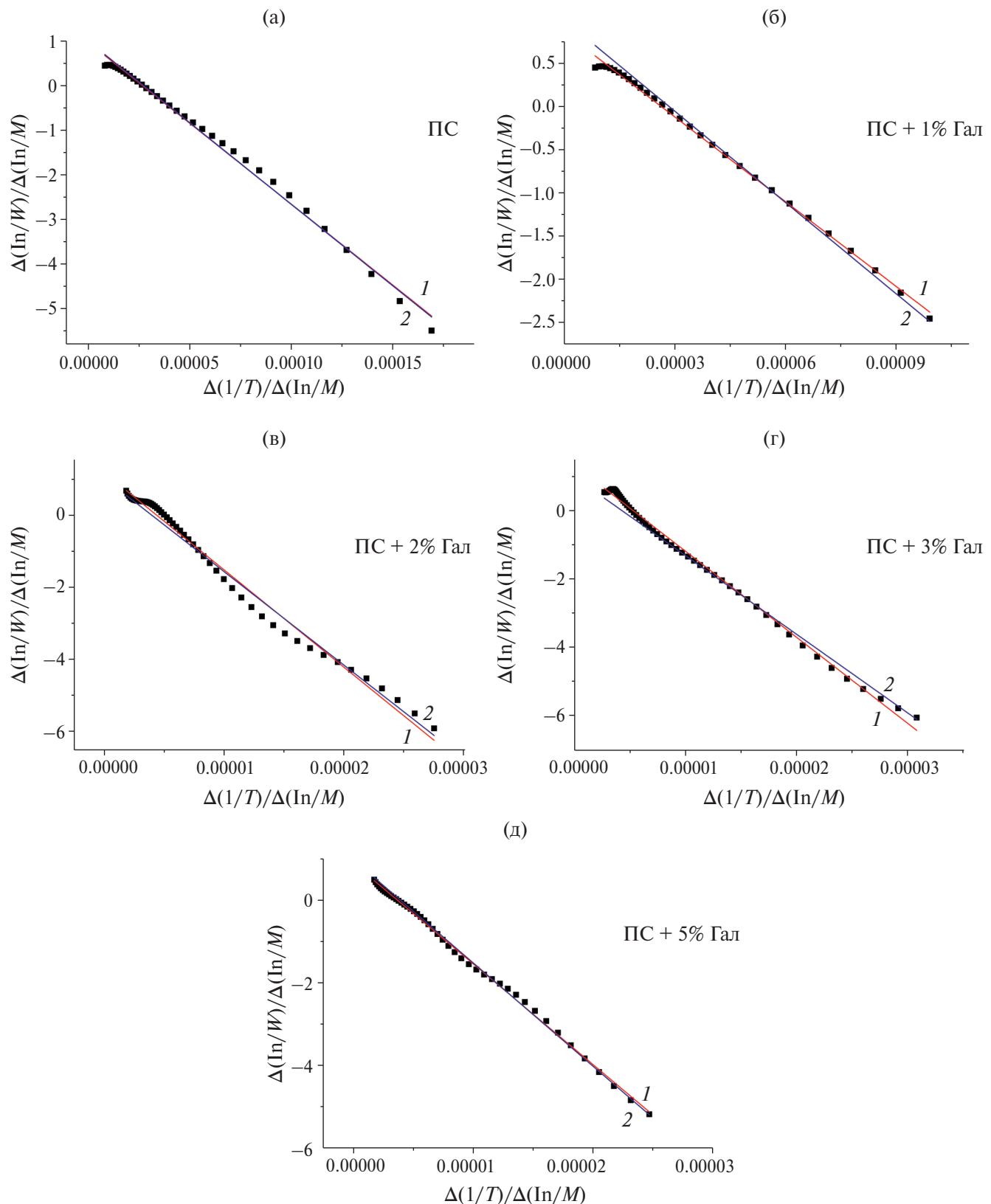
где  $M$  – масса образца;  $W = \frac{dM}{dT}$  – “скорость” потери массы;  $R = 8.314$  Дж/(моль·град) – универсальная газовая постоянная;  $\Delta(X)$ , где  $X = \ln M$ ,  $\ln W$ ,  $1/T$  – разница значений параметра  $X$ , соответствующих двум температурам.

Анализ уравнения (1) показывает, что в случае линейности экспериментальной зависимости

$$\frac{\Delta(\ln W)}{\Delta(\ln M)} \text{ vs. } \frac{\Delta(1/T)}{\Delta(\ln M)}$$

тангенс угла наклона этой прямой позволяет рассчитать энергию активации. Кроме того, из величины отрезка, отсекаемого на оси ординат, может быть определен порядок реакции.

На рис. 4 квадратами обозначены экспериментальные результаты термического разложения композитов полистирол/галузит в координатах Фримена–Кэрола. Математическая обработка, проведенная с использованием



**Рис. 4.** Данные термогравиметрии в координатах Фримена–Кэрола для композитов ПС/галлуазит с различной концентрацией наполнителя: 1 – двухпараметрическое фитирование; 2 – однопараметрическое фитирование (с фиксированным  $n = 1$ ).

**Таблица 3.** Кинетические параметры термического разложения композитов ПС/галлуазит, рассчитанные методом Фримена–Кэрола при двухпараметрическом и однопараметрическом фитировании

Образец	Двухпараметрическое фитирование			Однопараметрическое фитирование ( $n = 1$ )	
	$R^2$	$n$	$E_a$ , кДж/моль	$R^2$	$E_a$ , кДж/моль
ПС	0.994	0.98	302.7	0.994	304.7
ПС + 1% Гал	0.998	0.86	272.5	0.989	293.5
ПС + 2% Гал	0.989	1.15	223.0	0.986	214.3
ПС + 3% Гал	0.996	1.35	210.5	0.985	192.3
ПС + 5% Гал	0.998	0.92	202.5	0.997	207.5

двуихпараметрического фитирования, показала, что представленные данные хорошо описываются линейными зависимостями (прямые 1 на рис. 4). Это подтверждается высокими значениями коэффициентов детерминации ( $R^2 > 0.95$ , табл. 3) и свидетельствует о том, что данный метод может быть использован для определения кинетических параметров термодеструкции синтезированных полимерных композитов полистирол/галлуазит.

В табл. 3 приведены численные значения порядка реакции и энергии активации, полученные при двухпараметрическом фитировании. Как видно, для термодеструкции композитов полистирол/галлуазит наблюдаются меньшие значения  $E_a$  по сравнению с таковыми для немодифицированного полимера. При этом рассчитанные значения  $n$  близки к 1 и в зависимости от концентрации наполнителя составляют 0.86–1.35.

На втором этапе анализа было проведено однопараметрическое фитирование экспериментальных данных. Целью этого этапа было уточнение значений энергии активации, принимая во внимание постулат классической химической кинетики о целочисленности величины порядка одностадийной реакции. Для рассматриваемого процесса терморазложения и с учетом результатов двухпараметрического фитирования было предположено, что  $n = 1$  независимо от состава композита. Прямые 2 на рис. 4 соответствуют этому виду фитирования.

Как видно из табл. 3, при однопараметрическом фитировании (при фиксированном значении  $n = 1$ ) коэффициенты детерминации практически не отличаются от таковых для двухпараметрического фитирования. Кроме того, при этом способе обработки экспериментальных данных (как и в случае двухпараметрического фитирования) рассчитанные величины энергии активации термодеструкции композитов также оказались меньше, чем для исходного ПС.

Таким образом, математический анализ термогравиметрического поведения композитов полистирол/галлуазит показал, что введение глинистого наполнителя снижает энергию активации и, как следствие, увеличивает константу скорости термического разложения полимерного материала.

Подводя итоги проведенным исследованиям по влиянию добавок галлуазита на термическое поведение полстирола, следует подчеркнуть, что при введении глинистого минерала характеристические температуры термодеструкции смешаются в сторону более высоких значений. Однако при этом снижается энергия активации этого процесса, т.е. снижается энергетический барьер, необходимый для протекания реакции. Этот необычный вывод свидетельствует о сложности механизма термического разложения композитов полистирол/галлуазит и необходимости дальнейших, более детальных исследований с привлечением других физико-химических методов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Измерения тепловых потоков и масс образцов проведены на оборудовании центра коллективного пользования “Верхне-Волжский региональный центр физико-химических исследований”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sharma T., Garg M.* // Bull. Mater. Sci. 2023. V. 46. 122.  
<https://doi.org/10.1007/s12034-023-02957-9>
2. *Dixit S., Yadav V.L.* // Polym. Bull. 2020. V. 77. P. 1307.  
<https://doi.org/10.1007/s00289-019-02804-0>
3. *Farha A.H., Al Naim A.F., Mansour A.A.* // Polymers 2020. V. 12. № 9. 1935.  
<https://doi.org/10.3390/polym12091935>

4. Ahmed L., Zhang B., Shen R. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 132. № 3. P. 1853.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-018-7127-9>
5. Tayfun U., Kanbur Y., Abaci U. et al. // Compos. Part B: Eng. 2015. V. 80. P. 101.  
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.05.013>
6. Алексеева О.В., Баранников В.П., Багровская Н.А., Носков А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 2. С. 211.  
<https://doi.org/10.7868/S0044185613020022>
7. Алексеева О.В., Рудин В.Н., Мелихов И.В. и др. // Докл. АН. 2008. Т. 422. № 6. С. 771.
8. Трофимчук Е.С., Полянская В.В., Москвина М.А. и др. // Высокомолек. соед. А. 2015. Т. 57. № 1. С. 15.  
<https://doi.org/10.7868/S2308112015010113>
9. Жорин В.А., Киселев М.Р., Котенев В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 2. С. 172.  
<https://doi.org/10.31857/S0044185621020121>
10. Alshabanat M., Al-Arrash A., Mekhamer W. // J. Nanomater. 2013. V. 2013. 650725.  
<https://doi.org/10.1155/2013/650725>
11. Sanz A., Wong H.C., Nedoma A.J. et al. // Polymer 2015. V. 68. P. 47.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.05.001>.
12. Алексеева О.В., Носков А.В., Гусейнов С.С., Агафонов А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 4. С. 393.  
<https://doi.org/10.31857/S0044185622040052>
13. Prashantha K., Lacrampe M.-F., Krawczak P. // Int. J. Adv. Mat. Manufact. Charact. 2013. V. 3. № 1. P. 1.  
<https://doi.org/10.11127/ijammc.2013.02.003>
14. Lazzara G., Cavallaro G., Panchal A. et al. // Curr. Opin. Colloid In. 2018. V. 35. P. 42.  
<https://doi.org/10.1016/j.cocis.2018.01.002>
15. Massaro M., Noto R., Riela S. // Molecules 2020. V. 25. № 20. 4863.  
<https://doi.org/10.3390/molecules25204863>
16. Алексеева О.В., Смирнова Д.Н., Носков А.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 2. С. 176.  
<https://doi.org/10.31857/S0044185622020024>
17. Lecouvet B., Bourbigot S., Sclavons M., Bailly C. // Polym. Degrad. Stabil. 2012. V. 97. № 9. P. 1745.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.022>
18. Farhanian S., Hatami M. // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 130. № 3. P. 2069.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-017-6630-8>
19. Zhao F., Zhu J., Peng T. et al. // Appl. Clay Sci. 2021. V. 211. 106200.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106200>
20. Recommended Methods for Purification of Solvents and Tests for Impurities / Ed. Coetzee J.F. Oxford: Pergamon Press, 1982.
21. Sabbah J.R., Xu-wu A., Chichos J.S. et al. // Thermochim. Acta. 1999. V. 331. № 2. P. 93.  
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00009-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00009-X)
22. Алексеева О.В., Носков А.В., Гусейнов С.С. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 3. С. 227.  
<https://doi.org/10.31857/S0044185620030043>
23. Kezia B., Jagannathan T.K. // Mater. Today Proc. 2017. V. 4. № 9. P. 9434.  
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.199>
24. Puchalska A., Mucha M. // Prog. Chem. Appl. Chitin. Deriv. 2011. V. XV I. P. 31.