

УДК 678.01:53 + 678.746

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ
ПОЛИСТИРОЛА*Б. И. Сажин, В. П. Шубаев*

Сопоставление зависимостей электропроводности жидкостей от температуры и других параметров с аналогичными зависимостями вязкости способствует выяснению молекулярного механизма процесса электропроводности. Например, для многих низкомолекулярных жидкостей справедливо правило Вальдена [1—4]: произведение электропроводности на вязкость является постоянной величиной, не зависящей от температуры

$$\sigma \eta = \text{const.} \quad (1)$$

Выполнение этого правила свидетельствует о том, что энергия взаимодействия сольватированного иона с молекулами жидкости близка к энергии связи между молекулами. В этом случае локальная вязкость $\eta_{\text{л}}$, характеризующая подвижность ионов χ , изменяется с температурой прямо пропорционально измеряемой макроскопической вязкости. Кроме того, концентрация ионов не изменяется с температурой, т. е. отсутствует тепловая диссоциация молекул. При невыполнении хотя бы одного из этих условий соотношение (1) должно нарушаться.

Настоящая работа имеет целью проверить выполнимость правила Вальдена для растворов типичных полимерных диэлектриков и тем самым приблизиться к выяснению механизма электропроводности этих систем.

Методика измерений

Были изучены зависимости σ и η растворов полистирола (ПС) с $M = 3,2 \cdot 10^5$ при различной концентрации ($w_2 = 0 \div 12\%$) в бензole от температуры в интервале $10 \div 70^\circ$.

Методика приготовления растворов ПС и измерения их электропроводности описана в работе [5]. Для повышения электропроводности в раствор вводили 5% по весу метилэтилкетона.

Вязкость растворов ПС измеряли шариковым вискозиметром Хеппнера с максимальной погрешностью $\pm 1\%$. Экспериментально было установлено, что при изменении скорости падения шарика от 0,015 до 10 см/сек закон Стокса выполняется для исследованных нами растворов, и следовательно, течение имеет newtonianский характер.

Экспериментальные данные и их обсуждение

На рис. 1, а и б представлены зависимости $\lg \sigma$ и $\lg \eta$ растворов ПС с $M = 3,2 \cdot 10^5$ в бензole от обратной абсолютной температуры для различных концентраций полимера ($0 \div 12\%$ по весу).

В исследованном интервале температур ($10 \div 70^\circ$) эти зависимости имеют линейный характер и могут быть описаны экспонентами вида:

$$\sigma = A \exp \left(-\frac{u_\sigma}{RT} \right), \quad \eta = B \exp \left(\frac{u_\eta}{RT} \right). \quad (2)$$

Здесь A и B — предэкспоненциальные множители, u_σ и u_η — соответственно энергии активации электропроводности и вязкого течения.

Как показано на рис. 2, u_σ и u_η , рассчитанные по формулам (2), увеличиваются прямо пропорционально квадрату концентрации полимера, т. е.

$$u_\sigma = u_{\sigma_0} + k_1 w_2^2, \quad u_\eta = u_{\eta_0} + k_2 w_2^2, \quad (3)$$

где u_{σ_0} и u_{η_0} — соответственно энергии активации электропроводности и вязкости растворителя, k_1 и k_2 — коэффициенты пропорциональности, причем для всех исследованных нами концентраций, включая и $w_2 = 0$, $u_\sigma > u_\eta$.

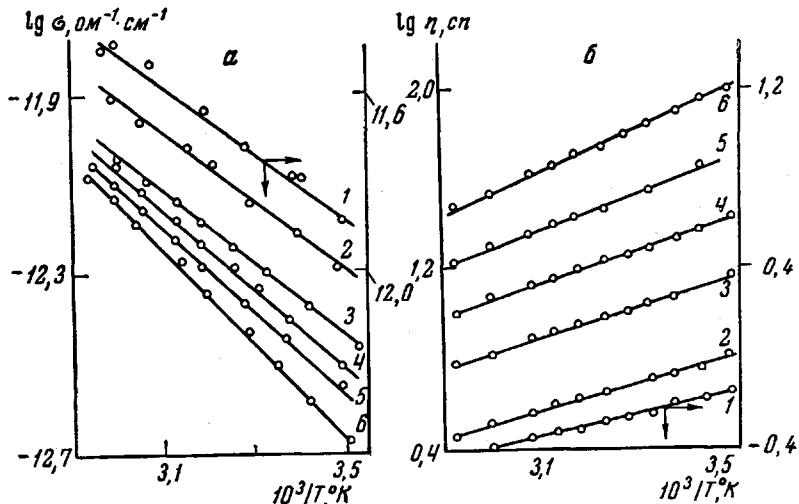


Рис. 1. Зависимость $\lg \sigma$ (а) и $\lg \eta$ (б) от обратной абсолютной температуры для растворов ПС с $M = 3,2 \cdot 10^5$ в бензоле различной концентрации:

а — 1, 2, 3, 4, 5 и 6 — $w_2 = 0, 2, 4, 6, 8$ и 10% по весу соответственно,
б — 1, 2, 3, 4, 5 и 6 — $w_2 = 0, 4, 6, 8, 10$ и 12% по весу соответственно

Из рис. 2 видно также, что графически u_σ можно разложить на следующие компоненты

$$u_\sigma = u_{\eta_0} + u_Q + k_2 w_2^2 + k_3 w_2^2, \quad (4)$$

где $k_3 = k_1 - k_2$.

В связи с тем, что $u_\sigma > u_\eta$ величина произведения $\sigma \eta$ согласно (2) возрастает при нагревании (таблица).

Значение произведения $\sigma \eta$ в зависимости от температуры и концентрации полистирола в растворе

Температура, °C	$w_2 = 0\%;$	$v = 1,33$	$w_2 = 4\%;$	$v = 1,35$	$w_2 = 6\%;$	$v = 1,39$	$w_2 = 8\%;$	$v = 1,43$	$w_2 = 10\%;$	$v = 1,47$
	$\sigma \eta \cdot 10^{13}$ $\text{см}^3 \text{сек}^{-1} \text{ом} \cdot \text{см}$	$\sigma \eta \cdot 10^{13}$	$\sigma \eta \cdot 10^{13}$ $\text{см}^3 \text{сек}^{-1} \text{ом} \cdot \text{см}$	$\sigma \eta \cdot 10^{13}$	$\sigma \eta \cdot 10^{13}$ $\text{см}^3 \text{сек}^{-1} \text{ом} \cdot \text{см}$	$\sigma \eta \cdot 10^{13}$	$\sigma \eta \cdot 10^{13}$ $\text{см}^3 \text{сек}^{-1} \text{ом} \cdot \text{см}$	$\sigma \eta \cdot 10^{13}$	$\sigma \eta \cdot 10^{13}$ $\text{см}^3 \text{сек}^{-1} \text{ом} \cdot \text{см}$	$\sigma \eta \cdot 10^{13}$
10	8,95	8,25	24,0	47,0	43,0	125	63,0	260	90	610
20	10,5	9,40	25,0	47,0	46,0	124	70,0	260	110	625
30	10,95	8,75	27,0	47,5	52,5	128	79,0	270	122	615
40	11,5	9,30	28,5	47,0	54,5	120	81,5	270	137	645
60	13,0	9,45	30,0	46,0	61,0	120	92,0	265	143	610

Из соотношений (2) можно получить выражение, аналогичное (1), но более общее: $\sigma \eta^v = \text{const}$, где $v = u_\sigma / u_\eta$, т. е. величина v характеризует степень отклонения исследуемой системы от правила Вальдена.

Из таблицы видно, что величина $\sigma\eta^v$ действительно остается постоянной при нагревании, а значение v больше единицы и увеличивается с ростом концентрации полимера в растворе.

Итак, полученные нами результаты свидетельствуют о том, что правило Вальдена неприменимо к растворам ПС. Следовательно, локальная вязкость, характеризующая подвижность ионов в растворе, изменяется непропорционально макроскопической, что указывает на существенное различие молекулярных процессов, определяющих электропроводность и вязкость растворов ПС. Следует отметить, что правило Вальдена не выполняется и для исходного растворителя ($w_2 = 0$). Это может быть связано как с явлением тепловой диссоциации молекул ионогена [6, 7], так и с различным взаимодействием иона с молекулами и молекул между собой [8]. Характерно, что с повышением концентрации полимера отклонение от правила Вальдена становится все более существенным: возрастает разность $\eta_\sigma - \eta_\eta$ (рис. 2), увеличивается значение показателя v (таблица), т. е. явление электропроводности растворов ПС зависит от специфических взаимодействий ионов с макромолекулами в растворе.

Рис. 2. Зависимость η_σ (1) и η_η (2) от квадрата концентрации полимера для системы ПС ($M = 3,2 \cdot 10^5$) — бензол. 3 соответствует значениям $\eta_\eta + (\eta_\sigma - \eta_{\eta_0})$

Как видно из рис. 1, *a*, при увеличении концентрации ПС с все более резко повышается при нагревании. Согласно (2) и (3) это связано с увеличением энергии активации электропроводности η_σ . Из выражения (4) видно, что первые два компонента η_σ не зависят от w_2 ; эти члены характеризуют изменение с температурой концентрации ионов [9] и их подвижности в самом растворителе. Третий и четвертый компоненты возрастают прямо пропорционально квадрату концентрации полимера. Такая зависимость характерна для процессов, обусловленных взаимодействием растворителя с макромолекулами [10]. При наличии ионов в растворе их поляризующее действие приведет к некоторому увеличению энергии взаимодействия сольватирующих молекул растворителя с полимерными цепями по сравнению с таковой для чистого растворителя. Компоненты $k_2 w_2^2$ и $k_3 w_2^2$, возможно, и связаны с таким взаимодействием сольватированных ионов с макромолекулами.

Выводы

1. Исследованы зависимости электропроводности и вязкости растворов ПС с $M = 3,2 \cdot 10^5$ в бензole различной концентрации от температуры ($10 \div 70^\circ$).
2. Установлено, что энергия активации электропроводности и вязкого течения изменяются прямо пропорционально квадрату концентрации полимера. При этом $\eta_\sigma > \eta_\eta$ во всем изученном нами интервале концентраций, включая и $w_2 = 0$.
3. Показано, что правило Вальдена неприменимо к растворам ПС, а выполняется более общее соотношение: $\sigma\eta^v = \text{const}$.

Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию
1 VI 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Walden, Z. phys. Chem., 55, 249, 1906.
2. А. М. Лазарев, Ж. эксперим. и теор. физ., 11, 330, 1932.
3. П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинский, И. В. Вачаев, Ф. А. Городецкая, С. С. Житников, Ж. физ. химии, 9, 376, 1937.
4. П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинский, Н. И. Шишкин, Ж. техн. физ., 8, 715, 1938.
5. J. R. Purdon, M. Morton, J. Polymer Sci., 57, 453, 1962.
6. Г. И. Сканави, Физика диэлектриков (область слабых полей), Гостехиздат, М.—Л., 1949.
7. А. М. Лазарев, И. Н. Ращектаев, Ж. техн. физ., 5, 1206, 1935.
8. B. Jachim, Acta phys. Polon., 24, 785, 1963.
9. А. Н. Крестовников, В. Н. Вигдорович, Химическая термодинамика, Металлоиздат., М., 1962.
10. С. А. Гликман, Введение в физическую химию высокополимеров, Изд. Саратовского государственного университета, 1959.

ELECTROCONDUCTIVITY SOLUTIONS OF POLYSTYRENE

B. I. Sazhin, V. P. Shuvaev

Summary

The temperature dependence of the electroconductivity σ and viscosity η of polystyrene (PS) with $M = 3.2 \cdot 10^5$ in benzene solutions of various concentration (0—12%) has been investigated for temperatures ranging from $T = 10 \div 70^\circ$. It has been found that the dependence of σ and η on the temperature can be expressed by the usual exponential equations. The activation energy of electroconductivity for all the solutions investigated was found to be higher than that for viscous flow. It has been shown that Walden's rule is inapplicable to solutions of PS in benzene, i. e. $\sigma\eta^v = \text{const}$.