

**ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИАМИДОВ
ИЗ *цис*- И *транс*-ИЗОМЕРОВ 1,3-ДИАМИНОЦИКЛОГЕКСАНА
И АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

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

Различие фазового состояния полимеров, образованных из одинаковых или однотипных групп, но по-разному расположенных относительно полимерной цепи, представляет большой интерес. Ярким примером такого различия служат изо- и атактические полимеры. Известно, что атактические полистирол и полибутадиен с беспорядочным расположением заместителей являются типичными аморфными полимерами, тогда как строго регулярные изотактические полистирол и полибутадиен — высококристаллическими продуктами [1].

Аморфный натуральный каучук отличается от кристаллической гутаперчи тем, что первый является *цис*-формой полимера изопрена, а вторая — *транс*-формой этого же полимера [2].

Существенный интерес представляет также вопрос о фазовом состоянии смешанных полимеров, у которых оба составляющих компонента образуют при гомополиконденсации полимеры, находящиеся в различном фазовом состоянии.

В настоящей работе рассмотрено изменение фазового состояния в системе смешанных полiamидов, в которых диамин обладает стереоизомерией. Объектами данного исследования явились: 1) смешанные полiamиды, полученные из адипиновой или азелаиновой кислот и различных соотношений *цис*- и *транс*-изомеров диаминоциклогексана-1,3; 2) смешанные полiamиды, полученные из смесей солей адипиновой кислоты с гексаметилендиамином (АГ) и адипиновой кислоты с *цис*-диаминоциклогексаном-1,3 (АЦ). Получение и некоторые свойства этих полiamидов описаны в работе [3].

Исследование проводили на термомеханическом приборе [4] с постоянно действующей нагрузкой, составляющей 100 г, при диаметре пuhanсона 4 м.м. Скорость подъема температуры 70°/час. Результаты приведены на рис. 1, 2 и 3.

Согласно рентгенографическим данным, полiamиды, содержащие только *цис*-изомер диамина, являются во всех случаях аморфными, тогда как полiamиды, содержащие *транс*-изомер, представляют собой кристаллические продукты. Это хорошо соответствует термомеханическому поведению этих полiamидов. В случае смешанных полiamидов адипиновой кислоты с различным соотношением *цис*- и *транс*-изомеров диаминоциклогексана-1,3 (см. рис. 1) термомеханическая кривая для образца, содержащего 100% *транс*-изомера, типична для кристаллического полимера (плавление происходит очень резко и при высокой температуре). При добавлении в цепь макромолекулы остатков *цис*-изомера (вплоть до 30% молярных) термомеханические свойства полiamида меняются очень мало. Температура плавления остается той же, только переход происходит менее резко. Кроме того, на термомеханической кривой становится заметной температура

стеклования. Эта температура стеклования остается неизменной при дальнейшем увеличении содержания количества цис-изомера до 63,5 % молярных, но при этом начинается аморфизация кристаллического полимера. Уже при содержании 50 % цис-изомера возникает температурная область эластического состояния, несмотря на одновременное сохра-

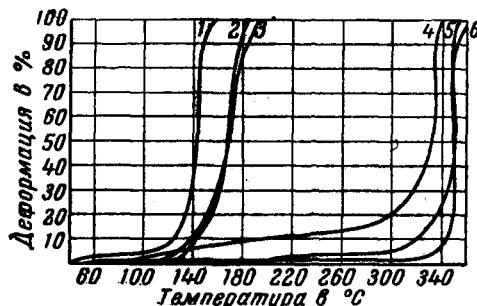


Рис. 1

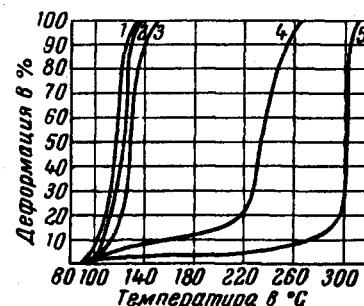


Рис. 2

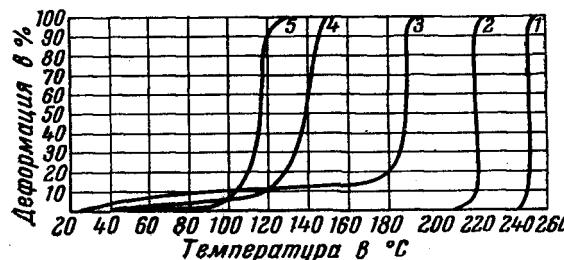


Рис. 3

Рис. 1. Термомеханические кривые смешанных полиамидов, полученных при различных молярных соотношениях солей адипиновой кислоты с цис-диаминоциклогексаном-1,3 (АДЦ) и транс-диаминоциклогексаном-1,3 (АДТ).

1—100 мол. % АДЦ; 2—90 мол. % АДЦ и 10 мол. % АДТ; 3—63,5 мол. % АДЦ и 36,5 мол. % АДТ; 4—50 мол. % АДЦ и 50 мол. % АДТ; 5—30 мол. % АДЦ и 70 мол. % АДТ; 6—100 мол. % АДТ

Рис. 2. Термомеханические кривые смешанных полиамидов, полученных при различных соотношениях солей азелайновой кислоты с цис-диаминоциклогексаном-1,3 (АзДЦ) и с транс-диаминоциклогексаном-1,3 (АзДТ).

1—100 мол. % АзДЦ; 2—80 мол. % АзДЦ и 20 мол. % АзДТ; 3—50 мол. % АзДЦ и 50 мол. % АзДТ; 4—30 мол. % АзДЦ и 70 мол. % АзДТ; 5—100 мол. % АзДТ

Рис. 3. Термомеханические кривые смешанных полиамидов, полученных при различных молярных соотношениях солей адипиновой кислоты с гексаметилендиамином (АГ) и цис-диаминоциклогексаном-1,3 (АДЦ).

1—100 мол. % АГ; 2—80 мол. % АГ и 20 мол. % АДЦ; 3—60 мол. % АГ и 40 мол. % АДЦ; 4—20 мол. % АГ и 80 мол. % АДЦ; 5—40 мол. % АГ и 60 мол. % АДЦ

жение кристаллического состояния (при этом температура плавления понижается всего только на 20° и остается в той же области, что и у рассмотренных выше полиамидов). Полиамид, содержащий 63,5 % цис-изомера, резко отличается от предыдущих по термомеханическим свойствам. Температура появления течения, совпадавшая ранее с температурой плавления, сдвигается вниз почти на 200°. Начиная с этого состава*, все полиамиды близки по термомеханическим свойствам к аморфному полиамиду, содержащему только цис-изомер, но температура стеклования снижается до 80° при содержании цис-изомера 90% и до 40° — при содержании 100%.

* Упомянутый состав не должен рассматриваться как точная граница между этими двумя типами полимеров, так как мы не располагали полиамидами других промежуточных составов.

Температура течения этих полиамидов лишь незначительно снижается в том же ряду.

Термомеханические свойства полиамидов, полученных при различных соотношениях *цис*- и *транс*-изомеров 1,3-диаминоциклогексана с азелайновой кислотой (рис. 2), близки к рассмотренным выше. Различие по сравнению с соответствующими полиамидами адипиновой кислоты состоит в том, что полиамид, содержащий 100% *транс*-изомера, в этом случае менее закристаллизован, на что указывает более размытая область плавления и наличие четко выраженной температуры стеклования. Наличие температуры стеклования в кристаллическом полимере говорит о большой роли аморфных областей, что сказывается также в появлении довольно протяженной области слабой эластичности. Вследствие несовершенной кристаллизации самого *транс*-изомера добавление к нему уже небольших количеств аморфного *цис*-изомера значительно понижает температуру плавления (на 8°) и повышает эластичность. Начиная с содержания 50% молярных *цис*-изомера, полиамид представляет полностью аморфный продукт, аналогичный полиамиду, полученному из чистого *цис*-изомера.

Интересно отметить, что температуры стеклования полимеров из чистого *транс*-изомера и чистого *цис*-изомера совпадают, что при учете тождества состава указывает на близкую величину гибкости цепей.

Термомеханические свойства системы смешанных полиамидов, полученных из смесей солей АГ и АЦ (рис. 3), аналогичны термомеханическим свойствам системы АГ и ФГ (соль гексаметилендиамина и изофталевой кислоты), описанной нами ранее [5]. При добавлении к высококристаллическому полиамиду АГ~20 мол. % АЦ падает температура плавления, но сам переход остается резким. Добавление 40% АЦ приводит к появлению размягчения при 20° и значительной области эластичности. Однако переход при 190° является плавлением кристалла, так как, согласно рентгеновским данным, этот полиамид еще кристаллический. Таким образом, здесь мы также имеем случай появления эластического состояния в пределах кристаллического состояния. При добавлении 60% молярных АЦ полиамид становится полностью аморфным, и переход в текучее состояние связан уже не с плавлением кристаллов, а с развитием текучести в аморфных областях. Характерно, что температура течения повышается с понижением содержания АГ от 40% до нуля, что также наблюдалось нами в случае системы АГ—ФГ. (Следует отметить, что в обеих системах один из компонентов лишен циклической группы, а другой содержит ее.)

Обсуждение результатов

Во всех рассмотренных выше системах смешанных полиамидов один из двух крайних по составу однородных полимеров является кристаллическим, а другой — аморфным. Следует отметить, что семейства термомеханических кривых для таких систем распадаются на две группы: одну, тяготеющую к кривой для кристаллического, и другую, тяготеющую к кривой для аморфного полимера. Введение аморфного компонента вплоть до 30—50% молярных (в зависимости от особенностей каждой рассматриваемой системы) мало изменяет термомеханические свойства кристаллического полимера. Происходит только незначительное снижение температуры плавления, свидетельствующее о влиянии изменения состава полимера на процесс плавления.

С другой стороны, добавление таких же количеств кристаллического полимера к аморфному или никак не сказывается на термомеханических свойствах последнего (при большом сходстве в строении обоих компонентов например, в случае стереоизомеров одного и того же диамина) или приводит к понижению температуры текучести аморфного полимера при сохранении неизменной температуры стеклования (при различном строении обоих компонентов).

Выводы

В смешанных полиамидах при изменении состава происходит ярковыраженный переход от группы полиамидов, сохраняющих кристаллическое состояние, к группе полиамидов, находящихся в аморфном состоянии. Этот своеобразный скачок присущ также и низкомолекулярным системам [6]. Но в то же время ввиду сложного строения полимеров и переплетения в них кристаллических и аморфных областей в некоторой области составов происходит наложение кристаллического состояния на аморфное, что выражается в наличии температуры стеклования одновременно с температурой плавления, в появлении и развитии эластического состояния в пределах кристаллического состояния с постепенной потерей кристалличности.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20 II 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, O. Milano, J. Polymer Sci., 16, 143, 1955.
2. Б. А. Догадкин, Физика и химия каучука. Госхимиздат, 1947.
3. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, З. В. Романова, Высокомолек. соед., 1, 518, 1959.
4. Б. Л. Цетлини, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кошкин, Заводск. лаборатория, 22, 352, 1950.
5. Г. Л. Слонимский, Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Л. З. Роговина, Высокомолек. соед., 1, 485, 1959.
6. Р. М. Мясникова, А. И. Китайгородский, Кристаллография, 3, 160, 1958.

THERMOMECHANICAL STUDY OF POLYAMIDES FROM *cis*-AND *trans*-ISOMERS OF DIAMINOCYCLOHEXANE AND ALIPHATIC DICARBOXYLIC ACIDS

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

S u m m a r y

Phase transitions in the system of mixed polyamides obtained from dicarboxylic acids and *cis*- and *trans*-isomers of 1,3-diaminocyclohexane have been studied with the aid of the thermomechanical and x-ray analysis methods.

In all cases investigated, of the two extreme polymers with respect to composition one is crystalline and the other amorphous.

With change in the quantitative composition of the polymers a sharply defined transition takes place from the group of crystalline polyamides to that in the amorphous state. Owing to the complex structure of the polymer and the intertwining in it of crystalline and amorphous regions over a certain range of composition superposition of the crystalline on the amorphous states takes place, which is manifested in the existence of a well expressed vitrification temperature alongside a melting temperature and also in the origin and development of an elastic state within the limits of the crystalline state.