

ВЛИЯНИЕ ХОЛОДНОГО КЛИМАТА НА СТРУКТУРУ СТЕКЛОПОЛНЕННОГО ПОЛИАМИДА

(по проекту «Разработка научно-технических основ создания композиционных материалов нового поколения на основе термопластов, обеспечивающих работоспособность высоконагруженных деталей техники в Арктике и других экстремальных условиях»)

Саморядов А.В., Сигейкин Г.И., Паршиков Ю.Г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук (МЦАИ РАН), Москва, Россия

mzairan@ipiran.ru

Освоение Арктической зоны РФ только начинается, вследствие чего к настоящему времени отсутствует достаточный опыт использования в Арктике оборудования и техники с деталями из наиболее широко применяемых пластмасс - инженерных термопластов и композиционных материалов на их основе. Практика эксплуатации техники на территории Якутии, которая по своим климатическим условиям наиболее близка к Арктической зоне РФ, показала, что поломки деталей машин и механизмов обусловлены недостаточной морозостойкостью и низкой долговечностью применяемых материалов, в первую очередь, это касается термопластов, эластомерных материалов и резин [1]. Применение материалов, полностью соответствующих предъявляемому уровню морозостойкости, не решает данной проблемы по той простой причине, что в нормативной документации на материалы (ТУ, ГОСТ) указываются характеристики стандартных образцов, которые не учитывают особенности эксплуатации и конструктивного оформления изделий из них [1-2].

Исследования закономерностей изменения свойств полимерных и композиционных материалов на основе инженерных термопластов при воздействии на них факторов холодного климата начаты относительно недавно и наиболее изучены поликарбонат, АБС-пластик и стеклонаполненный полиамид (СПА). Как показано в работах [3-4], длительная экспозиция (3 года) образцов указанных термопластов на открытой площадке и складском помещении в зоне холодного климата Якутии оказывают неоднозначное влияние на их свойства. У поликарбоната и АБС-пластика в результате экспозиции прочность при разрыве, определяемая при отрицательных температурах, снижается в 2-3 раза, а на кривой зависимости прочности в области положительных температур проявляется четкий хрупко-вязкий переход при 20-40⁰С и 0-15⁰С, соответственно [3]. Для СПА марки ПА6-211-ДС картина прямо противоположная: низкотемпературная прочность не изменяется, отсутствует хрупко-вязкий переход, а в случае экспозиции в условиях неотапливаемого склада наблюдается рост прочности при испытаниях в области отрицательных температур [3-4]. По этой причине наиболее информативными с точки зрения оценки изменения прочностных свойств при старении поликарбоната и АБС-пластика являются испытания при низких температурах (от -10 до -60⁰С), а для СПА - при положительной температуре [3-4].

Исследование механизма разрушения образцов поликарбоната и АБС-пластика показало, что изменение их свойств при экспозиции в холодном климате объясняется образованием поврежденного поверхностного слоя толщиной ~100 мкм. Данное заключение подтверждено точно таким же разрушением образцов с искусственно нанесенными надрезами [3].

В случае со СПА механизм разрушения при воздействии факторов холодного климата не установлен. Авторы [3-7] предполагают, что наиболее слабым структурным

элементом СПА является граница раздела компонентов: при воздействии факторов холодного климата происходит постепенное ослабление адгезионного взаимодействия волокна с полимером, что приводит к развитию процесса отслаивания волокон и образованию на границах раздела участков отслоения. При этом в механизме передачи напряжений через границу раздела начинает действовать так называемая фрикционная составляющая, вклад которой зависит от температуры испытаний и определяется уровнем термических напряжений обжата волокна матрицей из-за значительной разницы в коэффициентах линейного термического расширения стекловолокна и полиамида [6-7]. Этим авторы [3-7] объясняют сравнительно малую чувствительность низкотемпературных показателей прочности СПА к воздействию факторов холодного климата. Однако, никаких подтверждающих это предположение экспериментальных данных, характеризующих границу раздела стекловолочно-полиамид, в указанных работах [3-7] не приводится.

Вместе с тем, представленные в работах [3-4] данные по изменению прочностных характеристик СПА в условиях холодного климата сопоставимы по величинам с изменениями свойств данного материала в условиях длительного хранения в неотапливаемых складских помещениях [8-10], что, на наш взгляд, позволяет предположить, что необратимые изменения свойств СПА при воздействии факторов холодного климата обусловлены, как и при складском хранении [8-10], преимущественным протеканием структурных превращений в полимерной матрице. Исследованиям данного вопроса посвящена настоящая статья.

Для проведения исследований в качестве базового объекта выбран наиболее широко применяемый среди инженерных термопластов СПА марки Армамид ПА СВ 30-3М, а также композиции на его основе, модифицированные полиэтиленом низкого давления (ПЭНД), тиаолкофеном БЕ-3 и олигоаминомалеинимидом (продукт взаимодействия диаминодифенилметана с малеиновым ангидридом) марки ПАИС-104.

Исследование надмолекулярной структуры полимерной матрицы в исходной и модифицированных композициях СПА, а также структурные изменения, протекающие в стеклонаполненных материалах при воздействии факторов холодного климата исследовали несколькими современными методами.

Исследование кинетики изотермической кристаллизации полиамидных композиций из расплава, проведенной по методике [11], показало, что кристаллизация исходного полиамида характеризуется небольшим индукционным периодом и высокой скоростью кристаллизации. Введение в полиамид стабилизатора, стекловолокна, красителя и технологических добавок оказывает различное влияние на кинетические параметры, но в целом приводит к замедлению процесса кристаллизации полиамида. Исследование процесса неизотермической кристаллизации СПА показало, что повышение скорости охлаждения расплава с 5 до 20⁰С оказывает существенное влияние на температурный интервал кристаллизации и степень кристалличности полиамида [9, 12]. Поскольку в реальном процессе переработки литьем под давлением скорость охлаждения расплава составляет 150-230⁰С/мин., то в материале изделий будет формироваться неравновесная структура полиамида с относительно невысокой степенью кристалличности.

Введение ПЭНД, как следует из данных таблицы 1, существенно влияет на скорость и параметры кристаллизации полиамида. Все композиции СПА, содержащие ПЭНД, характеризуются уменьшенным периодом индукции ($\tau_{\text{инд.}}$) и временем половинной ($\tau_{0,5}$) кристаллизации, что свидетельствует о формировании в присутствии ПЭНД, более совершенной структуры полиамида в модифицированном материале. Оптимальным с точки зрения структурного совершенствования полимерной матрицы является введение ПЭНД в количестве 1,0-1,5 мас. %. Механизм ускорения

кристаллизации полиамида в присутствии ПЭНД заключается в пластифицировании его расплава менее вязким расплавом полиэтилена. Введение олигоаминомалеинимида ПАИС-104 в СПА приводит к некоторому снижению скорости кристаллизации, вследствие химического взаимодействия, приводящего к повышению молекулярной массы основного полимера. Однако, СПА, модифицированный одновременно двумя модификаторами ПЭНД и ПАИС-104 (олигомер ПАИС-104 вводился в виде концентрата на полиэтиленовой основе) в количестве 1,0 и 2,0 мас.%, соответственно, характеризуется несколько более высокой скоростью кристаллизации по сравнению с исходным СПА (таблица 1). Введение теоалкофена БЕ-3, также как и ПЭНД, приводит к увеличению скорости кристаллизации полиамида и формированию более совершенной структуры.

Как видно из ДСК данных (установка термического анализа модели Mettler TA 3000, Швейцария), представленных в таблице 2, при введении теоалкофена БЕ-3 наблюдается изменение температур начала и окончания плавления полиамида. Исходя из того, что начало плавления обусловлено разрушением наименее совершенных, а окончание – наиболее совершенных кристаллических образований полимера, общий интервал плавления может быть характеристикой его структурной неоднородности. Уменьшение общего интервала плавления (ΔT) модифицированного СПА указывает на улучшение структурной однородности кристаллической составляющей полиамида.

Вместе с тем, уменьшение интервала ΔT_2 при незначительном снижении температуры пика плавления свидетельствуют об уменьшении доли более совершенных кристаллитов. Однако, согласно данным рентгеноструктурного анализа, проведенного по методике [13] (установка ДРОН-3М, скорость развертки $2^0/\text{мин.}$), введение теоалкофена БЕ-3 практически не изменяет степени кристалличности полиамида, из чего можно заключить, что, в отличие от ПЭНД, теоалкофен БЕ-3 влияет, в основном, на соотношение между количеством менее и более совершенных кристаллитов, имеющих разные величины энтальпии плавления [14]. Оптимальным является введение теоалкофена БЕ-3 в количестве 0,75-1,0 мас. %.

Данные кинетики сорбции и десорбции паров уксусной кислоты исходным СПА и композициями, модифицированными ПЭНД и БЕ-3, подтверждают вывод о том, что в модифицированных материалах формируется более упорядоченная кристаллическая структура полиамида.

Как видно из представленных на рисунке 1 кинетических кривых сорбции и десорбции паров уксусной кислоты исходным и модифицированным СПА (кинетику сорбции паров уксусной кислоты изучали на пленках толщиной 20 мкм при комнатной температуре, коэффициенты диффузии рассчитывались из сорбционных кривых), влияние ПЭНД на параметры сорбции стеклонаполненного материала неоднозначно. Если введение 0,2 и 0,6 мас. % ПЭНД приводит к существенному уменьшению сорбции, то при 1,0 мас. % это уменьшение прекращается, а в присутствии 2,0 мас. % ПЭНД сорбция повышается, хотя и остается существенно меньшей, чем в исходном материале. Это однозначно свидетельствует о том, что в присутствии ПЭНД в полиамиде из расплава формируется более упорядоченная кристаллическая структура с меньшим вкладом аморфных областей, способных к сорбции растворителя. Вывод о том, что оптимальным количеством ПЭНД, вводимым в СПА, является 1,0-1,5 мас. % хорошо согласуется с данными по кинетике кристаллизации (таблица 1).

Несмотря на значительные различия как в кинетике, так и в количестве поглощенных паров уксусной кислоты исходным и модифицированными образцами СПА, их кривые десорбции растворителя отличаются лишь скоростью процесса, а равновесное количество сорбтива, оставшееся при данных условиях в образце, практически не зависит от состава композиции (рисунок 1). Следовательно, предел структурных

перестроек как для исходного, так и модифицированных материалов одинаков. Однако прирост массы модифицированных материалов при сорбции и меньшая потеря ими массы при десорбции отражают тот факт, что в присутствии ПЭНД структура полиамида более совершенна, а возможности ее дальнейшего упорядочения при старении (в данном случае под влиянием сорбтива) существенно меньше. СПА, модифицированный тиаолкофеном БЕ-3, также характеризуется более упорядоченной, равновесной структурой, так как имеет меньшие величины предельной сорбции и остаточного содержания сорбтива.

Особенности надмолекулярной структуры полиамида в модифицированных композициях СПА хорошо дополняются результатами исследования молекулярной подвижности, которую исследовали динамическим механическим методом с использованием обратного крутильного маятника модели М-380 по ГОСТ 20812-75 (скорость подъема температуры $2^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$, частота 1 Гц). На температурной зависимости низкочастотных механических потерь полиамида регистрируется три хорошо разрешенных максимума (рисунок 2), положение которых на температурной оси хорошо согласуется с известными данными [15].

Высокотемпературный α -максимум в области $50\text{--}80^{\circ}\text{C}$ относится к стеклованию полиамида в аморфных прослойках, β -процесс (от -40 до -70°C) связан с размораживанием подвижности амидных групп, свободных от водородных связей, и низкотемпературный γ -процесс (от -120 до -140°C) связан с подвижностью ориентированных фрагментов цепей в кристаллитах (дефекты кристаллических образований) [15].

Введение в СПА 1,5 мас. % ПЭНД приводит к повышению температур β - и γ -релаксационных процессов и уменьшению площади и полуширины α -максимума (рисунок 2). Уменьшение площади α -пика свидетельствует об уменьшении доли полимера в аморфном состоянии. Наблюдаемое при этом уменьшение полуширины α -максимума говорит о повышении структурной однородности полиамида в аморфных прослойках. В пользу такого утверждения свидетельствует и некоторое повышение температуры β -максимума. Кроме того, можно полагать, что и кристаллическая составляющая полиамида, сформированная в присутствии ПЭНД, более совершенна, чем в не модифицированном материале, подтверждением чему является значительное повышение (от -130 до -100°C) температуры γ -максимума потерь, связанного, как отмечалось выше, с подвижностью фрагментов макромолекул в дефектах кристаллических образований. Следовательно, в композициях СПА, модифицированных ПЭНД, формируется более совершенная кристаллическая структура и улучшается структурная однородность полиамида в аморфных прослойках. Введение в СПА 1,0 мас. % тиаолкофена БЕ-3 практически не приводит к изменению температурного положения α -пика, но уменьшает его полуширину и площадь (рисунок 2), что свидетельствует об уменьшении доли полимера и повышении его однородности в аморфной составляющей. Значительное (до -75°C) повышение температуры пика γ -релаксации свидетельствует о формировании более совершенной кристаллической составляющей полимера.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что в композициях СПА, модифицированных ПЭНД и тиаолкофеном БЕ-3, в сравнении с базовым материалом формируется более совершенная и равновесная структура, что выражается не только в увеличении доли кристаллической составляющей и уменьшении ее дефектности, но и в повышении структурной однородности полиамида в аморфных прослойках.

Общеизвестно, что свойства наполненных пластмасс в значительной степени обусловлены прочностью связи между полимером и наполнителем, в связи с чем

представлялось целесообразным изучить характеристики границы раздела волокно-полиамид. Проведенными исследованиями установлено, что модифицированные теоалкофеном БЕ-3 композиции СПА имеют на 11-12% более высокие показатели адгезионного взаимодействия (1,95 - 2,10 МПа) по сравнению с не модифицированным СПА (1,79 МПа). В композициях СПА, модифицированных ПЭНД и олигомером ПАИС-104, величина адгезии полимера к стекловолокну практически не изменяется.

Поскольку адгезионная прочность полимерной матрицы с наполнителем во многом обусловлена процессом смачивания, были проведены исследования по определению краевого угла смачивания стеклонеполнителя расплавом полиамида. Как видно из данных рисунков 3 и 4, для модифицированного теоалкофеном БЕ-3 полиамида угол смачивания и время достижения равновесия меньше, чем для исходного полимера. С повышением температуры испытаний скорость установления равновесного краевого угла смачивания закономерно возрастает (рисунок 4).

Изучение процессов на границе раздела стекловолокно-полиамид хорошо дополняется данными исследований кинетики кристаллизации полиамида в приповерхностном слое. Введение теоалкофена БЕ-3 приводит к некоторому увеличению периода индукции при одновременном повышении скорости кристаллизации полиамида в приповерхностном слое. Увеличение индукционного периода может быть объяснено тем, что наличие замасливателя на всей поверхности стеклонеполнителя выполняет роль своеобразного буфера, резко снижающего активность кристаллизации, начинающейся на поверхности наполнителя. Время полупериода процесса кристаллизации практически не изменяется, следовательно, существенное ускорение кристаллизации наблюдается не на начальной стадии, где, в основном, происходит образование зародышей кристаллизации и их рост, а на конечной стадии процесса, где происходит, как известно [14], упорядочение внутримолекулярных образований.

Для оценки влияния факторов холодного климата на структуру и свойства композиций СПА использовали методику термоциклирования, в соответствии с которой цикл старения включал шестикратное повторение следующего испытания: последовательная выдержка образцов материалов при минус 60⁰С и плюс 60⁰С в течение 6 часов при каждой температуре.

Механическими испытаниями установлено, что характер изменения прочностных характеристик исследованных материалов при воздействии холодного климата аналогичен СПА марки ПА6-211-ДС [3-4], но в отличие от аналога и базового материала, снижение прочностных характеристик которых составляет 15-20%, у модифицированных СПА после 10 циклов ухудшение свойств составило 7-10%.

При рассмотрении влияния различных факторов на формирование кристаллической структуры полиамида необходимо учитывать его особенности, как полимера, имеющего так называемый кумулятивный эффект памяти. Он заключается в том, что при реализации циклов типа плавление - кристаллизация - плавление – кристаллизация (в частности, при приготовлении пленочных образцов для исследований из монолитных исходных и состаренных стандартных образцов СПА) в расплаве полиамида на предпоследней стадии цикла сохраняются элементы упорядоченной структуры, несущие информацию о термической предыстории полимера [16]. Эти элементы могут накапливаться при повторении циклов и в значительной мере определять характер кристаллизации полиамида и его конечную структуру.

При анализе влияния факторов холодного климата на кинетику кристаллизации композиций СПА более важной характеристикой является не изменение параметров кристаллизации исходного и модифицированных материалов, а изменение их в процессе старения, т.е. динамика данных изменений модифицированных композиций по сравнению с исходным не модифицированным материалом. С этой точки зрения

влияние факторов холодного климата (старения) на кинетику кристаллизации композиций СПА, модифицированных ПЭНД, выражено слабее, чем на базовый СПА, о чем однозначно свидетельствует незначительное изменение периода индукции (таблица 1). При этом существенно, что период индукции кристаллизации уменьшился еще в процессе модифицирования (в исходных модифицированных образцах). В то же время почти во всех композициях при старении наблюдается уменьшение времени половинной кристаллизации и повышение константы скорости кристаллизации. Поскольку в модифицированных ПЭНД композициях СПА при старении параметры кристаллизации изменяются в меньшей степени по сравнению с исходным СПА (таблица 1), то можно полагать, что тип, распределение по величине и термическая устойчивость кристаллической структуры модифицированных полиамидов более стабильны. Следовательно, при плавлении материала (в опытах по кинетике кристаллизации) при температурах, допускающих сохранение наиболее термически устойчивых кристаллических образований ($230-240^{\circ}\text{C}$), в модифицированном материале остается больше остатков кристаллических структур, чем в не модифицированном СПА, что и приводит к меньшему, но достаточно неизменному при старении периоду кристаллизации.

Вместе с тем, поскольку при старении происходит увеличение константы скорости кристаллизации и уменьшение времени половинной кристаллизации, рассмотренное формирование в полиамиде более устойчивой кристаллической структуры под влиянием ПЭНД не является максимально достижимым. С точки зрения данных по кинетике кристаллизации расплавов исходных и состаренных образцов (таблица 1) наиболее эффективно введение ПЭНД в количестве 1,0-1,5 мас. %, поскольку при этом обеспечивается минимальное изменение рассматриваемых параметров при старении. СПА, модифицированный одновременно двумя модификаторами ПЭНД и ПАИС-104, показал наилучшие в отношении структурного старения характеристики: параметры кристаллизации из расплава для этой композиции практически не зависят от продолжительности циклического старения (таблица 1).

Анализ данных кинетики сорбции паров уксусной кислоты (рисунок 5) показывает, что модифицированные ПЭНД композиции СПА, состаренные в течение 10 циклов, сорбируют большее количество уксусной кислоты по сравнению с исходным материалом. С одной стороны, это является свидетельством того, что не модифицированный состаренный СПА имеет более упорядоченную структуру. Однако эта структура сформировалась в результате нежелательного структурного старения полиамида в не модифицированной композиции. Следовательно, более высокая сорбция состаренных модифицированных композиций свидетельствует о том, что в них сохранилась, несмотря на воздействие факторов старения, структура, близкая к исходной. Поэтому модифицированные ПЭНД композиции имеют более высокую климатическую устойчивость к структурному старению.

Наиболее показательной характеристикой глубины протекания структурных перестроек в материале является разница ($\Delta\alpha$) между исходной (α_{∞}) и остаточной ($\alpha_{\text{ост.}}$) сорбционной емкостью за определенный период старения. А величина $\Delta\alpha_{\text{общ.}}$ дает представление о глубине структурных перестроек за весь период старения. Как видно из данных таблицы 3, для исходного СПА наиболее существенные структурные изменения произошли в результате первых 2-х циклов старения ($\Delta\alpha = 23\%$), и практически не изменились при последующих этапах старения ($\Delta\alpha_{\text{общ.}} = 24\%$).

Введение ПЭНД приводит к существенному уменьшению показателей сорбции уксусной кислоты (α_{∞} , $\Delta\alpha$ и $\Delta\alpha_{\text{общ.}}$), способствующих повышению устойчивости модифицированного полиамида к структурному старению, что на кинетических кривых сорбции и десорбции находит отражение в том, что они весьма близки для не

состаренных и состаренных образцов. Наибольшую стабильность сорбционных свойств, а, следовательно, и структуры полиамида имеют композиции, содержащие 1,0-1,5 масс. % ПЭНД. Композиции с меньшим содержанием ПЭНД имеют более высокие показатели $\Delta\alpha_{\text{общ.}}$, что свидетельствует о том, что в них не достигаются максимально возможные степени упорядочения.

Введение 2,0 масс. % ПЭНД способствует более глубокому упорядочению структуры, что подтверждается малым количеством сорбтива, остающимся в образце после десорбции. Однако, эта способность полиамида к глубокому упорядочению структуры, индуцированная введением ПЭНД, оказывается невыгодной с точки зрения устойчивости модифицированного материала к влиянию факторов, вызывающих структурное старение.

Кинетические параметры сорбции и десорбции паров уксусной кислоты для СПА, модифицированного ПАИС-104 и ПЭНД свидетельствуют о том, что структура полиамида в присутствии данных модификаторов мало изменяется в условиях старения (таблица 3).

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что введение физических модификаторов (ПЭНД и тиалкофен БЕ-3) приводит к формированию в стеклонаполненном материале более совершенной и равновесной надмолекулярной структуры, а также повышению структурной однородности полиамида в аморфных прослойках, что повышает устойчивость модифицированных композиций СПА к воздействию факторов холодного климата.

1. С.Н. Попов. *Наука и техника в Якутии*, 2002, **2**, 35-39.
2. А.М. Ишков, М.А. Кузьминов, Г.Ю. Зудов. *Теория и практика надежности техники в условиях Севера*. Якутск, ЯФ ГУ «Изд-во СО РАН», 2004, 313 с.
3. Ф.И.Бабенко, Г.П. Лапий. *Пластические массы*, 1999, **8**, 31-35.
4. Н.А. Бельчусова, Ф.И. Бабенко. *Пластические массы*, 1999, **8**, 13-17.
5. Ф.И. Бабенко, А.А. Сухов, Ю.Ю.Федоров и др. *Перспективные материалы*, 2013, **4**, 45-52.
6. Ф.И. Бабенко, А.А. Герасимов, А.К. Родионов и др. *Вестник ЯГУ*, 2006, **3**, 48-53.
7. Ф.И. Бабенко, А.А. Сухов, Ю.Ю. Федоров и др. *Инженерный вестник Дона*, 2011, **4**.
8. В.И. Суровцев, Т.Н. Безуглая, А.В. Саморядов и др. *Пластические массы*, 1989, **8**, 23-26.
9. А.В. Саморядов. *Пластические массы*, 2001, **6**, 16-20.
10. А.В. Саморядов, В.А. Точин. *Вопросы оборонной техники*, 2002, Сер. 4, **2**(166), 35-42.
11. В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнев. *Химия и физика полимеров*, М., «Высшая школа», 1988, 312 с.
12. А.В. Саморядов, В.И. Кондращенко, А.А. Аскадский и др. *Высокомолекулярные соединения*, 2014, сер. А, **55**, 340-345.
13. М.А. Мартынов, К.А. Вылегжанина. *Рентгенография полимеров*, Л., «Наука», 1972, 94 с.
14. А.Ш. Гойхман, В.П. Соломко. *Химия и технология высокомолекулярных соединений. Сб. тр.*, М., ВИНТИ, 1982, **18**, 92-151.
15. А. Вудворд, Дж. Сойер. *Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. Сб. тр.*, М., «Мир», 1968, 329-421.
16. N. Abramova, S. Fakirov S, J. Abramov. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 1984, **22**, 311-313.

Таблица 1 - Параметры изотермической кристаллизации при 170⁰С композиций СПА

Содержание ПЭНД, мас. %	Количество циклов старения											
	0			2			6			10		
	ln K	$\tau_{\text{инд.}},$ с	$\tau_{0,5},$ с	ln K	$\tau_{\text{инд.}},$ с	$\tau_{0,5},$ с	ln K	$\tau_{\text{инд.}},$ с	$\tau_{0,5},$ с	ln K	$\tau_{\text{инд.}},$ с	$\tau_{0,5},$ с
0	3,5	35	43	6,0	24	34	4,7	15	28	4,9	20	29
0,2	3,8	26	42	6,8	27	33	4,2	33	37	4,1	29	39
0,6	3,4	27	39	6,5	26	33	5,2	29	34	4,4	32	41
1,0	4,1	25	37	9,8	24	31	5,4	26	32	6,6	30	36
1,5	4,6	24	34	7,5	26	31	8,6	27	32	5,6	32	40
2,1	4,2	32	37	6,9	25	31	6,8	31	38	6,9	24	30
1,0+2,0 (ПЭНД+ ПАИС)	5,7	30	40	6,2	32	38	-	-	-	5,7	32	38

Примечание: ln K – логарифм предэкспоненты в уравнении Аврами

Таблица 2 - ДСК-данные плавления СПА, модифицированного теоалкофеном БЕ-3

Кол-во БЕ-3, мас. %	Температура плавления, ⁰ С			$\Delta T =$ $T_{\text{ок.}} - T_{\text{н.}}$ ⁰ С	$\Delta T_1 =$ $T_{\text{пл.}} - T_{\text{н.}}$ ⁰ С	$\Delta T_2 =$ $T_{\text{ок.}} - T_{\text{пл.}}$ ⁰ С	Энтальпия плавления кДж/г
	начала ($T_{\text{н.}}$)	пика ($T_{\text{пл.}}$)	оконч. ($T_{\text{ок.}}$)				
0	188,2	222,0	232,1	44,0	33,8	10,1	46,7
0,25	192,0	221,1	228,1	36,1	29,1	7,0	50,3
0,50	191,1	222,0	228,1	37,0	31,0	6,1	50,4
0,75	189,4	220,2	226,5	37,1	30,8	6,3	49,0
1,00	190,9	221,2	225,2	34,3	30,3	4,0	47,4
2,00	186,3	220,9	228,0	41,7	34,6	7,1	49,1

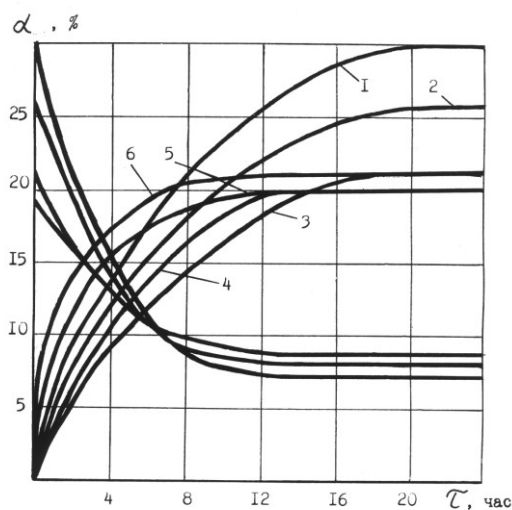


Рисунок 1 - Кинетические кривые сорбции-десорбции паров уксусной кислоты образцами исходного СПА (1) и СПА, содержащего 0,2 (2), 0,6 (3), 1,0 (4), 1,5 (5) и 2,0 мас. % ПЭНД (6)

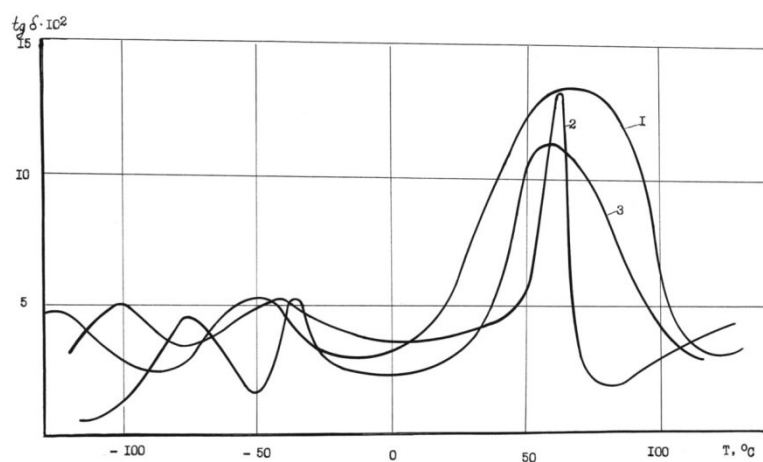


Рисунок 2 - Температурная зависимость тангенса угла механических потерь исходного (1) и модифицированного ПЭНД (2) и БЕ-3 (3) СПА

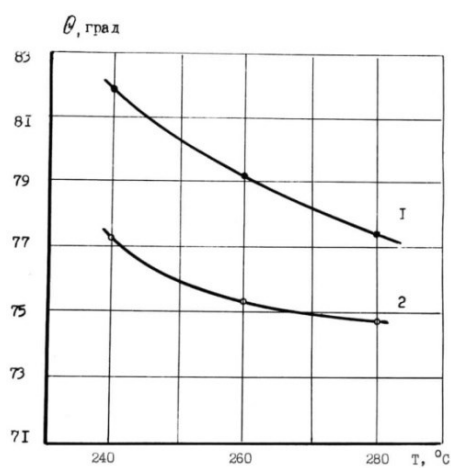
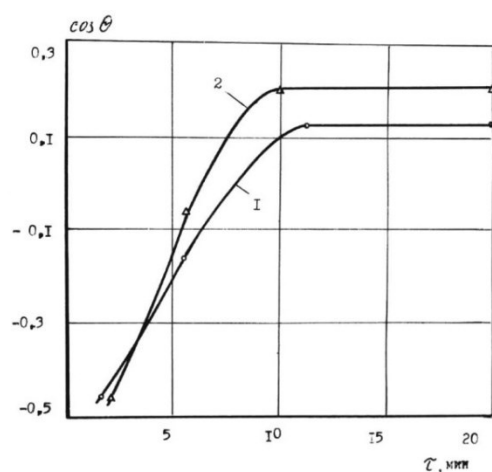


Рисунок 3 - Кинетика смачивания стеклонаполнителя при 240⁰С расплавом исходного (1) и содержащего 1,0 мас. % тиалкофена БЕ-3 полиамида (2).

Рисунок 4 - Зависимость равновесного угла смачивания от температуры для исходного (1) и содержащего 1,0 мас. % тиалкофена БЕ-3 полиамида (2).

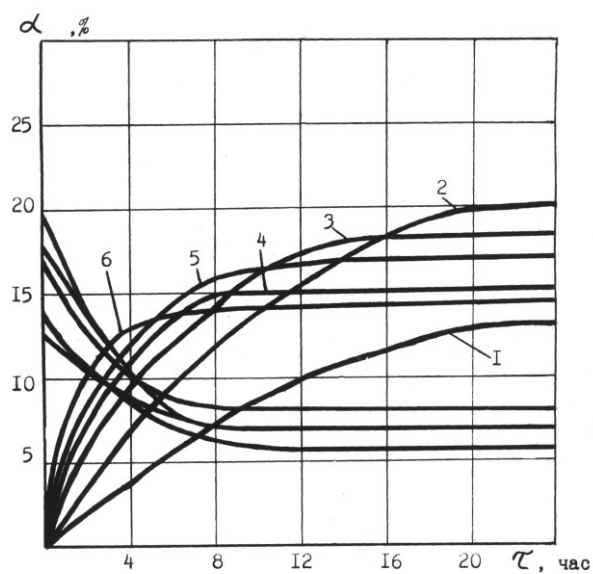


Рисунок 5 - Кинетические кривые сорбции-десорбции паров уксусной кислоты образцами исходного СПА (1) и СПА, содержащего 0,2 (2), 0,6 (3), 1,0 (4), 1,5 (5) и 2,0 мас. % ПЭНД (6) после 10 циклов ускоренного старения.

Таблица 3- Параметры сорбции-десорбции паров уксусной кислоты композициями СПА

№№	Содержание ПЭНД,	Кол-во циклов старения	α_{∞} , %	$\alpha_{\text{ост.}}$, %	$\Delta\alpha$, %	$\Delta\alpha_{\text{общ.}}$, %
1.	0	0	30	8	22	22
2.	0	2	18	7	11	23
3.	0	6	15	6	9	23
4.	0	10	13	6	7	24
5.	0,2	0	26	8	18	18
6.	0,2	10	20	7	13	19
7.	0,6	0	22	9	13	13
8.	0,6	10	18	7	11	15
9.	1,0	0	20	8	12	12
10.	1,0	10	15	7	8	13
11.	1,5	0	20	8	12	12
12.	1,5	10	17	8	9	12
13.	2,1	0	22	7	15	15
14.	2,1	6	14	6	8	16
15.	2,1	10	14	6	8	16
16.	ПЭ + ПАИС	0	23	11	12	12
17.	- « -	10	20	9	11	14