

сольватации катиона ПОЭ цепочкой. С другой стороны, из-за плохой способности ТГФ к сольватации цезийиона последний делается доступным для аниона любой полимерной цепи, что объясняет образование отрицательных ионных тройников.

Наблюдаемый при удлинении полимерной цепи сдвиг равновесия между отдельными типами ионных образований опять указывает на значительную сольватирующую способность ПОЭ. Благодаря возможностям образования благоприятных конформаций полиэтиленоксидная цепочка может координировать даже с большим цезийионом. Все вышеизложенное подтверждает также мнение о том, что при полимеризации ОЭ в эфирных растворителях преобладающей является автосольватация активного центра полиэфирной цепью.

Центральная лаборатория полимеров  
Болгарской АН

Поступила в редакцию  
5 IV 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. I. V. Berlinova, I. M. Panayotov, Ch. B. Tsvetanov, Europ. Polymer J., 13, 757, 1977.
2. G. Löhr, G. V. Schulz, Europ. Polymer J., 11, 259, 1975.
3. C. Carvajal, K. J. Tölle, J. Smid, M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., 87, 5548, 1965.
4. I. M. Panayotov, Ch. B. Tsvetanov, I. V. Berlinova, R. S. Velichkova, Makromolek. Chem., 134, 313, 1970; I. M. Panayotov, D. T. Petrova, C. B. Tsvetanov, Makromolek. Chem., 176, 815, 1975; I. M. Panayotov, C. B. Tsvetanov, D. K. Dimov, Makromolek. Chem., 177, 279, 1976.
5. A. A. Соловьев, К. С. Казанский, Высокомолек. соед., A16, 595, 1975.
6. R. M. Fuoss, F. Accascina, Electrolytic Conductance, N. Y. 1959.
7. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, N. Y., 1960.

УДК 541.64:536.7

#### ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИКАПРОАМИД — КАПРОЛАКТАМ

Куличихин С. Г., Авдеев П. Н., Чалых А. Е.,  
Малкин А. Я.

В растворах кристаллизующихся полимеров, типичным представителем которых является поликапроамид, возможно существование двух типов фазовых равновесий — аморфного и кристаллического, причем бинодаль аморфного равновесия может располагаться как выше, так и ниже кривой ликвидуса [1]. Интерес к фазовым диаграммам таких систем обусловлен, во-первых, тем, что формование волокон из некоторых кристаллических полимеров происходит через раствор и, во-вторых, тем, что полимеризация ряда кристаллизующихся полимеров осуществляется в растворителе, в качестве которого может использоваться собственный мономер, причем фазовое состояние системы образующийся полимер — мономер оказывает влияние на кинетику полимеризации, определяя переход от гомогенного к гетерогенному механизму реакции. Однако при изучении полимеризации лактамов, как правило, рассматривают только выделение кристаллического полимера [2], совершенно не учитывая возможности существования области аморфной несовместимости. В настоящей работе предпринята попытка, применяя различные независимые методы, построить полную диаграмму фазового состояния системы поликапроамид — капролактам.

В качестве объекта исследования использовали поликапроамид, полученный методом активированной анионной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама с металлическим натрием в качестве катализатора и ацетилкапролактамом в качестве активатора. Удельная вязкость 1%-ного раствора полимера в  $H_2SO_4$ , 2,14. Для изучения фазового состояния и фазовых переходов использовали методы вискозиметрии, оптической интерферометрии и поляризационной микроскопии. Выделение кристаллического поликапроамида из растворов различной концентрации наблюдали по изменению интенсивности поляризованного света, проходящего через раствор, охлаждающийся со скоростью 1 град./мин., а также предложенным в работе [3] независимым механическим методом — по резкому возрастанию напряжения сдвига при течении раствора в ротационном приборе. Вязкость растворов в интервале температур 150–250°

определяли на ротационном вискозиметре «Реотест-2» (ГДР) с рабочим узлом цилиндр – цилиндр в изотермических условиях при ступенчатом изменении температуры и записью изменения крутящего момента. Колебания температуры по отно-

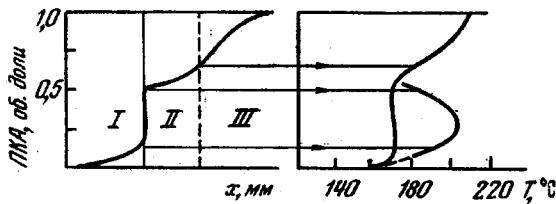


Рис. 1. Схема построения диаграммы состояния системы поликапроамид (ПКА) – растворитель по кривым распределения концентрации в зоне диффузии:

I – область однофазного раствора; II – область сосуществования двух аморфных фаз; III – область сохранения кристаллической фазы

шению к заданной  $\pm 0,5^\circ$ . Во время эксперимента раствор или расплав полимера для предотвращения окисления находился в атмосфере сухого аргона, нагретого до температуры опыта.

Методика проведения диффузионных опытов и обработка интерферограмм не отличались от описанных ранее [4]. Измерения проводили в интервале температур  $150\text{--}200^\circ$  в режиме ступенчатого подъема температуры.

В точке аморфного расслоения вязкость раствора резко уменьшается, что объясняется осаждением полимера и его удалением из рабочей зоны вискозиметра.

Интерференционный микрометр (первоначально) предполагалось использовать для определения аморфного равновесия в растворах поликапроамида в капролактаме. Однако введение в оптическую схему интерферометра поляризатора и анализатора позволило в диффузионном опыте получить информацию не только о кривой распределения концентраций вблизи фазовой границы растворимости компонентов друг в друге, но и выделить на кривой распределения ту область температур и составов, в пределах которой существует кристаллическая фаза поликапроамида, т. е. определить положение линии ликвидуса.

Рис. 1 наглядно демонстрирует схему построения фазовых точек диаграммы состояния поликапроамид – капролактам.

Сочетание различных методов позволило построить полную диаграмму фазового состояния системы поликапроамид – капролактам, которая изображена на рис. 2.

Отдельного обсуждения заслуживает вопрос о влиянии скорости деформации при вискозиметрических измерениях на фазовое разделение. Применительно к кристаллическому расслоению этот вопрос был рассмотрен нами в работе [3]. Роль деформирования при построении диаграммы фазового состояния отражается в том, что область кристаллизации на рис. 2 показана в виде интервала температур, в пределах которого переход зависит от скорости сдвига. За предельное значение температуры кристаллизации полимера из раствора принимали ту температуру, при которой начиналась кристаллизация в пределах 2–5 час. после деформирования.

Приведенные значения температур кристаллического расслоения не являются термодинамически равновесными вследствие заторможенности

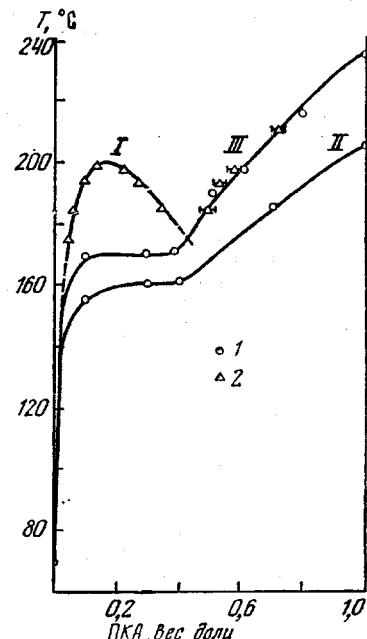


Рис. 2. Диаграмма фазового состояния системы ПКА – капролактам:

I – бинодаль аморфного расслоения; II, III – кривые ликвидуса недеформируемого и деформируемого раствора соответственно (1 – вискозиметрический метод, 2 – оптический метод)

процессов кристаллизации, однако они близки к ним из-за высокой скорости кристаллизации поликарбоната. С этой оговоркой представленную на рис. 2 зависимость можно рассматривать как диаграмму фазового состояния недеформированной и деформируемой систем поликарбонат — карбонатам.

При построении фазовой диаграммы имеет место соответствие между результатами определения точек перехода, полученных использованными в данной работе методами. Некоторые различия в области кривой кристаллического расслоения объясняются возможностью переохлаждения растворов при кристаллизации, так как метод оптической поляризационной микроскопии был применен в сканирующем по температуре режиме измерений.

Таким образом, в системе поликарбонат — карбонатам возможны два типа фазового расслоения, не зависящие друг от друга. Помимо кристаллизации поликарбоната из раствора в карбонатам в этой системе возможно и аморфное расслоение в определенном диапазоне температур и концентраций. Отсюда, например, следует, что в ходе блочной полимеризации карбонатама разделение на две аморфные фазы возможно при высоких начальных температурах реакции, когда система с низкой концентрацией полимера попадает в область температур 180–200°. При дальнейшем протекании процесса температура и концентрация полимера увеличиваются и система вновь становится однофазной до пересечения линии ликвидуса, где начинается кристаллическое выделение образующегося полимера.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»  
Институт физической химии АН ССР

Поступила в редакцию  
5 IV 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Папков, Физико-химические основы переработки растворов полимеров, «Химия», 1971.
2. T. Komoto, M. Iguchi, H. Kanetsuna, T. Kawai, Makromolek. Chem., 135, 145, 1970.
3. A. Я. Малкин, С. Г. Куличихин, Высокомолек. соед., Б19, 701, 1977.
4. A. E. Чалых, Высокомолек. соед., А17, 2603, 1975.

УДК 541.64:542.954

### ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИАМИДЫ С АТОМАМИ КИСЛОРОДА В ЦЕПИ

*Виленская Л. Н., Маличенко Б. Ф.*

Ранее было показано, что полиамиды на основе ди-(*n*-карбоксифенилового) эфира тетрафторгидрохинона [1] или 4,4'-ди(*n*-карбоксифенилового) эфира октафтормифенила [2] по термической устойчивости превосходят известные ароматические полиамиды, но из них трудно получать пленки. Представляло интерес синтезировать полиамиды, у которых атом кислорода был бы введен одновременно в молекулы дикарбоновых кислот и диаминов, и изучить их свойства.

Ниже приведены формулы элементарных звеньев синтезированных полиамидов

