

УДК 541.64:536.58

**ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ
ЖИДКОСТЕЙ НА ТЕМПЕРАТУРУ СТЕКЛОВАНИЯ
АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ**

Кособуцкая А. А., Тараканов О. Г.

Изучены температурные границы физических состояний ароматических полиамидов различного химического строения в пластифицирующих жидкостях средах. Установлено, что температура стеклования исследованных полимеров в жидкостях средах существенно снижается. Сделан вывод о существовании у большинства пластифицированных полиамидов двух температурных областей, связанных с расстеклованием. Пластифицирующая активность низкомолекулярной жидкости в полиамиде зависит от способности ее к образованию водородных связей с полимером, числа реакционноспособных групп и геометрических размеров молекул. В поли-3,3'-дифениленсульфонизофталамиде усилены межмолекулярные донорно-акцепторные взаимодействия по сравнению с поли-4,4'-дифениленсульфонтерефталамидом, приводящие к меньшему снижению температуры стеклования при пластификации. Найденные температурные границы физических состояний полимеров в условиях контакта и сорбционного равновесия с жидкими средами могут служить верхними границами температур эксплуатации полиамидных материалов в исследованных средах.

Полимерные материалы и изделия широко эксплуатируются илирабатываются в условиях сорбционного равновесия с жидкими средами. В ряде случаев среды являются пластифицирующими, что влечет за собой снижение T_c полимера в соответствии с правилами Журкова [1] для полярных и Каргина — Малинского [2] для неполярных полимеров. Снижение температуры стеклования в ряде случаев играет положительную роль, позволяя, например, производить переработку полимеров, T_c которых в непластифицированном состоянии близка к температуре их химической неустойчивости. Однако если полимерный материал или изделие эксплуатируется в жидкой среде, снижение T_c полимера при набухании сужает температурный диапазон работоспособности материала. Таким образом, определение T_c полимеров в условиях сорбционного равновесия с пластифицирующими жидкими средами имеет существенное практическое значение.

Получение этих данных представляет также значительный практический интерес потому, что интенсивность пластификации полимера обусловлена как химическим составом жидкостей, так и доминирующим типом межмолекулярных взаимодействий в изучаемом полимере.

Материалы и изделия на основе ароматических полиамидов (ПА) все более широко эксплуатируются в условиях сорбционного равновесия с пластифицирующими жидкими средами. В связи с этим возникает потребность в систематической оценке пластифицирующего действия органических жидкостей различного химического состава на ПА.

Объектом исследования служили пленки, сформованные из изомерных полифениленфталамидов и полисульфонамидов (таблица). Использованные в качестве жидких сред низкомолекулярные жидкости также приведены в таблице.

Температуру стеклования полимеров в жидких средах определяли посредством снятия термомеханических кривых пленок под постоянным и периодически прилагаемым растягивающим напряжением в условиях сорбционного равновесия пленки со средой. Предварительная выдержка пленки толщиной 50–70 мкм в среде до начала подъема температуры 30–60 мин. Скорость нагревания при непрерывном подъеме температуры 2 град/мин.

Характерной особенностью изученных полимеров является то, что в условиях сорбционного равновесия с жидкими средами у них обнаруживается два ярко выраженных релаксационных перехода (рисунок, а), тем-

Температуры переходов пластифицированных ПА *

Пластифицирующая среда	ФС-2		М-И		3,3'-SO ₂ -И		4,4'-SO ₂ -Т		4,4'-SO ₂ -4,4'-О	
	T'с	Tс	T'с	Tс	T'с	Tс	T'с	Tс	T'с	Tс
Метанол	-50	65	-70	65	-50	65	-70	>T _{кип}	-40	65
Ацетон	-5	>T _{кип}	0	>T _{кип}	-30	15	-40	>T _{кип}	-40	-10
Этанол	-10	>T _{кип}	0	78	-5	75	-35	>T _{кип}	0	70
Пропанол	30	>T _{кип}	35	>T _{кип}	20	100	-15	>T _{кип}	40	95
Этиленгликоль	20	100	40	110	50	120	25	120	50	110
Глицерин	80	155	105	165	120	170	40	190	120	160
Уксусная кислота	<T _{пп}	20	<T _{пп}	30	<T _{пп}	20	<T _{пп}	20	20	80
Формамид	<T _{пп}	65	<T _{пп}	55	<T _{пп}	60	<T _{пп}	75	<T _{пп}	70
Воздух	-	280	-	270	-	270	-	370	-	320

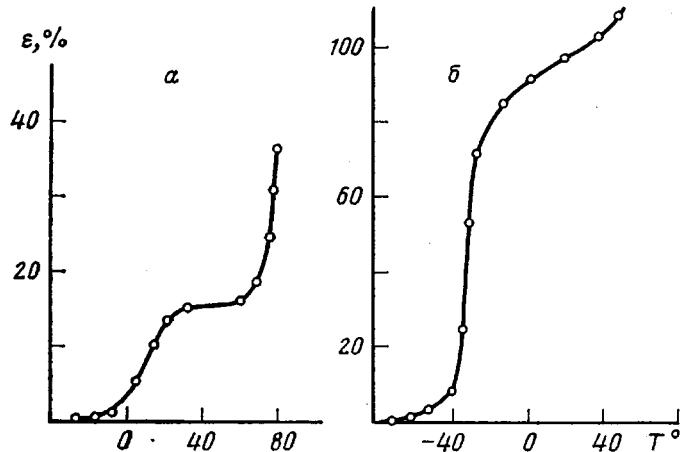
* ФС-2 — сополимер фенилона; М-И — поли-*m*-фениленизофтalamид; 3,3'-SO₂-И — поли-3,3'-дифениленсульфонизофтalamид; 4,4'-SO₂-Т — поли-4,4'-дифениленсульфонтерефтalamид; 4,4'-SO₂-4,4'-О — поли-4,4'-дифениленсульфон-4,4'-дифениленоксидамид.

пературы которых отличаются на 40–150°. В области более низкотемпературного перехода условно-равновесный модуль при растяжении изменяется сравнительно мало, а остаточная деформация проходит через максимум. В области более высокотемпературного перехода остаточная деформация также имеет максимум, а обратимая — резко возрастает, что означает существенное снижение условно-равновесного высокоэластического модуля. После отмычки и сушки образца и последующем измерении переходы воспроизводятся. В дальнейшем температура более высокотемпературного перехода обозначается T_с, а более низкотемпературного — T'_с. Из-за низкой T_{кип} или высокой T_{пп} некоторых жидкостей у изученных полимеров в равновесии с ними удалось обнаружить только один переход (T'_с или T_с). Примером может служить поли-4,4'-дифениленсульфонтерефтalamид в среде ацетона (рисунок, б). На термомеханической кривой зафиксирована область перехода T'_с, а T_с лежит выше T_{кип} ацетона. Поли-4,4'-дифениленсульфонтерефтalamид — кристаллизующийся полимер, однако выдерживание аморфного образца в среде ацетона выше температуры обнаруженного перехода не ведет к кристаллизации. Это позволяет утверждать, что T_с этого образца в среде ацетона лежит в области более высоких температур. (Деформация образца в области T'_с в ряде жидкостей может достигать величин порядка 20–80%, поэтому низкотемпературный переход необходимо принимать во внимание, особенно при эксплуатации пленок из ПА.)

В таблице приведены данные о влиянии различных жидкостей на положение температурных областей T'_с и T_с у изученных полимеров. Видно, что в различных жидкостях средах смещение обоих переходов для всех изученных полимеров происходит симбатно.

Таким образом, общность природы переходов при T'_с и T_с проявляется не только в одинаковом характере изменения составных частей деформации, но и в общности механизмов взаимодействия низкомолекулярных жидкостей с ПА, о чем свидетельствует симбатное смещение переходов.

Исходя из принципов, изложенных в работе [3], оценим пластифицирующую активность жидкостей как способность снижать температуру стеклования полимера. Примем во внимание тот известный факт, что ПА имеют разветвленную сеть водородных связей, которые вносят основной вклад в межмолекулярные взаимодействия в полиамидах. Очевидно, пластифицирующий эффект будет тем выше, чем более конкурентноспособной окажется жидкость по сравнению с амидогруппами полимера в образовании водородных связей. Как показали исследования, наиболее активными из рассматриваемых жидкостей являются метанол и ацетон. Обе жидкости



Термомеханические кривые:

а — поли-4, 4'-дифениленсульфон-4, 4'-дифениленоксидамида в среде этилового спирта, $\sigma=40 \text{ Г/мм}^2$; б — поли-4, 4'-дифениленсульфо-терефталамида в ацетоне, $\sigma=200 \text{ Г/мм}^2$

образуют водородные связи соответственно с C-O- и NH-группами ПА. Можно предположить, что энергии этих связей соизмеримы, поскольку активные группы жидкостей взаимодействуют с соответствующими группами полимера, электронодонорные и электроноакцепторные свойства которых почти в равной мере усилены за счет π -сопряжения по цепи *. Кроме того, все исследованные жидкости способны к образованию водородных связей (это в значительной мере обусловливает их совместимость с полиамидами) и содержат сходные группы как между собой, так и с ПА.

Молекулы ацетона и уксусной кислоты имеют соизмеримые размеры. Водородная связь между C-O-группой жидкости NH-группой полимера в уксусной кислоте будет несколько сильнее, чем аналогичная связь в ацетоне (донорные свойства карбонильного кислорода в молекуле уксусной кислоты выше за счет сопряжения с неподеленной парой кислорода гидроксильной группы). Можно было бы ожидать, естественно, и более высокую активность уксусной кислоты по отношению к полиамидам. Однако молекула уксусной кислоты содержит две активные ** группы, способные вступать в равной мере во взаимодействие с полимером, а амидогруппы полимера «транссидальна» (выигрыш в энергии активации 3–4 ккал/моль) [5]. Следовательно, возможно образование водородных связей одновременно с двумя соседними полимерными молекулами. Тогда вместо существующей в исходном полимере пространственной сетки водородных связей образуется новая (естественно, более слабая), и пластифицирующий эффект снижается. По этой же причине сравнительно низкую пластифици-

* Как показано в работе [4], определяющим при образовании водородной связи являются электронодонорные и электроноакцепторные свойства атомов, непосредственно участвующих в образовании этой связи.

** Под активностью группы здесь будем понимать способность ее к образованию водородной связи с полимером.

рующую способность имеет и формамид, несмотря на его сродство к полiamидам и малые геометрические размеры молекулы. В то же время близкий к формамиду DMAA, способный взаимодействовать только с одной макромолекулой, является растворителем.

Хотя это и следует из сказанного выше, однако необходимо особо подчеркнуть, что факторы, обуславливающие пластифицирующую активность жидкостей с одной активной группой (например, уменьшение размеров молекул), способствуют снижению ее в случае жидкости с двумя такими группами. Действительно, формамид менее активно снижает T_c полiamида, чем уксусная кислота, поскольку малые размеры молекулы формамида хотя и облегчают диффузию молекул в полимер, но, с другой стороны, неизначительно разрывают структуру последнего.

Безусловно, нельзя ожидать, что каждая молекула жидкости, содержащая две активные группы, обязательно будет взаимодействовать с двумя полимерными молекулами, но в целом эффективность снижения «густоты» сетки такой жидкостью будет меньше.

При пластификации жидкостями с одной активной группой, напротив, определяющим фактором становится процесс диффузии молекул жидкости в полимер. Так, смещение T_c' и T_c в гомологическом ряду одно- и многоатомных спиртов коррелирует с размерами молекул пластифицирующей жидкости: с уменьшением размеров молекул пластификатора значения T_c' и T_c полимеров снижаются. Этиленгликоль, несмотря на то, что его молекула имеет меньшие размеры, чем молекула пропанола, несколько менее эффективный пластификатор из-за наличия двух активных групп.

Итак, пластифицирующая активность низкомолекулярной жидкости в ПА зависит от способности ее к образованию водородных связей с полимером, числа реакционноспособных групп и геометрических размеров молекул.

Особый интерес представляет снижение T_c' полисульфонамидов, отличающихся изомерией присоединения. Во всех исследованных средах T_c' поли-3,3'-дифениленсульфонизофталамида выше, чем поли-4,4'-дифениленсульфонтерефталамида в отличие от соотношения их T_c на воздухе. Можно предположить, что в поли-3,3'-дифениленсульфонизофталамиде существуют какие-то дополнительные межмолекулярные взаимодействия, которые и определяют аномальность снижения его T_c' в жидких средах.

Исходя из того, что в полисульфонамидах присутствуют сильные электроноакцепторные группы SO_2 , а амидная группа может проявлять донорные свойства [6], помимо водородных и вандерваальсовых сил в полисульфонамидах могут быть межмолекулярные связи в виде донорно-акцепторных взаимодействий. Такие взаимодействия должны быть сильнее в поли-3,3'-дифениленсульфонизофталамиде, поскольку *мета*-присоединение способствует сохранению донорных и акцепторных свойств фрагментов молекулы полисульфонамидов.

Надежным подтверждением высказанного предположения являются данные, полученные с помощью метода ЭПР. В поли-3,3'-дифениленсульфонизофталамиде нами зарегистрирован сигнал ЭПР, представляющий собой одиночную линию шириной ~ 10 э с g-фактором свободного электрона. Природа наблюдаемого сигнала, как показали специальные исследования, связана с образованием комплексов с переносом заряда. В поли-4,4'-дифениленсульфонтерефталамиде наличие сигнала ЭПР не обнаружено. При смачивании поли-3,3'-дифениленсульфонизофталамида ацетоном и метанолом сигнал ЭПР исчезал, что свидетельствует о существенном ослаблении донорно-акцепторных взаимодействий. При смачивании этого полимера этанолом, пропанолом и другими жидкостями интенсивность сигнала ЭПР уменьшалась, что свидетельствует о частичном их экранировании.

Таким образом, своеобразный характер зависимости T_c' полисульфонамидов от природы пластифицирующей жидкости может быть обусловлен усилением в поли-3,3'-дифениленсульфонизофталамиде донорно-акцептор-

ных взаимодействий по сравнению с поли-4,4'-дифениленсульфонтерефталамидом.

Авторы выражают благодарность Н. И. Наймарку за участие в обсуждении результатов работы.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
26 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Журков, Докл. АН СССР, 47, 493, 1945.
2. В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, Докл. АН СССР, 73, 967, 1950.
3. Н. И. Наймарк, Химич. волокна, 1977, № 5, 50.
4. Н. Д. Соколов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 17, 299, 1972.
5. D. R. Holmes, C. W. Bunn, D. G. Smith, J. Polymer Sci., 17, 159, 1955.
6. В. А. Кособуцкий, Г. И. Каган, В. К. Беляков, О. Г. Тараканов, Ж. структ. химии, 12, 825, 1971.

THE EFFECT OF LOW MOLECULAR PLASTICIZING LIQUIDS ON GLASS TRANSITION TEMPERATURE OF AROMATIC POLYAMIDES

Kosobutskaya A. A., Tarakanov O. G.

Summary

The temperature limits of various physical states in different aromatic polyamides immersed in plasticizing liquid media were determined. The glass transition temperature of polymers under consideration was found to be essentially decreased. A conclusion has been made that the most part of plasticized polyamides has two temperature regions related with devitrification. Plasticizing activity of low molecular liquid in a polyamide depends on its ability forming hydrogen bonds with the polymer, on the number of reactive groups and on geometric sizes of molecules. The molecular donor-acceptor interactions are intensified in poly-3,3'-diphenylsulfoneisophthalamide in comparison with poly-4,4'-diphenylsulfoneterephthalamide that leads to less decrease of the glass transition temperature under plasticization. The temperature intervals of physical states in the polymers, determined under conditions of contact and of sorption equilibrium with liquid media, can be used as upper limits of exploitation temperatures of polyamide materials in the media under study.
