

вания  $t_{80}$  происходит активация макромолекул каучука с образованием свободных радикалов или ионных частиц различной природы с последующей их рекомбинацией и образованием новых связей (дополнительных сшивок). Последующие процессы могут включать как разрыв макромолекулярной сетки, так и сшивание боковой группы или основной цепи. Даже небольшое количество излучения может вызвать значительные изменения физических или механических свойств полимера, причем степень этих изменений зависит от химической структуры конкретного полимера.

Использование технологии радиационного облучения образцов позволит регулировать основные физико-механические свойства эластомерных композиций и позволит улучшить качество готовой продукции. Данная технология будет актуальна в шинной промышленности и в производстве резинотехнических изделий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Santhosh A. A., Kuruvila J., Sabu T. Recent developments in crosslinking of elastomers // Rubber Chemistry and Technology. – 2005. – V. 78. – Is.3 – P. 458–488.

2. Jayasuriya M. M., Makuuchi K., Yoshi F. Radiation vulcanization of natural rubber latex using TMPTMA and PEA // European Polymer Journal. – 2001. – V.37. – Is.1. – P. 93–98.

УДК 678.8:691.175.3

А.А. Никифоров, канд. техн. наук, доц.;  
А.В. Сиразетдинов, асп.;  
С.И. Вольфсон, д-р техн. наук, зав. кафедрой;  
Ю.М. Казаков, д-р техн. наук, проф.  
(ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань, Российская Федерация)

#### **ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ХЛОРИДОВ ЛИТИЯ, КАЛЬЦИЯ, ЦИНКА И БРОМИДА МЕДИ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА 1010**

Конструкционные полимерные материалы на сегодняшний день являются одним из наиболее востребованных типов материалов. Сфера применения этих материалов постоянно расширяется, и они всё чаще и чаще занимают место металлов в различных отраслях таких, как автомобилестроение, судостроение, строительство и самолётостроение.

В связи с этим они должны обладать высоким уровнем физико-механических свойств.

Полиамид 1010 (ПА 1010), кроме того, что является конструкционным материалом с высокими эксплуатационными свойствами, также относится к биобазированным полимерам на 100% состоящим из природного сырья. Физико-механические показатели данного полимера хотя и являются высокими и без наполнителей, однако нередко являются недостаточными для того, чтобы соответствовать всем требованиям, которые предъявляет автомобильная и авиационная промышленность к используемым материалам. Они могут быть значительно повышены с использованием армирующих наполнителей. Но ввиду того, что температура переработки полиамида 1010 составляет 230°C, возникают трудности с армированием композиции целлюлозными волокнами из-за их термической деструкции. В связи с этим актуальной задачей является разработка композиции на основе полиамида 1010 с температурой переработки 200–210°C для использования целлюлозных волокон.

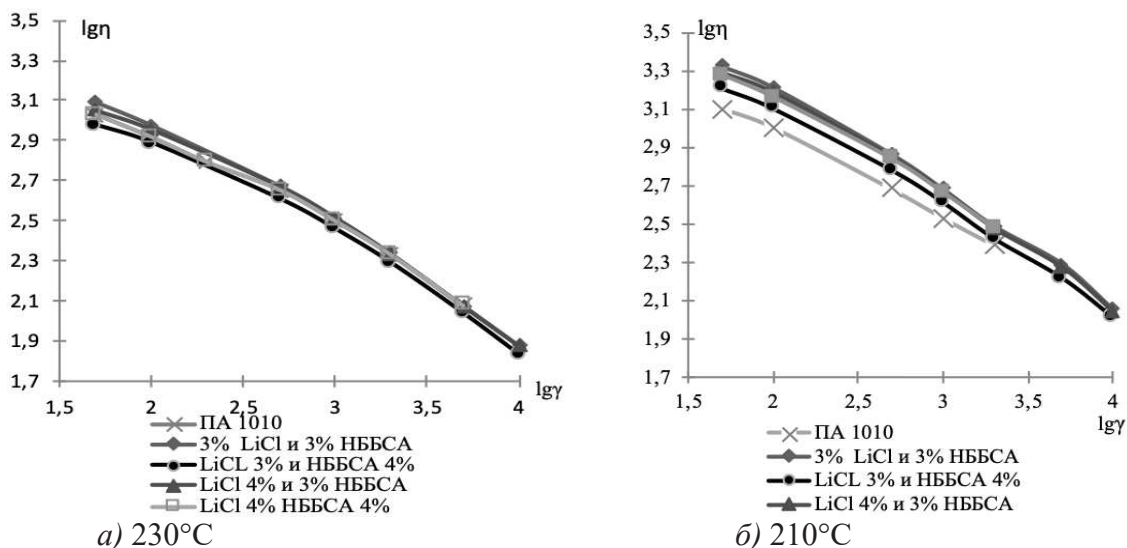
Для решения этой задачи необходимо изучить характер воздействия на материал галогенидов металлов так, как из литературных данных известно, что галогениды металлов способны оказывать влияние на температуру плавления полиамидов. В связи с чем, в данной работе был рассмотрен характер влияния хлоридов кальция и цинка на температуру плавления и физико-механические свойства ПА 1010.

Смешение полиамида с наполнителями проводилось при температуре 190–230°C в двухшнековом экструдере с однонаправленным вращением шнеков ZE25A×60D UTXi (фирмы Krauss Maffei Berstorff). Для удаления адсорбированной полиамидом влаги гранулы перед экструзией и перед литьём под давлением просушивались в течение четырех часов при 80°C осушенным воздухом на сушилке фирмы Koch до остаточной влажности менее 0,1% мас. Лопатки для испытаний отливались на литьевой машине Arburg All Drive 370 при 220–250°C.

В настоящей работе были проведены исследования влияния некоторых галогенидов металлов на свойства композиции на основе полиамида 1010. Первоначально были изготовлены композиции с хлоридом лития, который чаще используется для понижения температуры плавления композиций на основе полиамидов, а для компенсации нежелательного увеличения вязкости в композицию вводили пластификатор НББСА (н-бутилбензолсульфенамид). Влияние хлорида лития на температуру плавления оценивали методом ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрией).

Исходя из данных ДСК следует, что введение 3 и 4% хлорида лития понижает температуру плавления на 16°C. Для оценки влияния хлорида лития и НББСА на вязкость были изготовлены ненаполнен-

ные композиции ПА 1010 с разным соотношением добавок. Для получения зависимостей вязкости от скорости сдвига испытания на вискозиметре были проведены как при стандартной температуре переработки полиамида 230°C, так и при пониженной температуре 210°C, поскольку введение хлорида лития предполагает понижение температуры плавления полиамида (рисунок 1, а и б).



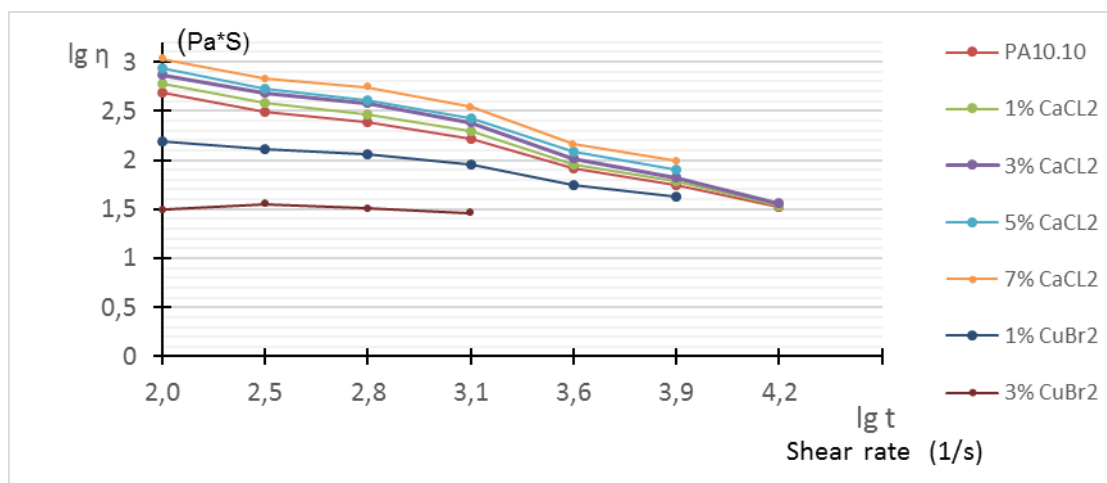
**Рисунок 1 – Зависимость вязкости от скорости сдвига композиций на основе полиамида 1010 с хлоридом лития и НББСА**

Из рисунка 1а следует, что добавление хлорида лития и НББСА приводит к увеличению вязкости минимум на 30% при содержании 4% мас. НББСА и 3% мас. хлорида лития, а у композиции ПА 1010 с 4% мас. LiCl и 3% мас. НББСА вязкость растёт на 47%. Отличия же вязкости наполненной и ненаполненной композиций менее существенны при обычной температуре переработки ПА 1010, равной 230°C, что, скорее всего, связано с меньшим влиянием хлорида лития на вязкость при этой температуре.

При снижении температуры испытания с 230°C до 210°C (рисунок 1б) вязкость чистого ПА 1010 увеличивается на 19%, в то время как для композиции ПА 1010 с 3% LiCl и 3% НББСА вязкость растёт на 72%. Подобное увеличение вязкости однозначно усложнит процесс переработки композиционных материалов традиционными методами экструзии и литья под давлением.

На рисунке 2 представлена логарифмическая зависимость эффективной вязкости и скорости сдвига. Видно, что добавление дибромид меди снижает эффективную вязкость, а добавление хлорида кальция увеличивает ее. Возможно, что дибромид меди ускоряет гидролитическую деструкцию при переработке полиамида, что вызывает

снижение вязкости. Добавление хлорида кальция создает комплексы с молекулами полиамида, устойчивые при температуре обработки, что вызывает увеличение вязкости.



**Рисунок 2 – Зависимость вязкости от скорости сдвига композиций на основе полиамида 1010 с галогенидами металлов**

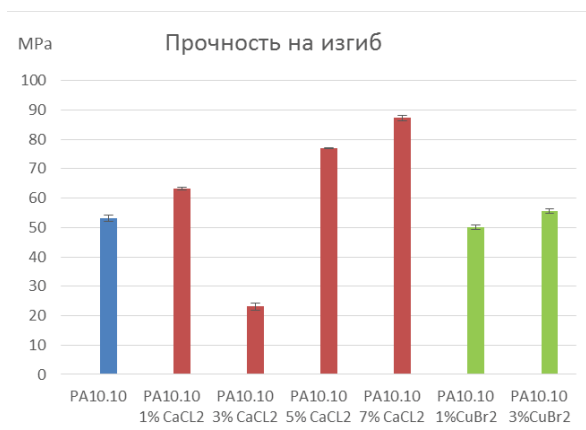
Далее в работе исследовали влияние введения хлорида лития и НББСА на физико-механические характеристики композиций на основе ПА 1010. Результаты испытаний представлены в таблице, из которых следует, что введение НББСА совместно с хлоридом лития приводит к снижению предела текучести и модуля упругости при растяжении во всех исследуемых дозировках компонентов.

Также было изучено влияние хлорида кальция и бромида меди на физико-механические свойства. Прочность на растяжение и модуль немного улучшаются при увеличении содержания хлорида кальция.

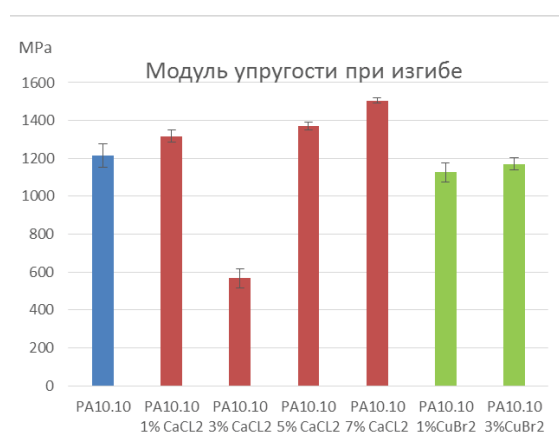
Исключением является композит с 3% хлорида кальция, поведение которого можно было бы объяснить процессом комплексобразования, но для более точного объяснения этого эффекта необходимы дальнейшие исследования.

**Таблица – Физико-механические испытания композиций ПА 1010 с хлоридом лития и н-бутилбензолсульфамидом**

Содержание добавок, % мас	Предел текучести при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
Без добавок	45,9±2,5	1673±9	201
LiCl (3)+ НББСА (3)	34,6±5,5	918±72	182
LiCl (3)+ НББСА (4)	39,7±2,4	1111±45	181
LiCl (4)+ НББСА (3)	39,0±2,7	1165±20	184
LiCl (4)+ НББСА (4)	40,3 ±2,1	1240±31	197



**Рисунок 3 – Прочность на изгиб композиций на основе ПА 1010 с галогенидами металлов**



**Рисунок 4 – Модуль упругости при изгибе композиций на основе ПА 1010 с галогенидами металлов**

Наиболее значительное влияние хлорида кальция оказывает на прочность полиамидного композита при изгибе. На ударные свойства добавка хлористого кальция оказывает наиболее сильное негативное влияние и композит становится хрупким. Хлористый кальций изменяет структуру полиамида за счет комплексообразования и снижает температуру плавления максимум на 22°C. Дибромид меди вызывает деструкцию композита в процессе обработки и снижает температуру плавления максимум на 6°C. Добавление галогенидов металлов улучшает свойства при растяжении и изгибе максимум на 64%, но оказывает существенное негативное влияние на ударную вязкость с надрезом и делает композиты хрупкими; дибромид меди снижает эффективную вязкость, а добавление хлорида кальция значительно увеличивает ее.

Из всего следует, что галогениды металлов могут быть использованы в качестве добавок для снижения температуры плавления полиамида 1010.