

УДК 541.64:542.953

**ДЛИНА ПОЛИКАПРОАМИДНЫХ БЛОКОВ В БЛОК-СОПОЛИМЕРАХ  
ПОЛИКАПРОАМИДА И ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА**

*Я. Георгиев, К. Димов, Р. Гарванска*

Проведены исследования по разработке метода для определения длины поликапроамидных блоков в продуктах обменного взаимодействия поликапроамида (ПКА) и ПЭТФ. Сущность метода состоит в измерении вязкости растворов продуктов в 95,6%-ной серной кислоте после выдерживания до полного гидролиза эфирных связей. Исследована зависимость вязкости ПКА в 95,6%-ной кислоте, содержащей полиэфирный гидролизат, от количества последнего в растворе. Полученная зависимость согласуется с кинетической устойчивостью растворов. С помощью разработанного метода проведено исследование обменного взаимодействия в композиционных продуктах на основе ПКА и ПЭТФ при различном исходном соотношении гомополимеров.

Получение полiamид-полиэфирных композиционных продуктов и двухкомпонентных волокон осуществляют в жестких условиях, при которых интенсивно протекает обменное взаимодействие между исходными гомополимерами [1–3]. В результате этого в начальном этапе термообработки полимерной дисперсии в расплаве возникают два типа блок-полиэфиримидов (БПЭА) [2, 3]. Свойства композиционных продуктов и волокон определяются, при равных прочих условиях, свойствами БПЭА, которые, со своей стороны, зависят от размеров блоков. Известны методы косвенной оценки величины блоков в блок-сополимерах (в частности, в БПЭА) [4]. Эти методы основываются на исследовании тех свойств гомополимера, которые зависят от количества и распределения звеньев сополимеров. В качестве таких свойств могут быть использованы температура плавления, растворимость в специфических растворителях и др. Эти методы позволяют в общих чертах проводить сравнительные исследования. Для определения абсолютных величин длины блоков в блок-сополимерах можно использовать методы, основанные на обработке сополимеров в условиях, при которых один тип связей разрушается, а другой — остается неизменным.

В настоящей работе проведены исследования возможности определения длины поликапроамидных блоков в БПЭА, для чего использовали тот факт, что крепкая серная кислота полностью разлагает эфирные связи, оставляя незатронутыми амидные связи [5]. Изменение вязкости растворов композиционных полiamид-полиэфирных продуктов проводили после выдерживания последних в конц.  $H_2SO_4$  до полного гидролиза эфирных связей. В опубликованной статье [6] приводятся некоторые сведения, используя которые, по нашему мнению, нельзя для определения длины поликапроамидных блоков при разных соотношениях между исходными полiamидами и полиэфирами.

При разработке предложенного нами метода были использованы композиционные продукты, полученные совместной термообработкой при 275° дисперсий расплавов из поликапроамида (ПКА) и ПЭТФ в лабораторном автоклаве с мешалкой при исходном соотношении масс ПКА : ПЭТФ от 9 : 1 до 1 : 9 и длительности термообработки 0–480 мин. В качестве характеристики продуктов использовали показатели  $R_{PKA}$  и  $R_{PETF}$  из уравнения Флори для понижения температуры плавления сополимеров [2, 3, 7], вычисленные по данным ДТА (табл. 1).

Сущность метода требует, чтобы растворы композиционных продуктов в крепкой серной кислоте всегда имели одинаковую концентрацию поликапроамидного

компонента ( $1 \text{ г}/\text{дл}$ ), которую используют в практике при измерении вязкости растворов ПКА в 95,6%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При разных соотношениях двух компонентов (ПКА и ПЭТФ) в исходной смеси надо брать разные количества композиционного продукта, чтобы в этих количествах содержался всегда 1 г ПКА (табл. 2). Из таблицы видно, что сохраняя постоянным количество ПКА (1 г), мы увеличиваем количество полиэфирного компонента. Бессспорно этот факт учитывается в холостой пробе, которая с увеличением относительного количества ПЭТФ в исходной смеси двух полимеров

Таблица 1

Значение параметра  $P$  по Флори, вычисленного по данным ДТА, для композиционных продуктов на основе ПКА : ПЭТФ, полученных при  $275^\circ$

Время термообработки, мин.	Значения $P$ при соотношении масс ПКА : ПЭТФ									
	9 : 1		8 : 2		7 : 3		3 : 2		1 : 1	
	ПКА	ПЭТФ	ПКА	ПЭТФ	ПКА	ПЭТФ	ПКА	ПЭТФ	ПКА	ПЭТФ
30	0,969	—	0,949	0,972	0,949	0,965	0,939	0,965	0,939	0,979
60	0,949	—	0,939	0,945	0,939	0,945	0,919	0,937	0,909	0,972
90	0,949	—	0,929	0,945	0,929	0,945	0,919	0,937	0,899	0,965
120	0,939	—	0,909	0,937	0,919	0,945	0,909	0,937	0,889	0,951
180	0,929	—	0,889	0,931	0,909	0,945	0,899	0,937	0,870	0,931
240	0,919	—	0,879	0,931	0,889	0,945	0,879	0,937	0,832	0,897
300	0,909	—	0,870	0,931	0,870	0,945	0,870	0,937	0,804	0,897
480	0,899	—	0,860	—	0,851	0,945	0,832	0,937	0,760	0,897
	2 : 3		3 : 7		1 : 4		1 : 9			
30	0,919	0,965	0,949	0,979	0,939	0,972	0,899	0,959		
60	0,813	0,925	0,919	0,972	0,889	0,951	0,777	0,931		
90	0,742	0,918	0,870	0,965	0,870	0,931	—	0,918		
120	0,675	0,918	0,822	0,951	0,851	0,904	—	0,897		
180	0,596	0,884	0,760	0,931	0,813	0,878	—	0,858		
240	0,959	0,871	0,691	0,911	0,760	0,839	—	0,814		
300	0,539	0,865	0,635	0,897	—	0,801	—	0,772		
480	—	0,858	—	0,801	—	0,716	—	0,646		

содержит также непрерывно увеличивающееся количество ПЭТФ (соответственно и полиэфирного гидролизата  $G_2$ ) (табл. 2). Вычисления  $G_1$  и  $G_2$  для различных соотношений ПКА : ПЭТФ проводили по формулам  $G_1=100/a$  и  $G_2=G_1-1,0000$  ( $G_1$  – количество композиционного продукта ( $\text{г}$ ), содержащего 1 г ПКА при соотношении ПКА : ПЭТФ- $a/(100-a)$ ;  $a$  – относительное количество поликарбонатного компонента в композиционном продукте, вес.%;  $G_2$  – количество ПЭТФ-компонента ( $\text{г}$ ), содержащегося в  $G_1$  ( $\text{г}$ ) композиционного продукта).

Разработка метода связана с нахождением условий для полного гидролиза ПЭТФ в 95,6%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Исследовали растворы, содержащие  $G_2$  ПЭТФ в 100 мл кисло-

Таблица 2

Значения  $G_1$  и  $G_2$  для различных соотношений ПКА:ПЭТФ

ПКА : ПЭТФ	$G_1$ , г	$G_2$ , г	ПКА : ПЭТФ	$G_1$ , г	$G_2$ , г
9:1	1,1110	0,1110	4:6	2,5000	1,5000
8:2	1,2500	0,2500	3:7	3,3333	2,3330
7:3	1,4286	0,4286	2:8	5,0000	4,0000
6:4	1,6667	0,6667	1:9	10,0000	9,0000
5:5	2,0000	1,0000			

ты (табл. 2). Растворы выдерживали при комнатной температуре 0–48 час. и через определенное время определяли вязкость последних. Полученные результаты (рис. 1) показывают, что время истечения растворов уменьшается с увеличением времени выдерживания, и через 3–5 час. (в зависимости от концентрации раствора) становится постоянным. Вышеуказанные результаты дали нам возможность выбрать условия приготовления растворов для измерения вязкости основных растворов, содержащих БПЭА, и холостых проб, содержащих ПЭТФ: выдерживание при комнатной температуре 5 час. после полного растворения.

В этих условиях получали растворы композиционных полiamид-полиэфирных продуктов, содержащих  $G_1$  продукта в 100 мл 95,6%  $H_2SO_4$ , у которых измеряли вязкость при 20° (вискозиметр Оствальда, диаметр капилляра 1,2 мм), т. е. при стандартных условиях для измерения вязкости растворов ПКА в том же растворителе [8].

Полученные результаты при исходных соотношениях ПКА : ПЭТФ = 9 : 1 до 1 : 1 представлены на рис. 2, а. В остальных исследованных соотношениях кривые имеют аналогичный вид. Полученные результаты подтверждены изменением  $P_{PKA}$  и  $P_{PETF}$  (табл. 1). Проведенные исследования показали для отдельных соотношений ПКА : ПЭТФ понижение вязкости в

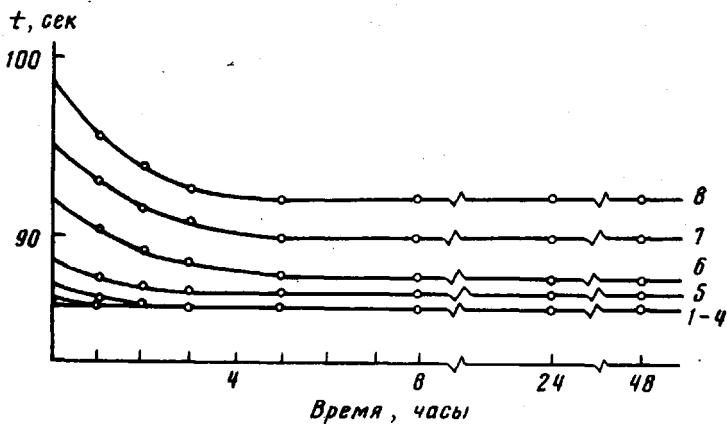


Рис. 1. Зависимость времени истечения  $t$  растворов ПЭТФ в 95,6%  $H_2SO_4$  при 20° через капилляр 1,2 мм (вискозиметр Оствальда) от времени выдерживания растворов при комнатной температуре.

Концентрация ПЭТФ в растворах, г/дл:

1 — 0; 2 — 0,2500; 3 — 0,4286; 4 — 0,6667; 5 — 1,0000; 6 — 1,5000; 7 — 2,3330; 8 — 4,0000

95,6%  $H_2SO_4$  в процессе совместной термообработки двух гомополимеров, что соответствует углублению обменного взаимодействия (табл. 1) и уменьшению длины блоков в БПЭА. Однако зависимость вязкости от соотношения ПКА : ПЭТФ при различной длительности термообработки является своеобразной (рис. 2, б, кривые 2—7) и ее трудно объяснить только зависимостью скорости обменного взаимодействия от значения соотношения ПКА : ПЭТФ. Это и побудило нас провести дополнительные исследования.

Очевидно, что использованный нами растворитель не является чистой серной кислотой, а содержит некоторое количество полиэфирного гидролизата, зависящее от исходного соотношения ПКА : ПЭТФ. Как видно из табл. 2, состав растворителя для разных соотношений между двумя гомополимерами различен. В связи с этим было необходимо провести исследование влияния состава растворителя (серная кислота + полиэфирный гидролизат) на вязкость разбавленных растворов ПКА. Для этой цели мы измеряли вязкость (после 5 час. выдерживания при комнатной температуре) механических смесей ПКА и ПЭТФ, содержащих 1 г ПКА и  $G_2$  ПЭТФ в 100 мл 95,6%  $H_2SO_4$ , холостые пробы содержали  $G_2$  ПЭТФ в 100 мл кислоты. Полученная зависимость удельной вязкости от концентрации полиэфирного гидролизата в растворах (соответственно от соотношения между ПКА и ПЭТФ) представлена на рис. 2, б (кривая 1). Ввиду сложного хода полученной зависимости мы повторили для большей надежности измерения каждой точки кривой 10 раз (известно, что для измерения вязкости можно работать только с двумя параллельными пробами). Мы установили, что с увеличением относительного количества ПЭТФ в исходной смеси

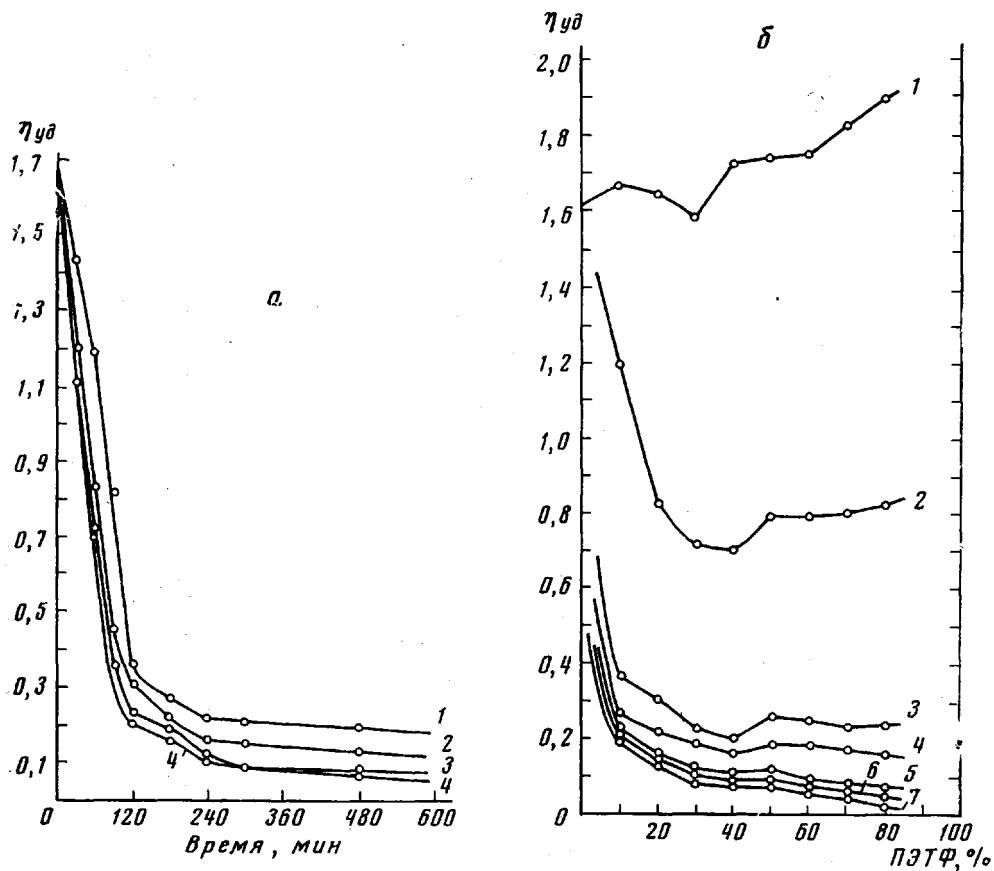


Рис. 2. Зависимость удельной вязкости 1%-ных (по ПКА) растворов в 95,6%-ной серной кислоте при 20° композиционных материалов, полученных при 275°, от длительности термообработки (α, ε) и от соотношения ПКА : ПЭТФ (β, ε):

а, б — пустая проба содержит G<sub>2</sub>; (ε) полиэфирного гидролизата (см. табл. 2); ε, ε — пустая проба содержит 4,0000 г/дл полиэфирного гидролизата; а, ε — соотношение масс ПКА : ПЭТФ: 1 — 9 : 1, 2 — 8 : 2, 3 — 7 : 3, 4 — 5 : 5; б, ε — длительность термообработки, часы: 1 — 0, 2 — 1, 3 — 2, 4 — 3, 5 — 4, 6 — 5, 7 — 8

(т. е. с увеличением количества полиэфирного гидролизата в растворах, содержащих 1 г ПКА на 100 мл серной кислоты) вязкость сначала слабо увеличивается, потом при соотношении 7 : 3 проходит через минимум, а после этого начинает непрерывно расти. Этот ход кривой трудно объяснить, считая, что раствор остается однофазным во всем исследованном концентрационном интервале. Подобное изменение вязкости наблюдали в растворах смесей полимеров в концентрационном интервале, в котором имелся переход от одно- к двухфазному состоянию [9]: перед тем как достичь концентрации, при которой растворы расслаиваются, на кривой зависимости вязкости от концентрации наблюдали максимум; после этого вязкость уменьшалась и проходила через минимум при концентрации, соответствующей расслоению; после этой концентрации вязкость снова увеличивалась [9]. В нашем случае растворы для измерения вязкости содержат смесь из полимера (ПКА) и мономера (полиэфирный гидролизат). Мы исследовали кинетическую устойчивость этих растворов при разных концентрациях полиэфирного гидролизата, соответствующих разным исходным соотношениям ПКА : ПЭТФ (табл. 3). Видно, что с увеличением концентрации полиэфирного гидролизата достигается концентрация, при которой растворы после определенного времени выдерживания расслаи-

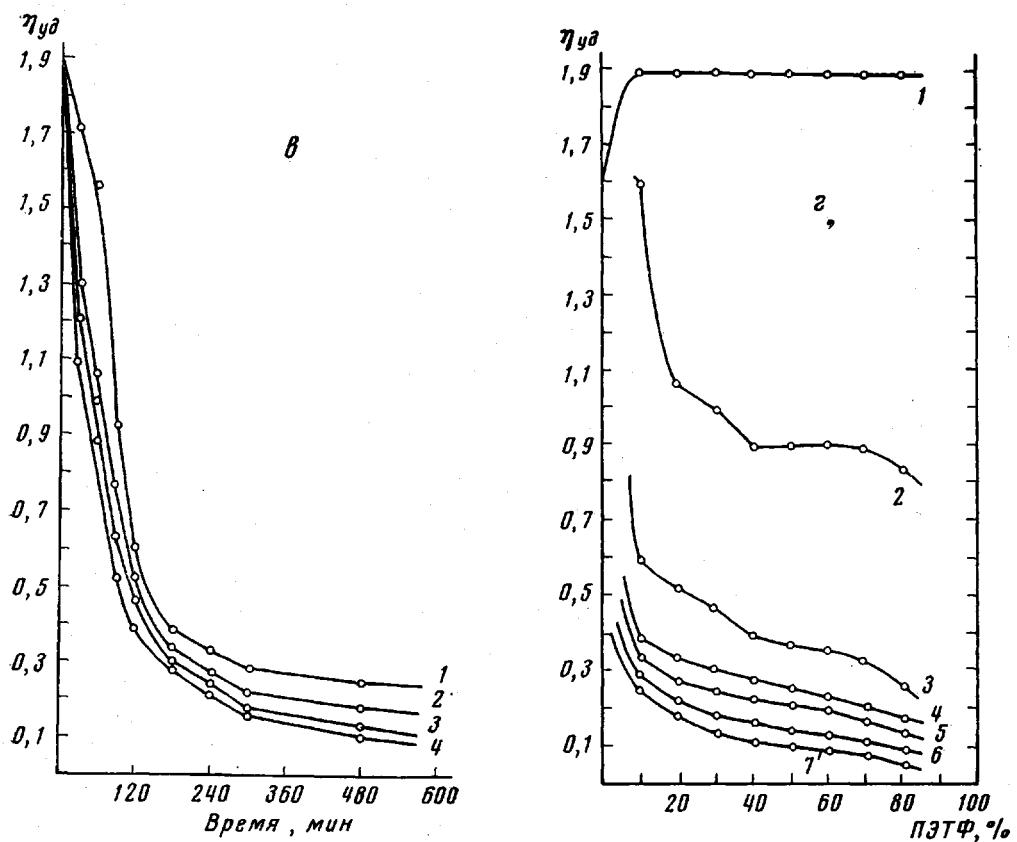


Рис. 2, в, г

ваются. Начало расслоения наблюдали при концентрации, соответствующей исходному соотношению ПКА : ПЭТФ = 1 : 1. С увеличением концентрации кинетическая устойчивость раствора уменьшается. Следовательно, и в нашем случае ход зависимости вязкости растворов смесей ПКА—ПЭТФ

Таблица 3

Кинетическая устойчивость 1%-ных растворов ПКА  
в 95,6%  $H_2SO_4$ , содержащих гидролизат ПЭТФ ( $G_2$ )

$G_2$ , г	$\eta_{уд}$	Время расслое- ния, часы	$G_2$ , г	$\eta_{уд}$	Время рас- слоения, часы
0,1110	1,65	—	1,5000	1,75	280
0,2500	1,64	—	2,3333	1,85	180
0,4286	1,59	—	4,0000	1,89	90
0,6667	1,72	—	9,0000	—	8
1,0000	1,73	360			

в крепкой серной кислоте от концентрации полиэфирного гидролизата (а, следовательно, и от общей концентрации раствора) может быть объяснен переходом системы в двухфазное состояние. Минимум этой зависимости достигается при концентрации, при которой еще не наблюдается видимого расслоения. Однако возможно, что расслоение начинается еще при этой концентрации с выделением небольших количеств новой фазы, кото-

рые не приводят к видимым переменам в состоянии раствора. Так в работе [9] наблюдали минимум на кривых зависимости вязкости растворов некоторых смесей полимеров от концентрации растворов при выделении 1–2% новой фазы.

Мы измерили также вязкость 1%-ных растворов ПКА в 95,6%  $H_2SO_4$ , содержащей предварительно приготовленный полиэфирный гидролизат. Результаты показали почти полное совпадение с представленной на рис. 2, б кривой 1.

Зависимость вязкости ПКА в серной кислоте от содержания полиэфирного гидролизата показывает, что вискозиметрический метод в этом виде не может быть применен для исследования обменного взаимодействия между ПКА и ПЭТФ при разных соотношениях между двумя полимерами. Его, однако, можно легко модифицировать. Для этой цели достаточно приготовить растворы для измерения вязкости таким способом, чтобы они содержали для разных соотношений ПКА : ПЭТФ в композиционных продуктах одинаковое количество полиэфирного компонента и определенное количество (1 г/дл) поликацроамидного компонента. Это можно осуществить дополнительным введением полиэфирного гидролизата в раствор соответствующего композиционного продукта в серной кислоте, чтобы довести содержание полиэфирного гидролизата до максимального значения  $G_2$ , для данного соотношения ПКА : ПЭТФ. Так как при соотношении масс ПКА : ПЭТФ = 1 : 9 растворы расслаиваются (табл. 3) за время, соизмеримое с временем, необходимым для их получения и выдерживания (для гидролиза полиэфирного компонента), предложенный метод трудно применить для данного соотношения. Для интервала соотношений ПКА : ПЭТФ от 9 : 1 до 1 : 4 растворы должны содержать максимальное количество полиэфирного гидролизата, соответствующее количеству при соотношении ПКА : ПЭТФ = 1 : 4 ( $G_2 = 4,0000$  г).

Методика определения длины поликацроамидных блоков в полiamид-полиэфирных блок-сополимерах измерением вязкости их растворов в серной кислоте приобретает следующий вид.

Готовят раствор в 95,6%  $H_2SO_4$  продукта обменного взаимодействия ПКА и ПЭТФ, содержащий в зависимости от исходного соотношения ПКА : ПЭТФ  $G_1$  продукта в 100 мл кислоты. К раствору добавляют  $G_3 = (4,0000 \text{ г} - G_2)$  полиэфирного гидролизата. Полиэфирный гидролизат можно добавлять в виде раствора в кислоте, однако при этом надо иметь в виду, что общее количество полученного для измерения вязкости раствора должно быть 100 мл. Раствор выдерживают в течение 5 час. при комнатной температуре, после чего измеряют вязкость. В качестве холостой пробы служит раствор полиэфирного гидролизата в 95,6%  $H_2SO_4$  концентрацией 4 г/дл.

Модифицированным таким образом методом мы измерили вязкость полученных нами композиционных полiamид-полиэфирных продуктов (рис. 2, в, г). Как видно из рис. 2, в, вязкость быстро уменьшается в первые 120 мин. обменного взаимодействия, что соответствует изменению значений  $P_{\text{ПКА}}$  и  $P_{\text{пэтф}}$  (табл. 1). При увеличении относительного количества полиэфирного компонента в смеси от 10 до 20% в интервале времени термообработки 0–60 мин.  $\eta_{ud}$  (соответственно и длина поликацроамидных блоков) резко уменьшается (рис. 2, г, кривая 2). Это обусловлено ускорением обмена вследствие увеличения количества дисперсной фазы, что ведет к увеличению поверхности раздела фаз между ПКА и ПЭТФ. В интервале соотношения ПКА : ПЭТФ от 4 : 1 до 3 : 2 удельная вязкость уменьшается медленнее. Вероятно, это обусловлено тем, что увеличение содержания ПЭТФ в этом интервале ведет к увеличению размера частиц дисперсной фазы (агрегирование), благодаря чему поверхность раздела фаз увеличивается меньше. Понижение  $\eta_{ud}$  при соотношении ПКА : ПЭТФ от 3 : 7 до 1 : 4 можно объяснить тем, что в этом случае интенсивно протекает образование кроме низкоплавкого также и высокоплавкого БПЭА; последний содержит поликацроамидные блоки малой длины. Следовательно, рас-

творы соответствующих продуктов в 95,6 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> будут содержать смесь из поликарбонатных молекул большой длины (из низкоплавкого БПЭА) и также и поликарбонатные молекулы очень малой длины (из высокоплавкого БПЭА); именно низкомолекулярные фракции сильно понижают вязкость ПКА.

При увеличении времени термообработки в интервале 120—480 мин. кривые зависимости  $\eta_{ud}$  — исходное соотношение ПКА : ПЭТФ приобретают более плавный ход и не наблюдается резкого понижения  $\eta_{ud}$  в интервале соотношений масс ПКА : ПЭТФ от 9 : 1 до 4 : 1. Этот ход кривых можно объяснить улучшенной совместимостью дисперсной фазы и дисперсной среды (соответственно между двумя типами БПЭА), что делает влияние размеров поверхности раздела более слабым.

Высший химико-технологический  
институт, НР Болгария

Поступила в редакцию  
2 IV 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K. Dietrich, S. Tolsdorf, Faserforsch. und Textiltechn., 21, 295, 1970.
2. K. Dimov, J. Georgiev, Faserforsch. und Textiltechn., 24, 120, 1973.
3. K. Dimov, J. Georgiev, Angew. Makromolek. Chemie, 39, 21, 1974.
4. H. Harwood, Angew. Chemie, 77, 1124, 1965.
5. Т. Е. Рудакова, Ю. В. Мусеев, В. Ч. Пальванов, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., A16, 1356, 1974.
6. K. Dietrich, G. Reinisch, Faserforsch. und Textiltechn., 23, 366, 1972.
7. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell. Univ. Press, Ithaka, 1953, 568.
8. Руководство для практических занятий по технологии химических волокон, ред. К. Димов, София, 1970, стр. 302.
9. В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Успехи химии, 42, 1278, 1973.