

УДК 678.7-036

**Л. А. Ленартович, Н. Р. Прокопчук, О. М. Касперович,  
А. Ф. Петрушеня, А. Г. Любимов**

Белорусский государственный технологический университет

### **ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА 6.6 И ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ**

Исследовано влияние термоэластопластов (ТЭП) различной химической природы на деформационно-прочностные свойства полиамида 6.6 (ПА 6.6) и их изменение в процессе теплового старения. В работе использованы термоэластопласты: DuPont hytrel 3078, TPEcom 805.901.A30P Natural, а также вторичный полиуретан (ПУвт). Содержание термоэластопластов варьировали в пределах 5–10 мас. %. Определение деформационно-прочностных свойств композиций производили согласно ГОСТ 11262–80 до и после старения в течение 48 ч при температуре 150°C в воздушной среде. Установлено, что введение всех типов ТЭП в интервале концентраций 5–10 мас. % приводит к увеличению показателя текучести расплава (ПТР) в композициях на основе ПА 6.6. Резкое повышение ПТР после термического старения в 2,9 раз наблюдается у чистого ПА 6.6. В зависимости от содержания ТЭП в полиамиде и его типа ПТР композиций увеличивается в 1,1–1,6 раз, что является косвенным свидетельством замедления процессов деструкции по сравнению с чистым полимером. Установлено, что для чистого ПА 6.6 в результате теплового старения происходит падение значений относительного удлинения при разрыве ( $\epsilon$ ) на 86%. При использовании ТЭП Du Pont hytrel 3078 в концентрации 10 мас. % наблюдается снижение значений удлинения только на 35%, что значительно меньше, чем для чистого ПА 6.6.

**Ключевые слова:** полиамид, термоэластопласт, термостойкость, показатель текучести расплава, относительное удлинение при разрыве, прочность при разрыве.

**L. A. Lenartovich, N. R. Prokopchuk, V. M. Kasperovich,  
A. F. Petrushenya, A. G. Liubimau**

Belarusian State Technological University

### **THERMAL STABILITY OF MIXED COMPOSITIONS BASED ON POLYAMIDE AND THERMOPLASTIC ELASTOMERS**

The influence of thermoelastoplasts of different chemical nature on the deformation and strength properties of polyamide 6.6 before and after thermal aging is investigated. The following thermoelastic layers were used: DuPont hytrel 3078, Tresom 805.901.A30P Natural and Tresom 811.901.A65p Black, as well as secondary polyurethane. The content of thermoplastic elastomers varied within 5–10% by weight. Determination of deformation and strength properties of the compositions was made according to GOST 11262–80 before and after aging during 48 h at a temperature of 150°C in the air. It was found that the introduction of all types of TEP in the concentration range of 5–10% by weight. leads to an increase in PTR in compositions based on PA 6.6. A sharp increase in the melt flow rate after thermal aging of 2.9 p is observed in pure PA 6.6 depending on the content of TEP in polyamide and its type, the PTR of compositions increases by 1.1–1.6 times, which is an indirect evidence of slowing down the destruction processes in comparison with pure polymer. It is established that for pure PA 6.6 as a result of thermal aging there is a drop in the values of elongation at break ( $\epsilon$ ) by 86%. When using TEP Du Pont hytrel 3078 at a concentration of 10%, there is a decrease in elongation values by only 35%, which is significantly less than for pure PA 6.6.

**Key words:** polyamide, thermoplastic elastomer, heat resistance, density, melt yield strength, elongation at break, tensile strength at break.

**Введение.** Полимерные материалы занимают все большую долю в промышленном производстве, так как они просты в переработке, имеют более низкую стоимость, чем традиционные материалы (сталь, дерево, керамика), поэтому целесообразно расширять области их применения. На сегодняшний день полиамид является востребованным материалом во множестве отраслей промышленности и сельского хозяйства. Наличие большого комплекса предлагаемых

свойств материала позволяет изготавливать из него изделия различной сложности и назначения. Однако данный полимер имеет ряд недостатков, которые ограничивают его применение: низкая стойкость к термоокислительной деструкции и, как результат, снижение эксплуатационных свойств и невозможность применения вторично переработанного полиамида в производстве изделий технического назначения, а также высокая гигроскопичность, что вызывает

трудности при переработке и отрицательно влияет на свойства получаемых изделий.

В реальных условиях эксплуатации изделия подвержены влиянию различных агрессивных факторов, таких как повышенная температура, кислород воздуха, УФ-излучение и механические нагрузки, которые способствуют протеканию в полимере деструктивных процессов. Для защиты полимеров от негативных воздействий внешних факторов используют специальные стабилизирующие добавки, замедляющие или предотвращающие развитие таких процессов. Одним из наименее затратных способов улучшения эксплуатационных свойств материалов является модификация уже существующих полимеров. Перспективным направлением в развитии полимерного материаловедения является применение модифицирующих добавок, способных выполнять одновременно несколько технологических задач [1].

**Термоэластопласты (ТЭП) в последнее время находят широкое применение в промышленности.** ТЭП – это полимеры с механическими свойствами эластомеров, однако по способу переработки они являются термопластами. В целом структура ТЭП состоит из двух микроскопических фаз: одна низкомолекулярная и легко деформируемая, а вторая – жесткая, выполняющая функции связи между упруго-эластичными зонами. При нагревании ТЭП выше температуры плавления жесткая фаза расплавляется, что позволяет легко перерабатывать материал методом литья под давлением. При более низких температурах ТЭП имеет свойства эластомера и быстро восстанавливает форму после растяжения или сжатия.

В литературных источниках [2] описано положительное влияние ТЭП на свойства полимеров. Поэтому проведение исследований в данном направлении имеет научный и практический интерес.

**Основная часть.** Целью данной работы являлось изучение устойчивости композиций полиамида, содержащего ТЭП, к термической деструкции в присутствии кислорода воздуха. Интерес представляло изучение влияния природы и концентрации термоэластопластов на эффективность термостабилизирующего действия в композициях на основе ПА 6.6, определение зависимостей изменения свойств композиций в результате теплового старения.

В качестве объектов исследования были использованы ПА6.6-Л1 ТУ ВУ 500048054.076-2008 и термоэластопласты DuPont hytrel 3078 (полиэфирного типа), ТРЕcom 805.901.А30Р Natural (С-ЭБ-С), вторичный полиуретан.

Образцы для испытаний получали методом литья под давлением на термопластавтома-

те ВОУ 22А (Dr. Voу, Германия). Изменение деформационно-прочностных характеристик образцов типа 2 (лопатка, ГОСТ 11262–80) до и после термического старения в среде воздуха при температуре  $(150 \pm 2)^\circ\text{C}$  в течение  $(48 \pm 1)$  ч определяли с помощью разрывной машины Тензометр Т2020 DC10 SH (Alpha Technologies UK, США) согласно ГОСТ 11262–80. Перед определением деформационно-прочностных характеристик проводили кондиционирование образцов по ГОСТ 12423–66 в течение 6 ч при температуре  $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$ . Количество образцов в каждом испытании 5 шт. Плотность образцов определяли на приборе Balance SX 105 Mettler Toledo (ГОСТ 15139–69), а также измеряли водопоглощение полученных композиций в соответствии с ГОСТ 4650–2014.

На рис. 1 представлены значения плотности композиций ПА 6.6 с различными ТЭП. Из данных диаграмм видно, что для композиций на основе ПА 6.6 с повышением концентрации всех ТЭП происходит снижение плотности.

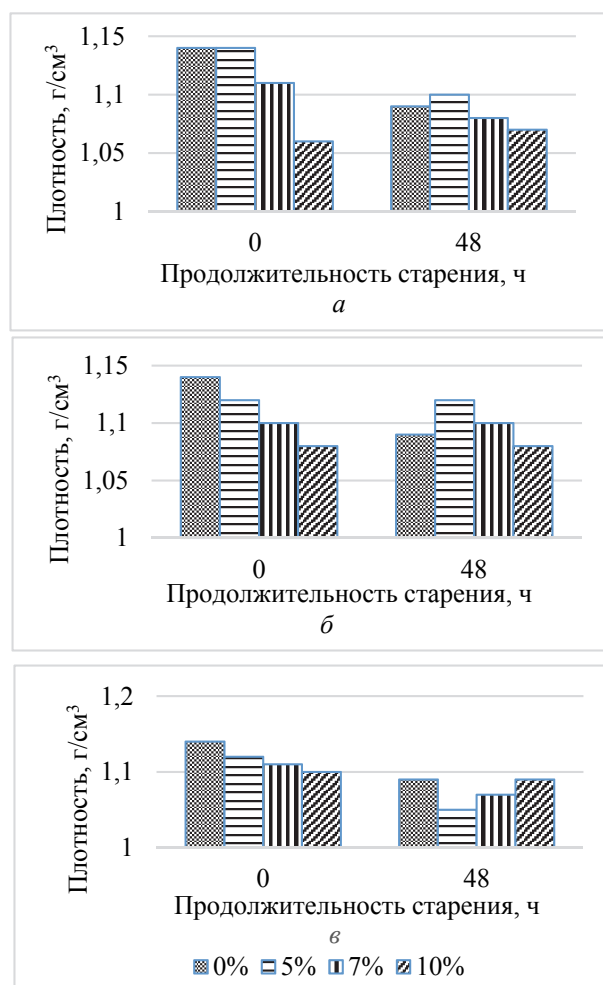


Рис. 1. Значения изменения плотности композиций ПА 6.6 в зависимости от продолжительности старения, а также типа и содержания ТЭП: а – ТРЕ natural; б – DuPont; в – ПУvt

Это происходит ввиду того, что термоэластопласты оказывают пластифицирующее действие на полиамидную матрицу, так как полиамид обладает более высокой плотностью по сравнению с ТЭП. Термоэластопласты обладают более низкой молекулярной массой, поэтому при смешении их с полиамидом происходит некоторое снижение плотности последнего. С увеличением содержания ТЭП от 5 до 10 мас. % происходит закономерное понижение плотности. Так, для композиций на основе ПА 6.6 и ТРЕсом с увеличением содержания ТЭП с 5 до 10% происходит снижение значений плотности с 1,14 до 1,06 г/см<sup>3</sup>, т. е. на 7%. В результате теплового старения ПА 6.6 наблюдается уменьшение плотности с 1,14 до 1,09 г/см<sup>3</sup>, вызванное протеканием деструктивных процессов в полимере, приводящих к снижению молекулярной массы, а следовательно, к понижению плотности. Для композиций с ТЭП DuPont и ТРЕсом плотность уменьшается на меньшую величину, что свидетельствует о некотором стабилизирующем эффекте.

Влияние введения ТЭП на изменение ПТР исследуемых композиций представлено на рис. 2.

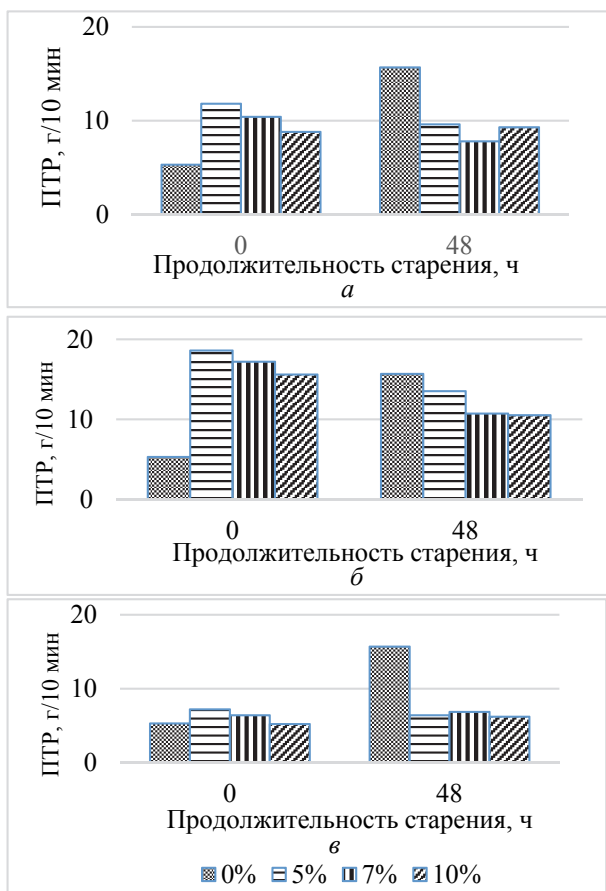


Рис. 2. Значения ПТР композиций ПА 6.6 в зависимости от продолжительности старения, а также типа и содержания ТЭП: а – ТРЕ natural; б – DuPont; в – ПУВТ

Введение всех типов ТЭП в интервале концентраций 5–10 мас. % приводит к увеличению ПТР в композициях на основе ПА 6.6. Это объясняется пластифицирующим действием термоэластопластов, которые увеличивают подвижность крупных элементов надмолекулярной структуры ПА 6.6, способствуют лучшей деформируемости и эластификации полимерной матрицы. При введении в ПА 6.6 ТЭП DuPont значения ПТР возрастают в 2,9–3,5 раза по сравнению с чистым ПА 6.6. Резкое повышение показателя текучести расплава после термического старения в 2,9 раз наблюдается у чистого ПА 6.6 и обусловлено развитием процессов деструкции макромолекул полимера и, следовательно, снижением молекулярной массы полимера. В свою очередь, композиции с термоэластопластами показывают снижение значений ПТР после старения в гораздо меньшей степени. В зависимости от содержания ТЭП и его типа ПТР композиций уменьшается в 1,1–1,6 раз, что является косвенным свидетельством замедления процессов деструкции по сравнению с чистым ПА 6.6.

Под влиянием кислорода воздуха и температуры в пластмассах протекают процессы окисления, являющиеся главной причиной теплового старения. Изменение молекулярной структуры приводит к изменениям в эксплуатационных свойствах полимерного материала: теряется эластичность, повышается жесткость и хрупкость, снижается механическая прочность, ухудшаются диэлектрические показатели, изменяется цвет, гладкая поверхность становится шероховатой, а иногда в ней появляется налет порошкообразного вещества [3]. На рис. 3 представлены значения прочности при разрыве  $\sigma_r$  исследуемых композиций до и после старения. При введении всех видов ТЭП в ПА 6.6 наблюдается увеличение показателей прочности при разрыве композиций на 8–70% в зависимости от природы и содержания термоэластопласта. Возможно, имеет место более равномерное распределение частиц ТРЕ natural или лучшая их совместимость с полимерной матрицей, в этом случае наблюдается армирование системы равномерно распределенными агрегатами дисперсной фазы, которые представляют собой препятствия на пути развития растущей трещины при нагружении материала. Также для композиций ПА 6.6 и ТРЕ natural наблюдается значительное повышение прочности после старения в течение 48 ч. При этом в зависимости от содержания ТЭП значения прочности увеличиваются на 40–70%. Возможно, это связано с тем, что ТРЕ natural относится к термоэластопластам типа С-ЭБ-С, которые состоят из концевых жестких стирольных блоков и центральных эластичных этилен-бутадиеновых блоков. В твердом состоянии ароматические

блоки стирола выполняют роль частиц наполнителя, которые связаны химическими связями с бутадиеновыми блоками в единую сетку. Наличие бутадиенового блока отвечает за повышенную склонность к сшиванию с образованием поперечных химических связей при повышении температуры за счет разрыва двойных связей [4].

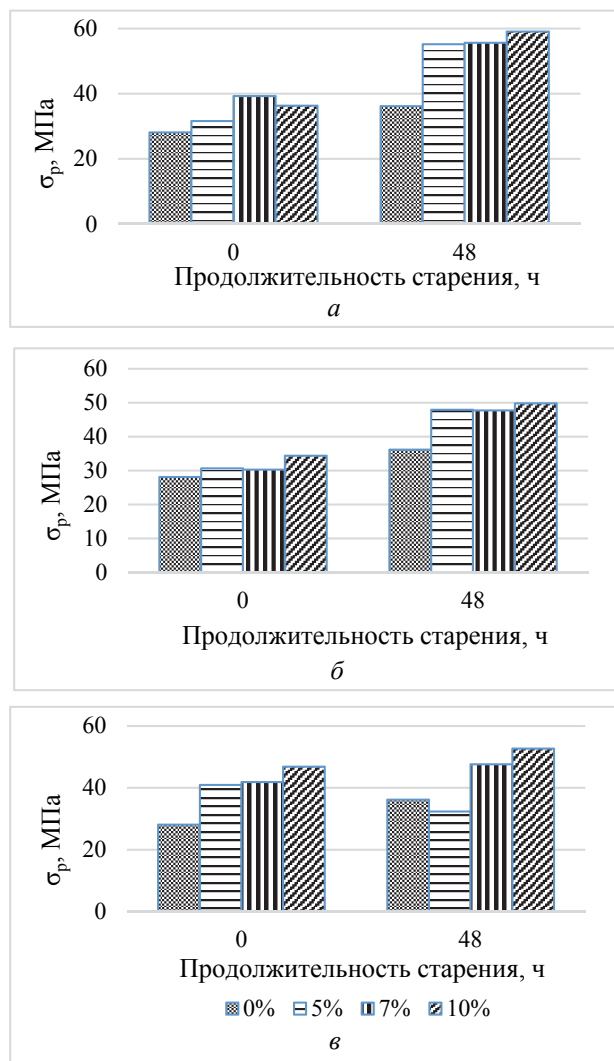


Рис. 3. Значения прочности при растяжении композиций ПА 6.6 в зависимости от продолжительности старения, а также типа и содержания ТЭП: а – TPE natural; б – DuPont; в – ПУвт

Из литературных источников известно, что для оценки степени деструкции при старении в термостабах в условиях повышенной температуры определяются изменения одного или нескольких показателей свойств полимера. Выбранный показатель должен быть характерным для данного полимера и чувствительным к процессу старения. Для полимеров такими показателями могут служить ПТР и относительное удлинение при разрыве.

В таблице представлены зависимости изменения показателя относительного удлинения при разрыве до и после старения в течение 48 ч.

#### Значения относительного удлинения при разрыве композиций ПА 6.6

Содержание ТЭП, мас. %	Значения относительного удлинения при разрыве в зависимости от продолжительности старения, %	
	0 ч	48 ч
Без ТЭП	23,02	3,2
TPE natural		
5%	183,94	6,2
7%	317,2	13,5
10%	289,2	11
DuPont		
5%	43	6,1
7%	99,6	15,3
10%	71,3	46,6
ПУвт		
5%	365,9	12,9
7%	471,5	8,8
10%	434,1	15

Из полученных данных видно, что введение ТЭП в полиамидную матрицу приводит к значительному увеличению относительного удлинения при разрыве. Так, добавление к ПА 6.6 ТЭП TPE natural в количестве 5 мас. % приводит к повышению значений относительного удлинения при разрыве в 8 раз. При увеличении содержания ТЭП до 7% удлинение возрастает в 14 раз по сравнению с чистым ПА 6.6. При дальнейшем увеличении содержания ТЭП наблюдается обратный процесс снижения показателя, однако удлинение остается на высоком уровне и превышает первоначальное для чистого ПА 6.6 в 12 раз.

Очевидно, введение ТЭП, обладающего меньшей молекулярной массой, чем полимер, выполняет роль пластификатора, уменьшает взаимодействие между сегментами макромолекул, облегчая их движение относительно друг друга. Конформационные переходы макромолекул из свернутого в вытянутое состояние под действием приложенной внешней нагрузки происходят гораздо легче и, как результат, наблюдается увеличение относительного удлинения при разрыве. Увеличение содержания всех используемых ТЭП до 10 мас. % приводит к снижению удлинения по сравнению с композициями, в которых концентрации ТЭП составляют 5 и 7 мас. %. Это происходит потому, что перепластификация снижает долю высокоэластической деформации за счет пластической: молекулы, меньше распрямляясь, начинают проскальзывать друг относительно друга из-за резкого снижения межмолекулярных взаимодействий,

зацепления макромолекул исчезают, цельность образца нарушается, он раньше разрывается. Таким образом, дальнейшее увеличение содержания ТЭП для ПА 6.6 нецелесообразно, так как наблюдается ухудшение эластических свойств.

Из таблицы видно, что в результате воздействия повышенной температуры происходит интенсивное развитие деструктивных процессов и процессов структурирования в полиамиде, о чем свидетельствует сильное падение показателя относительного удлинения при разрыве после 48 ч воздействия. Для чистого ПА 6.6, не подвергнутого старению, удлинение составляло 23%, после старения его значение значительно уменьшилось и составило 3,2%, таким образом,  $\epsilon$  уменьшилось на 86%. Возможно, учитывая повышение значений прочности при разрыве, можно предположить, что наряду с деструкцией макромолекул происходит интенсивное развитие процессов сшивания, образования пространственной сетки за счет поперечных связей между макромолекулами, что затрудняет их перемещение относительно друг друга и приводит к падению деформационных свойств. Для композиций с ТЭП также наблюдается уменьшение значений относительного удлинения после старения в течение 48 ч. Если сравнить значения  $\epsilon$  композиций с ТЭП TPE natural и ПУвт до и после старения, то выражено стабилизирующего эффекта не обнаруживается, происходит значительное снижение удлинения. Однако следует отметить, что после 48 ч старения значения  $\epsilon$  для композиций, содержащих TPE natural, превышают значения  $\epsilon$  чистого ПА 6.6 в 2,0–4,2 раза в зависимости от содержания ТЭП. Для композиций ПА 6.6 с вторичным полиуретаном значения  $\epsilon$  превышают удлинение чистого ПА 6.6 в 2,7–4,7 раза. Из полученных данных видно, что при введении в ПА 6.6 ТЭП DuPont происходит наименьшее снижение значений относительного удлинения в результате теплового старения в течение 48 ч. Наиболее характерно данное явление при содержании ТЭП в количестве 10 мас. %. Так, при содержании ТЭП DuPont в количестве 5 мас. % в результате старения происходит снижение значений  $\epsilon$  на 86%, при увеличении концентрации до 7 мас. % – на 78%. При использовании ТЭП в концентрации 10% наблюдается снижение значений удлинения только на 35%, что значительно меньше, чем для

чистого ПА 6.6, что свидетельствует о некотором стабилизирующем эффекте. Возможно, это связано с химическим строением ТЭП. Он относится к термоэластопластам полиэфирного типа, представляющим собой блок-сополимер, состоящий из чередующихся мягких блоков (аморфная фаза) на основе эластичных сегментов политетраметиленгликоля и жестких блоков политетраметилентерефталата (кристаллическая фаза). Такие материалы обладают хорошим сопротивлением многократному изгибу, истиранию, высокой степенью влагонепроницаемости, более стойки к гидролизу, чем уретановые эластомеры. Содержание жестких блоков в ТЭП DuPont составляет более 30%, благодаря чему такие ТЭП обладают высокими деформационно-прочностными свойствами. Также они имеют высокую теплостойкость и способность сохранять свойства до 150°C и выше [4]. Поэтому при температуре старения 150°C использование ТЭП DuPont оказывает стабилизирующий эффект.

**Заключение.** Исследование влияния различных типов ТЭП на деформационно-прочностные свойства и на устойчивость композиций к тепловому старению показало зависимость свойств от содержания ТЭП и их химической природы. Установлено, что введение всех типов ТЭП в интервале концентраций 5–10 мас. % приводит к увеличению ПТР в композициях на основе ПА 6.6. Резкое повышение ПТР после термического старения в 2,9 раз наблюдается у чистого ПА 6.6. В зависимости от содержания ТЭП в полиамиде и его типа ПТР композиций уменьшается в 1,1–1,6 раз, что, возможно, является косвенным свидетельством замедления процессов деструкции или сшивания макромолекул полимера. Установлено, что для чистого ПА 6.6 в результате теплового старения происходит падение значений  $\epsilon$  на 86%. Наименьшую устойчивость к термической деструкции продемонстрировали композиции на основе вторичного полиуретана, что связано с меньшей устойчивостью уретановых групп к воздействию повышенных температур. При использовании ТЭП Du Pont hytrel 3078 в концентрации 10 мас. % наблюдается стабилизирующий эффект, так как происходит сохранение значений удлинения на 65% по сравнению с 14% у чистого ПА 6.6.

### Литература

1. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / М. Л. Кербер [и др.]; под общ. ред. А. А. Берлина. СПб.: Профессия, 2008. 560 с.
2. Холден Д., Крихельдорф Х. Р., Куирх Р. П. Термоэластопласты. СПб.: Профессия, 2011. 720 с.
3. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л.: Химия, 1972. 544 с.
4. Моисеев В. В. Термоэластопласты. М.: Химия, 1985. 184 с.

### References

1. Kerber M. L., Vinogradov V. M., Golovkin G. S. *Polimernye kompozitsionnye materialy: struktura, svoystva, tehnologiya* [Polymeric composites: structure, properties and technology]. St. Petersburg, Professiya Publ., 2008. 560 p.
2. Kholden D., Krikhel'dorf Kh. R., Kuirkh R. P. *Termoelastoplasty* [Thermoelastoplasts]. St. Petersburg, Professiya Publ., 2011. 720 p.
3. Foygt I. *Stabilizatsiya sinteticheskikh polimerov protiv deystviya sveta i tepla* [Stabilization of synthetic polymers against light and heat action]. Leningrad, Khimiya Publ., 1972. 544 p.
4. Moiseev V. V. *Termoelastoplasty* [Thermoelastoplasts]. Moscow, Khimiya Publ., 1985. 184 p.

### Информация об авторах

**Ленартович Лилия Алексеевна** – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lenartovich@belstu.by.

**Прокопчук Николай Романович** – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@gmail.com.

**Касперович Ольга Михайловна** – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kasperovichvolha@yandex.by.

**Петрушеня Александр Федорович** – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: petraf@belstu.by.

**Любимов Александр Геннадьевич** – кандидат технических наук, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lubimov@belstu.by.

### Information about the authors

**Lenartovich Liliya Alekseevna** – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lenartovich@belstu.by.

**Prokopchuk Nikolai Romanovich** – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nrprok@gmail.com.

**Kasperovich Volha Michailovna** – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kasperovichvolha@yandex.by.

**Petrushenya Aleksandr Fedorovich** – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: petraf@belstu.by.

**Liubimau Aleksandr Gennadievich** – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lubimov@belstu.by.

Поступила 04.11.2019