

УДК 541.64:539.3

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИАМИДА-12

*Суворова А. И., Каширова Т. П., Новиков Н. И.,
Дукор А. А., Низовая И. А.*

В широком температурно-частотном диапазоне ($-100 - +100^\circ$, 0,5–200 кГц) изучены диэлектрические релаксационные свойства полiamida-12 (полидодекалактама), пластифицированного сульфонамида типа $\text{RSO}_2\text{NHC}_4\text{H}_9$ (R – фенил, β -нафтил, 3-пиридил, 8-хинолил). Определены температуры стеклования, время релаксации, рассчитана свободная энергия, энталпия и энтропия процесса дипольно-ориентационной поляризации систем. Показано, что уменьшение всех указанных параметров с ростом концентрации сульфонамида свидетельствует об увеличении подвижности структурных элементов системы и улучшении пластифицирующего действия в случае гетероциклических и бициклических сульфонамидов.

Сочетание высокой твердости, ударопрочности, низкой плотности с хорошими электроизоляционными свойствами, сохраняющимися в условиях повышенной влажности, делает полiamид-12 (ПА-12) одним из перспективных полимеров для самых разнообразных отраслей промышленности [1]. Пластификация ПА-12, которую применяют главным образом с целью улучшения технологических свойств полимера, изучена очень мало [2]. Влияние строения пластификаторов на свойства ПА-12 не описано.

В настоящей работе с помощью диэлектрического метода изучено влияние строения пластификаторов класса сульфонамидов на электрические релаксационные свойства пластифицированного ПА-12.

Объектом исследования служил ПА-12 со степенью кристалличности 32% и $M = 15\ 500$ (по вязкости растворов в *m*-крезоле). В качестве пластификаторов были взяты промышленный монобутилбензосульфонамид (БСА), который очищали перегонкой в вакууме, и специально синтезированные нами сульфонамиды на основе нафталина, пиридина, хинолина.

Сульфированием нафталина по методу [3] готовили натриевую соль β -нафталинсульфокислоты, из которой действием PCl_5 получали с выходом 82% β -нафталинсульфоксигид. При взаимодействии последнего с *n*-бутиламином в щелочном растворе при $55 - 65^\circ$ получали N-бутил- β -нафталинсульфонамид (НСА), который выделяли из реакционной смеси при ее подкислении и трижды перекристаллизовывали из 50%-ного этанола.

Сульфированием пиридина олеумом высокой (до 65%) концентрации в присутствии сульфата ртути получали 3-пиридинсульфокислоту [4]. С помощью PCl_5 ее переводили в сульфоксигид, при взаимодействии которого с *n*-бутиламином в бензole при нагревании на водяной бане получали с выходом до 90% N-бутил-3-пиридинсульфонамид (ПСА) и перекристаллизовывали из этанола.

Сульфированием хинолина 16%-ным олеумом при 180° получали 8-хинолинсульфокислоту, которую с помощью PCl_5 переводили в сульфоксигид [5]. Взаимодействием последнего с *n*-бутиламином в сухом хлороформе получали с выходом 70% N-бутил-8-хинолинсульфонамид (ХСА). Продукт очищали перекристаллизацией из этанола.

Данные элементного анализа и физико-химические константы синтезированных пластификаторов и монобутилбензосульфонамида приведены в табл. 1.

Пластифицированные системы готовили из тщательно высушившихся компонентов. В специальной прессформе при температуре 200° и давлении 150 кГ/см² прессовали тонкие пленки (~50 мкм), содержащие от 0 до 25 вес.% пластификатора. Во

избежание попадания влаги в пластифицированные системы их хранили в экскаторе над CaCl_2 , а измерения диэлектрических параметров вели в вакуумированной стеклянной камере, на дне которой находился прокаленный цеолит.

Для всех пластифицированных систем и чистых компонентов измерения диэлектрических параметров — тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ и диэлектрической проницаемости ϵ' проводили с помощью моста «TR-9701» при частотах 0,5—200 кГц в области температур от -100 до $+100^\circ$.

Дифрактограммы ПА-12 и пластифицированных систем получали на дифрактометре «УРС-50ИМ», используя излучение $\text{Fe } K_\alpha$ с длиной волны 1,937 Å, в интервале углов 2θ от 4 до 37° .

На рис. 1, *a*, *b* показана температурно-частотная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' чистого ПА-12. В области 30 — 100° ПА-12 имеет релаксационные потери,

Таблица 1

Исходные пластификаторы $\text{RSO}_2\text{NHC}_4\text{H}_9$ -и-

Пласти- фикатор	<i>R</i>	Т. кип. (т. п.л.), °C	ММ *	Элементный анализ, % *		
				C	H	N
БСА	C_6H_5	205,0/(15 torr)	—	—	—	—
НСА	β -нафтил	(64,5)	258/263	63,54/63,84	6,41/6,51	5,30/5,32
ПСА	3-пиридил	(82,5)	211/214	50,22/50,44	6,49/6,58	13,29/13,07
ХСА	8-хинолил	(74)	266/264	59,06/59,06	6,07/6,10	10,89/10,60

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено. Молекулярную массу определяли криоскопически (по Раству) в камфоре.

величина которых соответствует лит. данным [2, 6], а сопоставление их с аналогичными величинами для других полиамидов [7—9] позволяет связать наблюдаемые потери с движением NH — CO-групп и вовлекаемой ими в движение метиленовой цепи. Характер наблюданного пика, его положение по температурной оси свидетельствуют о том, что релаксационные потери следует отнести к движению полярных групп в аморфной области полимера.

Типичные температурно-частотные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ пластифицированных систем приведены на рис. 1, *в*, *г*. При содержании пластификатора в системе не более 12—15 вес.% наблюдается одна область релаксации в интервале -30 — $+80^\circ$. При большем содержании пластификатора (>20 вес.%) наблюдали разделение пика диэлектрических потерь на два максимума. В этой области составов пленки пластифицированного ПА-12 опровергли, что свидетельствовало о несовместимости компонентов. Поэтому изменение характера релаксационного перехода для таких систем следует связать с несовместимостью ПА-12 с пластификаторами, что аналогично процессам, наблюдавшимся ранее при диэлектрическом исследовании пластифицированного ПВХ и ПС [10, 11].

Температурно-частотные зависимости диэлектрических параметров изученных систем позволили сделать вывод о совместимости компонентов, которая для промышленного БСА составляет ~ 14 вес.%, а для синтезированных нами пластификаторов ~ 20 вес.%.

Сравнение действия сульфонамидов на ПА-12 показано на рис. 2, из которого следует, что максимум на кривой $\operatorname{tg} \delta$ — температура при фиксированной частоте и концентрации системы смещается в область более низких температур по-разному в зависимости от природы пластификатора. Наиболее сильное смещение $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ наблюдается в системе ХСА — ПА-12, наименьшее — в системе БСА — ПА-12. Кривые, аналогичные приведенным на рис. 2, получены для всех исследованных частот и концентраций, отвечающих области истинной совместимости компонентов.

Исследование дифракции рентгеновых лучей пленками пластифицированного ПА-12 также свидетельствует о более сильном влиянии на полимер ХСА, НСА и ПСА по сравнению с промышленным пластификатором БСА.

Пластификация кристаллических полимеров связана с проникновением молекул пластификатора в аморфные участки структуры полимера, что должно влиять на соотношение аморфных и кристаллических областей. На рис. 3 приведены типичные дифрактограммы пластифицированного ПА-12, а в табл. 2 – результаты измерения соотношения площадей

Таблица 2
Результаты дифрактографических измерений

Система	Концентрация пластификатора		Площадь главного пика в области 2θ от 25 до 35°, отн. ед.
	вес.%	мол.%	
ПА-12	0	0	100
ПА – БСА	5	4,4	96,0
	10	8,5	84,0
	14	11,0	81,3
ПА – НСА	5	3,6	93,2
	10	6,9	86,5
	15	10,0	76,0
	20	12,9	64,2
ПА – ПСА	10	8,5	80,9
ПА – ХСА	10	6,9	82,1

главного пика (в области $2\theta = 25-35^\circ$) пластифицированных систем и чистого полимера. Эти данные показывают, что введение в полимер сульфонамидов, содержащих крупный нафтильный радикал или гетероциклический азотсодержащий радикал, ведет к более глубокому изменению в структуре полимера и вызывает более сильный пластифицирующий эффект.

На основании полученных для всех систем температурно-частотных зависимостей диэлектрических параметров ϵ' , $\operatorname{tg} \delta$, ϵ'' были определены времена релаксации τ и в соответствии с представлениями [12, 13] рассчитаны активационные параметры релаксационного процесса (свободная энергия, энталпия и энтропия дипольно-ориентационной поляризации). Экстраполируя значения температур максимумов $\operatorname{tg} \delta$ при разных частотах на частоту 1 Гц, определяли температуру стеклования T_c пластифицированных систем.

Полученные результаты представлены на рис. 4 в виде концентрационных зависимостей наивероятнейшего времени релаксации τ , активационных параметров ΔG^* , ΔH^* , $T\Delta S^*$ и T_c . Как следует из рис. 4, увеличение содержания пластификаторов в системе во всех случаях ведет к увеличению подвижности ее элементов структуры; уменьшается время релаксации, ΔG^* , ΔH^* и $T\Delta S^*$, понижается температура стеклования системы. Однако пластифицирующий эффект, как следует из рис. 4, наиболее сильный в случае систем ХСА – ПА-12 и НСА – ПА-12.

Анализ лит. данных по пластификации полиамидов [2, 7, 14] позволяет сделать вывод о том, что понижение T_c (пластифицирующий эффект) связано с взаимодействием пластификатора и полимера по группам NH–CO макромолекулы в аморфной области полимера. В исследованных нами системах также возможно взаимодействие амидной группировки и группы $-\text{SO}_2-\text{NH}-$ сульфонамида с образованием между ними водородной связи.

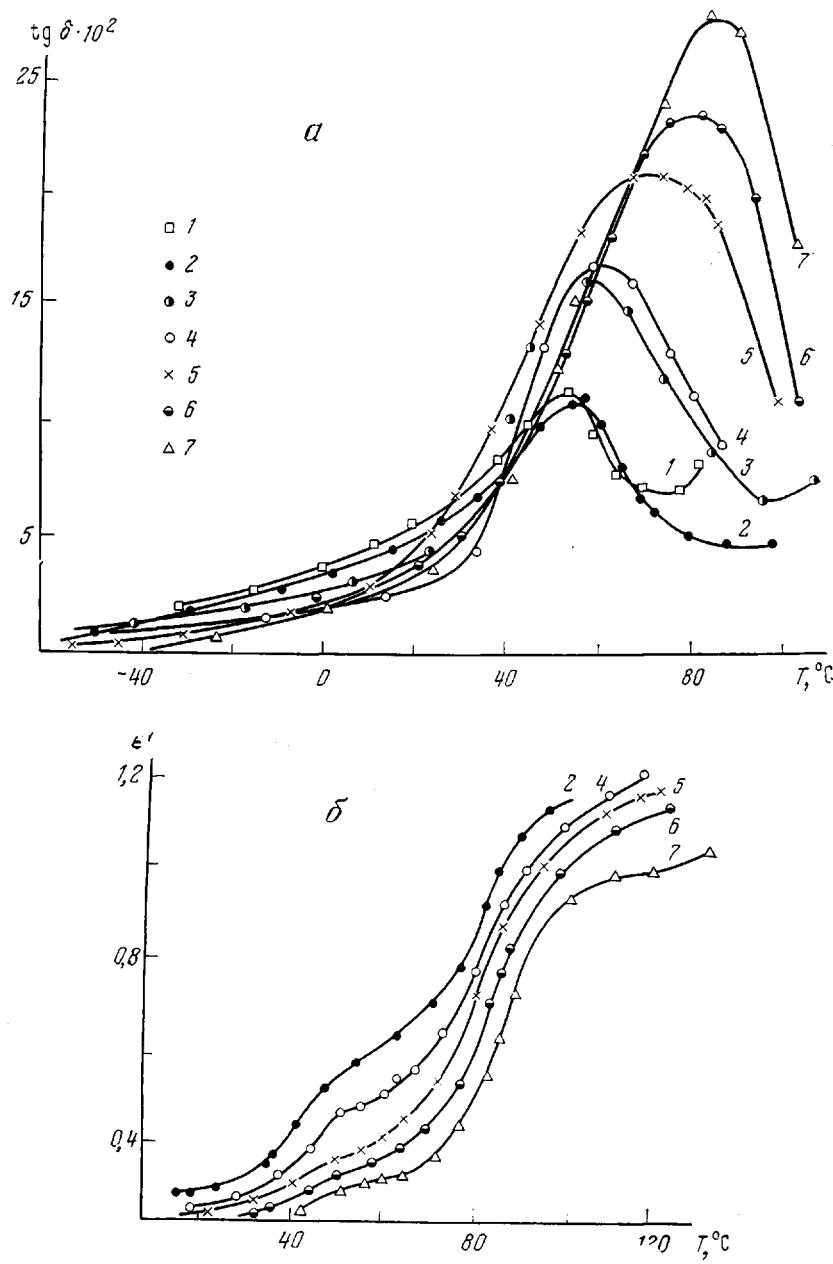


Рис. 1

В случае ПСА и ХСА за счет наличия в молекуле пластификатора дополнительного протоноякцепторного атома азота в гетероциклическом кольце возможно образование водородных связей не только указанного типа, но и связей $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \dots \text{H} - \text{N} - \text{C} - \end{array}$. Поэтому, будучи введены в полимер

в равных мольных соотношениях, ПСА и ХСА оказывают большее влияние на свойства ПА-12, чем соответствующие им арилсодержащие БСА и НСА.

С другой стороны, сопоставление результатов действия на ПА-12 моно- и бициклических сульфонамидов показывает, что последние ока-

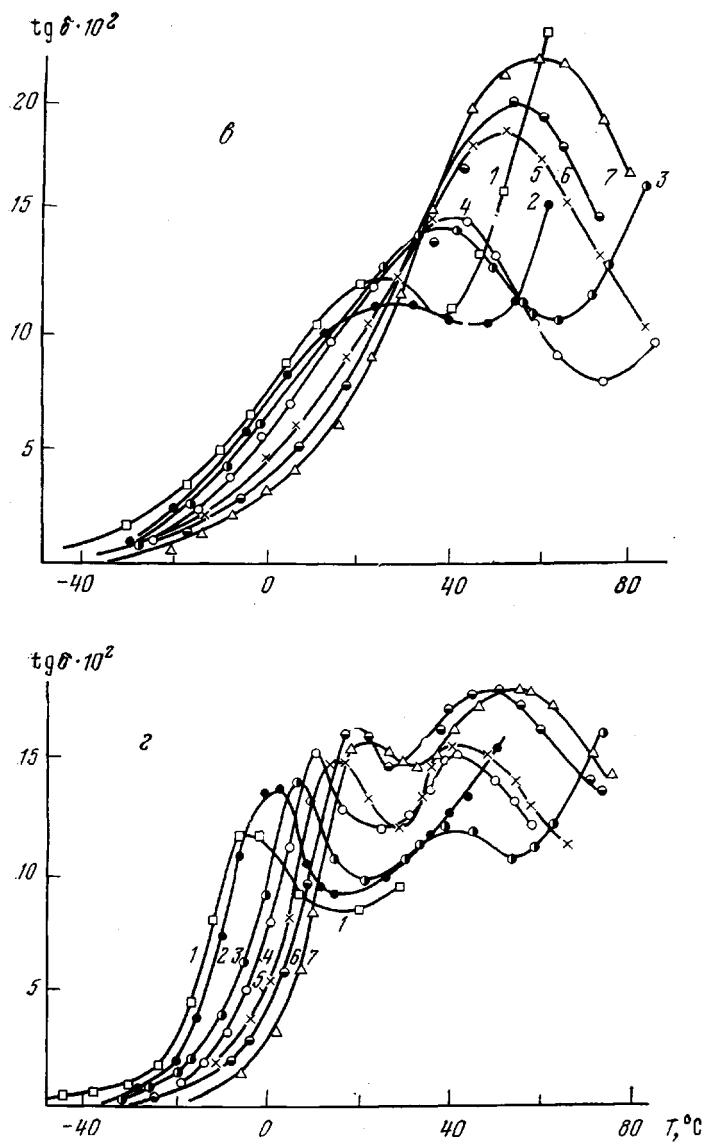


Рис. 1. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ (а, в, г) и ϵ' (б) чистого ПА-12 (а, б), ПА-12 с 10 вес.% БСА (в) и с 20 вес.% ХСА (г)

Частота, кГц: 1 — 0,5, 2 — 1, 3 — 5, 4 — 10, 5 — 50, 6 — 100, 7 — 200

зываются более эффективными и сильнее понижают T_c и кинетические (τ) и активационные (ΔG^* , ΔH^* , $T\Delta S^*$) параметры системы.

В исследованном ряду пластификаторов наиболее эффективным является ХСА, содержащий гетероциклическое ядро Однако, учитывая большую полярность его молекулы, что ведет к ухудшению диэлектрических характеристик (рост абсолютного значения $\text{tg } \delta$) и повышению гидрофильности пластифицированного ПА-12 в его присутствии, можно считать, что наилучшим пластификатором является НСА.

Наличие в молекуле НСА неполярного нафтильного радикала уменьшает общую полярность пластифицированной системы, что ведет к по-

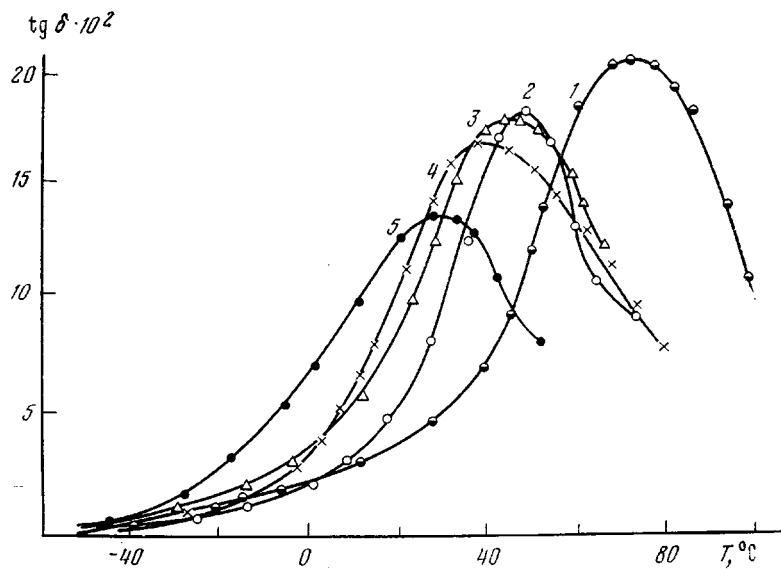


Рис. 2. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ при частоте 50 кгц для чистого ПА-12 (1) и ПА-12 с 4 мол.% пластификатора (2–5) : 2 – БСА; 3 – ПСА, 4 – НСА, 5 – ХСА

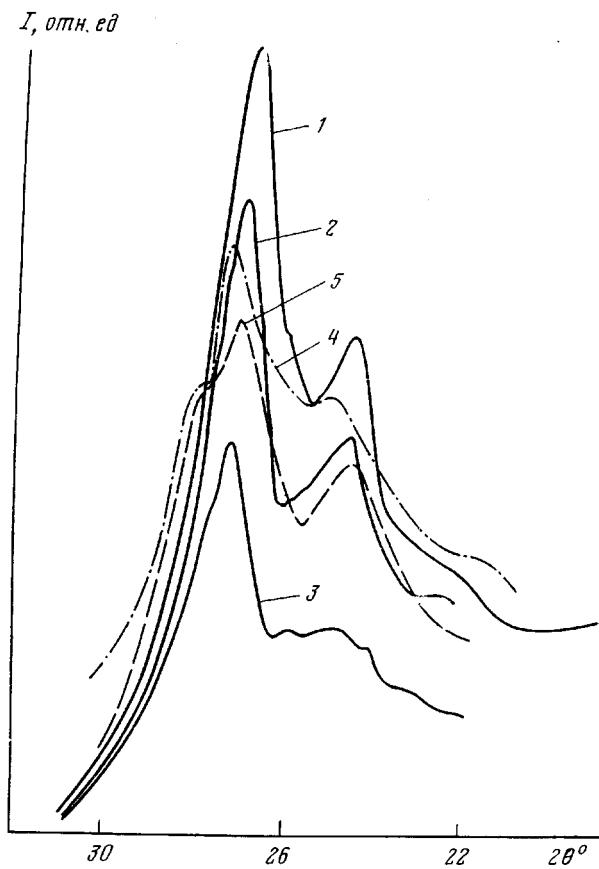


Рис. 3. Дифрактограммы чистого ПА-12 (1) и ПА-12 с 10 мол.% пластификатора (2–5) : 2 – БСА, 3 – ПСА, 4 – НСА, 5 – ХСА

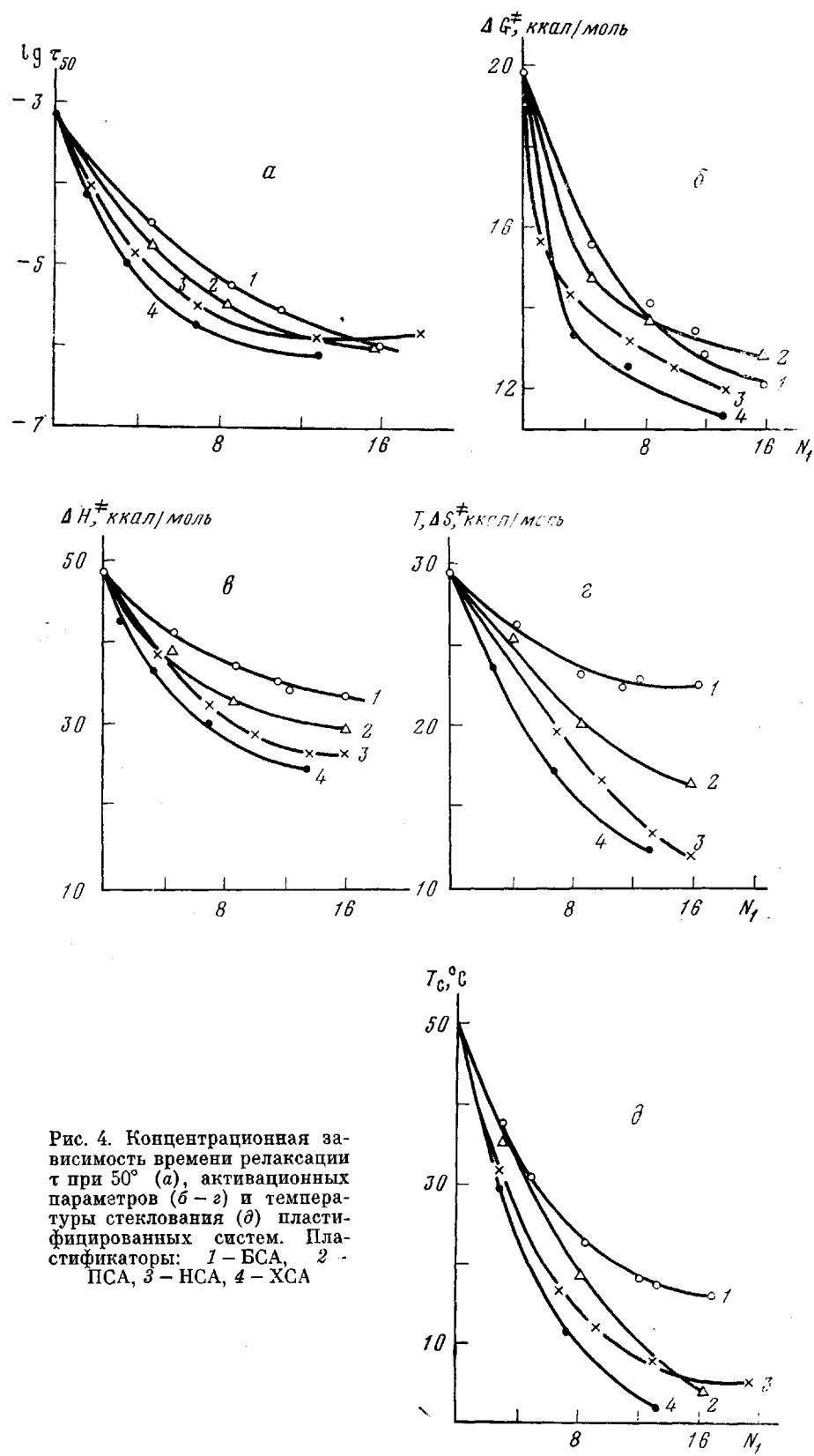


Рис. 4. Концентрационная зависимость времени релаксации τ при 50° (а), активационных параметров (б – г) и температуры стеклования (д) пластифицированных систем. Пластификаторы: 1 – БСА, 2 – ПСА, 3 – НСА, 4 – ХСА

нижению значения $\tg \delta$, улучшает гидрофобность системы по сравнению с эквивалентной системой ПА-12 - БСА или ПА-12 - ХСА*. Как следует из данных табл. 2 и рис. 3 и 4, по всем диэлектрическим ($\tg \delta$) и релаксационным (τ , ΔG^* , ΔH^* , $T\Delta S^*$) параметрам и понижению температуры стеклования НСА превосходит промышленный пластификатор монобутилбензусульфонамид, обеспечивая более эффективную классификацию полiamида-12.

В заключение авторы считают своим долгом выразить благодарность А. А. Тагер за постоянное внимание к работе и ценные замечания при ее обсуждении.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
28 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. *S. Schaaaf*, Kunstoffe-Plast., 1975, N9, 43; N11, 29.
2. *G. Goldbach*, Angew. Makromolek. Chemie, 32, 37, 1973.
3. *Н. Д. Прянишников*, Практикум по органической химии, Госхимиздат, 1947.
4. *G. Machek*, Monatsh. Chem., 72, 77, 1938.
5. *Н. И. Шевчук, Э. А. Лукина*, Изв. АН ЛатвССР, 1963, № 12, 127.
6. *A. Gude*, Kunstoff-Rundschau, 1970, № 1, 6.
7. *A. E. Woodward, I. M. Crissman, I. A. Saner*, J. Polymer Sci., 44, 23, 1960.
8. *R. H. Boyd, T. Yemni*, Polymer Preprints, 16, 648, 1975.
9. *R. H. Boyd*, J. Chem. Phys., 30, 1276, 1959.
10. *H. Turn, F. Wurstlin*, Kolloid-Z., 156, 21, 1958.
11. *P. I. Heins, G. Williams*, Polymer, 16, 725, 1975.
12. *W. Kauzmann*, Rev. Mod. Phys., 15, 1747, 1943.
13. *А. А. Тагер, В. Д. Красюк, В. Е. Древаль, А. И. Суворова, Л. К. Сидорова, М. С. Котов*, Высокомолек. соед., А15, 1747, 1973.
14. *G. A. Gordon*, J. Polymer Sci., 9, A-2, 1693, 1971.

RELAXATION PROPERTIES OF PLASTICIZED POLYAMIDE-12

*Suvorova A. I., Kashpurova T. P., Novikov N. I.,
Dukor A. A., Nizova I. A.*

Summary

The dielectric relaxation properties of polyamide-12 (polydodecalactam) plasticized with sulfonamides type as $RSO_2NHC_6H_5$ (R-phenyl, β -naphthyl, 3-pyridyl, 8-quinolyl) have been studied within the wide range of temperatures and frequencies (-100-+100°C, 0.5-200 kHz). The glass transition temperature and a relaxation time are determined and free energy, enthalpy and entropy of dipole-orientation polarization of the systems are calculated. It is shown that the decrease of the all parameters with the increase of sulfonamide concentration testifies the increase of structure elements mobility and the improvement of plasticizing effect for heterocyclic and bicyclic amide sulfones.

* Равновесное набухание в воде систем ПА-12 - БСА и ПА-12 - НСА (14 вес.% пластификатора) составляет соответственно 4,8 и 2,4%.