

УДК 678.01:53+678.746

ИЗУЧЕНИЕ ПОДВИЖНОСТИ ИОНОВ НИТРОБЕНЗОЛА В РАСТВОРАХ ПОЛИСТИРОЛА

В. И. Сажин, В. П. Шуваев

Электропроводность σ жидких диэлектриков имеет ионный характер и в соответствии с соотношением

$$\sigma = \sum_i q_i n_i \mu_i \quad (1)$$

определяется зарядом q_i , концентрацией n_i и подвижностью μ_i носителей заряда. В работах [1—3] было показано, что электропроводность растворов полистирола (ПС) в бензоле существенно уменьшается с увеличением концентрации W_2 полимера и его молекулярного веса \bar{M} . Зависимость σ от температуры T может быть описана экспоненциальным выражением

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{U_\sigma}{RT}\right), \quad (2)$$

где A — предэкспоненциальный множитель, U_σ — энергия активации электропроводности, которая связана с W_2 в исследованном интервале концентраций соотношением:

$$U_\sigma = U_{\sigma_0} + kW_2^2. \quad (3)$$

Здесь U_{σ_0} — энергия активации электропроводности растворителя, k — постоянная величина.

В работах [2, 3] было высказано предположение, что зависимость σ от W_2 , \bar{M} и T обусловлена влиянием этих факторов на подвижность ионов в полимерных растворах. Экспериментальные подтверждения этого предположения отсутствуют. В связи с этим нами была изучена подвижность ионов нитробензола (NO_2^+ и C_2H_5^-) в растворах ПС с $\bar{M} = 5 \cdot 10^4$; $1,4 \cdot 10^5$; $2,6 \cdot 10^5$; $3,2 \cdot 10^5$ и $6,5 \cdot 10^5$ в бензоле в зависимости от концентрации полимера (0 ÷ 12% по весу) в интервале температур от 10 до 50°.

Для измерений μ использовали метод, аналогичный описанному в работе [4], но модифицированный нами для растворов полимерных диэлектриков. Метод основан на измерении зависимости от времени тока эмиссии носителей заряда с поверхности жидкого электрода, в качестве которого использовался 20%-ный раствор нитробензола в исследуемой диэлектрической жидкости. При приложении электрического поля V в момент времени t_1 плотность тока ионной эмиссии линейно возрастает до момента t_2 , когда ионы достигают противоположного электрода, после чего устанавливается равновесный ток. Подвижность ионов рассчитывали по формуле

$$\mu = \frac{d^2}{V \cdot \Delta t}, \quad \text{см}^2/\text{в} \cdot \text{сек},$$

где d — толщина слоя исследуемой диэлектрической жидкости, $\Delta t = t_2 - t_1$. Была проведена экспериментальная проверка метода, в частности, установлена независимость подвижности ионов от напряженности электрического поля в интервале от 1000 до 2200 в/см и при изменении концентрации нитробензола в проводящем слое от 10 до 30% по весу. Выбор нитробензола в качестве источника носителей заряда обусловлен использованием этого вещества в качестве ионогенной добавки в работах [1—3].

На рис. 1 показаны зависимости $\lg \kappa_+$ и $\lg \kappa_-$ от обратной температуры для различных концентраций полимера в растворе. В исследованном интервале температур эти зависимости имеют линейный характер и могут быть описаны экспонентами вида

$$\kappa_{\pm} = a_{\pm} \exp\left(-\frac{U_{\pm}}{RT}\right), \quad (4)$$

где a_{\pm} — предэкспоненциальные множители, а U_{\pm} — энергии активации подвижности положительного и отрицательного ионов.

Как видно из рис. 2, U_+ (кривая 1) и U_- (кривая 3), рассчитанные по формуле (4), увеличиваются прямо пропорционально квадрату концентрации полимера, т. е.

$$U_{\pm}(W) = U_{\pm}(0) + k_1 W_2^2, \quad (5)$$

где $U_+(0)$ и $U_-(0)$ — соответственно энергии активации подвижности положительного и отрицательного ионов в бензоле. Коэффициент пропорциональности k_1 одинаков для положительного и отрицательного ионов и равен коэффициенту k в выражении (3) для электропроводности (кривая 2 рис. 2, a построена по данным работы [3]). Примечательно, что разность $U_+ - U_-$ не зависит от W_2 и составляет примерно 0,9 ккал/моль, что, по-

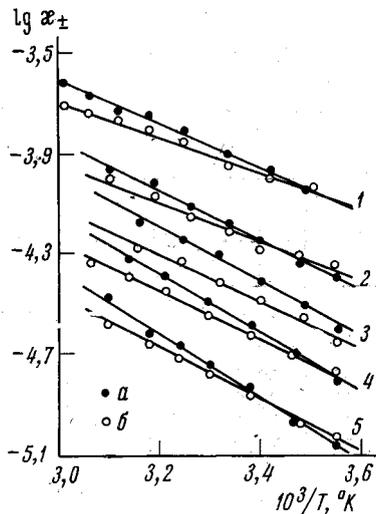


Рис. 1. Зависимость логарифма подвижности положительного и отрицательного ионов в растворах полистирола ($\bar{M} = 3,2 \cdot 10^5$) в бензоле от обратной температуры:

1—5 — $W_2 = 4, 6, 8, 10$ и 12% по весу соответственно: a — для положительного, b — для отрицательного иона

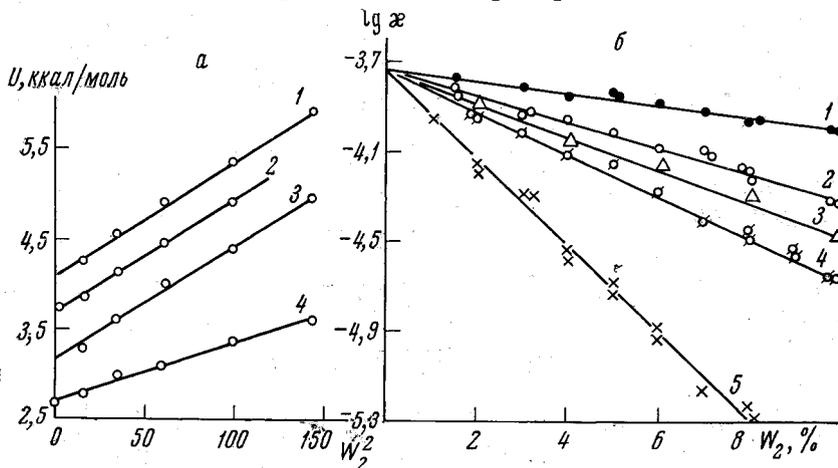


Рис. 2. Зависимость энергии активации подвижности положительного (1) и отрицательного (3) ионов, электропроводности (2) и вязкого течения (4) от квадрата концентрации полимера в растворе (а) и логарифма подвижности ионов от концентрации полимера (б) для системы ПС — бензол:

б: 1—5 — $\bar{M} = 5 \cdot 10^4; 1,4 \cdot 10^5; 2,6 \cdot 10^5; 3,2 \cdot 10^5$ и $6,5 \cdot 10^5$ соответственно

видимому, связано со свойствами самих ионов, а не среды, в которой они движутся. Аналогичная разница в энергиях активации положительных и отрицательных ионов (0,8 ккал/моль) наблюдалась и в работе [5] для циклогексана. Из сопоставления значений U_+ и U_- с энергиями актива-

Таблица 1

Значения произведения $\kappa \eta$ в зависимости от температуры и концентрации полистирола в растворе

T, °C	W ₂ = 4%; γ ₊ = 1,50 γ ₋ = 1,20		W ₂ = 6%; γ ₊ = 1,50 γ ₋ = 1,20		W ₂ = 8%; γ ₊ = 1,55 γ ₋ = 1,30		W ₂ = 10%; γ ₊ = 1,60 γ ₋ = 1,30		W ₂ = 12%; γ ₊ = 1,65 γ ₋ = 1,40	
	$\frac{\kappa \eta \cdot 10^4}{\text{ст} \cdot \text{см}^2} \cdot \text{с} \cdot \text{сек}$	$\kappa \eta \gamma \cdot 10^4$	$\frac{\kappa \eta \cdot 10^4}{\text{ст} \cdot \text{см}^2} \cdot \text{с} \cdot \text{сек}$	$\kappa \eta \gamma \cdot 10^4$	$\frac{\kappa \eta \cdot 10^4}{\text{ст} \cdot \text{см}^2} \cdot \text{с} \cdot \text{сек}$	$\kappa \eta \gamma \cdot 10^4$	$\frac{\kappa \eta \cdot 10^4}{\text{ст} \cdot \text{см}^2} \cdot \text{с} \cdot \text{сек}$	$\kappa \eta \gamma \cdot 10^4$	$\frac{\kappa \eta \cdot 10^4}{\text{ст} \cdot \text{см}^2} \cdot \text{с} \cdot \text{сек}$	$\kappa \eta \gamma \cdot 10^4$

а) Для положительного иона

10	57,3	142	63,0	245	74	460	84	870	85	1600
20	62,0	147	69,5	245	84	455	100	870	89	1550
30	66,0	148	76,0	245	91	450	110	880	11	1600
40	71,5	148	80,0	245	97	440	118	860	122	1600
50	74,0	146	84,0	240	104	440	127	870	145	1550

б) Для отрицательного иона

10	58,7	87	67,3	115	63	170	89	290	85	510
20	61,3	88	69,5	115	68	175	92	270	89	500
30	63,0	87	73,5	117	73	172	96	275	97	510
40	65,0	86	75,5	118	78	175	102	275	107	515
50	67,0	87	78,0	117	81	175	108	275	120	520

Таблица 2

Изменение суммарной подвижности ионов χ и электропроводности σ с температурой для растворов полистирола с $\bar{M} = 3,2 \cdot 10^5$ в бензоле

T, °C	W ₂ = 4%		W ₂ = 6%		W ₂ = 8%		W ₂ = 10%	
	$\frac{\chi(T)}{\chi_{10^\circ}}$	$\frac{\sigma(T)}{\sigma_{10^\circ}}$	$\frac{\chi(T)}{\chi_{10^\circ}}$	$\frac{\sigma(T)}{\sigma_{10^\circ}}$	$\frac{\chi(T)}{\chi_{10^\circ}}$	$\frac{\sigma(T)}{\sigma_{10^\circ}}$	$\frac{\chi(T)}{\chi_{10^\circ}}$	$\frac{\sigma(T)}{\sigma_{10^\circ}}$
10	1,0	1,00	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
20	1,30	1,25	1,30	1,30	1,40	1,35	1,35	1,40
30	1,60	1,60	1,65	1,70	1,80	1,85	1,80	1,90
40	1,95	1,95	2,0	2,10	2,25	2,25	2,30	2,50
50	2,30	2,30	2,40	2,60	2,75	2,80	2,90	3,10

ции вязкого течения исследованного раствора [3] (кривая 4 рис. 2, а) следует неравенство

$$U_+ > U_- > U_\eta \quad (6)$$

Согласно (6) формула Стокса ($\kappa \eta = \text{const}$) не должна выполняться, а справедливо более общее соотношение вида

$$\kappa_\pm(T) \eta(T)^{\gamma_\pm} = \text{const}, \quad (7)$$

где $\gamma_\pm = U_\pm / U_\eta > 1$ и увеличивается с ростом концентрации полимера в растворе. Данные, приведенные в табл. 1, подтверждают это. В случае положительного иона для растворов с $W_2 \leq 6\%$ $\gamma_+ = 1,5$ и соотношение (7) переходит в уравнение Адамчевского [6]

$$\kappa(T) \eta(T)^{3/2} = \text{const}. \quad (8)$$

Последнее соотношение в случае положительных ионов выполняется для целого ряда диэлектрических жидкостей [6, 7]. Можно полагать, что

величина заряда ионов q не изменяется с температурой, а также при вариации значений W_2 и \bar{M} . Тогда, согласно (1), σ возрастает при нагревании либо вследствие увеличения степени диссоциации нитробензола, либо за счет увеличения суммарной подвижности ионов (обозначим $\kappa_+ + \kappa_- \equiv \chi$).

В табл. 2 приведены данные об изменении χ и σ с температурой относительно их значений при 10° . Видно, что обе характеристики изменяются совершенно одинаково и, следовательно, возможная дополнительная диссоциация нитробензола при нагревании в исследованном интервале температур не влияет существенно на значение σ .

На рис. 2, б показаны полученные нами зависимости $\lg \kappa$ от концентрации ПС в бензоле для различных молекулярных весов полимера при 20° . (Значения для κ_+ и κ_- при данной температуре отличаются друг от друга не более чем на 20%.) Из рисунка видно, что подвижность ионов заметно уменьшается с увеличением W_2 и \bar{M} , а зависимости $\lg \kappa - W_2$ имеют линейный характер. При этом тангенс угла наклона этих кривых $\operatorname{tg} \alpha$ возрастает прямо пропорционально молекулярному весу полимера (рис. 3). Следовательно, справедливо эмпирическое соотношение вида

$$\kappa = \kappa_0 \exp(-bW_2\bar{M}), \quad (9)$$

где κ_0 — подвижность ионов нитробензола в бензоле, b — постоянная величина.

Значения $\operatorname{tg} \alpha$, полученные из данных рис. 2, б, совпадают с таковыми, рассчитанными из зависимости σ от W_2 и \bar{M} по данным работы [2]. Соотношение (9), как и данные по электропроводности [2], может быть использовано для определения молекулярного веса полимера из измерений подвижности ионов.

Ниже сопоставлены изменения σ и κ для ПС одного и того же молекулярного веса ($3,2 \cdot 10^5$) по отношению к электропроводности σ_0 и подвижности ионов κ_0 в бензоле:

$W_2, \%$	2	3	4	5	6	7	8
σ/σ_0	1,6	2,1	2,5	3,2	3,9	4,8	5,8
κ/κ_0	1,4	2,0	2,5	3,0	3,8	4,7	6,0

Видно, что уменьшение электропроводности с ростом концентрации полимера в растворе полностью обусловлено соответствующим уменьшением подвижности носителей заряда.

Суммируя полученные нами результаты о зависимости подвижности ионов нитробензола в растворах ПС от W_2 , \bar{M} и T , можно предложить следующее эмпирическое соотношение, связывающее κ с этими тремя параметрами

$$\kappa = a \exp\left(-bW_2\bar{M} - \frac{U_\kappa}{RT}\right), \quad (10)$$

где b — постоянная, зависящая от температуры и природы растворенных веществ, а U_κ может быть представлена как функция W_2 в соответствии с выражением (5).

Частота перескока иона из одного равновесного положения в другое, а следовательно, и его подвижность, пропорциональна произведению вероятности образования микрополости, в которую должен переместиться ион, на вероятность преодоления им потенциального барьера при этом перемещении. С этой точки зрения, согласно теории свободного объема

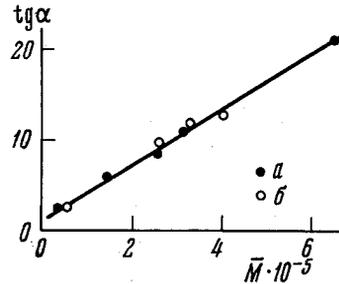


Рис. 3. Зависимость тангенса угла наклона кривых $\lg \kappa - W_2$ (а) и $\lg \sigma - W_2$ (б) от молекулярного веса полимера

[8—10], для подвижности иона можно написать выражение:

$$\kappa \sim \exp\left(-\frac{B}{v_f} - \frac{U_{\kappa}}{RT}\right), \quad (11)$$

где v_f — свободный объем, а B — постоянная, характеризующая некоторый критический объем, необходимый для перескока иона. Из (10) и (11) следует, что член B/v_f в показателе экспоненты возрастает прямо пропорционально концентрации и молекулярному весу полимера в растворе. Согласно [8, 9, 11, 12], это обусловлено уменьшением свободного объема с ростом концентрации и \bar{M} растворенного полимера.

Выводы

1. Исследована зависимость подвижности κ ионов нитробензола в растворах полистирола в бензоле от концентрации W_2 и молекулярного веса \bar{M} полимера, а также от температуры T .

2. Сопоставление полученных данных с ранее проведенными исследованиями электропроводности σ в этих системах показало, что изменения σ при вариации концентрации полимера в растворе, его молекулярного веса и температуры обусловлены изменением подвижности ионов под влиянием указанных факторов.

3. Подвижность ионов существенно уменьшается с увеличением концентрации и молекулярного веса полимера. Величина κ связана с параметрами W_2 , \bar{M} и T следующим эмпирическим уравнением: $\kappa = a \exp(-bW_2\bar{M} - (U_{\kappa}/RT))$, где a и b — постоянные величины.

4. Измерения подвижности низкомолекулярных ионов в растворах полимеров могут быть использованы для определения молекулярного веса полимера.

Научно-исследовательский
институт полимеризационных
пластмасс

Поступила в редакцию
13 XII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. J. R. Purdon, M. Morton, J. Polymer Sci., 57, 453, 1962.
2. Б. И. Сажин, В. П. Шuvaев, Л. Н. Веселовская, Пласт. массы, 1965, № 11, 48.
3. Б. И. Сажин, В. П. Шuvaев, Высокомолек. соед., 7, 962, 1965.
4. B. O. Gsowski, F. Tarlecko, Acta phys. polon., 18, 191, 1959.
5. B. Jachum, Acta phys. polon., 24, 243, 1963.
6. I. Adamczewski, Ann. Phys., 8, 309, 1937.
7. B. O. Gsowski, Nature, 194, 69, 1962.
8. T. G. Fox, P. J. Flory, J. Appl. Phys., 21, 581, 1950.
9. T. G. Fox, P. J. Flory, J. Phys. Chem., 55, 221, 1951.
10. S. Köstner, Материалы международного симпозиума по макромолекулярной химии, Прага, 1965.
11. J. D. Ferry, R. A. Stratton, Kolloid-Z., 171, 107, 1960.
12. T. G. Fox, P. J. Flory, J. Polymer Sci., 14, 315, 1954.

STUDY OF MOBILITY OF NITROBENZENE IONS IN POLYSTYRENE SOLUTIONS

B. I. Sazhin, V. P. Shuvaev

Summary

It has been studied the mobility of ions formed at nitrobenzene dissociation in benzene solutions of polystyrene as function polymer concentration molecular weight and temperature. The mobility of ions and electroconductivity of the solution are changed in a parallel way. The change of mobility of the ions can be used for determination of molecular weight of the dissolved polystyrene.