

ных и линейных дефектов наполнителя (например, используя химическое или ионное травление его), можно добиться улучшения адгезии связующего к наполнителю и, соответственно, повысить механические свойства наполненного материала.

Выводы

Морфология наполненного фенольформальдегидного полимера изменяется в зависимости от величины поверхностной энергии наполнителя. Увеличение поверхностной энергии наполнителя позволяет заметно усилить прочность при изгибе и ударную вязкость пресс-материала.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С., Физико-химия наполненных полимеров, изд-во «Наукова думка», 1967, стр. 188, 191, 220.
2. Карагин В. А., Маркова Г. С., ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 362, 1961.
3. Дицлер Г. И., Сб. Электронная микроскопия твердых тел и биологических объектов, изд-во «Наука», 1969, стр. 70.
4. Куксин А. Н., Липатов Ю. С., Сергеева Л. М., Безрук Л. И., Высокомолек. соед., А12, 2332, 1970.
5. Безрук Л. И., Липатов Ю. С., Иващенко В. К., Липатова Т. Э., Пасечник Ю. В., Высокомолек. соед., Б12, 35, 1970.
6. Безрук Л. И., Физ.-химич. механика материалов, 4, 105, 1968.
7. Техника электронной микроскопии, под ред. Д. Кея и В. М. Лукьяновича, изд-во «Мир», 1965.

УДК 541.64 : 532 : 547.39

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ СТАТИСТИЧЕСКОГО СОПОЛИМЕРА ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В СЕЛЕКТИВНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

С. В. Береза, Е. А. Бектуров, С. Р. Рафиков

При изучении растворов статистического сополимера винилпирролидона и метилметакрилата в селективных растворителях (бензole, метаноле и их смесях) было отмечено [1], что при переходе от селективных растворителей к их смесям происходит разрушение вторичных структур, возникающих в селективных растворителях из-за взаимодействия между собой «нерасторимых» в этом растворителе звеньев.

Цель данной работы — изучение влияния температуры на структурную жесткость макромолекул [2], проявляющуюся в селективных растворителях.

Для этого были измерены характеристические вязкости $[\eta]$ сополимера винилпирролидона (42 мол. %) и метилметакрилата (58 мол. %) в селективных растворителях — хлорбензоле и бутаноле, их смеси (40 : 60 об. %), а также в общем растворителе — нитробензоле в интервале температур 10—100°. Смесь селективных растворителей состава 40 : 60 об. % была выбрана, исходя из результатов измерения $[\eta]$ в селективных растворителях и их смесях при 25° [1]. Характеристическая вязкость имеет максимальное значение именно при этом составе растворителей, т. е. при этих условиях достигается наиболее полное разрушение вторичной структуры.

Для измерения характеристической вязкости растворов сополимеров использовали растворители, очищенные по общепринятым методикам и имеющие следующие константы: хлорбензол — т. кип. 132, η_D^{20} 1,5248; бутанол — т. кип. 117,7°, η_D^{20} 1,3993, нитробензол т. кип. 210,9°, η_D^{20} 1,5526.

Как видно из рис. 1, характеристическая вязкость в хлорбензоле проходит через плавный ярко выраженный максимум при 50°. Первоначальное возрастание вязкости, по-видимому, обусловлено тепловым разрушением вторичной структуры и улучшением качества растворителя при повышении температуры (удаление от верхней критической температуры смешения). Понижение характеристической вязкости при дальнейшем повышении температуры в интервале 50–100° связано, вероятно, с приближением

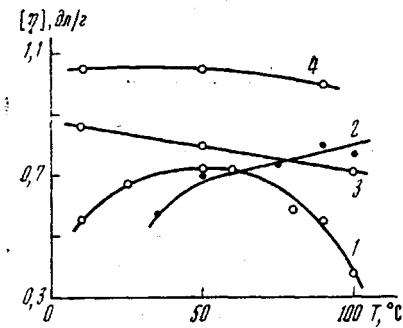


Рис. 1. Температурная зависимость характеристической вязкости сополимера винилпирролидона и метилметакрилата в хлорбензоле (1), бутаноле (2), нитробензоле (3) и смеси хлорбензол — бутанол (4)

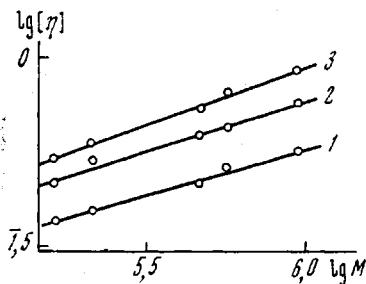


Рис. 2. Логарифмическая зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса сополимера винилпирролидона и метилметакрилата в хлорбензоле при 100 (1), 10 (2) и 50° (3)

к нижней критической температуре смешения, которая в данном случае не достигнута, так как, по-видимому, лежит выше температуры кипения раствора.

Прохождение характеристической вязкости через максимум при повышении температуры для привитых сополимеров наблюдал Дондос [3], объясняя это исчезновением «сегрегированной» структуры. В нашем случае для статистического сополимера возникновение разделенных структур маловероятно. Такой температурный ход характеристической вязкости, размеров и второго вириального коэффициента получен Дельмасом и Паттер-

Таблица 1

Вязкость и молекулярный вес фракций сополимера винилпирролидона и метилметакрилата (42 : 58 мол. %) в хлорбензоле при разных температурах

Фракция, №	$M_w \cdot 10^{-3}$	[η] при температуре, °C		
		10	50	100
7	785	0,75	0,91	0,56
5	510	0,65	0,81	0,51
4	440	0,63	0,73	0,46
3	227	0,54	0,59	0,39
2	182	0,47	0,54	0,37

соном [4] для растворов полизобутилена в дигидрофталевом эфире, где есть нижняя критическая температура смешения, близкой которой второй вириальный коэффициент стремится к нулю и размеры близки к невозмущенным (вторая 0-точка). Здесь характеристическая вязкость изменяется в соответствии с предсказаниями теории Пригожина [5].

Во втором селективном растворителе — бутаноле — она возрастает при повышении температуры от 35 до 100°, что также связано с разрушением

вторичных структур. В общем растворителе и смеси селективных растворителей характеристическая вязкость с ростом температуры изменяется незначительно, что объясняется отсутствием в этих растворителях структурирования.

При 10, 50 и 100° были измерены характеристические вязкости фракций исследуемого сополимера (табл. 1) и определены константы уравнения Марка — Куна — Хаувинка из логарифмической зависимости вязкости от молекулярного веса (рис. 2). При повышении температуры экспонент a сначала возрастает от 0,27 до 0,40, а затем снова уменьшается до 0,28 (табл. 2).

Таблица 2

Молекулярные характеристики сополимера винилпирролидона и метилметакрилата (42 : 58 мол. %) при различных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	$K \cdot 10^2$	a	$K_0 \cdot 10^3$	σ
10	1,9	0,27	14,0	2,54
50	31,6	0,40	14,9	2,62
100	1,2	0,28	10,8	2,37

По методу Штокмайера — Фиксмана [6] были рассчитаны величины K_0 , характеризующие невозмущенные размеры макромолекул, и далее значения конформационного параметра σ , характеризующего степень развернутости макромолекул. Из табл. 2 видно, что K_0 и σ , изменяющиеся с повышением температуры симбатно характеристической вязкости, так же как и структурирование, выражющееся в тенденции к скручиванию и ухудшению качества растворителя, при приближении к нижней и верхней критическим температурам смешения ведут к уменьшению степени развернутости цепи.

Величинам K_0 и σ нельзя придавать абсолютного значения, так как в случае тенденции к сворачиванию молекулярных цепей в селективных растворителях структурирование будет проявляться как повышенная «кажущаяся» гибкость.

Таким образом, повышение температуры оказывает существенное влияние на конформацию макромолекул сополимера винилпирролидона и метилметакрилата в селективных растворителях.

Выходы

1. Измерена характеристическая вязкость фракций сополимера винилпирролидона и метилметакрилата в селективных растворителях — хлорбензоле и бутаноле в интервале 10—100°.

2. Показано, что характеристическая вязкость в хлорбензоле, а также молекулярные характеристики сополимера при повышении температуры претерпевают заметные изменения, проходя через максимум при 50°.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
6 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

- Е. А. Бектуров, С. В. Береза, З. Х. Бакауова, Изв. АН КазССР, серия химич., 1971, № 5, 81.
- С. Я. Френкель, Диссертация, 1962.
- A. Dondos, Europ. Polymer J., 5, 767, 1969.
- I. Delmas, D. Patterson, Polymer, 7, 513, 1966.
- I. Prigogine, Molecular theory of Solutions, Amsterdam, 1967.
- W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.