

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1974

УДК 541.64 : 532.77

ИССЛЕДОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИ-*m*-ФЕНИЛЕНИЗОФТАЛАМИДА

В. И. Кленин, Л. В. Прозоров, Б. И. Жизэнюк

Для характеристики надмолекулярной структуры (НМС) концентрированных растворов поли-*m*-фениленизофталамида (фенилона) применен метод спектра мутности. Выявлена область спектра, в которой использование данного метода для характеристики НМС окрашенных растворов фенилона оказывается вполне корректным. Обнаружено формирование НМС в растворах фенилона при повышении температуры. Кинетика формирования НМС принята в качестве показателя стабильности. Исследовали НМС в концентрированных растворах (и сиропах) фенилона в зависимости от ряда факторов, определяемых условиями синтеза. Стабильность растворов фенилона снижается с ростом концентрации, молекуллярного веса полимера и содержания воды в образце сиропа. Добавки хлоридов кальция и лития улучшают качество растворителя (ДМАА) и стабилизируют сиропы.

Система фенилон – ДМАА определена как система с нижней критической точкой смешения с критической температурой в области 30–40°. Поведение системы при вариации указанных параметров синтеза полимера объяснено с точки зрения систем с НМС.

Обнаружена обратно пропорциональная зависимость прочности сформированного из сиропа волокна от размеров надмолекулярных частиц. Этот факт указывает на то, что надмолекулярные частицы, размер и концентрация которых определяются степенью удаленности условий первичной обработки раствора от бинодальной кривой, ухудшают качество готового волокна из фенилона.

В настоящее время большую актуальность приобрела проблема взаимосвязи структуры концентрированных растворов полимеров со свойствами получаемых из них изделий (волокон, пленок и т. д.) [1].

В последнее время найдена количественная взаимосвязь между эксплуатационными свойствами волокна и надмолекулярной структурой (НМС) исходного раствора поливинилхлорида [2] и ацетилцеллюлозы [3], характеризуемой методом спектра мутности [4]. В настоящей работе этот метод использован для характеристики структуры концентрированных растворов поли-*m*-фениленизофталамида (фенилона) и ее изменения при вариации ряда параметров, определяемых условиями синтеза полимера.

Экспериментальная часть *

Применение метода спектра мутности для характеристики НМС в растворах фенилона связано с некоторыми особенностями системы, а именно, разбавленные растворы слабо структурированы и в той или иной степени окрашены.

Таким образом, предварительно следовало оценить уровни «надмолекулярного» и «молекулярного» рассеяния и выявить граничную концентрацию полимера, выше которой применение метода спектра мутности оказывается вполне корректным и це-

* В экспериментальной части работы принимали участие Р. Н. Лукьянова, Л. М. Илларионова, М. Ю. Прозорова.

лесообразным. Кроме того, необходимо выяснить вклад поглощения в оптическую плотность раствора и выявить область спектра, в которой поглощение не препятствует применению метода спектра мутности для оценки НМС.

Для оценки вклада «молекулярного рассеяния» рассчитывали мутность растворов т_м фенилона в зависимости от объемной доли полимера ν_2 в ДМФА и в ДМАА в диапазоне для волны $\lambda=4000-6000$ Å по теории Дебая и Бики [5] для $M=75\,000$, соответствующего максимуму МВР промышленного образца полимера [6].

Рассчитанные значения т_м использовали для соответствующих поправок, когда экспериментально определенная суммарная мутность раствора $\tau=\tau_m+\tau_n$ (τ_n — мутность «надмолекулярного рассеяния») становится соизмеримой с т_м. Значения параметра взаимодействия μ_1 рассчитывали из второго вириального коэффициента A_2 ,

Характеристика образцов ПФИФА

Образец, №	n_D^{20}	$\eta_{уд.} \text{c} = 0,5 \text{ g/dL}$	$[\eta]$	$\bar{M}_v \cdot 10^{-4}$	$c, \text{g/dL}$	pH	$k_\tau, \text{см.час}$	Примечание
1	1,4830	1,60	2,34	13,0	18,2	7	0,74	Эмульсионная поликонденсация
2	1,4920	0,79	—	—	20,0	7	0,95	Растворы получены разбавлением исходного (20%-ного) раствора диметилацетатом
	1,4895	0,79	—	—	19,0	7	1,30	
	1,4870	0,79	—	—	18,0	7	1,77	
	1,4845	0,79	—	—	17,0	7	4,5	
	1,4830	0,79	—	—	16,0	7	4,64	
	1,4805	0,79	—	—	15,0	7	4,80	
3	1,490	0,71	1,2	7,77	$19,5 \pm 0,5$	6	1,37	4,5% ХАИК на второй стадии синтеза
	1,490	0,90	1,46	8,92	$19,5 \pm 0,5$	6	1,28	4,6
	1,490	0,94	1,57	9,54	$19,5 \pm 0,5$	6	1,16	4,75
	1,490	1,12	1,81	10,60	$19,5 \pm 0,5$	6	0,76	4,9
	1,490	1,36	2,1	12,02	$19,5 \pm 0,5$	6	0,68	5,0
4	1,4930	1,36	2,0	11,49	21,0	1,5-2	1,9	Одностадийный синтез
5	1,4922	1,21	1,95	11,3	20,6	7	0,40	Двухстадийный синтез
6	1,4925	0,97	1,54	9,35	21,2	3	0,75	То же
7	1,4925	1,1	1,73	10,26	20,0	2,5-3	1,2	»
8	1,4915	1,22	1,77	10,4	20,0	2,15	3,3	»
9	1,4875	1,56	2,25	12,6	19,5	7	0,43	»
10	1,4915	1,55	2,26	12,7	20,0	7	0,46	Эмульсионная поликонденсация

который (а также инкремент показателя преломления dn/dc для растворов фенилона в ДМФА) определен в работе [7]. Максимальный эффект поправки на «молекулярное рассеяние» проявляется в области средних концентраций полимера ($c=3-10 \text{ g/dL}$), где различие в значениях параметров НМС может превышать 10-15%. В области концентрированных растворов и сиропов ($c>15 \text{ g/dL}$) молекулярным рассеянием можно пренебречь. Однако в некоторых конкретных случаях целесообразно соопасливать уровни т_м и т_н и вносить поправку в экспериментально определяемые значения параметров НМС.

Оптическая плотность растворов фенилона в исследуемом интервале длин волн складывается из двух компонентов: оптической плотности, обусловленной мутностью $D_\tau=t \cdot l/2,3$ (l — длина кюветы), и поглощением $D_k=k \cdot l/2,3$ (k — коэффициент поглощения), т. е. $D=D_\tau+D_k$. Требуется определить область спектра, где $D_\tau \gg D_k$. Для этого прежде всего находили область спектра, для которой построение $\lg D - \lg \lambda$ имело прямолинейный характер [2]. Для $D=D(\lambda)$ растворов фенилона в ДМАА относительно ДМАА это условие выполнялось при $\lambda > 6000$ Å. Затем провели ряд дополнительных исследований. Измеряли спектр $D'=D'(\lambda)$ раствора фенилона в ДМАА ($c=20 \text{ g/dL}$; $\eta_{уд.}=1,55$) относительно свежеприготовленных растворов исходных мономеров (*m*-фенилендиамина и дихлорангидрида изофталевой кислоты (ХАИК)) в ДМАА. Принимая во внимание, что обычно поглощение полимеров вызывается теми же хромофорными группами, что и у мономеров [8], можно считать, что $D'=D_\tau$. Учитывая реакционную способность мономеров, их растворы помещали в отдельные кюветы так, чтобы суммарная концентрация мономеров и суммарная длина кювет соответствовали этим величинам для раствора полимера. Параметры НМС, рассчитанные по $D'=D'(\lambda)$ и $D=D(\lambda)$ при $\lambda > 6000$ Å, совпали, что свидетельствует о выполнении

нении равенства $D' = D_t$ и о том, что полимерная структура не вызывает дополнительного поглощения, а обуславливает увеличение D только за счет $D_t = \tau \cdot l/2,3$ (мутности системы, обвязанной НМС).

В работе использовали образцы полимера, синтезированные в лаборатории органического синтеза ВНИИСВ по методу низкотемпературной поликонденсации в растворе и эмульсионным методом [9, 10].

Молекулярные параметры образцов (M , рассчитывали по $[\eta] = 6,65 \cdot 10^{-7} \cdot M^{1,28}$ [7]), а также концентрация, pH среды, n_D^{20} (ИРФ-22) приведены в таблице. Спектр $D(\lambda)$ растворов фенилона определяли относительно растворителя (ДМАА) на спектрофотометрах СФ-4А и СФ-5. Ранее нами обнаружен эффект возрастания уровня НМС при нагревании растворов фенилона [11]. В дальнейшем этот эффект использовали для целей провоцирования структурирования в тех случаях, когда при комнатной температуре надмолекулярный порядок (НМП) незначителен. В частности, характер кинетики формирования НМП при термостатировании растворов (при 80°) применяли в качестве критерия стабильности. За показатель стабильности принята величина k_t , обратная скорости роста мутности растворов v_t , которую в свою очередь определяли по времени достижения заданного уровня мутности:

$$v_t = \frac{10}{t} \text{ см}^{-1}/\text{час} \text{ или } v_t = \frac{5}{t} \text{ см}^{-1}/\text{час}$$

Значения $k_t = (v_t)^{-1}$ приведены в таблице.

Результаты и их обсуждение

Влияние концентрации полимера на надмолекулярную структуру раствора фенилона. Реакционный сироп 2 последовательно разбавляли ДМАА до $c=15 \text{ г/дл}$ через интервал 1 г/дл (таблица, образцы 2). Вязкость растворов измеряли на вискозиметре Хепплера при напряжении сдвига $P = 1500 \text{ дин/см}^2$. Из рис. 1 видно, что для образцов с $c=15-17 \text{ г/дл}$ наблю-

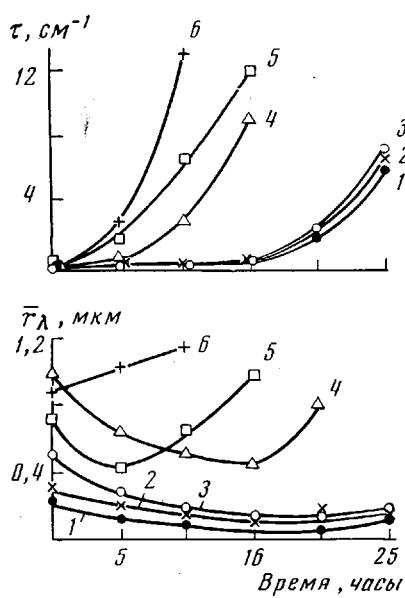


Рис. 1. Кинетика формирования НМП при термостатировании образцов 2 при 80° с концентрацией полимера 15 (1), 16 (2), 17 (3), 18 (4), 19 (5) и 20 г/дл (6)

Рис. 2. Зависимость времени инверсии размеров НМЧ (1), показателя стабильности k_t образцов (2) и энергии активации ΔH вязкого течения (3) от концентрации

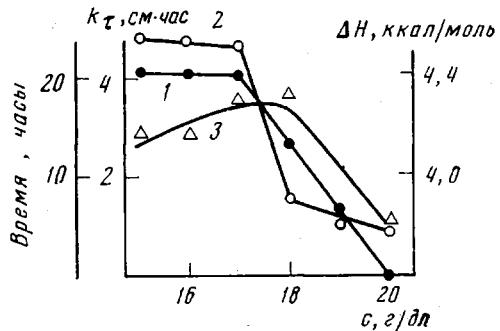


Рис. 1

Рис. 2

дается очень слабое изменение мутности в первые 10–15 час. термостатирования при 80° и $\lambda=8000 \text{ \AA}$, в то время как для $c=18-20 \text{ г/дл}$ мутность значительно возрастает уже в течение первых 5 час. термостатирования. Размеры надмолекулярных частиц (НМЧ), а именно средний радиус частиц r_λ , сложным образом изменяются в ходе термостатирования: на первом этапе происходит их уменьшение, затем увеличение. При этом числовая

концентрация НМЧ в ходе термостатирования возрастает. Сложный ход $\bar{r}_\lambda = \bar{r}_\lambda(t)$ связан, по-видимому, с возникновением зародышей частиц новой фазы. Общее число частиц увеличивается, но вклад в среднее значение размеров более мелких частиц на первом этапе приводит к уменьшению \bar{r}_λ . Дальнейший рост непрерывно формирующихся НМЧ приводит к увеличению средних размеров всей системы частиц. Исследование концентрацион-

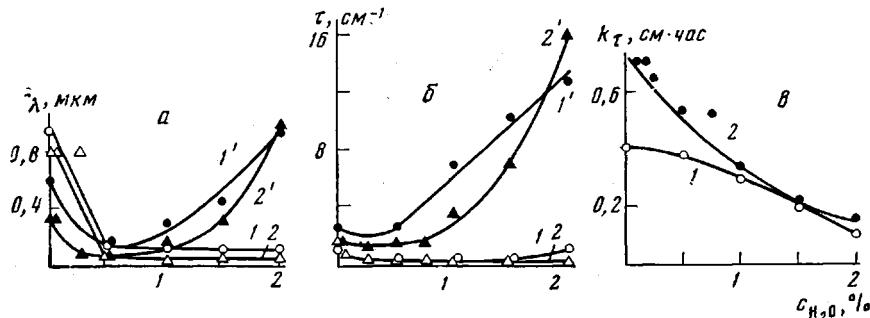


Рис. 3. Зависимость \bar{r}_λ (а), τ (б) и k_t (в) исходных образцов 5 (1) и 6 (2) и после 2 час. термостатирования образцов 5 (1') и 6 (2') от содержания воды

ной зависимости параметров НМС сиропов позволило обнаружить некоторую характеристичность концентраций 17–18%. Она проявляется в концентрационной зависимости времени инверсии средних размеров НМЧ (рис. 2, кривая 1), показателя стабильности (кривая 2), энергии активации вязкого течения ΔH (кривая 3). (ΔH рассчитана по вязкости при 20 и 80°.) Начиная с концентрации 18%, значительно увеличиваются размеры НМЧ.

Влияние молекулярного веса. Известно, что поликонденсация в растворе наиболее целесообразна, если полимер хорошо растворяется в растворителе в широком диапазоне концентраций [10]. В этом случае формование волокна можно осуществлять непосредственно из реакционной массы — сиропа, минута стадии выделения, очистки, сушки и последующего растворения полимера. Молекулярный вес образующегося при низкотемпературной поликонденсации продукта сильно зависит от соотношения исходных мономеров [10]. Этот эффект мы использовали для получения сиропов с различным молекулярным весом полимера \bar{M}_v . Синтез проводили в две стадии. На первой стадии к раствору *m*-фенилендиамина в ДМАА добавляли 95% от теоретически эквимольного количества ХАИК. Полученный раствор олигомеров нейтрализовали аммиаком. Фильтровали через батист и ультрастекловату, освобождая систему от выделившегося NH_4Cl , затем делили на пять порций. На второй стадии синтеза к каждой порции добавляли различное количество ХАИК (4,5–5,0%, таблица, образец 3). Таким образом последняя порция получена при эквимольном соотношении мономеров. Из таблицы видно, что стабильность сиропа k_t с увеличением \bar{M}_v снижается. Таким образом, формирование НМС происходит быстрее у сиропов с наибольшим молекулярным весом полимера.

Влияние содержания воды. В работах [12] показано сильное влияние содержания воды на вискозиметрические свойства концентрированных растворов фенилона. Некоторое количество влаги может содержать ДМАА, применяемый в качестве растворителя при синтезе фенилона. Последнее обстоятельство может сказаться на реакционной способности мономеров и снизить выход и молекулярный вес полимера [13].

Мы исследовали влияние содержания воды на НМС реакционных сиропов. Опыты проводили на производственных образцах фенилона 4–6 (таблица). В предварительных опытах к образцам 4 и 5 добавляли 1,5% воды. В качестве водосодержащей добавки применяли смеси ДМАА : $H_2O = 1 : 1$,

изменением концентрации сиропа при этом пренебрегали. Добавка 1,5% H_2O значительно ускоряет формирование НМС при термостатировании (80°) сиропов, при этом стабильность снижается вдвое и более. Подробное исследование влияния содержания воды на НМС проводили на образцах 5 и 6. В эти сиропы добавляли различное расчетное количество смеси DMAA : H_2O , тщательно перемешивали и выдерживали в течение суток при комнатной температуре. Затем фиксировали изменение параметров НМС при термостатировании при 80° . На рис. 3 представлена зависимость параметров НМС и стабильности от содержания воды. Размеры НМЧ и мутность системы увеличиваются тем быстрее, чем больше содержание H_2O в сиропе. Стабильность сиропов с увеличением содержания воды снижается. Таким образом, вода оказывает сильное влияние на НМС сиропов фенилона, способствует развитию НМП и уменьшению стабильности сиропов. Усиление НМС с увеличением содержания воды сопровождается ростом вязкости раствора, как это отмечалось в работах [12].

Влияние способа нейтрализации и содержания некоторых солей.

В литературе [12, 14] неоднократно указывалось, что добавки хлоридов некоторых металлов (например, Li, Ca) к аprotонным органическим растворителям дают смеси с лучшей растворяющей способностью для ряда полимеров, в том числе и для фенилона. При получении сиропов фенилона по методу поликонденсации в растворе [10] появляется необходимость в нейтрализации выделившегося хлористого водорода, который частично связывается применяемым

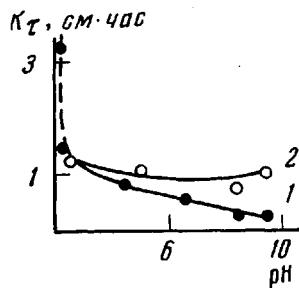


Рис. 4. Зависимость стабильности образца 8 от pH среды при нейтрализации окисью этилена (1) и аммиаком (2)

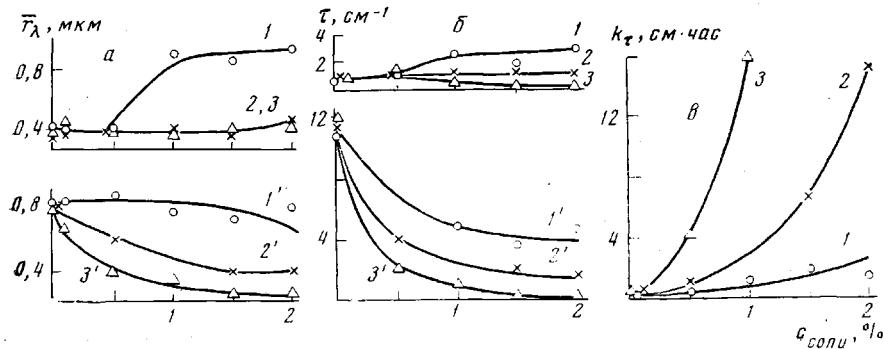


Рис. 5. Зависимость f_A (а), τ (б) и k_t образцов (в) от содержания соли для исходного образца 9 при 20° (1–3) и термостатированного 5 час. при 80° (1'–3') с добавками NH_4Cl (1), $CaCl_2$ (2) и $LiCl$ (3)

в качестве растворителя DMAA и находится в растворе в виде солянокислого DMAA. Растворы фенилона после первой стадии (синтез олигомера) имеют $pH \approx 1$, а после второй стадии (синтез полимера) — $pH \approx 3$. Нейтрализацию можно проводить аммиаком, гидридом кальция, гидратом окиси лития, окисью этилена. В результате нейтрализации образуются соли, оказывающие сильное влияние на стабильность реакционных сиропов. Образец 7 (таблица), синтезированный по двухстадийной схеме, нейтрализовали аммиаком, гидридом кальция и гидратом окиси лития. При нейтрализации CaH_2 и $LiOH$ образцы были прозрачными. При нейтрализации NH_3 получали очень мутный раствор из-за присутствия кристаллов NH_4Cl . Одну пор-

цию сиропа, содержащего NH_4Cl , отфильтровывали от соли (использовали стандартный фильтр с металлическим кожухом и фильтральцем, фильтрующим материалом служили шифон и ультрастекловата, давление 3–5 атм). Другую порцию оставляли с солью. Ход кинетики формирования НМП при термостатировании при 80° у предварительно профильтрованного сиропа

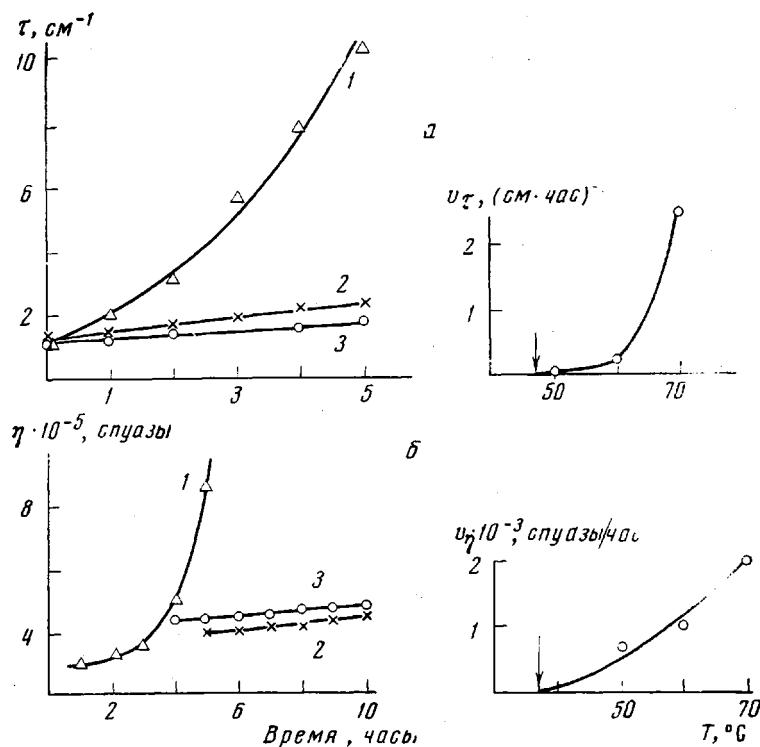


Рис. 6. Определение граничных температур из данных спектра мутности (a) и гидродинамических данных (б) для образцов 10 (a) и 9 (б) при $c=20 \text{ г/дл}$ и 70 (1); 60 (2); 50° (3). Стрелками указаны $T_{\text{пр}}$

близок к кинетике сиропа, содержащего значительное количество кристаллов хлористого аммония. Следовательно, если при фильтрации не удаляются все кристаллы NH_4Cl , их присутствие практически не сказывается на измеряемых параметрах стабильности. Нейтрализация CaH_2 и LiOH увеличивает стабильность реакционного сиропа в 6–10 раз. Из рис. 4 видно, что при нейтрализации окисью этилена стабильность сиропа снижается с ростом pH , а при нейтрализации амиаком имеет слабо выраженный минимум при нейтральных pH .

Исследовали влияние добавок солей NH_4Cl , CaCl_2 и LiCl на НМС сиропов с целью изучения их стабильности в присутствии третьего компонента (активной добавки). Хлориды кальция и лития обезвоживали прокаливанием при 450 – 600° . К навеске образца 9 добавляли рассчитанное количество соли и интенсивно перемешивали в течение 5 час. Диапазон концентраций солей 0–2 %. Фиксировали изменение параметров НМС при термостатировании сиропов при 80° . Стабильность сиропов с добавками солей определяется химической природой соли и ее концентрацией в сиропе (рис. 5). Так, стабильность сиропов, содержащих NH_4Cl , несколько повышается при $c>0,5\%$. По-видимому, присутствие NH_4Cl с $c>0,5\%$ замедляет процесс коагуляции, что приводит к некоторому увеличению стабильности сиропа. Очень сильно стабилизируют сироп добавки CaCl_2 и особенно LiCl .

Это связано, по-видимому, с тем, что данные соли образуют устойчивые комплексы [7, 15] с полимером и растворителем, причем характер образуемых комплексов определяется природой иона металла. Вероятно, комплексообразование катионов целесообразно связать с их местом в ряду активности металлов. Более активный катион (в данном случае Li^+) образует более прочные комплексы по сравнению с менее активными (Ca^{++} , NH_4^+).

Таким образом, комплексообразование в системе фенилон – ДМАА стабилизирует растворы, делая их устойчивыми к высокой температуре. Добавки LiCl ($c > 1\%$) настолько увеличивают устойчивость сиропа к воздействию температуры (80 – 90°), что даже 300 час. термостатирование не приводит к структурированию. При малых концентрациях солей ($c \approx 0,1\%$) сиропы малостабильны. Таким образом, для увеличения стабильности сиропов следует применять активные добавки солей (CaCl_2 или LiCl) или же проводить нейтрализацию сиропов, полученных по методу низкотемпературной поликонденсации в растворе, с помощью соответствующих гидридов и гидроокисей.

Фазовое состояние системы фенилон – ДМАА. Для определения температурно-концентрационной области структурирования находили характеристические диаграммы свойств, которые в определенной степени могут характеризовать диаграмму состояния системы. Образцы с различной концентрацией полимера получали разбавлением исходных образцов 6, 9, 10. Растворы термостатировали в течение нескольких часов при определенной температуре (интервал 50 – 90° через 10°). В ходе термостатирования проводили измерения спектра мутности, помещая кювету в специально изготовленную камеру, в которой циркулировала вода из термостата Вобзера. Параллельно для этих же растворов проводили измерения вязкости на реовискосметре Хенпльера. Термостатирование рабочих сосудов также проводили с помощью термостата Вобзера.

Для построения характеристических диаграмм применяли следующий прием. В указанном температурном интервале структурирования рассчитывали v_r при $\lambda = 6000 \text{ \AA}$ (как тангенс угла наклона зависимости мутности от времени на прямолинейном участке (при $T = \text{const}$, $c = \text{const}$)). Зависимость $v_r = f(T)$ экстраполировали к $v_r = 0$, определяя тем самым границу стабильности $T_{\text{пр}}^r$ раствора данной концентрации. Для образца 10 $T_{\text{пр}}^r = 47^\circ$ (рис. 6, а) и для образца 9 $T_{\text{пр}}^r = 37^\circ$ (рис. 6, б). Таким образом получали одну точку на диаграмме свойств. Такие же построения проводили для каждой концентрации и строили диаграмму граничных температур от состава $T_{\text{пр}}^r = f(c)$, которая является аналогом диаграммы состояния системы фенилон – ДМАА. Принятый способ построения диаграммы свойств представляется нам более корректным и обоснованным по сравнению с обычно используемой методикой визуального наблюдения помутнения системы. Как показывает наш опыт изучения НМС растворов полимеров, визуально наблюданное помутнение обусловлено уже значительным развитием НМП в растворах полимеров.

Аналогично обрабатывали вискозиметрические данные (рис. 6, б). Определяли временную зависимость η при $T = \text{const}$, $P = \text{const}$, $c = \text{const}$. Рассчитывали v_n как тангенс угла наклона зависимости вязкости от времени. Для каждой концентрации экстраполяцией зависимости $v_n = f(T)$ к $v_n = 0$ находили границу стабильности $T_{\text{пр}}^n$ гидродинамических свойств раствора данной концентрации. На рис. 6, б это показано для $c = 20 \text{ г/дл}$.

Вид диаграмм свойств (рис. 7) характеризует систему фенилон – ДМАА как систему с нижней критической температурой аморфного расслоения в области 30 – 40° . Расположение диаграмм свойств на температурно-концентрационной плоскости для образцов с различным молекулярным весом также характерно для систем с нижней критической точкой смешения [16] (по мере увеличения молекулярного веса критическая температура снижается). Действительно, все обнаруженные в данной работе свойства системы фенилон – ДМАА понятны с точки зрения систем с НКТС. Увели-

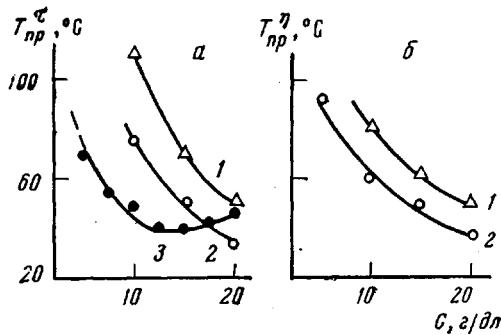


Рис. 7. Характеристические диаграммы свойств, полученные из данных спектра мутности (а) и гидродинамических данных (б), для образцов 6 (1), 9 (2) и 10 (3)

пропорциональная зависимость прочности волокна от размеров надмолекулярных частиц согласуется с данными для поливинилхлорида [2] и ацетилцеллюлозы [3].

Таким образом, надмолекулярные частицы, размер и концентрация которых определяются степенью удаленности условий переработки растворов от бинодальной кривой, ухудшают качество готового волокна фенилена.

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского
Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию
28 XII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967; С. П. Папков, Физико-химические основы производства искусственных и синтетических волокон, «Химия», 1972, стр. 108; А. Б. Пакшвер, Физико-химические основы технологии химических волокон, «Химия», 1972, стр. 52.
2. В. М. Алексеева, В. Д. Фихман, В. И. Кленин, Высокомолек. соед., А12, 2532, 1970; В. Д. Фихман, В. М. Алексеева, В. З. Волков, Сб. Производство синтетических волокон, «Химия», 1971, стр. 191.
3. В. И. Кленин, Г. П. Денисова, Е. Н. Лютая, Р. А. Миливская, З. В. Косимцева, Химич. волокна, 1972, № 2, 36.
4. В. И. Кленин, Труды молодых ученых, Изд-во СГУ, 1965, стр. 160; В. И. Кленин, О. В. Кленина, Н. К. Колнибоготчук, Сб. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, «Наука», 1966, стр. 32, 39, 45, 51; В. И. Кленин, О. В. Кленина, J. Polymer Sci., C16, 1011, 1967; В. И. Кленин, О. В. Кленина, В. В. Галактионов, Высокомолек. соед., 8, 1574, 1966; С. Ю. Щеголов, В. И. Кленин, Высокомолек. соед., А13, 2809, 1971.
5. P. Debue, A. M. Biesche, J. Chem. Phys., 18, 1423, 1950.
6. Р. Н. Грибов, В. А. Мягков, И. Ф. Девинина, Сб. Синтетические волокна, «Химия», 1969, стр. 66.
7. И. К. Некрасов, К. Г. Хабарова, А. Б. Пакшвер, Сб. Синтетические волокна, «Химия», 1969, стр. 58.
8. E. Treiber, W. Berndt, H. Toplak, Angew. Chem., 67, 69, 1955.
9. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», 1966; П. Морган, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, «Химия», 1970.
10. В. М. Сиванов, Л. Б. Соколов, Химич. волокна, 1965, № 4, 22.
11. В. И. Кленин, Л. В. Прозоров, Б. И. Жиздюк, М. Ю. Прозорова, Л. М. Илларионова, Сб. Природа студнеобразного состояния полимеров, Изд-во СГУ, 1972, стр. 14.
12. В. С. Захаров, В. А. Мягков, Н. Д. Логова, А. А. Конкин, Химич. волокна, 1968, № 1, 16; В. С. Захаров, Г. И. Кураков, В. А. Мягков, А. А. Конкин, Химич. волокна, 1969, № 1, 41; И. К. Некрасов, К. Г. Хабарова, Высокомолек. соед., Б13, 225, 1971; И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., А13, 1707, 1971.
13. Д. Ф. Соколова, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., А14, 894, 1972.
14. Пат. США 3068188, 1957; Англ. пат. 871580, 1958.
15. J. Bello, H. R. Bello, Nature, 194, 681, 1962; A. F. Diorio, E. Lippincott, L. Mandelkern, Nature, 195, 1296, 1962.
16. С. П. Папков, Физико-химические основы переработки растворов полимеров, «Химия», 1971, стр. 40.

чение молекулярного веса полимера понижает бинодаль по температурной оси, стабильность уменьшается. Добавки третьего компонента (вода — осадитель, или стабилизирующие добавки — соли) могут понижать или повышать стабильность растворов, смещая бинодаль в область более высоких или более низких температур. Указанные факторы позволяют активно воздействовать на структурирование в растворах фенилена.

Нами проведено сопоставление параметров НМС образца 6 с физико-механическими свойствами сформованного из него волокна. Обнаруженная обратно