

УДК 541.64:539.2

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ СМЕСЕЙ ПОЛИАМИД-6-ПОЛИКАРБОНАТА¹

© 1994 г. Е. В. Конюхова*, С. И. Белоусов*,
Ю. В. Кузьмина**, Н. П. Бессонова*, Ю. К. Годовский*

*Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
103064 Москва, ул. Обуха, 10

**Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 01.12.93 г.

Методами ДСК, ТГА и ЯМР ¹H исследовано взаимодействие полиамида-6 с поликарбонатом в процессе получения их смесей. Обнаружено, что в расплаве между компонентами протекает реакция переэтерификации, сопровождающаяся процессом декарбоксилирования.

Исследования в области создания новых конструкционных материалов продолжают интенсивно развиваться [1]. В последнее время заметно возрос интерес к системам, содержащим полиамид в сочетании с другими конструкционными пластиками, особенно полиэфирами [2 - 7]. Известно, что в процессе получения композиций на стадии смешения в расплаве возможно протекание различных химических процессов: обменных реакций с образованием блок- и статистических сополимеров [8 - 12], реакций деструкций [9], других химических взаимодействий [13]. Исследование таких процессов представляет значительный интерес, поскольку они оказывают большое влияние на физико-механические свойства получаемых композиций. Задача данного исследования – изучение химических процессов, сопровождающих получение смесей полиамида-6 (ПА-6) с ПК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Смеси получали смешением в статическом смесителе "Брабендер" (ФРГ) при температуре 260°C и скорости смешения 5 об/мин из гомополимеров ПК ($M = 3 \times 10^4$) и ПА-6 после их предварительной сушки при 80°C в течение 1 сут. Время смешения составляло 5, 30, 60 и 120 мин.

Фазовый состав и степень взаимодействия компонентов смеси оценивали на основании анализа концентрационных зависимостей температур фазовых и релаксационных переходов, определенных методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе ДСК-30 фирмы

"Меттлер" (Швейцария). Скорость нагревания 20 град/мин, навеска 10 - 20 мг.

Термогравиметрические исследования смесей проводили на приборе TG-50 ("Меттлер", Швейцария) в изотермическом (260°C, 30 мин) и динамическом (нагревание со скоростью 10 град/мин от 25 до 400°C) режимах в токе воздуха.

Спектры ЯМР ¹H записывали на импульсном фурье-спектрометре "Bruker-200" (ФРГ). Образцы (полимерные растворы) готовили следующим образом: ПК-фракции получали, растворяя смеси в дейтерохлороформе ($CDCl_3$); ПА-фракции – в трифтормукусной кислоте (при этом полимер растворяется частично) и смешивая полученный раствор с равным количеством дейтерохлороформа.

Тонкослойную хроматографию проводили на пластинах Kieselgel 60F 254 ("Merck", ФРГ), используя в качестве элюента хлороформ. Пятна веществ на хроматограммах наблюдали в УФ-свете.

Ниже даны хим. сдвиги (м. д.) в спектрах ЯМР ¹H ПА- и ПК-фракций смесей с указанным массовым соотношением ПА : ПК.

ПА-фракции. ПА-6 (исходный): 1.41 (2H, CH_2); 1.64 (4H, CH_2CH_2CONH , CH_2CH_2NHCO); 2.60 (2H, CH_2CONH); 3.45 (2H, CH_2NHCO); 8.45 (1H, $NHCO$).

Смесь 1 : 1 (120 мин): 1.45 (2H, CH_2); 1.70 (4H, CH_2CH_2CONH , CH_2CH_2NHCO); 2.60 (2H, CH_2CONH); 3.50 (2H, CH_2NHCO); 6.85, 7.00, 7.17, 7.30 (ArH); 8.45 (1H, $NHCO$).

Смесь 1 : 1 (60 мин): 1.44 (2H, CH_2); 1.70 (6H, CH_2CH_2CONH , CH_2CH_2NHCO , $(CH_3)_2C$); 2.60 (2H, CH_2CONH); 3.45 (2H, CH_2NHCO); 6.95, 7.00, 7.15, 7.30 (ArH); 8.45 (1H, $NHCO$).

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-4690).

ПК-фракции. ПК (исходный): 1.70 (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}\angle$); 7.20 (8H, ArH).

Смесь 1 : 1 (5 мин): 1.65 (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}\angle$); 7.20 (8H, ArH).

Смесь 1 : 1 (30 мин): 1.72 (12H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}\angle$); 6.70 (0.7H, ArH); 7.05, 7.22 (15.3H, ArH).

Смесь 1 : 1 (60 мин): 1.67 (14.7H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}\angle$, CH_2); 2.16, 2.50, 3.20 (незначительная интенсивность, ПА-компонент); 6.72 (2H, ArH); 7.05, 7.20 (14H, ArH).

Смесь 1 : 1 (120 мин): 1.60 (16.6H $(\text{CH}_3)_2\text{C}\angle$, CH_2); 2.12, 2.56, 3.20 (незначительная интенсивность, ПА-компонента); 6.72 (3H, ArH); 7.05, 7.20 (13H, ArH).

Смесь 1 : 1 + 1% цеолита (30 мин): 0.9 (CH_3); 1.24 (CH_2 в углеводородной цепи); 1.68 (12H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}\angle$); 2.15, 3.20 (незначительная интенсивность, ПА-компонента); 6.70 (1H, ArH); 7.00 (1H, ArH); 7.20 (14H, ArH).

Смесь 3 : 7 (5 мин): 1.70 (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}\angle$); 7.22 (8H, ArH).

Смесь 3 : 7 (30 мин): 1.70 (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}\angle$); 7.20 (8H, ArH).

Смесь 7 : 3 (5 мин): 1.66 (12H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}\angle$); 6.72 (0.5H, ArH); 7.06, 7.18 (15.5H, ArH).

Смесь 7 : 3 (30 мин): 1.36 (CH_2 в углеводородной цепи); 1.68 (13H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}\angle$, CH_2); 2.15, 3.20 (незначительная интенсивность, ПА-компонента); 6.70 (1.2H, ArH); 7.08, 7.16 (14.8H, ArH).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали ДСК-исследования, смеси, полученные после 5 мин смешения, гетерогенны. В них обнаруживаются переходы, характерные для обоих компонентов (рис. 1). Температуры плавления $T_{\text{пп}}$ ПА-6 и стекловидного состояния T_c обоих компонентов мало изменяются с составом. Однако температура кристаллизации $T_{\text{кр}}$ ПА-6 в смесях несколько выше, чем в гомополимере. Наиболее существенное влияние соотношение компонентов оказывает на кристалличность ПА-6. С увеличением содержания ПК от 0 до 70% степень кристалличности, рассчитанная на ПА-компонент, понижается в ~1.7 раза.

Увеличение времени переработки смесей до 30 мин приводит к заметному изменению их

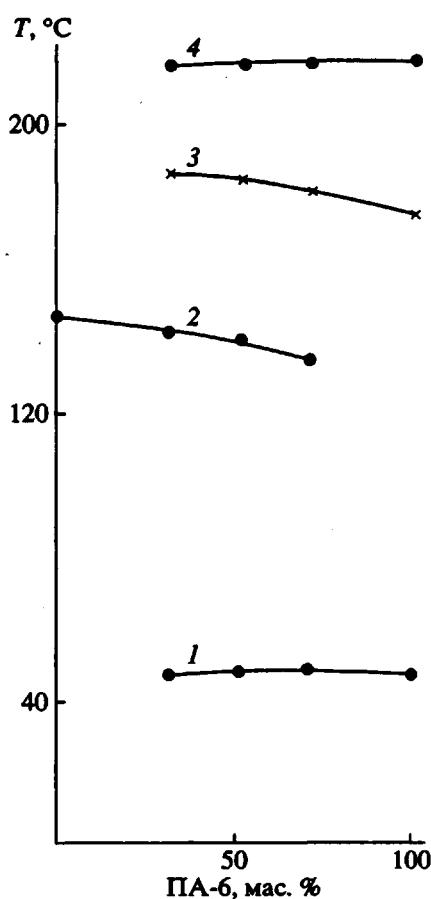


Рис. 1. Зависимости температур переходов от состава смеси. Время смешения 5 мин. 1 – T_c ПА-6, 2 – T_c ПК, 3 – $T_{\text{кр}}$ ПА-6, 4 – $T_{\text{пп}}$ ПА-6.

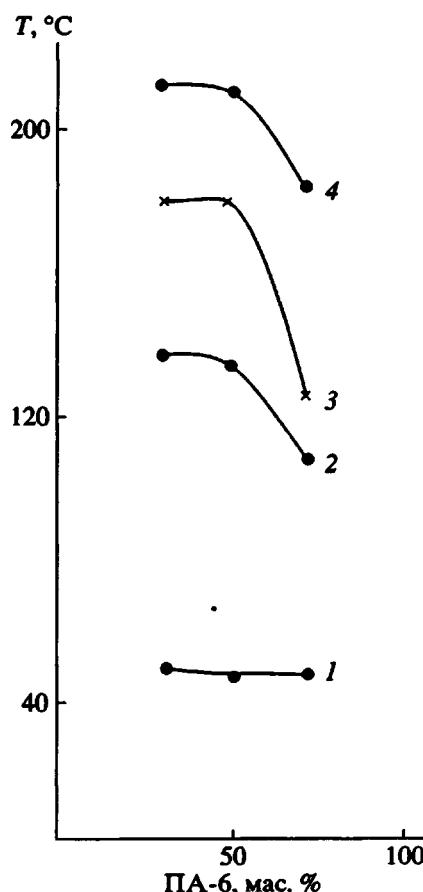


Рис. 2. Зависимости температур переходов от состава смеси. Время смешения 30 мин. 1 – T_c ПА-6, 2 – T_c ПК, 3 – $T_{\text{кр}}$ ПА-6, 4 – $T_{\text{пп}}$ ПА-6.

внешнего вида: смеси желтеют и начинают вспениваться. Чем больше ПА-6 в смеси, тем более интенсивно протекают изменения. При этом параметры переходов резко изменяются (рис. 2). $T_{\text{пп}}$ и $T_{\text{кр}}$ ПА-6 поникаются тем больше, чем больше ПА-6 в смеси. Кристалличность ПА-6 изменяется незначительно, но в смеси ПА : ПК = 7 : 3 заметно понижается скорость кристаллизации ПА-6; вследствие этого на термограмме нагрева закаленного образца появляется пик холодной кристаллизации. T_c ПА-6 практически не изменяется и не зависит от состава смеси, тогда как T_c ПК поникается, причем для смеси с максимальным содержанием ПА-6 это понижение составляет 30°C. Таким образом, наблюдается взаимное влияние компонентов в процессе смешения: понижение T_c ПК и изменение параметров кристаллизации ПА-6.

Повышение длительности смешения до 1 ч приводит к дальнейшему снижению скорости кристаллизации ПА-6 в смесях, а затем и к их полной аморфизации и гомогенизации. При этом в смеси, обогащенной ПА-6, появление одной температуры стекловидного состояния наблюдается уже после 1 ч перемешивания, а в смесях ПА : ПК = 1 : 1 и 3 : 7 — через 2 ч.

Следует отметить, что длительное (1 ч) перемешивание каждого из гомополимеров по отдельности при тех же условиях заметно не изменяет их внешний вид и не сопровождается интенсивным газовыделением.

Наблюдаемые изменения могут быть следствием нескольких одновременно протекающих процессов, как в случае системы ПК-полибутилентерефталат [11]. К таким процессам относятся межцепной обмен, приводящий к образованию блок- и статистических сополимеров, а также деструкция компонентов. Следствием этих процессов является улучшение совместимости компонентов смесей.

Известно, что полиамиды обладают повышенной по сравнению с другими полимерами гигроскопичностью [7], причем достаточно малые количества воды, поглощенной полиамидом, приводят к существенным изменениям его свойств. Можно предположить, что наблюдаемые изменения в исследованных смесях вызваны деструкцией гомополимера под влиянием влаги, не удалаемой из него вакуумной сушки. Для проверки этого предположения была исследована смесь состава 1 : 1, содержащая 1% цеолита. Предполагалось, что цеолит связывает влагу, присутствующую

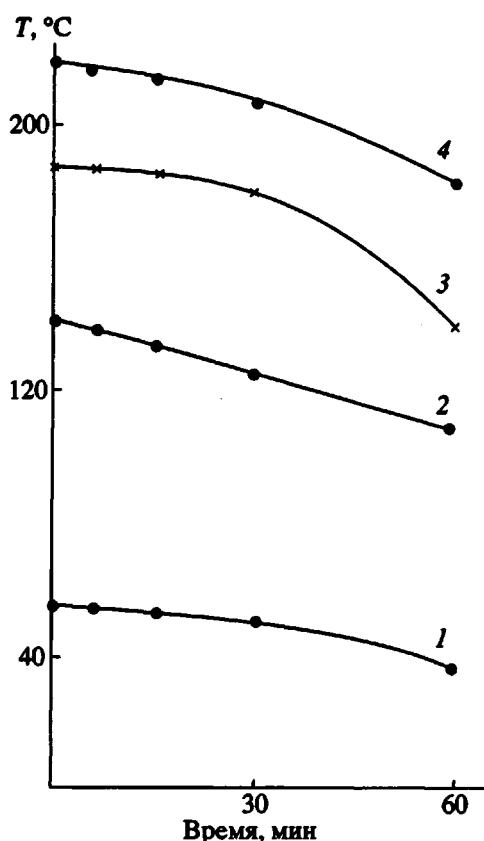


Рис. 3. Зависимости температур переходов от времени смешения. Смесь 1 : 1 + 1% цеолита. 1 — T_c ПА-6, 2 — T_c ПК, 3 — $T_{\text{кр}}$ ПА-6, 4 — $T_{\text{пп}}$ ПА-6.

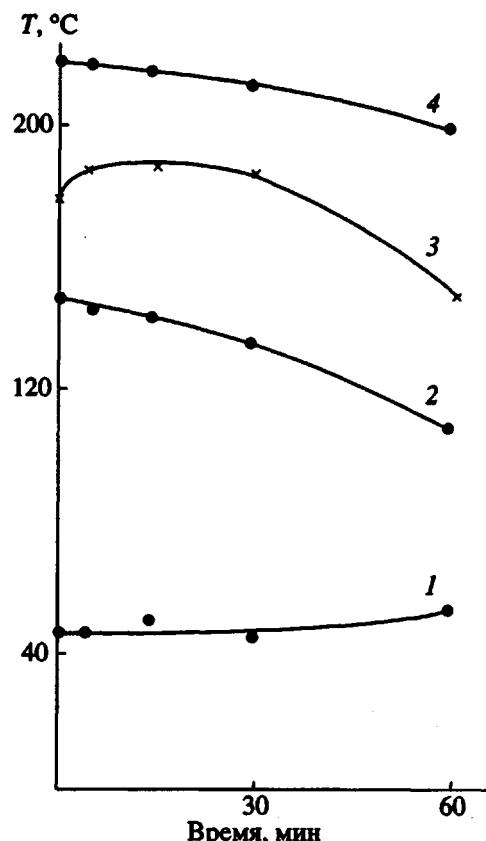


Рис. 4. Зависимости температур переходов от времени смешения. Смесь 1 : 1. 1 — T_c ПА-6, 2 — T_c ПК, 3 — $T_{\text{кр}}$ ПА-6, 4 — $T_{\text{пп}}$ ПА-6.

в ПА-б. Результаты ДСК-исследований этой смеси представлены на рис. 3.

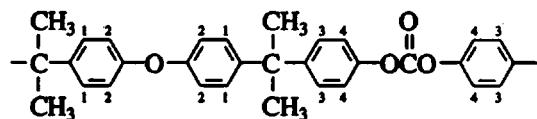
Сравнение данных для смесей с цеолитом (рис. 3) и без него (рис. 4) показывает, что характер изменения температур переходов в обеих смесях практически одинаков. Исключение составляет зависимость T_c ПА-б от времени смешения. В смеси с цеолитом (время смешения 5 - 30 мин) T_c ПА-б выше, чем в смеси без цеолита. Это, по-видимому, является следствием подавления пластифицирующего действия воды в присутствии цеолита. При времени смешения больше 30 мин T_c ПА-б в смеси с цеолитом начинает понижаться, а в смеси без него - повышаться. T_m в случае смеси с цеолитом уменьшается сильнее (на 40°C), чем для смеси без цеолита (на 20°C). По внешнему виду смесь с цеолитом через 30 мин отжига отличается от обычной смеси того же состава: она более желтая. Таким образом, введение цеолита только усугубляет изменения, происходящие в смесях.

Для решения вопроса о возможной деструкции компонентов при смешении были также проведены термогравиметрические исследования смесей в изотермическом и динамическом режимах в токе воздуха. В изотермическом режиме потери массы в смесях и чистом ПА-б не превышали 3%, а в ПК их практически не было. При нагревании смеси начинали деструктировать при 360°C (70% ПА) и 340°C (30% ПА). Потери массы при 400°C составили соответственно 37 и 35%. Гомополимер ПА-б начал деструктировать при 370°C и потеря массы составили 9%. Ясно, что заметная деструкция смесей начинается при температурах, гораздо более высоких, чем температура смешения, и при более длительных временах перемешивания.

ДСК и термогравиметрические исследования не позволили однозначно связать наблюдаемые изменения с протеканием реакции межцепного обмена или с деструкцией. Для выяснения этого вопроса были проведены исследования смесей методом ЯМР ^1H (таблица). Получены следующие результаты.

ПА-фракция. Полиамидная часть спектра смесей не изменялась при смешении и по химическим сдвигам полностью соответствовала исходному полиамиду. В спектрах образцов 4 и 5 (таблица) присутствовали сигналы ароматических протонов, как принадлежащие исходному ПК (7.30 м. д.), так и сигналы при 6.95; 7.00; 7.15 м. д. Оценить относительную интенсивность сигналов ароматических протонов не удалось из-за наличия в той же области спектра сигнала дейтерохлороформа, вносящего неопределенный вклад в общую интенсивность сигналов ароматических протонов.

ПК-фракция. Образцы 2, 6 и 7 при растворении в хлороформе образовали суспензию, в которой дисперсионная среда представляла собой раствор ПК. У всех остальных образцов при смешении изменился вид спектра в области 6.5 - 7.5 м. д. Появились дополнительные сигналы ароматических протонов при 6.7 и 7.0 м. д. Можно предположить, что эти сигналы являются следствием процесса декарбоксилирования и образования структуры типа

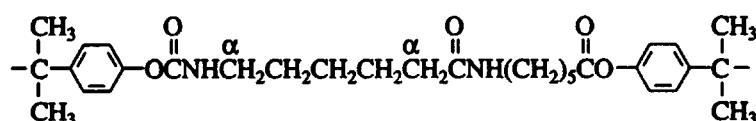


I

Таким образом появляются ароматические протоны двух новых типов (1 и 2) с хим. сдвигами 7.0 и 6.68 м. д. соответственно и соотношением интенсивностей сигналов 1 : 1. Из соотношения интенсивностей сигналов ароматических протонов при 6.68, 7.0 и 7.20 м. д. (протоны 3, 4-типов) была рассчитана степень протекания процесса декарбоксилирования (таблица). Оказалось, что увеличение содержания ПА-б в смеси способствует повышению степени превращения при фиксированном времени смешения. Аналогичный результат наблюдается и при увеличении длительности перемешивания смеси в расплаве. Обращает на себя внимание тот факт, что в смеси с цеолитом конверсия гораздо выше, чем в обычной смеси того же состава при том же времени перемешивания.

Полученные результаты позволяют объяснить наблюдаемые изменения внешнего вида смесей. Очевидно, что вспенивание расплава происходит вследствие выделения CO_2 при декарбоксилировании карбонатной связи. При этом группы NH_2 , по-видимому, выступают как катализатор данного процесса, так как повышение содержания ПА-б приводит к росту конверсии.

После смешения у всех образцов уменьшается величина R , ПК-фракции по сравнению с исходным ПК (таблица). В спектрах образцов 4, 5 и 9 присутствуют дополнительные сигналы в области 2.0 - 3.5 м. д. с хим. сдвигами 2.12, 2.46 и 3.16 м. д., отличные от сигналов протонов исходного ПА-б в этой области (2.6, 3.45 м. д.). Можно предположить, что ПА-б включается в ПК через образование сложноэфирной и уретановой группировок



Основные результаты исследования смесей методами ЯМР ^1H и тонкослойной хроматографии

Образец, №	Массовое соотношение ПА = 6 : ПК в смеси	Время смешения, мин	Соотношение интенсивностей сигналов протонов 1, 2 и (3, 4) типов в структуре I	Конверсия, %	R_f^{**}
1	0 : 1	—	0 : 0 : 16	—	0.85
2	1 : 1	5	0 : 0 : 16	—	—
3	1 : 1	30	0.7 : 0.7 : 14.6	9	0.46
4	1 : 1	60	2 : 2 : 12	25	—
5	1 : 1	120	3 : 3 : 10	38	—
6	3 : 7	5	0 : 0 : 16	—	—
7	3 : 7	30	0 : 0 : 16	—	0.80
8	7 : 3	5	0.5 : 0.5 : 15	6	—
9	7 : 3	30	1.2 : 1.2 : 14.8	15	0.72, 0.03
10*	1 : 1	30	1 : 1 : 14	14	0.56

* Смесь содержала 1% цеолита.

** Хроматографическая подвижность.

Тогда изменение хим. сдвигов сигналов протонов в α -положении к CO и NH (2.60 и 3.45 м. д. вместо 2.46 и 3.16 м. д.) можно объяснить заменой амидной связи на сложноэфирную и уретановую вследствие протекания обменной реакции между ПА-6 и ПК. Происхождение сигнала 2.12 м. д. осталось неясным. Из полученных результатов следует, что, как и процесс декарбоксилирования, обменное взаимодействие ПА-6 с ПК раньше всего начинается в смеси, обогащенной ПА-6. Взаимодействие компонентов смеси приводит к изменению температур и теплот переходов, обнаруженных методом ДСК. Результаты ДСК и ЯМР ^1H исследований хорошо согласуются друг с другом. Оба метода указывают на то, что повышение содержания ПА-6 ускоряет процессы, происходящие в смесях.

Анализ всей совокупности полученных данных позволяет заключить, что изменения, происходящие со смесями в расплаве, вызваны процессами химического взаимодействия ПА-6 с ПК, катализатором которых, по-видимому, выступают амидные группы ПА-6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yasusi O. // Eng. Mater. 1991. V. 39. № 15. P. 32.
2. Gattiglia E., Turturro A., Pedemonte E. // J. Appl. Polym. Sci. 1989. V. 38. P. 1807.
3. Gattiglia E., Turturro A., Pedemonte E., Dondero G. // J. Appl. Polym. Sci. 1990. V. 41. № 7/8. P. 1411.
4. Saburo A., Miki S. // High Polymer Jpn. 1989. V. 38. № 11. P. 1028.
5. Goro S., Noriaki X. // Eng. Mater. 1990. V. 38. № 7. P. 38.
6. Hegg R.P., Marcus J.L., Markham R.L., Mangaraj D. // Plast. Eng. 1988. V. 44. № 6. P. 29.
7. Gennaro A. // Poliplasti e plast. rinforz. 1991. V. 39. № 408. P. 58.
8. Montaudo G., Montaudo M.S., Scamporrino E., Vitalini D. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 19. P. 5099.
9. Suzuki T., Tanaka H., Nishi T. // Polymer. 1989. V. 30. № 7. P. 1287.
10. Devaux J., Godard P., Mercier J.P. // Polym. Eng. Sci. 1982. V. 22. № 4. P. 229.
11. Конюхова Е.В., Бессонова Н.П., Белоусов С.И., Фельдман В.И., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 11. С. 2405.
12. Белоусов С.И., Годовский Ю.К., Матвеев В.В., Сапожникова И.В., Чалых А.Е. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 3. С. 99.
13. Xanthos M., Dadli S.S. // Polym. Eng. Sci. 1991. V. 31. № 13. P. 929.

Interaction between the Components during Preparation of Polyamide-6-Polycarbonate Mixtures

E. V. Konyukhova*, I. S. Belousov*, Yu. V. Kuz'mina**,
N. P. Bessonova*, and Yu. K. Godovskii*

*Karpov Institute of Physical Chemistry, ul. Obukha 10, Moscow, 103064 Russia

**Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology, pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia

Abstract – Interaction between polyamide-6 and polycarbonate during preparation of their mixtures was studied using DSC, TGA, and ^1H NMR techniques. Transesterification between the components, accompanied by decarboxylation, was shown to occur in melt.