

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАЦИИ НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИДОДЕКАНАМИДА

*Малкин А. Я., Дукор А. А., Участкин В. И.,
Яковлев Н. А.*

На примере полидодеканамида как типичного кристаллического полимера изучено влияние низкомолекулярного компонента на положение и интенсивность проявления релаксационных переходов и изменения динамических механических свойств композиций. Обнаружено, что с ростом концентрации низкомолекулярного компонента происходит смещение области α -релаксации в сторону пониженных температур и вырождение низкотемпературных (β и γ) переходов. При этом в низкотемпературной области введенный в полимер пластификатор приводит к росту модуля упругости, т. е. имеет место типичный эффект «антипластификации». Изучено влияние влаги на релаксационные свойства исходного и пластифицированного образцов полидодеканамида.

Важным в техническом отношении и интересным по своей природе методом модификации структуры и физико-механических свойств полимеров является введение в состав в той или иной мере совместимых с ними низкомолекулярных соединений. Связанный с этим комплекс явлений обычно объединяют термином «пластификация», хотя и механизмы наблюдаемых эффектов и цели модификации свойств (понижение температуры стеклования, рост пластичности и сопротивления ударным нагрузкам, уменьшение вязкости и т. д.) могут быть различными.

Основным объектом пластификации обычно являются аморфные полимеры прежде всего, по-видимому, из-за того, что кристаллизация препятствует образованию раствора полимер — пластификатор. Тем не менее необходимость модификации свойств кристаллических полимеров стимулирует попытки вводить в такие полимеры низкомолекулярные жидкости и исследовать поведение и физико-механические свойства полученных систем. Известны примеры, показывающие влияние пластификатора на деформационные свойства [1], изменение температуры плавления [2], степени кристалличности [3], а также характер надмолекулярной организации [4] некоторых кристаллических полимеров.

Между тем принципиальный интерес представляет общий подход к выяснению механизма пластификации кристаллических полимеров, который должен основываться на анализе изменения их свойств как следствия влияния состава системы на положение температурных областей релаксационных состояний материала. Развитие такого подхода составляет задачу и содержание настоящей работы, проведенной на примере полидодеканамида — типичного представителя частично-кристаллических полимеров.

Объектами исследования явились композиции полидодеканамида, ПА-12, содержащие от 0 до 16,7 вес.% пластификатора, в качестве которого использовали бутилбензольсульфамид (ББСА). Он представляет собой некристаллизующийся продукт, плотность которого $1,14 \text{ г}/\text{см}^3$, т. кип. $168-170^\circ/2 \text{ гор.}$

Пластификатор совмещали с полимером непосредственно в процессе синтеза. Полимер получали методом гидролитической полимеризации в реакторе объемом

0,1 м³ с использованием в качестве регулятора молекулярной массы адипиновой кислоты. Характеристики исследуемых образцов представлены в таблице.

Значения $T_{пл}$ определяли по ГОСТ 21 533-76, плотность – по ГОСТ 15 139-69 методом градиентных труб.

Приведенные значения удельной вязкости полимера, отделенного от пластификатора, показывают, что во всех случаях базовый полимер обладал одними и теми же молекулярными характеристиками: диапазон наблюдаемых значений вязкости отвечает интервалу молекулярных масс от 20 000 до 25 000.

Измерение динамических свойств композиций выполняли с помощью торсионного маятника по методу свободнозатухающих колебаний при частоте 0,1–5 гц в интервале температур –160 – +80° в соответствии с ГОСТ 20 812-75 на образцах, полученных методом литья под давлением, размером 10×100×1 мм. Испытания образцов проводили в инертной среде. Перед испытанием их высушивали до постоянного веса

Характеристика образцов пластифицированного П-12

Содержание пластификатора, вес. %	η^* д	$T_{пл}$, °C	ρ , г/см ³
0,00	0,78	178	1,005
0,98	0,77	178	1,006
2,90	0,76	177	1,008
4,80	0,80	176	1,012
9,20	0,74	176	1,022
12,30	0,78	174	1,028
16,70	0,79	172	1,034

* Вязкость определяли в 0,5%-ном растворе в м-крезоле при 25°.

при температуре 85±5°. Для исследования влияния влаги на положение релаксационных переходов в ПА-12 образцы до испытаний кондиционировали в экскаторах с заданной влажностью (15, 32, 66 и 98%) до насыщения. Содержание влаги определяли весовым методом; оно составляло соответственно 0,3; 0,6; 0,9 и 1,8%. Динамический модуль упругости при сдвиге G' , тангенс угла механических потерь $\tan \delta$ вычисляли по известным формулам [5]. Ошибка при определении модуля составляла до 4%, $\tan \delta$ – до 5%. Ошибка при термостатировании и измерении температуры не превышала ±0,5%.

Первичные экспериментальные данные, на основании которых определяются границы областей релаксационных состояний и положения точек перехода в пластифицированных образцах ПА-12, представляют собой температурные зависимости тангенса угла механических потерь $\tan \delta$, представленные на рис. 1. На рисунке отчетливо видно несколько областей релаксационных состояний, разграниченных температурами переходов, которые отвечают максимумам $\tan \delta$. Эти температуры обозначаются (со стороны высоких температур) как точки α -, β - и γ -переходов. Роль пластификатора проявляется весьма существенно. Она состоит в том, что с увеличением концентрации пластификатора положение α -перехода сопровождается уширением области релаксации (рис. 2, а) и изменением значения $\tan \delta$ в максимуме (рис. 2, б). Смещение положения α -перехода T_α происходит следующим образом. В области малых концентраций ББСА это смещение невелико и сопровождается даже некоторым ростом $\tan \delta$. При дальнейшем увеличении концентрации пластификатора наблюдается более резкое смещение T_α : для $C=9,2$ и 12,3% смещение достигает 32 и 41° соответственно (рис. 2, в). Последующее увеличение содержания ББСА не приводит к изменению T_α , что связано с утратой совместимости полимера с пластификатором в области высоких концентраций последнего.

Нелинейность зависимости T_α от содержания пластификатора, видимо, связана с неоднородностью структуры аморфно-кристаллического полимера: малые количества пластификатора образуют связи со свободными амидными группами, не входящими в сетку водородных связей, в то время как при дальнейшем повышении концентрации ББСА он активно влияет на структуру полимера в целом, изменения характер межмолекулярных взаимодействий в полимере.

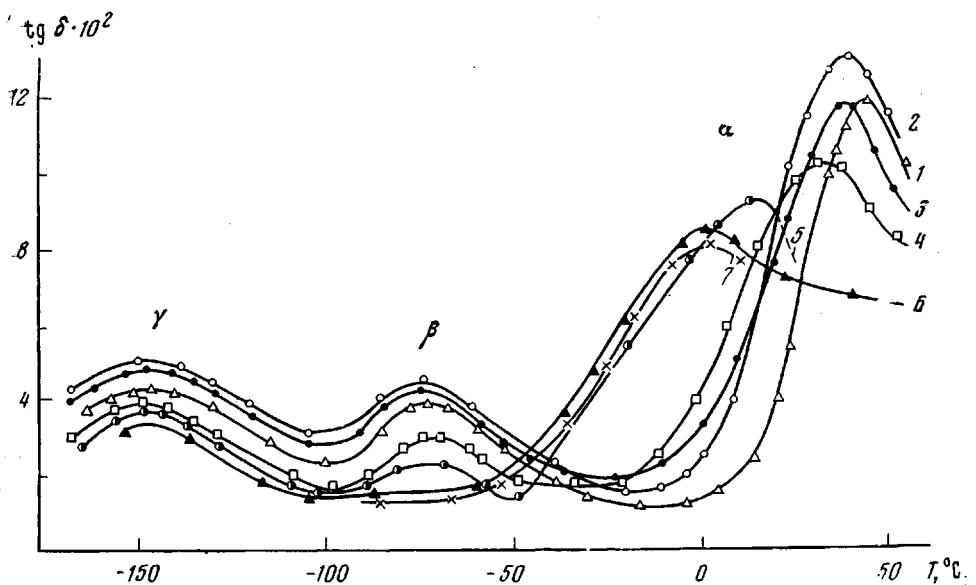


Рис. 1. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ для композиций ПА-12, содержащих 0 (1); 1 (2); 2,9 (3); 4,8 (4); 9,2 (5); 12,3 (6); 16,7% ББСА (7)

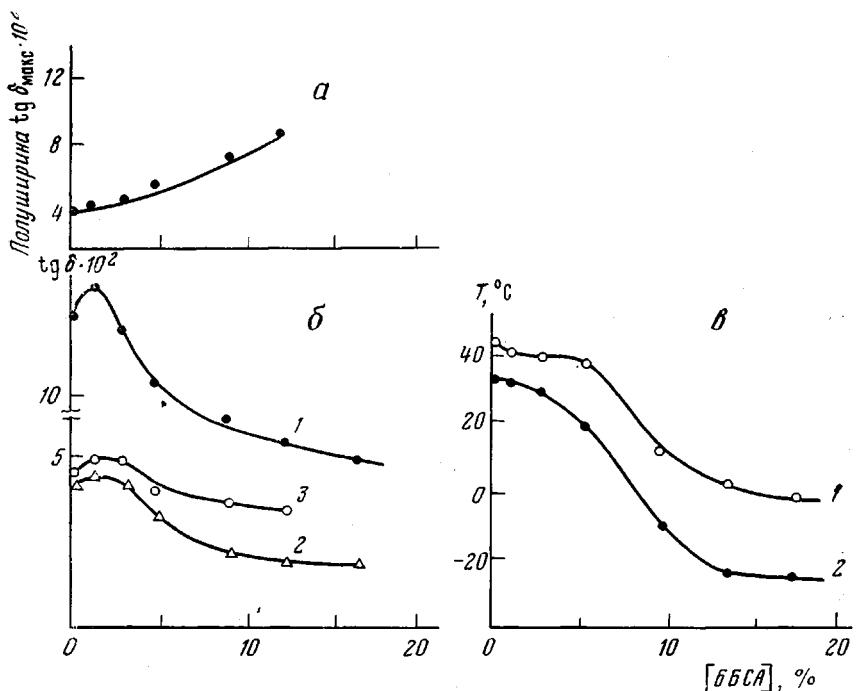


Рис. 2. Концентрационные зависимости релаксационных переходов в пластифицированном ПА-12:

а — уширение области релаксации; б — амплитудные характеристики α - (1), β - (2) и γ -релаксационного перехода (3); в — положения α -перехода, определенного по G' (1) и G'' (2)

Смещений низкотемпературных β - и γ -переходов при пластификации ПА-12 не происходит, наблюдается лишь некоторое уменьшение интенсивности $\text{tg } \delta$ в области максимумов потерь при увеличении концентрации пластификатора (рис. 2, б; кривые 2, 3), причем для композиций с предельно высоким содержанием ББСА наблюдается вырождение β -перехода. Тен-

денция убывания интенсивности релаксационных переходов с увеличением концентрации пластификатора в ПА-12 была показана в работе [6]. Однако особенностью исследуемого случая является то, что при малых концентрациях ББСА ($\leq 3\%$) наблюдалось возрастание амплитудных характеристик в области переходов.

Другой (сравнительно с $\text{tg } \delta$) характеристикой изменения релаксационных свойств пластифицированных образцов ПА-12 с температурой является представленная на рис. 3 зависимость $G'(T)$, где также достаточ-

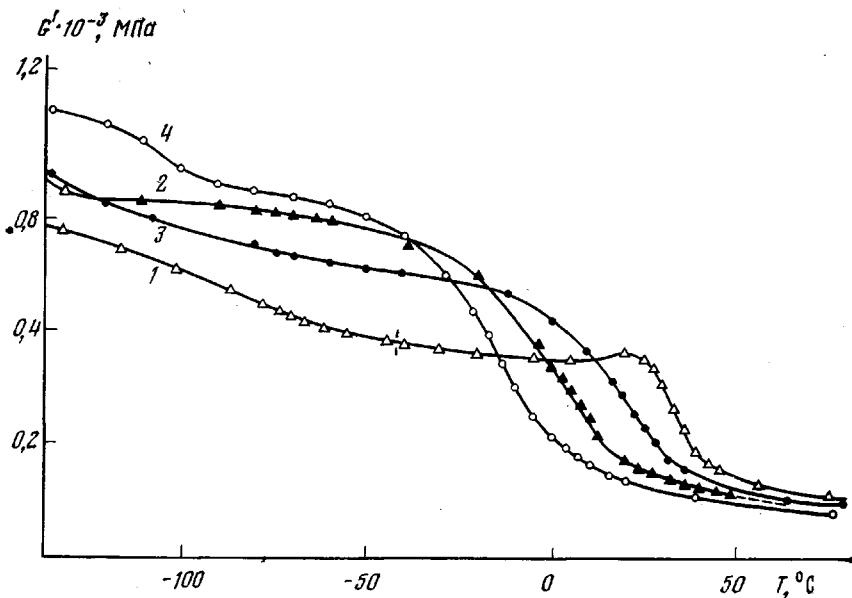


Рис. 3. Температурная зависимость G' для композиций ПА-12, содержащих 0 (1); 4,8 (2); 9,2 (3); 12,3% ББСА (4)

но отчетливо выражены области резкого изменения G' вблизи релаксационных переходов. При рассмотрении температурной зависимости G' образцов с различной степенью пластификации можно выделить три области. В первой (высокотемпературной) величина G' максимальна для непластифицированных образцов и уменьшается по мере увеличения содержания ББСА, т. е. здесь имеет место наглядное проявление «пластификации» как уменьшения жесткости полимера по мере введения в него низкомолекулярного компонента. В низкотемпературной области (ниже -40°) наблюдается обратная картина: величина модуля максимальна у образца с наибольшим содержанием ББСА, т. е. здесь очень наглядно проявляется эффект, называемый иногда в литературе «антипластификацией» [7].

Из рис. 3 хорошо видно, что эффект «антипластификации» связан не с использованием тех или иных специальных низкомолекулярных соединений, а возникает у самых обычных пластифицированных полимеров в определенной температурной области, как это было показано в работе [8], причем положение этой области непосредственно связано с положением низкотемпературного релаксационного перехода.

Область температур между -40 и 20° переходная. Здесь в зависимости от концентрации пластификатора происходит инверсия влияния пластификации на значения модуля G' , причем чем выше концентрация пластификатора, тем при более низкой температуре наблюдается инверсия влияния пластификации на жесткость композиции.

Для каждого релаксационного перехода по сдвигу его положений на температурной шкале при различных частотах может быть вычислена энер-

гия активации соответствующих молекулярных движений. Рассчитанные таким образом значения энергии активации α - $, \beta$ - и γ -переходов представлены на рис. 4 в зависимости от концентрации ББСА в композиции. Энергия активации низкотемпературных β - и γ -переходов практически не меняется с изменением концентрации ББСА и составляет для β -перехода 90–100 кДж/моль (22–25 ккал/моль), для γ -перехода 30–40 кДж/моль (8–10 ккал/моль). Энергия активации для процесса α -релаксации уменьшается с увеличением содержания ББСА от 230 для непластифицированного полимера до 130 кДж/моль для ПА-12, содержащего 12,3% ББСА.

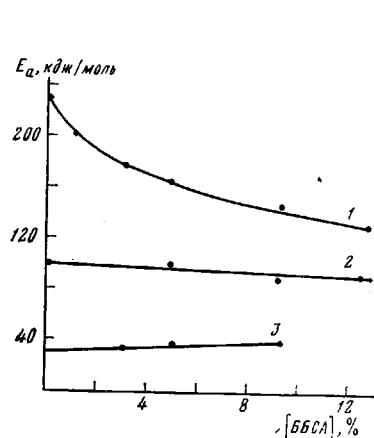


Рис. 4

Рис. 4. Энергия активации α - (1), β - (2), γ -релаксационного процессов (3) при различной концентрации ББСА

Рис. 5. Температурная зависимость $\text{tg } \delta \cdot 10^2$ в области α -релаксации пластифицированного (1–4) и непластифицированного (5–9) и высущенного ПА-12 (4, 5), а также ПА-12, содержащего 0,5 (3, 9); 0,9 (2, 6); 1,2 (7) и 1,8% влаги (1, 8)

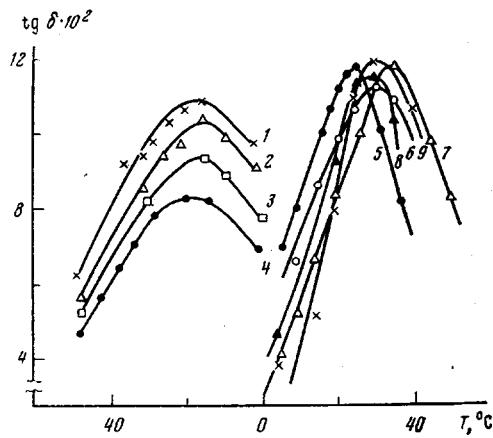


Рис. 5

Эти значения энергии активации указывают, что α -релаксационный процесс связан с сегментальной подвижностью основных цепей.

Независимость значений энергии активации β - и γ -переходов от содержания ББСА говорит о том, что они связаны с молекулярными движениями коротких участков самой цепи в тех областях, куда не проникает пластификатор. Наиболее ясным в этом отношении представляется физический смысл γ -релаксационного максимума. Он по своему положению по температуре и величине энергии активации совпадает с аналогичным переходом, наблюдаемым во всех случаях, когда полимерная цепь содержит не менее четырех метиленовых групп [9]. Его связывают с механизмом движения последовательности CH_2 -групп, подобного движению коленчатого вала, и называют «крэнк-шафтным» механизмом [10]. Аналогичный переход наблюдается и в полиамиде-6 (ПА-6) [9]. Что касается β -перехода, то подобный переход в случае ПА-6 объясняют движениями низкомолекулярных компонент, связанных с основной цепью водородными связями [11]. Однако в данном случае это вряд ли верно, так как его энергия активации не зависит от содержания ББСА. Возможно, что этот переход следует отождествить с сегментальными движениями в неупорядоченных (аморфных) областях, не связанных водородными связями. Положение этого перехода довольно типично для полиолефинов [10], к которым ПА-12 близок по химическому строению.

Переход при T_α довольно обычен для полиамидов [12] и обусловлен образованием водородных связей. Поскольку при T_α довольно сильно изменяется жесткость полимера, соотвествующий переход часто трактуют как «стеклование». Здесь стоит подчеркнуть, что понятие с «стеклованием»,

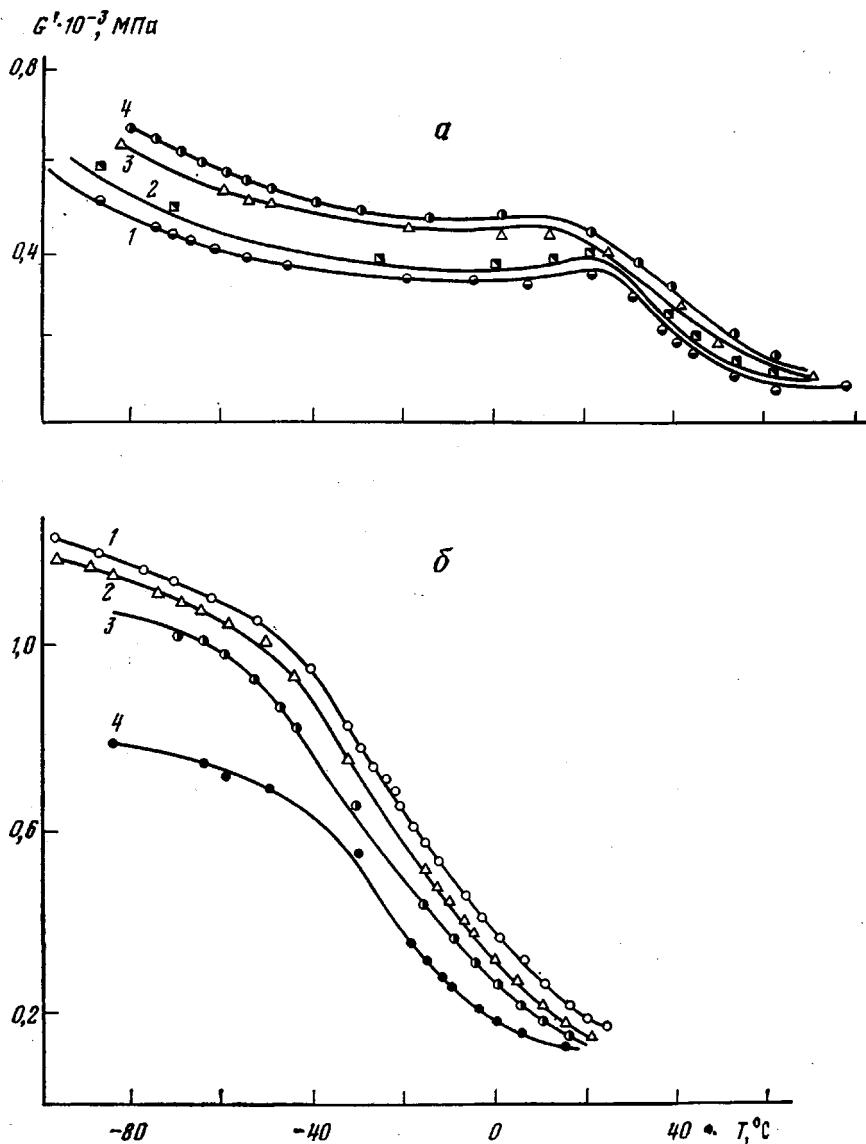


Рис. 6. Температурная зависимость G' :
а — ПА-12 высушенного (1) и содержащего 0,5 (2); 0,9 (3) и 1,8% влаги (4); б — ПА-12 пластифицированного высушенного (1) и содержащего 0,5 (2); 0,9 (3); 1,8% влаги (4)

вообще говоря, допускает явное определение (как по физическому смыслу, так и по внешним проявлениям) в случае аморфных полимеров; однозначность этого понятия утрачивается при переходе к кристаллическим полимерам. Поэтому дискуссия о возможности отождествления α -перехода со стеклованием относится в большей мере к выбору термина, нежели к выяснению физической природы явления. По аналогии с полиолефинами и, в частности, с полиэтиленом, у которого температура стеклования T_c близка к -70° [13], можно полагать, что сегментальная подвижность в ПА-12 могла бы проявиться после достижения температуры β -перехода. Однако при $T > T_\beta$ проявлению гибкости цепи полимера препятствуют водородные связи. Лишь после их «плавления» (распада), начинаящегося в области α -перехода, резко возрастает возможность проявления молеку-

лярной подвижности в аморфных областях и значительно падает модуль упругости G' .

На релаксационные свойства полимеров, в которых образуются водородные связи, всегда в сильной степени влияет адсорбция влаги. Показатель в этом отношении пример ПА-6 [14], присутствие влаги в котором приводит к пластификации в области α -перехода (смещению T_α) и возрастанию модулю G' при низких температурах, т. е. наличие влаги в случае ПА-6 приводит к тем же эффектам, которые наблюдаются нами при пла-

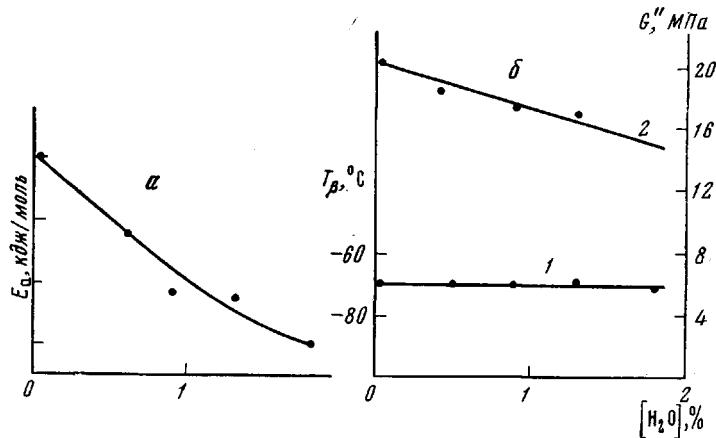


Рис. 7. Влияние содержания влаги в ПА-12 на энергию активации (a) T_β (1) и амплитудные характеристики β -перехода (2) (б)

стификации ПА-12 с помощью БСА. Видимо, основная роль влаги в области α -перехода сводится к частичному экранированию межцепочных водородных связей. Особенностью ПА-12 по сравнению с низшими полиамидами ПА-6 или ПА-66, на примере которых обычно изучалось влияние адсорбции воды на релаксационные свойства полимеров, содержащих амидные группы в цепи, является низкое водопоглощение. Равновесное содержание влаги в ПА-12 составляет всего 1,8% по сравнению 10–12% в ПА-6 и ПА-66. Тем не менее известно, что даже небольшое содержание влаги оказывает очень сильное влияние на вязкостные свойства ПА-12 [15].

Влияние влаги и совместного присутствия влаги и БСА в ПА-12 на его релаксационные свойства в области α -перехода иллюстрирует рис. 5, где представлены температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$, измеренные в области α -перехода для непластифицированного ПА-12 и ПА-12, содержащего 12,3% БСА, при изменении содержания влаги от 0 до 1,8%.

Наличие влаги в непластифицированном ПА-12 не сказывается ни на положении максимума $\operatorname{tg} \delta$, ни на его амплитудных значениях. В этом смысле наши результаты коррелируют с данными работ [12, 16], в которых при увеличении концентрации влаги до 1,5% в ПА-6 также не наблюдали смещения положения T_α , хотя при более высоком ее содержании такое смещение явно имеет место. Но в ПА-12 повышать концентрацию влаги нельзя и поэтому для него сохраняет силу вывод о том, что положение T_α не зависит от содержания влаги (возможно следовало бы добавить: из-за малости ее предельного содержания в полимере).

Положение α -перехода для пластифицированных образцов также не изменяется при введении в них влаги, но с увеличением содержания воды в полимере наблюдается возрастание величины максимума $\operatorname{tg} \delta$, т. е. вода в этом случае выступает в роли сенсибилизатора, усиливая пластифицирующее действие БСА.

Еще более отчетливо различие в характере воздействия воды на пластифицированный и непластифицированный ПА-12 проявляется на температурной зависимости модуля сдвига (рис. 6). При увеличении концентрации сорбированной воды G' непластифицированного ПА-12 (рис. 6, а) при температурах T_a практически не меняется, что хорошо согласуется с неизменностью $\tan \delta$, а в области температур $< T_a$ по мере увеличения концентрации сорбированной воды модуль возрастает, т. е. материал становится жестче, подобно тому, как это наблюдалось для ПА-6 [17]. В этом отношении полученные результаты коррелируют с данными работы [18], в которой было показано, что преимущественное поглощение влаги в аморфных областях полиамидов ПА-6 и ПА-66 приводит к возрастанию упорядоченности, что проявляется даже в росте плотности. Являясь структурным пластификатором, сорбированная вода при температурах $< T_a$ способствует повышению упорядоченности полимера в аморфных областях и уменьшению свободного объема системы, что приводит к увеличению жесткости материала.

В случае же пластифицированного ПА-12 (рис. 6, б) с увеличением концентрации сорбированной воды значения модуля уменьшаются во всем диапазоне температур, наблюдается обычный пластифицирующий эффект.

В области β -перехода (установленного по положению максимума модуля потерь G'' при частоте 0,18 Гц) ПА-12, не содержащего пластификатора, T_b не смещается при изменении концентрации сорбированной воды (рис. 7, б, кривая 1), а амплитудные характеристики G'' уменьшаются (рис. 7, б, кривая 2). Энергия активации β -релаксационного процесса при насыщении полимера водой уменьшается вдвое (со 100 до 50 кДж/моль) по сравнению с сухим ПА-12 (рис. 7, а).

Поскольку область β -релаксации чувствительна к наличию не связанных водородными связями амидных групп, влияние влаги прослеживается только на непластифицированном ПА-12, ибо у пластифицированного полимера область β -релаксации вырождена (рис. 1).

Таким образом, сорбция влаги приводит к тому, что в области β -релаксации, связанной с молекулярными движениями в аморфных областях, упорядоченность и, следовательно, жесткость полимера возрастают, что выражается в повышении G' и $\tan \delta$.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
22 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Андрианова, А. И. Исаев, Высокомолек. соед., А15, 1852, 1973.
2. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Ш. Талипов, Высокомолек. соед., 1, 1670, 1959.
3. Г. П. Андрианова, А. В. Ефимов, Н. М. Стыркевич, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., А16, 705, 1974.
4. В. П. Соломко, Сб. Химия и технология высокомолекулярных соединений, ВИНИТИ, 1975.
5. А. Я. Малкин, В. В. Коврига, А. А. Аскадский, Методы измерения механических свойств полимеров, «Химия», 1978.
6. G. Goldbach, Angew. Makromolek. Chemie, 32, 37, 1973.
7. L. Makaruk, Polimery-twórz wielkocząsteczk., 19, 113, 1974.
8. А. В. Ефимов, П. В. Козлов, Н. Ф. Бакеев, Докл. АН СССР, 230, 639, 1976.
9. N. McCrum, B. Read, G. Williams, Anelastic and Dielectric Effects in Polymer Solids, New York - London, 1967, стр. 478.
10. Т. Ф. Шагукий, В. кн. Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968, стр. 156.
11. J. Sauer, T. Lim, Polymer Preprints, 17, 43, 1976.
12. D. Prevorsek, R. Butler, H. Reimschussel, J. Polymer Sci., 9, A-2, 867, 1971.
13. R. Boyer, J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1975, 50, 189.
14. Y. Papir, S. Kapur, C. Rogers, E. Baer, J. Polymer Sci., 10, A-2, 1305, 1972.
15. А. Я. Малкин, Б. М. Рендар, Пласт. массы, 1977, № 5, 43.
16. Ю. И. Митченко, Л. М. Архипова, Е. П. Краснов, Д. В. Фильберт, Высокомолек. соед., Б15, 596, 1973.
17. M. Forster, Text. Res. J., 38, 474, 1968.
18. G. Hinrichsen, Colloid and Polymer Sci., 1978, № 9, 256.

THE EFFECT OF PLASTICIZER ON THE RELAXATION PROPERTIES
OF POLYDODEKANAMIDE

Malkin A. Ya., Dukor A. A., Uchastkin V. I., Yakovlev N. A.

S u m m a r y

Using polydodekanamide as an example of a typical crystalline polymer, the effect of low molecular component has been studied on the position and intensity of the manifestation of relaxation transitions as well as on the variation of composition dynamical mechanical properties. It was found that under the concentration growth of low molecular component, the displacement of α -relaxation region occurs to the side of lowered temperatures and a degeneration of low temperature (β and γ) transitions. Moreover, within the low temperature region, the plasticizer, placed into the polymer, leads to the increase of elastic modulo that is the typical antiplasticization effect. The influence of moisture was also studied on the relaxation properties of initial and plasticized polydodecanamide specimens.
