

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СМЕШАННЫХ ПОЛИАМИДОВ НА ИХ ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ

*Г. Л. Слонимский, Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак,
Л. З. Роговина*

В литературе имеется много работ, посвященных изучению влияния состава смешанных полимеров типа полиамидов и полиэфиров на их физические свойства [1—5]. Было установлено, что при изменении состава температура плавления сополимеров упомянутого типа проходит через минимум, который, как правило, соответствует некоторым промежуточным соотношениям исходных компонентов. Были описаны системы, в которых либо оба компонента являются алифатическими, либо один из них ароматический. Было показано, что в случае близких кристаллических форм гомополимеров возможна однородная кристаллизация сополимеров, при которой температура плавления их при изменении состава меняется монотонно. Кроме того, было исследовано влияние состава на ряд других физических свойств. Однако до сих пор не ставился вопрос о закономерностях перехода от одного фазового состояния к другому при изменении состава и о природе этого перехода.

Исследование фазовых превращений при изменении состава цепи и явилось целью нашего исследования.

Изучению были подвергнуты смешанные полиамиды. Одним из интересных объектов является система смешанных полиамидов, в которой один из крайних по составу полимеров не способен к кристаллизации, в то время как другой крайний по составу полимер хорошо кристаллизуется. Некристаллизующиеся твердые полимеры могут быть стеклообразными или эластичными. Для наших целей целесообразно выбрать крайнее твердое состояние аморфного полимера — стеклообразное.

В качестве объекта исследования был выбран набор смешанных полимеров, полученный при различных соотношениях гексаметилендиаммонийадипината (АГ) и гексаметилендиаммонийизофталата (ФГ). Гомополимер первого компонента является при нормальных условиях кристаллическим полимером, а второго — аморфным. Переход от кристаллического состояния к аморфному при изменении состава изучался на примере восьми образцов различного состава, приведенных в таблице, молекулярный вес которых был охарактеризован вязкостью 0,5%-ных растворов в трикрезоле при 20° (см. таблицу).

Таблица

Удельная вязкость растворов смешанных полимеров

Содержание остатков ФГ в полимере, молярные %	0	20	40	50	60	80	90	100
Удельная вязкость	0,45	0,38	0,50	0,53	0,35	0,20	—	0,35

Следует отметить, что в связи с отсутствием данных о значениях вискосимметрических констант для смешанных полимеров рассматриваемого

типа остается неясным, насколько близки молекулярные веса исследованных полимеров.

Изменение степени кристалличности оценивали по рентгенограммам*, термомеханическим кривым и механическим характеристикам, определенным при помощи динамометра Поляни. Термомеханические кривые получали на термомеханическом приборе с постоянно действующей нагрузкой 100 г, при диаметре пuhanсона 4 мм, скорости возрастания температуры 70°/час [6]. Для испытаний прессовали образцы в виде монолитных таблеток. Зависимость деформации от напряжения определяли на динамометре Поляни при скорости растяжения 0,74 мм/сек. Пленки для испытаний получали прессованием из расплава; образцы вырубали на вырубном прессе, они имели ширину 2,2 мм, длину 10 мм и толщину от 60 до 100 μ .

Результаты термомеханических исследований приведены на рисунке. Как видно из этого рисунка, чистый полигексаметиленадипинамид (кривая 1) дает характерную для кристаллических полимеров кривую с резким переходом в области плавления при температуре $\sim 250^\circ$. Добавление уже небольшого количества ФГ (20% молярных) снижает температуру плавления и вызывает размягчение при 60° . С дальнейшим увеличением ФГ (до 50%) происходит последовательное снижение температуры плавления и температуры стеклования, в интервале между которыми развивается область эластичности.

Эластичность, появившись уже при добавлении 20% молярных ФГ, далее усиливается (высота площадки эластичности увеличивается), но начиная с 60% ФГ внезапно полностью исчезает. В то же время температура стеклования снижается до 40° при содержании ФГ, равном 40%, и сохраняется на этом уровне до содержания ФГ, равном 60%. При дальнейшем увеличении количества ФГ происходит возрастание температуры стеклования вплоть до значения, соответствующего чистому полигексаметиленизофталамиду. Из того факта, что кривые, начиная с 60% ФГ, уже имеют не две температуры перехода, а только одну — температуру стеклования, вытекает, что кристаллическое состояние в этой области составов отсутствует. Это подтверждается и данными рентгеноструктурного анализа. Согласно рентгенограммам при содержании 20% ФГ кристалличность составляет 50%, при 40% ФГ — 30%, а при 50% и выше кристалличность вообще отсутствует. Это находится в соответствии с внешним видом полимеров: начиная с 50% ФГ они становятся прозрачными.

Получение механических характеристик оказалось возможным не для всех членов ряда. Чистый полигексаметиленизофталамид дает хотя и хрупкие, но прочные пленки. Пленки, содержащие меньшее количество ФГ (до 60%), совершенно хрупки, ломки и не вытягиваются даже при повышенной температуре. С дальнейшим уменьшением содержания ФГ пленки теряют хрупкость (при 20% разрывная прочность и удлинение составляют для образцов, содержащих 50 и 40% ФГ, соответственно 290 кг/см² и 175%; 340 кг/см² и 190%). При содержании ФГ, равном 20%, пленки становятся очень хрупкими, однако при повышении температуры их деформируемость увеличивается.

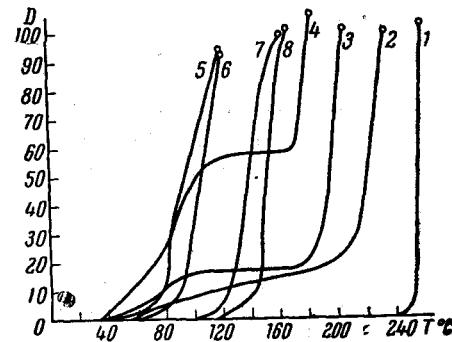


Рис. 1. Термомеханические кривые смешанных полиамидов системы АГ — ФГ (содержание ФГ в молярных %): 1—0; 2—20; 3—40; 4—50; 5—60, 6—80; 7—90; 8—100

* Рентгенограммы были получены в лаборатории рентгеноструктурного анализа ИНЭОС АН СССР Ю. Т. Стручковым, за что мы приносим ему большую благодарность.

Обсуждение результатов

При образовании смешанного полиамида из ФГ (гомополимер которого аморфен) и АГ (гомополимер которого кристалличен) в цепной молекуле возникает чередование участков, способных и не способных к кристаллизации. При этом условия для кристаллизации участков цепей, имеющих строение полигексаметиленадипинамида, изменяются, что сказывается на снижении температуры плавления и глубины кристаллизации. Так как аморфные области с возрастанием содержания ФГ приобретают большее значение, то в конце концов возникает возможность появления эластического состояния. В отличие от обычного эластического состояния аморфных полимеров, ограниченного температурой стеклования и текучести, в рассматриваемой системе, сохраняющей кристаллическое состояние, эластическое состояние ограничено температурой стеклования аморфных областей и температурой плавления кристаллических областей*.

Так как возникновение и развитие эластической области происходит в той области составов, где, согласно рентгенограммам, сохраняется кристаллическое состояние, то, следовательно, здесь имеет место развитие эластического состояния в пределах кристаллического состояния [7].

При содержании ФГ более 60 % все полимеры аморфны и не обнаруживают высокой эластичности. Одновременно с увеличением содержания ФГ заметно повышаются температуры стеклования. Нам представляется вероятным, что оба эти явления обусловлены повышением жесткости цепных молекул по мере увеличения содержания ароматических групп. Возможно, что значение температуры стеклования зависит также и от плотности упаковки молекул, которая выше у более однородных по составу полимеров. Эти же факты, несомненно, приводят к упомянутому выше своеобразному изменению прочности и деформируемости исследованных полимеров.

В заключение следует обратить внимание на то обстоятельство, что переход из одного фазового состояния в другое при изменении состава смешанного полимера происходит не резко, как это имеет место у низкомолекулярных двойных систем, а путем постепенного уменьшения содержания одной фазы и повышения содержания другой фазы. Эта возможность реализуется вследствие известной особенности кристаллических полимеров, в которых всегда существуют микрообласти кристаллического и аморфного строения. В такой переходной области возникает наложение свойств обеих фаз, что, в частности, проявляется в показанном выше развитии значительной эластичности в пределах кристаллического состояния. Этот очень интересный для теории комплекс явлений представляет также и практический интерес с точки зрения рационального использования подобного рода полимерных материалов и нуждается в дальнейшем исследовании.

Выводы

1. Показано существенное изменение фазового состояния в зависимости от состава в системе смешанных полiamидов, полученных совместной поликонденсацией гексаметилендиаммонийадипината с гексаметилендиаммонийизофталатом.
2. Показано, что при изменении состава смешанного полiamida происходит переход от кристаллического полигексаметиленадипинамида к аморфному полигексаметиленизофталамиду. При этом понижается температура плавления, температура стеклования проходит через минимум, постепенно

* При достаточно высоком молекулярном весе верхней границей эластического состояния была бы, конечно, температура текучести. Изученные нами объекты вследствие умеренного молекулярного веса имели температуру текучести (в аморфном состоянии), лежащую ниже температуры плавления закристаллизованного полимера.

снижается кристалличность вплоть до полного ее исчезновения при содержании гексаметилендиаммонийизофталата, равном 50 мол. %.

3. В процессе перехода от кристаллических полимеров к аморфным в определенном интервале составов наблюдается существование эластического состояния в пределах кристаллического состояния.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20 II 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. W. E. Catlin, E. P. Czerwin, R. H. Willey, *J. Polymer Sci.*, **2**, 412, 1947.
2. F. Stastny, *Kunststoffe*, **40**, 273, 1950.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полиэфиры. Изд. АН СССР, Москва, 1958.
4. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Н. Г. Матвеева, *Усп. хим.*, **25**, 419, 1956.
5. L. Mandelkern, *Chem. Revs.*, **56**, 903, 1956.
6. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кошкин, *Завод. лабор.*, **22**, 352, 1956.
7. В. А. Каган, Г. Й. Слонимский, Л. З. Роговина, *Коллоид. ж.*, **19**, 142, 1957.

THE EFFECT OF THE COMPOSITION OF MIXED POLYAMIDES ON THEIR PHASE STATE

G. L. Slonimskii, T. M. Frunze, V. V. Korshak, L. Z. Rogovina

Summary

A study has been made of the change in phase of mixed polyamides obtained by the copolycondensation of diammonium hexamethyleneadipinate and diammonium hexamethyleneisophthalate (HPh) in relation to the composition of the system. With change in the mixed polyamide composition a transition has been shown to take place from the crystalline polyhexamethyleneadipinamide to the amorphous polyhexamethyleneisophthalamide. The melting temperature falls, the vitrification temperature passes through a minimum and the crystallinity gradually decreases, vanishing completely at an HPh content equal to 50 mole%. In the process of transition from the crystalline to the amorphous polymers the existence of an elastic state in a certain region of the crystalline state is observed.

The necessity has been stressed of theoretical and experimental study of the mechanism of transition from one phase state to another with change in composition of mixed polyamides.