

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:536.6

### КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ РЕАКЦИЕЙ МЕЖЦЕПНОГО ОБМЕНА ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА С ПОЛИАМИДАМИ

Конюхова Е. В., Годовский Ю. К., Малинский Ю. М.,  
Володина Л. В., Медведева Ф. М., Филина Т. Г.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследован состав продуктов, образующихся на различных стадиях обменного взаимодействия типичных для межцепного обмена систем: полибутилентерефталата с полiamидом-12 и полiamидом-6 в расплаве при различных соотношениях исходных компонентов. Показано, что уже к моменту гомогенизации расплава в нем наряду с исходными гомополимерами присутствуют сополимеры, образовавшиеся в результате межцепного обмена. На основании зависимостей температур и теплот плавления и кристаллизации продуктов реакции от состава исходной смеси и продолжительности реакции проведен анализ природы образующихся сополимеров. Установлено, что на первой стадии реакции образуются блок-сополимеры, которые затем превращаются в статистические сополимеры, причем время образования статистического сополимера конечного состава зависит от природы и соотношения исходных гомополимеров.

Направленное нарушение химической регулярности макромолекул является мощным методом регулирования свойств полимеров. Статистическая сополимеризация двух мономеров, гомополимеры которых способны кристаллизоваться, приводит к существенной модификации их свойств. Одним из способов синтеза таких гетероцепных полимеров, значительно расширяющим возможности получения сополимеров, является реакция межцепного обмена различающихся по составу высокомолекулярных соединений [1–3]. Процесс обмена может идти путем взаимодействия как срединных звеньев одной макромолекулы с концевыми группами другой, так и срединных звеньев двух макромолекул.

Изучение реакции межцепного обмена впервые проведено Коршаком с сотр. [4, 5]. На основании этих исследований предложена качественная схема (рис. 1) изменения состава расплава смеси двух гомополимеров во времени [6], согласно которой реакция межцепного обмена идет через образование промежуточных блок-сополимеров, которые затем превращаются в статистические сополимеры. Эта схема основана только на анализе химизма межцепного обмена, а экспериментальные доказательства ее немногочисленны, что связано со сложностью точной идентификации продуктов, получающихся в ходе реакции (блок-сополимеры, статистические сополимеры или смеси).

Цель настоящей работы – калориметрическое исследование состава продуктов, образующихся на различных стадиях обменного взаимодействия полибутилентерефталата (ПБТФ) с полiamидом-12 (ПА-12) и полiamидом-6 (ПА-6), приводящего в конце концов к получению соответствующих статистических сополимеров.

Система ПБТФ – ПА-12. Реакцию межцепного обмена проводили в вакууме в присутствии катализатора при 533 К. Исходные гомополимеры имели  $M \sim 30\,000$ . Известно [5, 7], что сополимеры со статистическим распределением звеньев образуются по меньшей мере через 8 ч.

Для идентификации состава полимеров, получающихся в процессе межцепного обмена исходных полимеров, через каждый час, начиная с момента гомогенизации расплава (этот момент считали за начало реакции), отбирали из реакционной массы образец и быстро охлаждали его до комнатной температуры, при которой межцепной обмен не протекает и состав продуктов не изменяется. Были исследованы продукты реакции с весовыми соотношениями ПБТФ : ПА-12 = 1 : 1 (система А), 1 : 0,5 (система Б), 1 : 1,5 (система В). Идентификацию продуктов реакции проводили на основании анализа параметров температурных переходов – стеклования, плавления и кристаллизации. Эти параметры определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе ДСК-2 («Перкин – Эльмер») по обычной методике [8]. Определение зависимости  $T_{\text{пл}}$  от состава для «восьмичасовых» образцов проводили также методом обращенной газовой хроматографии по методике [9]. В качестве носителей использовали хромосорб 60/80 меш, промытый кисло-

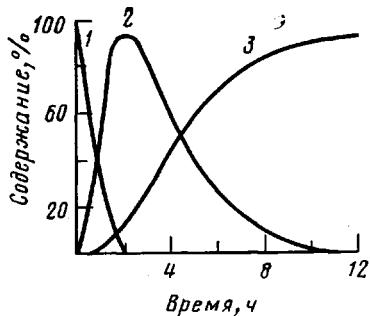


Рис. 1

Рис. 1. Схема изменения состава системы двух гомополимеров в процессе нагревания: 1 – гомополимеры, 2 – блок-сополимер, 3 – статистический сополимер

Рис. 2. Зависимость  $T_{\text{пл}}$  (I),  $T_{\text{к}}$  (II) и  $T_{\text{с}}$  (III) полиэфиримидов от состава исходной смеси: 1 – дифференциальная сканирующая калориметрия, 2 – обращенная газовая хроматография

Рис. 3. Зависимость  $Q_{\text{пл}}$  полиэфиримидов от состава исходной смеси

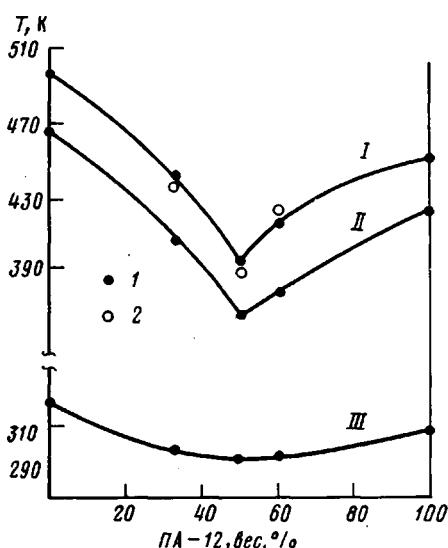


Рис. 2

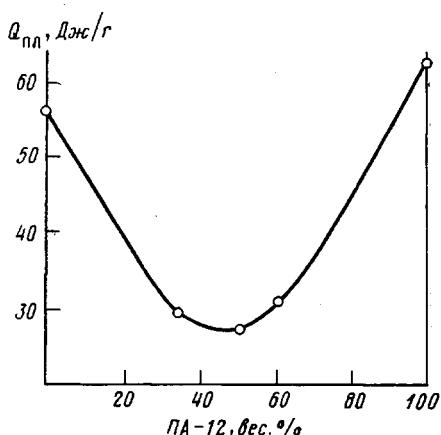


Рис. 3

той, и стеклянные бусы диаметром 1 мм, на которые наносили полимер из раствора в ДМФ с последующим выпариванием растворителя при 473 К. В качестве газоносителя использовали азот и гелий. Сорбатами служили метилэтилкетон, хлороформ, бензол, толуол и гептан. Полученные данные практически совпали с параметрами, определенными методом дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 2).

Изучение систем начали после проведения реакции в течение 8 ч, чтобы убедиться, что она прошла до образования статистических сополимеров. Зависимости температур плавления  $T_{\text{пл}}$ , кристаллизации  $T_{\text{к}}$ , стеклования  $T_{\text{с}}$  и теплот плавления  $Q_{\text{пл}}$  этих сополимеров от состава (рис. 2 и 3) описываются кривыми с минимумами вблизи состава 1:1. Такое поведение характерно для бинарных статистических сополимеров с кристаллизующимися звеньями [10]. Закалка образцов не изменяет характер зависимости  $T_{\text{с}}$  от состава, но делает наклон ветвей кривых более крутым; в области состава 1:1  $T_{\text{с}}$  исходного и закаленного образцов различаются на 16 К.

Таким образом, полученные зависимости позволяют сделать вывод о том, что через 8 ч после начала реакции образуются действительно статистические сополимеры.

Теперь рассмотрим поведение реакционной смеси в ходе реакции. Согласно схеме на рис. 1, в первый момент в реакционной массе должны присутствовать только гомополимеры, затем начинают образовываться блок-сополимеры, которые построены таким образом, что в их макромолекулах чередуются сравнительно длинные последовательности звеньев гомополимеров [4]. Очевидно, что в этом случае каждая из  $T_{\text{пл}}$  блок-сополимера мало отличается от  $T_{\text{пл}}$  соответствующего гомополимера. В дальнейшем по мере дробления блоков их  $T_{\text{пл}}$  поникаются.  $T_{\text{пл}}$  статистического сополимера, соответствующего конечному составу, остается постоянной в течение всей реакции. Следует, однако, отметить, что, согласно работе [2], системы, образующиеся при реакции обмена в расплаве между полiamидами и сложным полиэфиром, в высшей степени сложны, а их молекулярные характеристики с трудом поддаются определению.

Имея в виду эту качественную картину изменений строения продуктов реакции в процессе межцепного обмена, рассмотрим результаты калориметрического исследования образцов, полученных на промежуточных этапах. Сравнивая рис. 4, а и

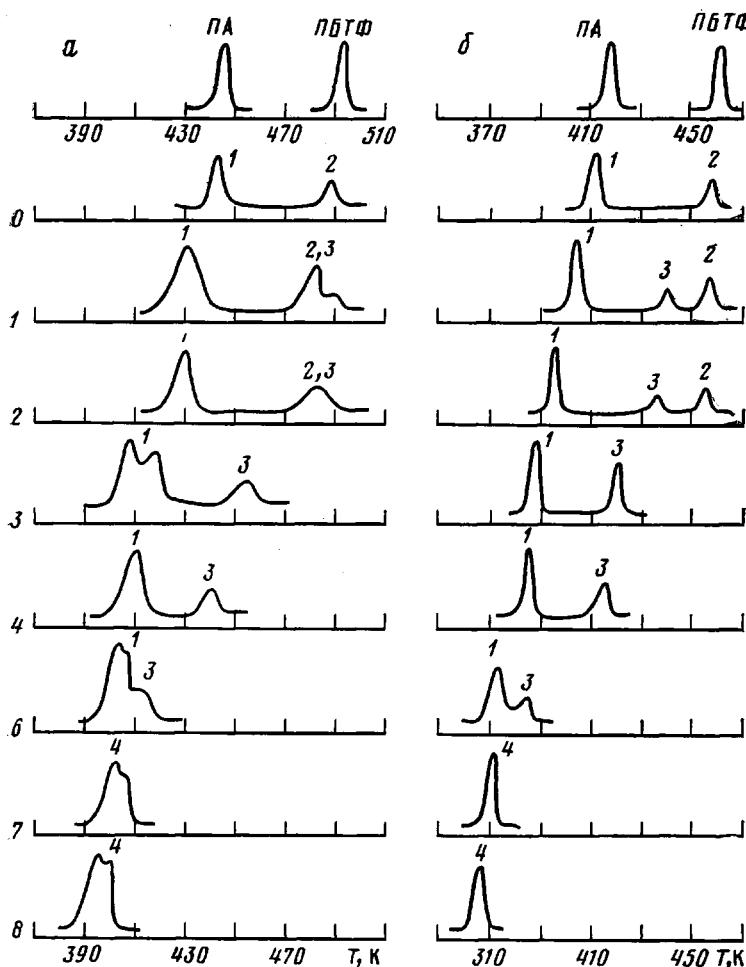


Рис. 4. Термограммы плавления (а) и кристаллизации (б) для системы А.  
Цифры у осей абсцисс слева – время реакции, ч.

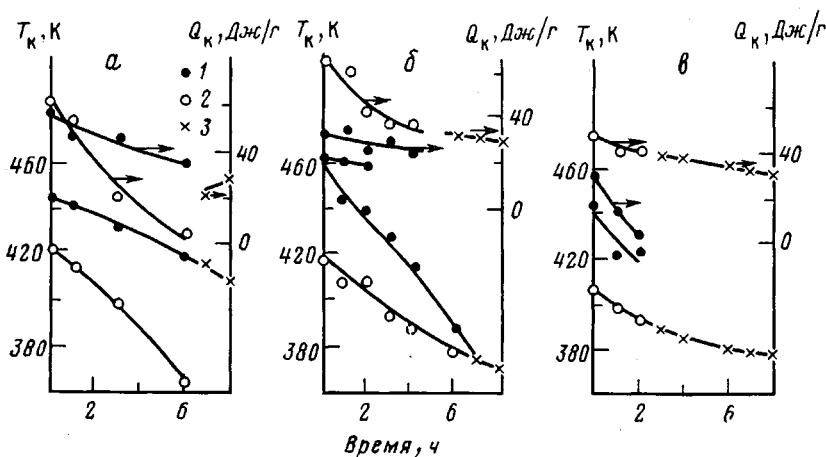


Рис. 5. Зависимости  $T_k$  и  $Q_k$  от продолжительности реакции для систем  
Б (а), А(б) и В (в). 1 – ПБТФ, 2 – ПА-12, 3 – статистический сополимер

4, б, где в качестве примера представлены термограммы плавления и кристаллизации для системы А, можно видеть, что пики кристаллизации (полученные при охлаждении расплава) – четкие, хорошо разделенные. Это позволяет точно определить температуру пика и идентифицировать его, тогда как кривые плавления сложнее поддаются расшифровке из-за процессов рекристаллизации, идущих при нагревании образца. Поэтому мы анализировали только кривые кристаллизации.

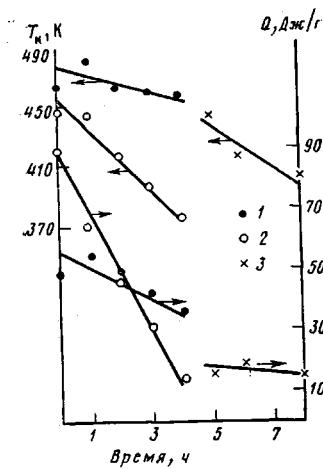


Рис. 6

Рис. 6. Зависимости  $T_k$  и  $Q_k$  от продолжительности реакции для системы Г при 533 К.  
1 – ПБТФ, 2 – ПА-6, 3 – статистический сополимер

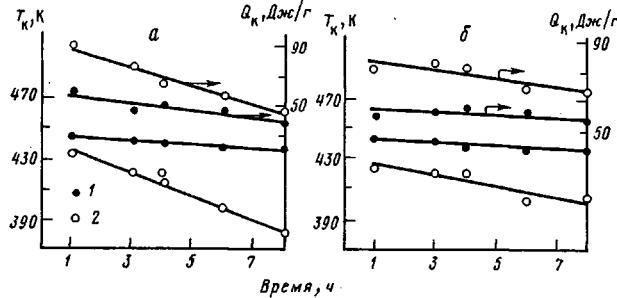


Рис. 7

Рис. 7. Зависимости  $T_k$  и  $Q_k$  от продолжительности реакции для систем Д (а) и Е (б) при 523 К. 1 – ПБТФ, 2 – ПА-6

Характер изменения размеров пиков и тенденция к их сближению в один пик хорошо видны на термограммах как плавления, так и кристаллизации.

Непосредственное определение содержания каждого из компонентов, возникающих в процессе реакции, было затруднено из-за отсутствия селективного растворителя, поэтому изменение состава образцов мы оценивали на основании графиков зависимости  $T_k$  – продолжительность реакции и  $Q_k$  – продолжительность реакции (рис. 5). В момент гомогенизации расплава системы А наблюдаются два пика кристаллизации (1 и 2) (рис. 4).  $T_{k1}$  соответствует  $T_k$  ПА-12 (423 К), а  $T_{k2}$  – ПБТФ (467 К). Однако  $Q_{k2}$  значительно ниже  $Q_k$  чистого ПБТФ. Через 1 ч после начала реакции система становится более сложной – появляется пик 3 с  $T_k$  на 20 К ниже  $T_k$  ПБТФ и с очень низкой  $Q_{k3}$ . Дальнейшее проведение реакции понижает  $Q_k$  всех трех пиков;  $T_{k1}$  и  $T_{k3}$  монотонно уменьшаются, а  $T_{k2}$  остается постоянной. Можно предположить, что пик 2 соответствует непрореагировавшему гомополимеру ПБТФ, а пики 1 и 3 –  $T_k$  соответствующих блоков в образовавшемся блок-сополимере. Через 3 ч система дает два пика (пики 1 и 3), но их  $T_k$  резко понижаются (на ~30 К по сравнению с исходными гомополимерами). По мере протекания реакции пики сдвигаются в низкотемпературную область, их  $Q_{pl}$  уменьшаются и через 7 ч они сливаются в один пик, соответствующий статистическому сополимеру конечного состава.

На основании полученных результатов на графике  $T_k$  – продолжительность реакции можно выделить три области: I – от 0 до 2 ч (содержание исходных гомополимеров (пики 1 и 2) падает до нуля; начинают образовываться блок-сополимеры с достаточно длинными последовательностями звеньев (пики 1 и 3) – их  $T_k$  мало отличаются от  $T_k$  ПБТФ и ПА-12; II – от 3 до 6 ч (идет дробление блоков в блок-сополимерах, поэтому  $T_k$  и  $Q_k$  монотонно уменьшаются); III – от 6 до 8 ч (образуется статистический сополимер конечного состава, происходит как бы слияние двух пиков в один).

В системе Б на термограммах, снятых в момент гомогенизации расплава (0 ч) и через 1 ч после начала реакции, присутствуют по два пика с  $T_k$ , близкими к  $T_k$  исходных гомополимеров. По мере проведения реакции  $T_k$  и  $Q_k$  этих пиков понижаются и через 7 ч образуется статистический сополимер.

В системе В в начальный момент также появляются два пика, но их  $T_k$  на 20 К ниже  $T_k$  исходных компонентов. Затем пики сдвигаются в низкотемпературную область и сближаются, а через 3 ч на термограмме наблюдается только один пик, соответствующий статистическому сополимеру конечного состава.

В системах Б и В в областях I и II невозможно четко разграничить, поскольку на основании одних лишь калориметрических данных нельзя сделать однозначный выбор между возможностями образования в первые часы механической смеси гомополимеров или блок-сополимеров, так как при достаточно большом размере блоков мало влияние химического связывания их концов на физические свойства. Можно отметить, что  $T_k$  и  $Q_k$  полимера, находящегося в избытке в системе, понижаются менее резко, чем  $T_k$  и  $Q_k$  второго компонента; на графиках зависимостей  $T_k$  и  $Q_k$  от продолжительности реакции хорошо видно, что конечный статистический сополимер образуется именно на основе компонента, находящегося в избытке, причем чем больше ПА-12 в системе, тем раньше появляется статистический сополимер.

**Система ПБТФ – ПА-6.** Были проведены аналогичные исследования систем на основе ПБТФ и ПА-6 (состав 1 : 0,5 – система Г, 1 : 1 – Д, 1 : 1,5 – Е). Реакция при

533 K в течение 8 ч приводит к образованию сополимера (на термограмме присутствует один пик) с очень низкой степенью кристалличности (система Г) или полностью аморфного (система Д). Для системы Г характер изменения  $T_k$  и  $Q_k$  аналогичен системе А для ПБТФ – ПА-12 (рис. 6).

При понижении температуры реакции на 10 K на термограммах образцов всех систем, полученных за 8 ч реакции, наблюдаются два пика, причем их  $T_k$  и  $T_{пл}$  резко отличаются от температур переходов исходных гомополимеров (рис. 7). Исследования образцов через 1, 3, 4, 6 и 8 ч от начала реакции показали, что по мере протекания реакции происходит постепенное уменьшение площади пиков. Уже через 1 ч значение  $T_k$  пиков на 20 K ниже  $T_k$  исходных гомополимеров, причем  $T_k$  высокотемпературного пика практически остается постоянной в ходе реакции, а  $T_k$  низкотемпературного пика изменяется от 429 до 379 K (система Д) и от 425 до 404 K (система Е), т. е. понижается тем значительнее, чем меньше ПА-6 в системе.

Таким образом, анализ полученных зависимостей позволяет сделать вывод о том, что межцепной обмен в системах ПБТФ – ПА-12 и ПБТФ – ПА-6 при 533 K протекает через образование блок-сополимеров, которые по мере дробления блоков превращаются в статистические сополимеры, причем статистический сополимер конечного состава в одном случае появляется через 3 ч после начала реакции, а в других – через 7 ч, что, вероятно, связано с различием в исходном соотношении реагирующих компонентов. Понижение температуры реакции на 10 K приводит к образованию уже не статистических, а блок-сополимеров с  $T_k$ , резко отличными от  $T_k$  исходных гомополимеров.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Розенберг Б. А., Иржак В. И., Ениколопян Н. С. Межцепной обмен в полимерах. М.: Химия, 1975, с. 238.
2. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980, с. 478.
3. Devaux J., Godard P., Mercier J. P. Polymer Engng and Sci., 1982, v. 22, № 4, p. 229.
4. Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Лу И-чань. Высокомолек. соед. А, 1960, т. 2, № 7, с. 984.
5. Коршак В. В., Виноградова С. В., Тепляков М. М., Черномордик Ю. А. Докл. АН СССР, 1962, т. 147, № 6, с. 1365.
6. Коршак В. В., Фрунзе Т. М. Синтетические гетероцепные полиамиды. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 523.
7. Коршак В. В., Виноградова С. В., Тепляков М. М., Максимов А. Д. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1967, т. 10, № 6, с. 688.
8. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976, с. 216.
9. Несторов А. Е., Липатов Ю. С. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев: Наукова думка, 1976, с. 128.
10. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 3. М.: Мир, 1983.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова  
Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
21.II.1983

## A CALORIMETRIC STUDY OF THE COPOLYMERS, PRODUCED BY INTERCHAIN EXCHANGE REACTION OF POLYBUTYLENETEREPHTHALATE WITH POLYAMIDES

Konyukhova Ye. V., Godovskii Yu. K., Malinskii Yu. M.,  
Volodina L. V., Medvedeva F. M., Filina T. G.

### Summary

Differential scanning calorimetry was used to investigate the composition of products of interchain exchange at its various stages. The systems considered were polybutyleneterephthalate with polyamide-12 and polyamide-6 in melts at various contents of the initial components. To the moment of the melt homogenization copolymers that were formed via interchain exchange were shown to be already present together with the initial homopolymers. Relying on the dependences of the temperatures and heats of fusion and crystallization of the reaction products on the composition of the initial mixture and the reaction time, analysis of the nature of the copolymers produced was performed. The first stage of the reaction was established to lead to block-copolymers, which were subsequently transformed to statistical copolymers, the time of the formation of a statistical copolymer of ultimate composition having been dependent on the nature and content of initial homopolymers.