



## ФОТООКИСЛЮВАЛЬНЕ СТАРІННЯ ПОЛІАМІДУ

М.К. Пактер<sup>a</sup>, А.І. Серета<sup>b</sup>, В.І. Братчун<sup>c</sup>, В.Л. Беспалов<sup>c</sup>, Л.А. Горбанова<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Український науково-дослідний інститут пластичних мас  
пр. Ілліча, 97, м. Донецьк, Україна, 83059

<sup>b</sup> Компанія «Нетлайн»

б.34, вул. Червоногвардійська, м. Київ, Україна, 03023

<sup>c</sup> Донбаська національна академія будівництва і архітектури  
вул. Державина 2, м. Макіївка, Україна, 86123.

e-mail: plastmassy@skif.net

Отримана 20 лютого 2009; прийнята 27 березня 2009.

**Анотація.** З використанням комплексу методів експериментальних досліджень (апарат штучної погоди ПП1-3, дослідна машина на осьове розтягування UTS-10 з побудовою діаграми «напруження ( $\sigma_p$ ) – деформація ( $\epsilon_p$ )»), метод ДСК – диференціальна скануюча калориметрія (швидкість підйому температури 10 К/хв.), інфрачервона спектроскопія, електронна мікроскопія) вивчено фотоокислювальне старіння поліамідних полімерів. Встановлено, що для стабілізованого і нестабілізованого поліаміду (до фотоокислювального старіння) діаграма залежності  $\sigma - \epsilon$  має три характерні ділянки: перша ділянка – лінійний зв'язок між  $\sigma$  і  $\epsilon$ ; друга ділянка – пластичної течії; третя ділянка – крихке руйнування поліаміду. При збільшенні інтенсивності світлової експозиції, зокрема при  $H=2,02 \cdot 10^6$  лк·ч нестабілізований, як і стабілізований ПА-6,6 стає жорстким і крихким. Характерно, що при опромінюванні поліаміду ультрафіолетовим промінням у присутності кисню повітря при температурі 60°C міцність зразків ПА-6,6 спочатку зростає, а потім знижується. Підтверджено, що короткохвильове УФ-випромінювання в поєднанні з киснем повітря, температурою і вологою викликає серйозні зміни в поверхневому шарі. При цьому переважають фотохімічні реакції, що приводять до окрихчування, перш за все аморфних частин полімеру, про що свідчить зниження відносного подовження при розриві. Встановлено, що кількість продуктів окислення експоненційно зменшується з віддаленням від поверхні. У міру збільшення тривалості опромінювання зростає кількість тріщин в зразках, відмічено поживтіння для нестабілізованого поліаміду. Для ПА при дії випромінювання малої довжини хвилі УФ (<300 нм) домінуючим є розрив ланцюга між атомами вуглецю і азоту. Унаслідок високої реакційної здатності азотвмісних кінцевих радикалів відбувається утворення аміногруп і видаляється оксид вуглецю.

**Ключові слова:** фотоокислювальне старіння, поліамід, нестабілізований і стабілізований ПА-6,6, опромінювання поліаміду, УФ-випромінювання, температура, фотохімічні реакції.

## ФОТООКИСЛИТЕЛЬНОЕ СТАРЕНИЕ ПОЛИАМИДА

М.К. Пактер<sup>a</sup>, А.И. Серета<sup>b</sup>, В.И. Братчун<sup>c</sup>, В.Л. Беспалов<sup>c</sup>, Л.А. Горбанова<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Украинский научно-исследовательский институт пластических масс  
пр. Ильича, 97, г. Донецк, Украина, 83059

<sup>b</sup> Компания «Нетлайн»,

д.34, ул. Червоногвардейская, г. Киев, Украина, 03023

<sup>c</sup> Донбасская национальная академия строительства и архитектуры  
ул. Державина 2, г. Макеевка, Украина, 86123.

e-mail: plastmassy@skif.net

Получена 20 февраля 2009; принята 27 марта 2009.

**Аннотация.** С использованием комплекса методов экспериментальных исследований (аппарат искусственной погоды ИП1-3, испытательная машина на осевое растяжение UTS-10 с построением диаграммы «напряжение ( $\sigma_p$ ) – деформация ( $\epsilon_p$ )», метод ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия (скорость подъема температуры 10 К/ мин), инфракрасная спектроскопия, электронная микроскопия) изучено фотоокислительное старение полиамидных полимеров. Установлено, что для исходных стабилизированного и нестабилизированного образцов полиамида (до фотоокислительного старения) диаграмма зависимости  $\sigma - \epsilon$  имеет три характерных участка: первый участок – линейная зависимость между  $\sigma$  и  $\epsilon$ ; второй участок – пластическое течение; третий участок – хрупкое разрушение полиамида. По мере увеличения интенсивности световой экспозиции, то есть количества освещения (Н), в частности, при  $H=2,02 \cdot 10^6$  лк·ч нестабилизированный, как и стабилизированный ПА-6,6, становится жестким и хрупким. Характерно, что при облучении полиамида ультрафиолетовыми лучами в присутствии кислорода воздуха при температуре 60°C прочность образцов ПА-6,6 ( $\sigma$ ) сначала возрастает, а затем снижается. При этом относительное изменение ( $\epsilon$ ) только снижается. Подтверждено, что коротковолновое УФ-излучение в сочетании с кислородом воздуха, температурой и влажностью вызывает серьезные изменения в поверхностном слое. При этом преобладают фотохимические реакции, приводящие к охрупчиванию, прежде всего аморфных областей полимера, о чем свидетельствует снижение относительного удлинения при разрыве. Установлено, что количество продуктов окисления экспоненциально убывает от поверхности в глубину пленки. По мере увеличения продолжительности облучения возрастает количество трещин в образцах, отмечено пожелтение для нестабилизированного полиамида. Для ПА при действии излучения малой длины волны УФ (<300 нм) доминирующим является разрыв цепи между атомами углерода и азота. Вследствие высокой реакционной способности азотсодержащих концевых радикалов происходит образование аминокрупп и выделяется оксид углерода.

**Ключевые слова:** фотоокислительное старение, полиамид, нестабилизированный и стабилизированный ПА-6,6, облучение полиамида, УФ-излучение, температура, фотохимические реакции.

## PHOTO AND OXIDE AGEING OF POLYAMIDE

**M.K. Pakter<sup>a</sup>, A.I. Sereda<sup>b</sup>, Bratchun V.I.<sup>c</sup>, Bepalov V.L.<sup>c</sup>, L.A. Gorbanova<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*Ukrainian Scientific Research Institute of plastic masses  
pr. Illich, 97, Donetsk, Ukraine, 83059*

<sup>b</sup>*Company «Netlayn»*

*b.34, Chervonogvardeyskaya str., Kiev, Ukraine, 03023*

<sup>c</sup>*Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture*

*Derzhavin str. 2, Makeyevka, Ukraine, 86123.*

*e-mail: plastmassy@skif.net*

*Received 20 February 2009; accepted 27 March 2009.*

**Abstract.** Using the complex of experimental researches methods (the devise artificial weather of IP1-3, machine being under test on axial tension UTS-10 with diagram «tension ( $\sigma_p$ ) construction is deformation ( $\epsilon_p$ )», the method of DSK is a scanning calorimetry (the temperature increasing speed 10/K minute), infra red spectroscopy, electronic microscopy) a photo oxidation ageing of polyamide polymers. It is set that for the initial stabilized and unstabilized polyamide specimens of (before photoamide ageing) the dependence diagram  $\sigma - \epsilon$  has three natural areas: the first area is the linear dependence between  $\sigma$  and  $\epsilon$ ; the second area is the plastic flow; the third area is the brittle destructions of polyamide. While the increasing of light display intensity, that is light quantity H at  $H=2,02 \cdot 10^6$  lk hour both stabilized and non-stabilized PA-6,6 becomes rigid and brittle. It's essentially, that while polyamide radiation with ultraviolet rays in presence of oxygen of air with temperature of 60°C, the durability of specimens of PA-6,6 increases at first, and then goes down. It has been confirmed that shortly waved U.V. radiation in combination with oxygen of air, the temperature and moisture causes the serious changes in the surface layer. In this case photochemical reaction leading to the brittleness first of all of amorphous areas of polymer, which is the factor of decreasing relative elongation while breaking. It has been set that the quantity of oxidating products decreases from the surface into the film depth. While the increasing the radiation duration amount of cracks increases in specimens, turning yellow non-stabilized polyamide. For PA while radiation action of small wave-length U. V. (<300 nm) the break of chain is dominant between the atoms

of carbon and nitrogen. Because of high reaction ability of nitrogen containing end radicals there is formation of aminogroups and the oxide of carbon is emitted.

**Keywords:** a photo is the oxidizing ageing, polyamide, nonstabilized and stabilized PAS-6,6, radiation of polyamide, Ultra Viole is radiation, temperature, photo chemical reactions.

## Введение

Полиамиды широко используются для изготовления различных изделий, полиамидных волокон и пленок. Они отличаются высокой радиационной, термической и термоокислительной стойкостью. Происходящие при этом процессы изучены довольно подробно [1, 2].

Однако наиболее значительные изменения в свойствах полиамидов (ПА) происходят под действием света. УФ-излучение с длинами волн менее 300 нм при температуре 80°C вызывает изменение свойств материала только в присутствии кислорода [2, с. 143]. Квантовый выход разрывов макромолекул зависит от способа приготовления образца, степени его кристалличности и среды, в которой облучается полимер. Степень превращения ПА пропорциональна дозе падающего на образец света. В атмосфере кислорода скорость фотодеструкции выше.

Основываясь на результатах климатических испытаний, можно заключить, что ПА обладают низкой стойкостью к действию комплекса климатических факторов независимо от климатической зоны испытаний.

Так, при старении ПА в естественных климатических условиях умеренно холодного климата первые трещины на поверхности появляются уже через 6-8 месяцев испытаний. В дальнейшем снижаются разрушающее напряжение при растяжении ( $\sigma_p$ ) и относительное удлинение при разрыве ( $\epsilon$ ). В течение двух лет испытаний  $\sigma_p$  снижается на 40%, а  $\epsilon$  – на 90%. При эксплуатации более двух лет  $\sigma_p$  снижается на 70%, а  $\epsilon$  – на 98% [2, с. 145]. Добавка графита положительно влияет на поведение ПА при старении.

## Изменение макропоказателей

Нами проведены испытания полиамида-6,6 (полигексаметиленадипинамид) на стойкость

к фотоокислительному старению в аппарате искусственной погоды ИП1-3. Образцы устанавливали в барабан, вращающийся со скоростью 1 об/мин (2,4 м/мин окружная скорость). Облучение производилось ртутно-кварцевой лампой ДРТ-375. Температура образцов поддерживалась 60°C. Расстояние от лампы до образца составляло 45см, а при экспозиции более 200 часов – 20см. Размер образца 100мм (длина), 2,4 мм (ширина), 1,05 мм (толщина). Каждые 10 часов образец переворачивали.

В исходных и облученных образцах определяли  $\sigma_p$  и  $\epsilon$  по ГОСТ 11262-80 при постоянной скорости растяжения 10 мм/мин [3]. Чтобы исключить влияние влаги на свойства ПА, образцы перед испытанием кондиционировали по ГОСТ 12423.

Испытания проводили на испытательной машине UTS-10 (Германия) при однократном кратковременном нагружении и скорости растяжения 10 мм/мин с построением диаграммы «напряжение – деформация». Расчетом по заложенной в UTS-10 программе определяли  $\sigma_p$ , секущий модуль  $E_c$  и  $\epsilon$ . Типичные диаграммы приведены на рис 1-3. Некоторые различия между числовыми значениями на диаграммах и в табл. 1 связаны с усреднением данных в табл. 1.

Начальный участок диаграммы характерен для жестких и хрупких полимеров (при  $\mu < 0,5\%$   $\mu$  практически пропорциональна  $\sigma$ ; на этом участке определяли  $E_c$ ). В целом диаграмма  $\sigma$ - $\epsilon$  типична для жестких и пластичных полимеров без предела текучести растягиваемых однородно. По достижении смещенного (условного) предела текучести  $\sigma_T$  [4] материал переходит в пластическое состояние (близкий горизонтальному участок кривой « $\sigma$ - $\epsilon$ », в конце которого происходит разрушение ПА (машина выдает значения  $\sigma_p$  и  $\epsilon$ ).

По мере увеличения световой экспозиции (Н) ПА становится более жестким (рис.1, 2),

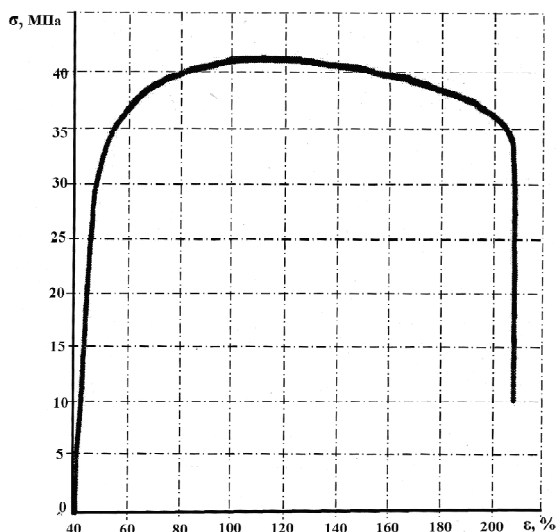


Рис. 1. Диаграмма растяжения исходного стабилизированного полиамида.

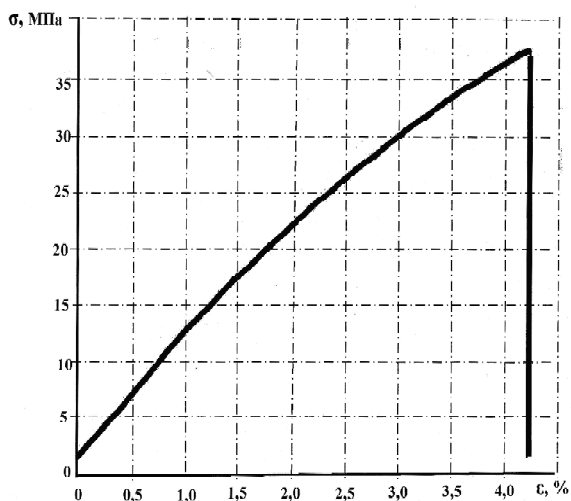


Рис. 3. Диаграмма растяжения нестабилизированного полиамида после 261 часа фотоокислительного старения (по табл. 1).

а при интенсивности освещенности  $H=2,02 \cdot 10^6$  лк·ч нестабилизированный ПА-6,6 становится жестким и хрупким полимером, разрушаясь на начальном участке диаграммы с зависимостью « $\sigma$ - $\epsilon$ », близкой к пропорциональной.

Усредненные результаты испытаний сведены в табл. 1. В таблице приведены средние значения из 2...4 испытаний. При этом дефектные образцы (разрыв в захвате или возле захвата испытательной машины) отброшены.

Обращает на себя внимание различие исходных значений  $s_p$  и  $\epsilon$  в табл. 1 и справочных

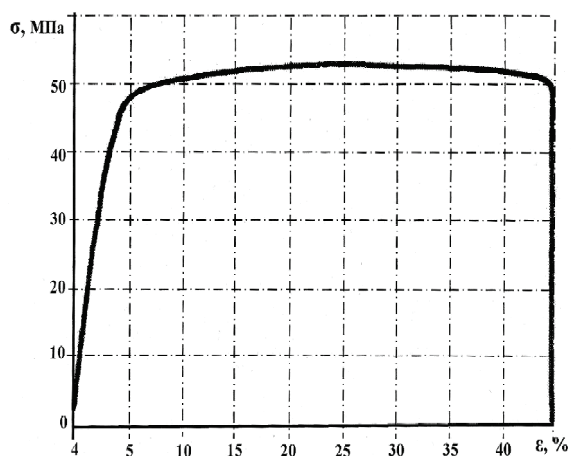


Рис. 2. Диаграмма растяжения стабилизированного полиамида после 200 часов фотоокислительного старения (по табл. 1).

данных [5]:  $s_p=80$  МПа,  $\epsilon=80-100\%$ . Микроскопическое изучение образцов показало, что причина расхождений кроется в дефекте образцов: на одной из сторон образца нанесена насечка, которая увеличивает кажущуюся толщину образцов при измерении микрометром. Если произвести расчет на реальную толщину, получим справочное значение  $\sigma_p$ , но величина  $\epsilon$  искажается ( $\epsilon \leq 70\%$ ) и не достигает справочного значения (см. выше).

Как видно из табл. 1, прочность образцов ПА-6,6 при облучении сначала возрастает, а затем начинает снижаться. При этом относительное удлинение для нестабилизированного образца резко снижается. Для стабилизированного образца процесс падения  $\epsilon$  выражен менее резко. Однако при достаточной дозе облучения (высокой световой экспозиции) образцы становятся хрупкими и не пригодными к эксплуатации. Данные табл. 1 дополняются и подтверждаются данными табл. 2.

### Процессы в поверхностном слое

На рис. 4 приведена типичная кривая плавления исследованного ПА-6,6, а на рис.5 – кривая плавления его поверхностного слоя толщиной 0,5 мкм после УФ-облучения. Результаты аналогичных исследований (метод ДСК – дифференциальной сканирующей калориметрии при скорости подъема температуры 10 К/мин) приведены в табл. 3.

Здесь  $T_c$  экстраполированная температура начала плавления кристаллов;  $T_m$  – температура

Таблица 1. Фотоокислительное старение ПА-6,6.

Экспозиция, час (нарастающий итог)	Освещенность, Е, лк	Световая экспозиция, Н·10 <sup>3</sup> , лк·ч (нарастающий итог)	$\sigma_p$ , МПа	Сохранение $\sigma_p$ , %	$\epsilon$ , %	Сохранение $\epsilon$ , %
Нестабилизированные (светлые) образцы						
-	-	-	36,8	100,0	68,3	100,0
86	4000	344	36,3	98,6	65,0	95,2
132	4000	528	42,5	115,5	42,2	61,8
200	4000	800	44,4	120,7	22,0	32,2
261	20000	2020	30,4*	82,6	4,1*	6,0
Стабилизированные (темные) образцы						
-	-	-	42,1	100,0	65,5	100,0
86	4000	344	44,0	104,5	55,0	84,0
132	4000	528	54,9	130,4	53,0	80,9
200	4000	800	52,6	124,9	45,0	68,7
261	20000	2020	50,3	119,5	8,5	13,0

\*) образцы дефектные (разрушение в захвате испытательной машины вследствие охрупчивания образцов)

Таблица 2. Фотоокислительное старение.

Экспозиция, час (см. табл. 1)	Нестабилизированный ПА (светлый)		Стабилизированный ПА (черный)	
	$E_c$ , МПа	$\sigma_T$ , МПа	$E_c$ , МПа	$\sigma_T$ , МПа
-	837	35	1273	39
132	1276	39	1465	50
200	1030	41	1443	48
261	1283	—*	1293	53

\*) Разрушение в области линейного участка диаграммы «напряжение-деформация» (рис. 3).

в максимуме пика плавления; Q – теплота плавления кристаллов.

Как видно из данных рисунков 4, 5 и табл. 3, УФ-излучение вызывает серьезные изменения в поверхностном слое (появление пика №1). В исходном ПА и во внутреннем слое облученного ПА этот пик отсутствует.

Вместе с тем эти изменения в тонком поверхностном слое вызывают резкое изменение механических свойств ПА (табл. 1).

Явление это обусловлено тем, что в спектре ртутно-кварцевой лампы порядка 55% излучения приходится на долю коротковолнового УФ – излучения, которое является наиболее агрессивным фактором старения

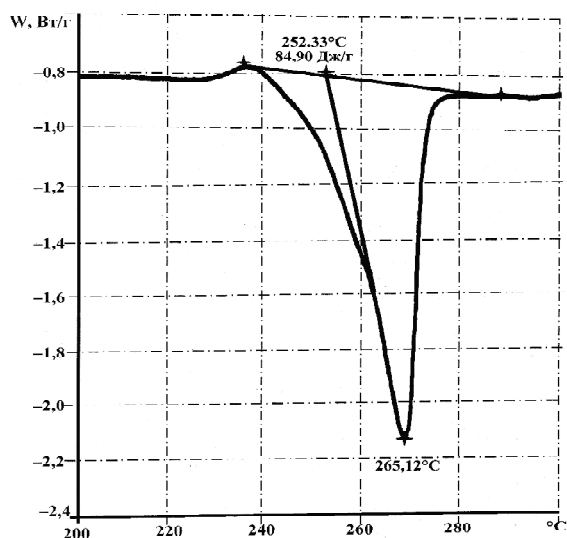


Рис. 4. ДСК кривая плавления исходного стабилизированного ПА-6,6.

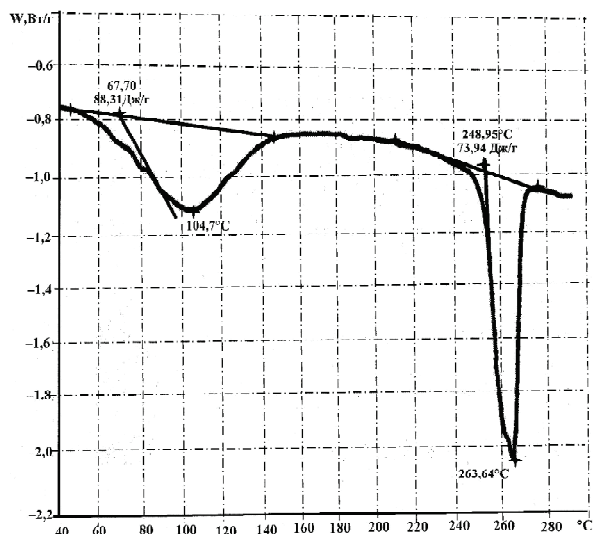


Рис. 5. ДСК кривая плавления поверхностного слоя облученного стабилизированного ПА-6,6 (табл.3).

Таблица 3. Результаты ДСК-исследований ПА-6,6.

№ п/п	Образец ПА	Пик плавления					
		N 1			N 2		
		$T_e, ^\circ\text{C}$	$T_m, ^\circ\text{C}$	$Q, \text{Дж/г}$	$T_e, ^\circ\text{C}$	$T_m, ^\circ\text{C}$	$Q, \text{Дж/г}$
1	Исходный нестабилизированный (светлый)	-	-*	-	251,3	264,7	71,0
2	Исходный стабилизированный (черный)	-	-*	-	252,3	265,1	84,9
3	После облучения – 261 час (светлый) 1-й нагрев	56,4	97,8	80,3	250,6	262,6	51,9
4	После облучения – 261 час (светлый) повторный нагрев	-	-*	-	243,8	259,0	68,8
5	После облучения – 261 час (черный) 1-й нагрев	67,7	104,3	88,3-	249,0	263,6	73,9
6	После облучения – 261 час (черный) повторный нагрев	-	-*	-	254,7	266,3	78,5
Справочные данные [8]		-	-*	-	-	250-265	58-99**

\*) – наблюдается температура стеклования  $T_g$  ( $50-70^\circ\text{C}$ )

\*\*\*) – для степени кристалличности  $K=35\%$

полимеров, особенно в сочетании с кислородом воздуха, температурой и влагой [2, с. 31-34].

При этом преобладают фотохимические реакции, приводящие к охрупчиванию полимера. Степень воздействия света зависит от толщины образца, поскольку фотохимические процессы развиваются в поверхностном слое. При этом

даже относительно низкая степень окисления приводит к увеличению хрупкости и снижению относительного удлинения при разрыве [2, с. 86], что вполне согласуется с данными табл. 1 и 2. При этом считают, что при УФ-облучении полиэтилена основные изменения происходят в аморфной фазе. Поскольку именно аморфная фаза определяет в значительной степени способность

Таблица 4. Допустимое время облучения ПА-6,6 различными источниками.

Источник излучения	Освещенность, E, лк [9]	Допустимое время облучения, $\tau^{*}$ , час, для ПА-6,6	
		нестабилизированного	стабилизованного
Солнечный свет летом	100 000	5,3	8,0
Солнечный свет зимой	10 000	53,0	80,0
Облачное небо:			
- летом	5000-20000	100-25	160-40
- зимой	1000-2000	500-250	800-400

\*) Значение N для расчета  $\tau$  взято из табл. 1.

полимера к высоким деформациям, становится понятной одна из причин охрупчивания частично кристаллического ПА 6,6 (табл. 3) [5] при световом воздействии (рис. 5, табл. 3).

Согласно [2,6] в тонкой поверхностной пленке происходят процессы окисления, а во внутренних слоях количество продуктов окисления незначительно (экспоненциально убывает с удалением от поверхности). Для изотактического полипропилена (пленка толщиной 22 мкм) отмечено, что увеличение хрупкости сопровождается изменением плотности, относительного удлинения при разрыве и ИК-спектра. С помощью электронной микроскопии реплик, полученных с облученной поверхности, установлено появление трещин через 24 часа облучения. Количество трещин возрастало по мере увеличения продолжительности облучения [2]. На исследованных образцах появление трещин зафиксировано после 130-200 часов облучения при стократном увеличении (для нестабилизированного ПА 6,6 отмечено пожелтение, усиливающееся с увеличением дозы облучения). В поверхностных слоях облученных образцов полипропилена отмечено накопление продуктов окисления, которые обнаруживались по увеличению интенсивности поглощения гидроксильных ( $V=3400 \text{ см}^{-1}$ ) и карбоксильных групп ( $V=1715 \text{ см}^{-1}$ ) в ИК – спектрах нарушенного полного внутреннего отражения. Отношение интенсивности поглощения при  $V=997 \text{ см}^{-1}$  к поглощению при  $V=974 \text{ см}^{-1}$  (обусловлено группой –  $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$  – и рассматривается как внутренний эталон), которое может рассматриваться как мера упорядоченности структуры (кристалличность, изотактичность)

заметно падает до толщины 3 мкм в облученных образцах [2, с. 86-87]. Мы этот параметр отслеживали методом ДСК поверхностного слоя (рис 4-5, табл. 3).

Для полипропилена также отмечена локализация окислительных процессов в микротрещинах и зоне локальных механических напряжений, возникающих в поверхностных слоях микротрещин [6, с. 156]. При этом  $T_m$  существенно понижается. Для ПА при действии излучения малой длины волны (<300 нм) доминирующим является разрыв цепи между атомами углерода и азота. Вследствие высокой реакционной способности азотсодержащих концевых радикалов происходит образование аминогрупп и выделяется оксид углерода (рис.6) [7].

Образование поперечных связей происходит после отрыва атомов водорода от метиленовых групп (по соседству с группами NH).

Тот факт, что мы наблюдаем на рис. 5 появление пика №1 подтверждает отмеченную выше локализацию процессов разрыва цепи. А исчезновение пика №1 (его «переход» в пик №2 при отжиге, т.е. повторном нагреве) свидетельствует о том, что в данном случае не происходит образование поперечных связей (или они слишком редкие, чтобы повлиять на температуру стеклования  $T_g$ ). В то же время снижение теплоты плавления (пик №2) ПА-6,6 после облучения свидетельствует о том, что окислительные процессы происходят не только в аморфной, но и в кристаллической части полимера. Тот факт, что при повторном нагреве (при отжиге) облученного образца ПА-6,6 пик №1 исчезает, свидетельствует о том, что разорванные цепи, кристаллизирующиеся в

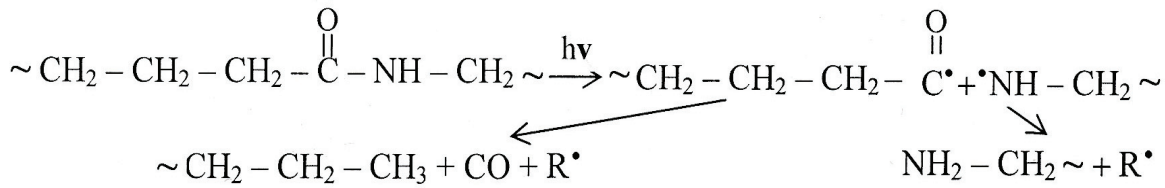


Рис. 6. Образование аминогрупп и выделение оксида углерода.

виде пика №1 при отжиге, частично образуют аморфную фазу (восстанавливается размытый температурный переход, соответствующий температуре стеклования  $T_c$  в исходном ПА-6,6) и частично – встраиваются в кристаллическую структуру исходного ПА-6,6 (пик №2). Искажение формы пика №2 в облученных отожженных образцах и его характеристических температур ( $T_c$ ,  $T_m$ ) свидетельствуют о том, что новые кристаллы (сформировавшиеся из кристаллов пика №1) отличаются от кристаллов исходного ПА-6,6. Но их наличие обнаруживается по увеличению теплоты плавления ( $Q$ ) пика №2. В то же время степень кристалличности исходного ПА-6,6 выше, чем облученного: сравним величины теплоты плавления кристаллов ( $Q$ ) в табл.3 для исходных ПА (образцы 1 и 2) и облученных отожженных (образцы 4 и 6). Т.е. степень кристалличности ПА-6,6 при УФ-облучении несколько понижается, хотя и аморфная часть, судя по появлению и исчезновению пика №1 при отжиге, также подвергается превращениям. При этом в стабилизированном образце в большей степени разрушается кристаллическая структура, чем в нестабилизированном (сравним  $Q$  для исходных и облученных отожженных образцов ПА). Этим и обусловлена устойчивость стабилизированного образца ПА-6,6 к УФ-облучению (табл. №1, 2).

Как видно из табл. 1, 2 ПА-6,6 обладает низкой стойкостью к солнечному (УФ) облучению, а технический углерод (сажа), использованный в исследованном образце, не является эффективным стабилизатором. Вопросы эффективности ингибиторов и синергические эффекты ингибирования полимеров рассмотрены в работах [6, 10].

Впрочем, не исключено, что более перспективным может оказаться использование полиолефинов взамен ПА-6,6. Так, для полиэтилена высокого давления со стабилизирующей рецептурой №97, 98 или 100 стойкость к фотоокислительно-

му старению составляет при  $E=20000$  лк – 500 часов [11]. Т.е. допустимое значение световой экспозиции  $H = E \cdot D = 20000 \cdot 500 = 1000000$  лк·ч, что выше, чем для стабилизированного ПА-6,6 ( $H = 800000$  лк·ч.). При этом считают, что минимальный срок службы полиэтилена, структурированного сажей, в наиболее жестких атмосферных условиях составляет 8-10 лет, а в условиях умеренного климата – свыше 20 лет [12].

#### Допустимая световая экспозиция

В табл. 4 приведен расчет допустимого времени облучения ПА при освещенности естественными источниками по формуле (2):

$$\tau = \frac{H}{E} \quad (2)$$

где  $H$  – световая экспозиция, лк·ч (528000 для нестабилизированного и 800000 для стабилизированного ПА-6,6);

$E$  – освещенность, создаваемая данным источником, лк.

#### Заключение

Исследовано фотоокислительное старение полиамида ПА-6,6 (исходного и стабилизированного техническим углеродом). Рассмотрены процессы, происходящие в поверхностном слое ПА-6,6 при УФ-облучении на воздухе при 60°C. Показано, что стабилизированный ПА более стоек к УФ-облучению (солнечной радиации) на воздухе. Однако стойкость ПА-6,6 к фотоокислительному старению сравнительно не велика.

Возможна замена ПА-6,6 более стойким к воздействию коротковолнового излучения полимером (например, ПЭ высокого давления). Если замена не желательна, необходимо защитить ПА-6,6 от прямого воздействия солнечных лучей.



**Литература**

1. Радиационная стойкость полимеров // Энциклопедия полимеров. – М.: СЭ, Т.3, 1977 – С. 253-255.
2. Н.Н. Павлов. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях / Павлов Н.Н. – М.: Химия, 1982. – 24 с.
3. ГОСТ 11262-80 Пластмассы. Методы испытания на растяжение.
4. А.Я. Малкин. Методы измерения механических свойств полимеров. / Малкин А.Я., Аскадский А.А., Коврига В.В. – М.: Химия, 1978. – 336 с.
5. Полигексаметиленадипинамид // Энциклопедия полимеров. – М.: СЭ, Т.2, 1977. – С. 810.
6. Эммануэль Н.М., Химическая физика старения и стабилизации полимеров / Эммануэль Н.М., Бучаченко А.Л. – М.: Наука, 1982. – 360 с.
7. Н. Грасси. Деструкция и стабилизация полимеров / Грасси Н., Скотт Дж. – М.: Мир, 1988. – 446 с.
8. E. Kaisersberger, S. Knappe, H. Mähler. TA for Polymer Engineereng. DSC. TG. DMA. Netzsch Annual for Science and Industry. V.2. – Selb. W.Irzburg, 1993. – 164 с.
9. Х. Кухлинг. Справочник по физике. – М.: Мир, 1982. – С. 306.
10. Г.П. Гладышев. Стабилизация термостойких полимеров / Гладышев Г.П., Ершов Ю.А., Шустова О.А. – М.: Химия, 1979. – 272 с.
11. ГОСТ 16337-77. Полиэтилен высокого давления.
12. Хейвуд. Окисление и старение полиэтилена // Полиэтилен и другие полиолефины/ Пер. с англ. и нем. под ред. П.В. Козлова и Н.А. Платэ. – М.: Мир, 1964. – С. 307-327.

**Пактер Михайло Костянтинович** – к.т.н., доцент, доцент кафедры технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг Українського державного науково – дослідного інституту пластичних мас, завідувач відділом фізико-хімічних досліджень Українського державного науково - дослідного інституту пластичних мас. Наукові інтереси: дослідження олігомер-полімерних систем як модифікаторів органічних в'язучих речовин.

**Серета Андрій Іванович** – к.т.н., доцент, директор компанії «Нетлайн». Наукові інтереси: закономірності механізму старіння полімерів.

**Братчун Валерій Іванович** – д.т.н., професор, працює завідувачем кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг. Наукові інтереси: фізико-хімічна механіка технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівництва конструктивних шарів нежорстких дорожніх одягів на основі модифікування органічних в'язучих та комплексного модифікування мікроструктури бетонів; розробка ефективних технологій переробки техногенної сировини у компоненти композиційних матеріалів.

**Беспалов Віталій Леонідович** – к.т.н., доцент, працює доцентом кафедри технологій будівельних матеріалів, виробів та автомобільних доріг. Наукові інтереси: фізико-хімічна механіка технологічних і довговічних дорожніх бетонів для будівництва конструктивних шарів нежорстких дорожніх одягів на основі модифікування органічних в'язучих та комплексного модифікування мікроструктури бетонів; розробка ефективних технологій переробки техногенної сировини у компоненти композиційних матеріалів.

**Горбанова Лідія Андріївна** – старший науковий співробітник відділу фізико-хімічних досліджень УкрдержНДІпластмас. Наукові інтереси: механіка руйнування полімерних матеріалів.

**Пактер Михаил Константинович** – к.т.н., доцент, доцент кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Украинского государственного научно-исследовательского института пластических масс, заведующий отделом физико-химических исследований Украинского государственного научно-исследовательского института пластических масс. Научные интересы: исследование олигомер-полимерных систем как модификаторов органических вяжущих веществ.

**Серeda Андрей Иванович** – к.т.н., доцент, директор компании «Нетлайн». Научные интересы: закономерности механизма старения полимеров.

**Братчун Валерий Иванович** – д.т.н., профессор, работает заведующим кафедрой технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: физико-химическая механика технологичных и долговечных дорожных бетонов для строительства конструктивных слоев нежестких дорожных одежд на основе модифицирования органических вяжущих и комплексного модифицирования микроструктуры бетонов; разработка эффективных технологий переработки техногенного сырья в компоненты композиционных материалов.

**Беспалов Виталий Леонидович** – к.т.н., доцент, работает доцентом кафедры технологий строительных материалов, изделий и автомобильных дорог Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: физико-химическая механика технологичных и долговечных дорожных бетонов для строительства конструктивных слоев нежестких дорожных одежд на основе модифицирования органических вяжущих и комплексного модифицирования микроструктуры бетонов; разработка эффективных технологий переработки техногенного сырья в компоненты композиционных материалов.

**Горбанова Лидия Андреевна** – старший научный сотрудник отдела физико-химических исследований Украинского государственного научно-исследовательского института пластических масс. Научные интересы: механика разрушения полимерных материалов.

**Pakter Michael Konstantynovych** – the candidate of technical sciences, assistant professor of the “Technologies of Building Materials, Wares and Highways” chair of Ukrainian State Research Institute of Plastic Masses, the head of the Physical and Chemical Researches department. Researching of oligomer and polimer systems as organic astringents modifications.

**Sereda Andrey Ivanovich** – the candidate of technical science, assistant professor, the Director of «Netlain» Company. Scientific interests: mechanism regulations polymers grooving old.

**Bratchun Valery Ivanovych** – the Doctor of technical sciences, professor, the head of “Technologies of Building Materials, Wares and Highways” chair of Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: physical and chemical mechanics of technological and lasting road concretes for building structural layers of non-rigid road coverings on the basis of modification of organic astringents and complex modification of the concrete microstructure; elaboration of the effective process technologies of tekhnogenous raw material into the composite materials components.

**Bespalov Vitaly Leonidovych** – the candidate of technical sciences, assistant professor of the “Building Materials, Wares and Highways” chair of the Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: physical and chemical mechanics of technological and lasting road concretes for building structural layers of non-rigid road coverings on the basis of modification of organic astringents and complex modification of the concrete microstructure; elaboration of the effective process technologies tekhnogenous raw material into the composite material components.

**Gorbanova Lidia Andreevna** – senior research fellow of the “Physical and Chemical Researches” department of the Ukrainian State Research Institute of “Plastic the Masses”. Scientific interests: mechanics polymeric materials destruction.