

Связь С—Н имеет большой дипольный момент, обусловленный в основном дипольным моментом гибридной (sp^3)_c-орбитали атома углерода [11—13]. Большое значение дипольного момента ни в коей мере не свидетельствует о сильно выраженной полярности, поскольку полярность связи определяется разностью заселеностей атомных орбиталей ($\rho_1 - \rho_2$). Согласно полученным результатам ρ_1 и ρ_2 мало отличаются друг от друга.

Дипольный момент связи С—Н при изменении окружения меняется в заметных пределах и имеет тенденцию к уменьшению с ростом числа соседних С—С-связей. Связи С—С обладают небольшими дипольными моментами, которые определяются в основном степенью несимметричности ближайшего окружения. Электроны в связи С—С смещаются в сторону атома С, к которому примыкает большее число связей С—С. Влияние дальнего окружения на связи С—Н и С—С проявляется менее четко.

Данные по дипольным моментам отдельных связей могут найти применение при теоретическом исследовании физических и физико-химических свойств полимеров.

Выводы

На примере трех олефиновых полимеров показано, что при замене связи С—Н на С—С электроны соседних связей испытывают смещение (в пределах 0,01—0,02 e) в сторону общего атома углерода. Вклад ковалентных состояний при этом не меняется.

Институт химии Башкирского филиала
АН СССР

Поступила в редакцию
7 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, Высокомолек. соед., 6, 1016, 1967.
2. В. А. Фок, Докл. АН СССР, 73, 735, 1950.
3. А. С. Higley, J. Lennard-Jones, J. A. Pople, Proc. Roy. Soc., A220, 446, 1953.
4. И. Ц. Ляст, Ж. структ. химии, 5, 92, 1964.
5. И. Ц. Ляст, Ж. структ. химии, 7, 80, 1966.
6. И. Ц. Ляст, Т. С. Ямпольская, Э. М. Жданова, Ж. структ. химии, 10, 757, 1969.
7. И. Ц. Ляст, В. Г. Кашицина, Ж. структ. химии, 10, 1133, 1969.
8. Р. М. Ritter, J. Chem. Phys., 7, 80, 1966.
9. И. Ц. Ляст, Р. Г. Нусратуллин, Сб. Теория электронных оболочек атомов и молекул, Вильнюс, 1971, стр. 208.
10. И. Ц. Ляст, Н. П. Понюайте, Ж. структ. химии, 12, 496, 1971.
11. D. Peters, J. Chem. Phys., 51, 1566, 1969.
12. A. G. Turner, A. F. Saturno, P. Hawk, D. G. Ragg, J. Chem. Phys., 40, 1919, 1964.
13. E. Gey, U. Havemann, L. Zülicke, Theor. chim. acta, 12, 313, 1968.

УДК 532.77:539.55:541.64

К ВОПРОСУ ОБ ИНТЕРПРЕТАЦИИ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

B. П. Будтов

Обычно [1] концентрационную зависимость вязкости η растворов полимеров выражают в виде соотношения

$$\eta = Ac^\beta,$$

где A — коэффициент, не зависящий от концентрации c , а $\beta = d \lg \eta / d \lg c$.

Экспериментально зависимость $\lg \eta$ от $\lg c$ выражается кривой с переменным наклоном β . Причем, в некоторой узкой области концентраций ($c \approx c_n$) наблюдается резкое изменение величины β , выше которой ($c > c_n$) β постоянна и равна 4–7 для разных систем полимер — растворитель [1–3] *.

Обычно [1–5] предполагается, что такое резкое изменение наклона зависимости $\lg \eta$ от $\lg c$ при $c = c_n$ или постоянство β при $c > c_n$ связано с образованием сетки «захлестов», «переплетений» в концентрированных растворах полимеров.

Действительно, с ростом c полимерные клубки могут проникать друг в друга и образовывать при $c = c_c$ флюктуационную сетку, связанную с перехлестом макромолекул. Так как считается, что $c_c = c_n$, то во многих

работах для нахождения c_c и изучения связи c_c с молекулярным весом и термодинамическими параметрами системы используются построения графиков зависимости $\lg \eta$ от $\lg c$ для определения c_n .

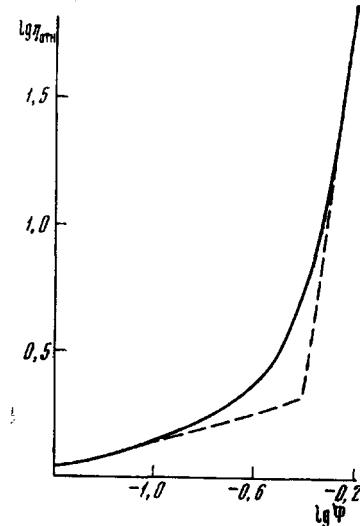


Рис. 1. Зависимость $\lg \eta_{\text{отн}}$ от $\lg \Phi$ для супензии жестких сферических частиц

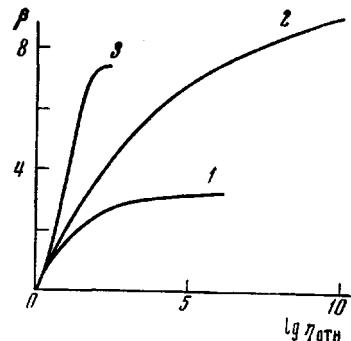


Рис. 2. Зависимость β от $\lg \eta_{\text{отн}}$ для растворов полимеров при $\gamma = 0,3$ (1) и $0,2$ (2) и супензии невзаимодействующих частиц (3)

Однако такой метод определения c_c и интерпретации концентрационной зависимости вязкости растворов полимеров представляется недостаточно обоснованным, а метод определения c_n искусственным и связанным со спецификой построения графиков в двойном логарифмическом масштабе ($\lg \eta \sim \lg c$).

Чтобы показать искусственность метода определения c_n и $c_n = c_c$, в качестве модельной системы рассмотрим супензию шариков или латексов полимера. В этой системе невозможно образование сетки перехлестов, однако так же, как и в растворах гибких макромолекул, в супензии осуществляется гидродинамическое взаимодействие между движущимися частицами.

Широкие исследования вязкости супензии жестких сферических частиц (стеклянные шарики, латексы полимеров) позволяют представить концентрационную зависимость вязкости в виде обобщенной кривой $\lg \eta = f(\Phi)$, где Φ — объемная доля частиц в супензии [6]. Эта обоб-

* Величинами c_n , Φ_n (см. далее) обозначены характерные точки (резкое изменение величины β) на зависимостях β от c для растворов полимеров и β от Φ для супензий жестких частиц; c_c — концентрация образования флюктуационной сетки «захлестов».

щенная кривая $\eta(\Phi)$ качественно и количественно [7] описывается теоретической зависимостью $\eta(\Phi)$ для модели «экранирующей сферы», основанной только на законах макроскопической гидродинамики [8, 9] и учитывающей межмолекулярное гидродинамическое взаимодействие.

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости вязкости суспензии в двойном логарифмическом масштабе по данным работы [6] ($\lg \eta \sim \lg \Phi$). Так же как и для растворов полимеров в области малых Φ наблюдаются малые и переменные значения β ; при некотором значении Φ ($\Phi = \Phi_k \approx 0,4$) наблюдается резкое изменение наклона зависимости $\lg \eta = f(\lg \Phi)$ и при $\Phi > \Phi_k$ β практически постоянна и равна 7,5 (рис. 2, кривая 3). Это предельное значение $\beta(\Phi > \Phi_k)$ очень близко к значениям β , определяемым для растворов полимеров.

Как видно, наличие резкого изменения наклона при исследовании зависимости $\lg \eta$ от $\lg \Phi$ для суспензии частиц нельзя связывать с образованием сетки перехлестов. В то же время подобная зависимость β от c следует из теории вязкости [10] не сильно концентрированных растворов полимеров ($c < 30\%$), учитывающей межмолекулярные гидродинамические и термодинамические взаимодействия без привлечения гипотезы о сетке захлестов. На рис. 2 приведена зависимость β от $\lg \eta_{отн}$ при двух значениях параметра межмолекулярных термодинамических взаимодействий $\gamma = 0,1$ и $0,3$ («плохой» и «хороший» растворитель), которая близка к экспериментальной [3]. Зависимость β от $\lg \eta_{отн}$, а также область резкого изменения зависимости $\lg \eta$ от $\lg c$ инвариантна относительно произведения $c[\eta]$, что и определяет зависимость c_η от молекулярного веса полимера.

В заключение автор выражает благодарность А. М. Лобанову за ценные критические замечания, высказанные при обсуждении работы.

Выводы

Показано, что широко распространенный метод определения концентрации, при которой происходит образование сетки «перехлестов» — изучение зависимости $\lg \eta$ от $\lg c$ — является необоснованным.

Для определения условия образования сетки в растворах полимеров необходимо привлекать другие методы исследования.

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
10 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
2. Т. Фокс, С. Грати, С. Лошек, Сб. Реология, под ред. Ф. Эйриха, Изд-во иностр. лит., 1962.
3. S. Onogi, T. Masuda, N. Miyanaga, Y. Kimura, J. Polymer Sci., 5, A-2, 899, 1967.
4. F. Bueche, Physical Properties of polymers, N. Y. 1962.
5. Р. Портэр, Д. Джонсон, Сб. Химия и технология полимеров, 1966, № 11, 3.
6. D. Thomas, J. Colloid. Sci., 20, 267, 1965.
7. R. Simha, T. Somgynsky, J. Colloid. Sci., 20, 278, 1965.
8. R. Simha, J. Appl. Phys., 23, 1020, 1952.
9. Б. П. Будто, Вестник ЛГУ, 1969, № 4, 78.
10. Б. П. Будто, Высокомолек. соед. А12, 1355, 1970.