ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
1968
Том (А) X № 4

УДК 678.01:53

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Б. И. Сажин, В. П. Шуваев

Электропроводность σ растворов высокомолекулярных диэлектриков описывается соотношением

$$\sigma = \sum_i q_i n_i \varkappa_i, \qquad (1)$$

где заряд q_i, концентрация n_i и подвижность $\varkappa_i$ ионов — носителей заряда могут изменяться при варьировании состава раствора [1]. Вводя в раствор определенный ионоген, можно поддерживать постоянными вид и заряд ионов при изменении концентрации φ_2 и молекулярного веса $\overline{M}$ полимера.

В настоящее время не существует общего решения задачи о влиянии состава растворов полимерных диэлектриков на их электропроводность, а также концентрацию и подвижность носителей заряда. В литературе имеются только сведения о зависимости электропроводности растворов полярных и неполярных полимеров от их состава [2, 3]. Кроме того установлено, что уменьшение электропроводности растворов полистирола с ростом φ_2 и $\overline{M}$ обусловлено падением подвижности ионов [4]. Изучение влияния состава растворов полимеров на подвижность и концентрацию ионов позволит сделать заключение о механизме электропроводности в этих системах и дает возможность использовать измерения электропроводности для изучения теплового движения низкомолекулярных ионов в растворах высокомолекулярных диэлектриков.

Варьирование состава раствора может сопровождаться изменением его диэлектрической проницаемости [5] и, следовательно, степени диссоциации ионогена, а также подвижности ионов. В настоящей работе получены прямые экспериментальные данные о влиянии концентрации и молекулярного веса полимерных диэлектриков на электропроводность, концентрацию и подвижность ионов и сделана попытка анализа этих процессов с использованием современных представлений о диссоциации ионогенов и тепловом движении в исследуемых системах.

Некоторые расчеты и формулы

Электролитическая диссоциация ионогена. Растворы полимерных диэлектриков в неполярных или слабополярных растворителях имеют низкие значения диэлектрической проницаемости ε [5] и могут быть отнесены к жидкостям, в которых основной вклад в энергию диссоциации молекул поногена вносит кулоновское взаимодействие между противоположно заряженными ионами. Тогда в соответствии с теорией электролитической диссоциации [6] в средах с низкой ε, константу K и степень диссоциации

a, а также диэлектрическую проницаемость можно связать выражениями

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{q^2}{\varepsilon akT}\right) \tag{2}$$

и

$$K = a^2 n_0 f_i^2, \tag{3}$$

где n_0 — концентрация ионогена, f_i — коэффициент активности ионов, a — расстояние между ионами, связанными в ионную пару, при бесконечном разбавлении ионогена. Выразив концентрацию носителей заряда при помощи выражений (2) и (3) и подставив ее в соотношение (1), получим окончательное выражение для ионогена, диссоциирующего на два иона

$$\frac{\sigma}{\bar{\varkappa}} = A \exp\left(-\frac{q^2}{2\varepsilon akT}\right), \tag{4}$$

где

$$\bar{\varkappa} = \frac{1}{2}(\varkappa_+ + \varkappa_-) \quad \text{и} \quad A = 2q(n_0 K_0)^{1/2}\frac{1}{f_i}.$$

Для количественной оценки относительного изменения концентрации ионов удобнее пользоваться уравнением

$$\frac{n(\varphi_2)}{n(0)} = \frac{\sigma_{\text{отн}}}{\bar{\varkappa}_{\text{отн}}} = \exp\left[-\frac{q^2}{2akT}\left(\frac{1}{\varepsilon_0} - \frac{1}{\varepsilon}\right)\right], \tag{5}$$

где $n(\varphi_2)$ и $n(0)$ — концентрация носителей заряда в растворе полимера и растворителе, соответственно, $\sigma_{\text{отн}} = \frac{\sigma(\varphi_2)}{\sigma(0)}$ и $\bar{\varkappa}_{\text{отн}} = \frac{\bar{\varkappa}(\varphi_2)}{\bar{\varkappa}(0)}$, ε_0 — диэлектрическая проницаемость растворителя. Учитывая, что величина $q^2 / 2akT$ достаточно велика (при $T = 300°$ К и $a = 6$ Å [6] она равна примерно 45), следует ожидать резкую зависимость концентрации ионов от диэлектрической проницаемости. Так, например, при изменении ε от 2 до 3 значение $n(\varphi_2)$, согласно выражению (5), увеличится более чем в одну тысячу раз по отношению к $n(0)$. Варьируя значения диэлектрической проницаемости раствора и растворителя, можно ожидать как увеличения ($\varepsilon > \varepsilon_0$), так и уменьшения ($\varepsilon < \varepsilon_0$) концентрации носителей заряда с ростом концентрации полимера в растворе.

В случае растворов полимеров строгая экспериментальная проверка соотношения (5) возможна только при наличии данных как по электропроводности, так и подвижности носителей заряда. Для низкомолекулярных растворов изменением $\varkappa$ при варьировании состава жидкости можно пренебречь, и изменение n можно оценить из измерений электропроводности. Однако такой подход, принятый в работах [7, 8] для интерпретации влияния диэлектрической проницаемости на σ ацетатцеллюлозных пленок, пластифицированных водными растворами щелочно-галоидных солей, является мало оправданным, так как естественно ожидать, что с концентрацией пластификатора будут изменяться как концентрация, так и подвижность ионов.

Подвижность ионов. В последние годы сделаны попытки [9—11] объяснить явления молекулярного переноса и диэлектрической релаксации в блочных и пластифицированных полимерах при помощи концепции свободного объема $V_f = V - V_0$ (V и V_0 — удельный объем системы при данной температуре и при 0° К, соответственно). Можно считать, что подвижность ионов пропорциональна вероятности образования микрополости, необходимой для перемещения иона из одного положения равновесия в другое. Тогда для $\varkappa$, как это сделано, например, в работе [4], можно написать

выражение

$$\varkappa = \varkappa_0 \exp\left(-\frac{B}{V_f}\right), \qquad (6)$$

где B — параметр, характеризующий некоторый критический объем, соизмеримый с размером движущейся частицы, а также степень перекрытия свободных объемов соседних частиц. Далее, если предположить, что V_f уменьшается обратно пропорционально молекулярному весу и концентрации полимера в растворе, то соотношение (6) примет следующий вид

$$\varkappa = \varkappa_0 \exp\left(-b\bar{M}\varphi_2\right) \qquad (7)$$

и качественно описывает экспериментальную зависимость $\varkappa - \varphi_2$ [4]. Однако строгая проверка справедливости выражения (6) в настоящее время не представляется возможной из-за отсутствия экспериментальных данных для V_f в зависимости от молекулярного веса и концентрации полимера в растворе.

С другой стороны, уменьшение подвижности ионов с ростом концентрации полимера в растворе можно связать с взаимодействием между макромолекулами и ионом. Электрическое поле иона на расстоянии 5 Å от него достигает в средах с малой диэлектрической проницаемостью значений порядка 10^7 *в/см* [12]. В таких полях участки макромолекулы существенно поляризуются, т. е. возникают тормозящие движение иона взаимодействия с макромолекулами. Аналогичные взаимодействия проявляются и между молекулами растворителя и иона. Однако торможение иона из-за взаимодействий с макромолекулой можно считать более значительным, так как подвижность участков макромолекулы меньше, чем молекул растворителя. Это следует, например, из сравнения значений времени дипольной релаксации низкомолекулярных жидкостей [1, 13] и участков макромолекул в растворах [5]. Энергия активации подвижности иона U в выражении

$$\varkappa = A \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \qquad (8)$$

будет тем больше, чем больше элементов макроцепи находится в его координационной сфере. При концентрациях $\varphi_2 > 1\%$ ($\bar{M} \gtrsim 1 \cdot 10^5$) наблюдается значительное энтропийное рассталкивание макромолекул [14], приводящее к деформации клубков и образованию надмолекулярных структур в растворах [15]. Движение иона в таких деформированных клубках или структурных образованиях будет более заторможенным, чем в растворителе.

В работах [16—21] указывается, что с увеличением концентрации полимера в растворе в случае гибких линейных макромолекул объем полимерного клубка монотонно и резко убывает, достигая минимальной величины при некоторой критической концентрации $\varphi_{кр}$. Значение $\varphi_{кр}$, соответствующее появлению зацеплений между полимерными цепями, определяют по точке излома кривых зависимости $\lg \eta - \lg \varphi_2$ при фиксированном $\bar{M}$ или из кривых $\lg \eta - \lg \bar{M}$ при данных значениях φ_2. Для растворов ПС [18, 22, 23] и ПММА [24] значение $\varphi_{кр}$ при $\bar{M} \sim 10^5 - 10^6$ составляет порядка 15—20%. Так, например, для раствора ПС в толуоле [18] при $\bar{M} = 10^6$ $\varphi_{кр} = 15\%$, а объем клубка v при этой концентрации практически равен таковому v_θ в невозмущенном состоянии, т. е. в θ-растворителе при бесконечном разбавлении раствора ($v / v_\theta = 0{,}95$).

Таким образом, в области концентраций полимера от 0 до 15—20% можно, в первом приближении, использовать представление о сжатии гибких полимерных цепей в концентрированных растворах для интерпретации процесса движения иона в таких системах. Кроме концентрации и молекулярного веса полимера на подвижность ионов влияет ряд других фак-

торов. Так, величина $\varkappa$ может зависеть от термодинамического сродства растворителя к полимеру и эффективных размеров носителей заряда. Этим вопросам будет посвящена наша следующая работа.

В работе [17] было теоретически показано, что сжатие полимерных цепей подчиняется соотношению

$$v = \frac{v_0}{1 + \gamma[\eta]\varphi_2} \tag{9}$$

в интервале $\varphi_2[\eta]$ от 0 до 20. Здесь $[\eta]$ — характеристическая вязкость, v и v_0 — объем макромолекулы в растворе при данном значении φ_2 и при бесконечном разбавлении, соответственно, γ — параметр, слабо зависящий от коэффициента набухания клубка α при $\alpha > 1{,}3$ и составляющий величину 0,3—0,4. Среднюю плотность клубка макромолекулы в растворе ρ и при бесконечном разбавлении ρ_0 можно представить как $\bar{\rho} = \bar{M} / v$ и $\bar{\rho}_0 = \bar{M} / v_0$. Тогда относительное изменение плотности клубка

$$\Delta\bar{\rho} = \frac{\bar{\rho} - \bar{\rho}_0}{\rho_0} = \frac{v_0}{v} - 1 = \gamma[\eta]\varphi_2. \tag{10}$$

Если считать, что энергия активации подвижности возрастает прямо пропорционально $\Delta\rho$, то, используя (10), получим

$$U = U(0) + b[\eta]\varphi_2, \tag{11}$$

где $U(0)$ — энергия активации подвижности иона в растворителе; b — коэффициент пропорциональности. Применяя выражение Флори — Фокса [17]

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{r}^2)^{3/2}}{\bar{M}},$$

где $(\bar{r}^2)^{3/2}$ — среднее квадратичное расстояние между концами макромолекулы, Φ — параметр Флори, значение которого меняется от $1{,}6 \cdot 10^{21}$ *моль*$^{-1}$ для хорошего растворителя до $2{,}8 \cdot 10^{21}$ *моль*$^{-1}$ для идеального растворителя [18], соотношение (11) можно выразить

$$U = U(0) + b\Phi \frac{(\bar{r}^2)^{3/2}}{\bar{M}} \cdot \varphi_2. \tag{12}$$

Подставив (11) и (12) в выражение (8) для подвижности, получим окончательно

$$\varkappa = \text{const} \cdot \exp\left(-\beta\varphi_2[\eta]\right) \tag{13}$$

и

$$\varkappa = \text{const} \cdot \exp\left(-\beta\Phi \frac{(\bar{r}^2)^{3/2}}{\bar{M}} \cdot \varphi_2\right), \tag{14}$$

где $\beta = b / kT$ — параметр, зависящий от температуры.

Для экспериментальной проверки этих соотношений помимо измерений подвижности ионов в растворах полимеров необходимо располагать данными по характеристической вязкости или светорассеянию в разбавленных растворах.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Образцы, методика измерений. Изучали влияние концентрации и молекулярного веса полимера, а также температуры на электропроводность и подвижность ионов в растворах атактических полимеров: сополимера стирола с α-метилстиролом (САМ) 70 : 30 в диоксане, поли-*п*-хлорстирола (ППХС) и полиметилметакрилата (ПММА) в бензоле. Образцы полимеров различного молекулярного веса получали блочной полимеризацией мономеров при содержании инициатора в количестве 0,05—

0,2% и очищали путем переосаждения. Молекулярные веса полимеров определяли вискозиметрическим методом [27, 28]. Значения $\overline{M}$ и [η] для указанных выше полимеров, а также для полистирола (ПС), исследованного нами ранее [3, 4], приведены ниже.

ПС — бензол, 20°	[η], *дл/г*	0,25	0,60	0,63	0,76	0,91	1,02	1,18	1,32	1,80
	$\overline{M}\cdot10^{-4}$	4	13	14	18,5	23,5	26	32	40	65
САМ — бензол, 20°	[η], *дл/г*	0,21	0,36	0,46	0,63	0,71	0,77	0,97	1,21	—
	$\overline{M}\cdot10^{-4}$	4,2	10	12,5	19	23,5	25	36	47	—
ПММА — толуол, 25°	[η], *дл/г*	0,50	0,69	0,95	1,37	2,2	—	—	—	—
	$\overline{M}\cdot10^{-4}$	19	30	44	75	140	—	—	—	—
ППХС — толуол 30°	[η], *дл/г*	0,33	0,70	0,81	1,5	—	—	—	—	—
	$\overline{M}\cdot10^{-4}$	20	62	76	110	—	—	—	—	—

Для получения определенного вида носителей заряда, а также для подавления влияния электролитических примесей в полимерах в растворы в качестве постоянной ионогенной добавки вводили 5 вес.% нитробензола, что приводило к увеличению электропроводности растворов на 1,5—2 порядка.

Методики приготовления растворов полимеров и измерения электропроводности и подвижности ионов в них описаны в работах [3, 29].

Влияние диэлектрической проницаемости раствора полимера на его электропроводность. В качестве систем полимер — растворитель с заметно различными значениями диэлектрической проницаемости ε были изучены растворы ППХС и ПММА в бензоле. На рис. 1 представлена зависимость логарифма электропроводности растворов ПММА и ППХС от концентрации полимера φ_2 для образцов различного молекулярного веса. Видно, что с увеличением φ_2 и $\overline{M}$ электропроводность заметно уменьшается, а зависимости $\lg\frac{\sigma}{\sigma_0} - \varphi_2$ имеют линейный характер как и в случае растворов ПС в бензоле [4]. Как уже указывалось выше, такое уменьшение σ может

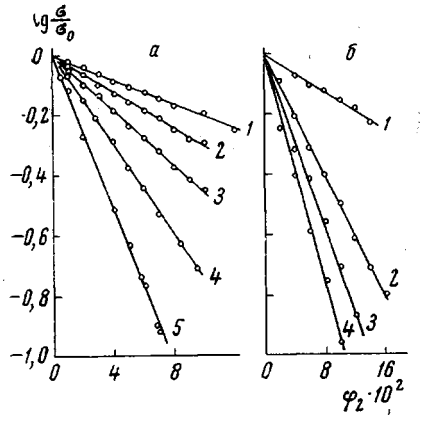

Рис. 1

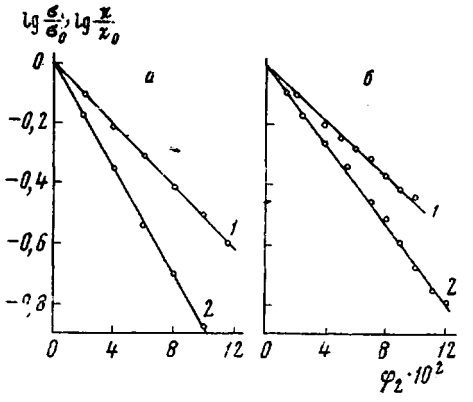

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\lg\sigma/\sigma_0$ от концентрации ПММА (*а*) и ППХС (*б*) в бензоле при 30 и 20°, соответственно

Мол. вес: *1* — $1{,}9\cdot10^5$, *2* — $3\cdot10^5$, *3* — $4{,}4\cdot10^5$, *4* — $7{,}5\cdot10^5$, *5* — $1{,}4\cdot10^6$ (*а*) и *1* — $2{,}0\cdot10^5$, *2* — $6{,}2\cdot10^5$, *3* — $7{,}6\cdot10^5$, *4* — $1{,}1\cdot10^6$ (*б*)

Рис. 2. Зависимость $\lg\sigma/\sigma_0$ (кривые *1*) и $\lg\varkappa/\varkappa_0$ (кривые *2*) от концентрации ППХС ($\overline{M} = 6{,}2\cdot10^5$) (*а*) и ПММА ($\overline{M} = 4{,}4\cdot10^5$) (*б*) в бензоле

быть связано с изменением как подвижности, так и концентрации носителей заряда. Поэтому нами были измерены значения подвижности ионов, образующихся при диссоциации нитробензола, в зависимости от концентрации полимера в растворе и сопоставлены с данными по электропроводности.

Из данных, представленных на рис. 2, видно, что для растворов ППХС и ПММА подвижность ионов (кривые *2*) уменьшается с ростом φ_2 более

резко, чем электропроводность (кривые *1*). Это свидетельствует о том, что при варьировании состава раствора изменяется не только подвижность ионов, но и их концентрация, т. е.

$$\frac{\sigma(\varphi_2)}{\varkappa(\varphi_2)} = qn \neq \text{const}(\varphi_2).$$

Следовательно, с увеличением концентрации полярного полимера в неполярном растворителе на электропроводность влияют два противоположно направленных процесса: с одной стороны — уменьшение подвижности носителей заряда, с другой — рост их концентрации. В соответствии с вышеизложенным представлением о диссоциации ионогена в растворах полимерных диэлектриков такое увеличение n, а следовательно, и константы диссоциации нитробензола, с ростом концентрации ППХС и ПММА в бензоле связано с изменением ε раствора.

Нами были измерены значения диэлектрической проницаемости растворов этих полимеров при частоте $2 \cdot 10^6$ *гц*. При этом, чтобы не изменять свойства исследуемой системы, в растворы вводили, как и при измерениях электропроводности, 5% нитробензола.

Значения ε растворов ППХС (30°) и ПММА (20°) в бинарном растворителе бензол — нитробензол (0,95 — 0,05) таковы:

ППХС—бензол	$\varphi_2 \cdot 10^2$	0	2	4	6	8	10	12	14	16
	ε	2,98	3,054	3,10	3,185	3,22	3,31	3,38	3,43	3,515
ПММА—бензол	$\varphi_2 \cdot 10^2$	0	3	4	5	6	7	8	9	10
	ε	2,97	3,030	3,05	3,07	3,09	3,11	3,13	3,15	3,17

Как видно из этих данных, величина диэлектрической проницаемости действительно увеличивается с ростом φ_2.

Представленная на рис. 3, *а* зависимость $\lg \sigma_{\text{отн}} / \varkappa_{\text{отн}} - 1/\varepsilon$ для растворов ППХС и ПММА имеет линейный характер. Следовательно, рассмотренная выше теория диссоциации ионогена в растворах полимеров, представленная аналитически выражением (5), качественно правильно описывает экспериментально наблюдаемое изменение электропроводности при варьировании концентрации полярного полимера в неполярном растворителе. Соотношение (5) удовлетворительно выполняется и в большем интервале изменения ε для исследованного нами бинарного раствора бензол — нитробензол (рис. 3, *б*). При этом предполагается, что изменением подвижности по сравнению с электропроводностью при варьировании концентрации нитробензола в бензоле от 0 до 14% можно пренебречь.

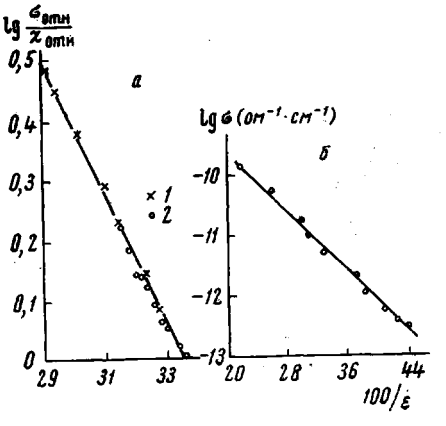

Рис. 3. Зависимость $\lg \sigma_{\text{отн}} / \varkappa_{\text{отн}}$ и $\lg \sigma$ от обратной диэлектрической проницаемости для растворов ППХС (*1*) и ПММА (*2*) в бензоле (*а*) и нитробензола в бензоле (*б*)

Рассчитанные по экспериментальным данным значения параметра a, входящего в уравнение (5), составляют порядка 10 Å для ППХС и ПММА и 9 Å для системы бензол — нитробензол. Значения a, имеющиеся в литературе [6], для большинства низкомолекулярных растворов лежат в интервале 4—8 Å.

Зависимость электропроводности растворов от концентрации и молекулярного веса полимера. На рис. 4, *а* представлена зависимость $\lg \sigma/\sigma_0$ от концентрации САМ в диоксане при 20° для шести фракций полимера и одного нефракционированного образца (кривая *4*). Как и в случае растворов

ППХС, ПММА и ПС [3, 4] электропроводность заметно уменьшается с увеличением весовой доли полимера в растворе, а зависимость $\lg \sigma / \sigma_0 - \varphi_2$ имеет линейный характер. Для одного из образцов ($\overline{M} = 2{,}5 \cdot 10^5$) зависимость $\sigma - \varphi_2$ была определена в интервале концентрации от 0 до 0,32. При этом характер кривой $\lg \sigma / \sigma_0 - \varphi_2$ не изменился. Для оценки влияния молекулярновесового распределения на характер зависимости $\sigma - \varphi_2$ были сопоставлены данные для фракции с $\overline{M} = 2{,}35 \cdot 10^5$ и нефракционированного образца с $\overline{M} = 2{,}5 \cdot 10^5$. Видно, что в пределах разброса значения σ для обоих образцов ложатся на одну прямую и, следовательно, ширина кривой молекулярновесового распределения, как и в случае ПС [2, 3], не оказы-

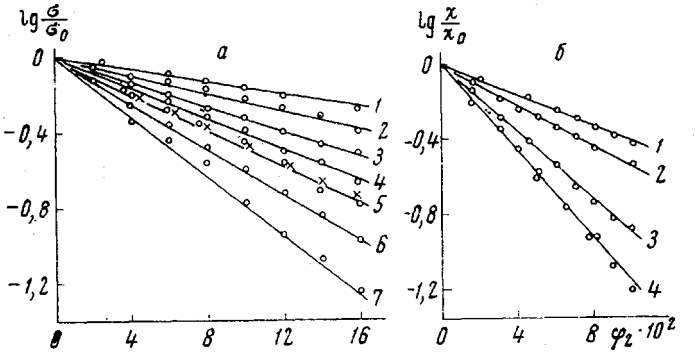

Рис. 4. Зависимость логарифма электропроводности (*а*) и подвижности ионов (*б*) от концентрации САМ в диоксане

Мол. вес: *1* — $4{,}5 \cdot 10^4$, *2* — $9 \cdot 10^4$, *3* — $1{,}25 \cdot 10^5$, *4* — $1{,}9 \cdot 10^5$, *5* — $2{,}35 \cdot 10^5$ (○) и $2{,}5 \cdot 10^5$ (×), *6* — $3{,}6 \cdot 10^5$, *7* — $4{,}7 \cdot 10^5$ (*а*) и *1* — $1{,}9 \cdot 10^5$, *2* — $2{,}5 \cdot 10^5$, *3* — $3{,}6 \cdot 10^5$, *4* — $4{,}9 \cdot 10^5$ (*б*)

вает заметного влияния на зависимость $\sigma - \varphi_2$. В работах [2, 3] зависимость удельного объемного электрического сопротивления раствора $\rho_v = 1 / \sigma$ от концентрации полимера была представлена в виде ломаной линии, по точке излома которой при помощи эмпирических соотношений можно оценить значение $\overline{M}$ растворенного полимера. Из полученных нами результатов по σ для растворов САМ и данных по подвижности ионов в растворах ПС [4] следует, что такая интерпретация результатов является приближенной и удовлетворительно выполняется только для небольших молекулярных весов ($M < 3 \cdot 10^5$) и в ограниченном интервале концентраций полимера (7 — 10% по весу).

Результаты проведенных нами измерений подвижности ионов нитробензола в растворах САМ в диоксане, представленные на рис. 4, *б*, показывают, что характер зависимостей $\varkappa - \varphi_2$ и $\sigma - \varphi_2$ одинаков. Более того, сопоставление данных по электропроводности и подвижности ионов для растворов САМ ($\overline{M} = 2{,}5 \cdot 10^5$) и ПС ($\overline{M} = 3{,}2 \cdot 10^5$), приведенное ниже, показывает, что уменьшение σ с ростом φ_2 практически однозначно определяется соответствующим изменением подвижности ионов, а концентрация носителей заряда остается постоянной.

	$\varphi_2 \cdot 10^2$	2	4	6	8	10
САМ	σ_0/σ	1,2	1,6	1,9	2,4	3,0
	$\varkappa_0/\varkappa$	1,25	1,7	2,0	2,6	3,3
ПС	σ_0/σ	1,6	2,5	3,9	5,8	—
	$\varkappa_0/\varkappa$	1,4	2,5	3,8	6,0	—

Это закономерно вытекает и из соотношения (5), так как для систем полимер — растворитель с близкими значениями диэлектрической проницаемости показатель экспоненты в уравнении (5) равен 0 и $\sigma_{отн} = \varkappa_{отн}$. (Измеренные нами значения диэлектрической проницаемости 10%-го раствора ПС в бензоле и растворителя составляют 2,97 и 2,95 соответственно.)

Для проверки соотношения (13) были обработаны все полученные нами данные по подвижности ионов в растворах ПС, САМ, ППХС и ПММА различных молекулярных весов. Результаты, представленные на рис. 5, показывают, что значения $\varkappa$ для всех исследованных образцов указанных полимеров с некоторым разбросом ложатся на одну прямую, а зависимость $\lg \varkappa / \varkappa_0 - [\eta]\varphi_2$ имеет линейный характер. Для растворов САМ использовали значения $[\eta]$, полученные в бензоле, которые отличаются от таковых

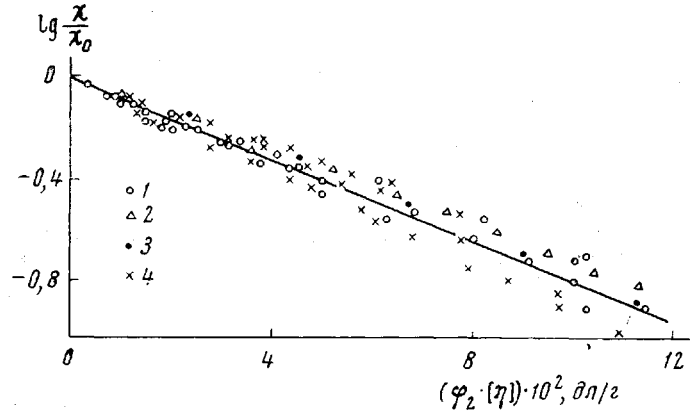

Рис. 5. Зависимость логарифма подвижности ионов от $\varphi_2[\eta]$ для растворов ПС (*1*), ПММА (*2*), ППХС (*3*) в бензоле и САМ (*4*) в диоксане для образцов различного молекулярного веса

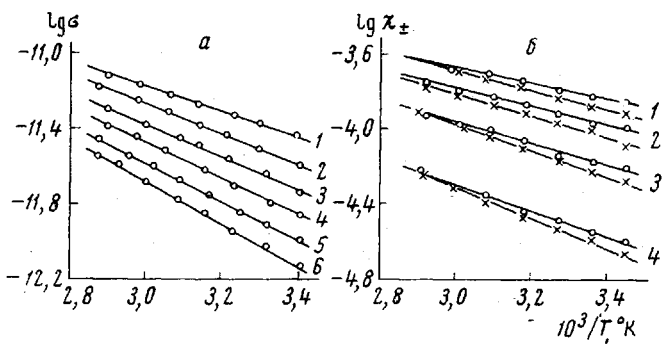

Рис. 6. Зависимость логарифма электропроводности растворов ПММА в бензоле (*а*) и логарифма подвижности положительного (×) и отрицательного (∘) ионов в растворах САМ — диоксан (*б*) от обратной температуры

Концентрация полимера (φ_2): *1* — 0, *2* — 4, *3* — 6, *4* — 8, *5* — 10, *6* — 12 вес.% (*а*) и *1* — 0, *2* — 4, *3* — 7, *4* — 12 вес.% (*б*)

для диоксана не более чем на 10%. Рассчитанный по углу наклона этой кривой параметр β с учетом разброса экспериментальных точек составляет 18 ± 2 *г/дл*, если $[\eta]$ выражать в *дл/г*. Отсюда следует, что соотношение (13) правильно описывает влияние полимерных молекул на подвижность низкомолекулярных ионов, а значение $\varkappa$ определяется не только молекулярным весом полимера, но и его строением и термодинамическим сродством к растворителю.

Зависимость электропроводности растворов полимеров от температуры. Нами было изучено влияние температуры в интервале от 15 до 75° на электропроводность и подвижность ионов в растворах САМ ($\overline{M} = 2{,}5 \cdot 10^5$) в диоксане, ПММА ($\overline{M} = 4{,}4 \cdot 10^5$) и ПС ($\overline{M} = 3{,}2 \cdot 10^5$) [3] в бензоле при

изменении концентрации полимера от 0 до 20% по весу. Как видно из рис. 6, *а* и *б*, зависимости $\lg\sigma - 1/T$ (для ППМА) и $\lg\varkappa - 1/T$ (для САМ) имеют линейный характер в исследованном интервале температур и следовательно справедливы соотношения (8) и аналогичное ему выражение для электропроводности. Значения U_σ, рассчитанные по углу наклона

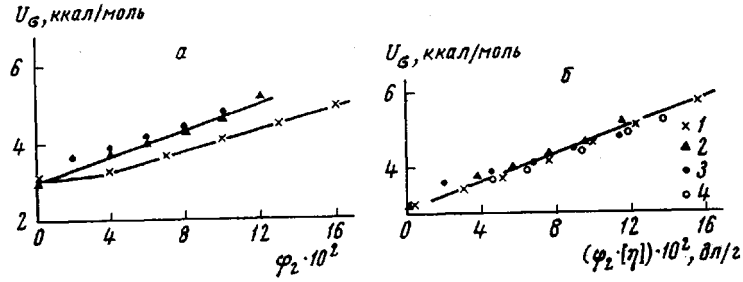

Рис. 7. Зависимость U_σ от φ_2 (*а*) и от $\varphi_2[\eta]$ (*б*) для растворов САМ в диоксане (*1*), ПММА (*2*) и ПС (*3*) в бензоле, *4* — значения $U = \frac{1}{2}(U_+ + U_-)$ для растворов ПС в бензоле

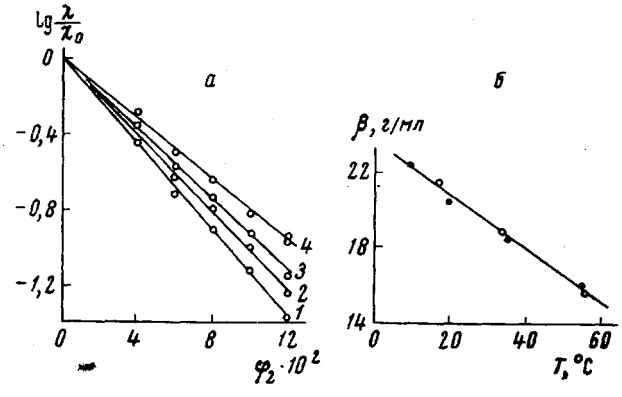

Рис. 8. Зависимость $\lg\varkappa/\varkappa_0$ от φ_2 для растворов ПС в бензоле при различных температурах (*а*) и параметра β от температуры (*б*) для систем ПС — бензол (○) и САМ — диоксан (●)

Температура: *1* — 10, *2* — 20, *3* — 35 и *4* — 55°

кривых, как это видно из рис. 7, *а*, для всех трех систем возрастают примерно пропорционально концентрации полимера. При этом значения U_σ для растворов САМ несколько меньше, чем для ПС и ПММА. Однако это различие практически исчезает, если построить зависимость U_σ от произведения концентрации полимера на его характеристическую вязкость (рис. 7, *б*). Приведенные на этом рисунке данные по энергии активации подвижности ионов в растворах ПС в бензоле в виде $U = \frac{1}{2}(U_+ + U_-)$ удовлетворительно укладываются на общую кривую. Линейный характер экспериментально полученных зависимостей

$$U_\sigma = U_\sigma(0) + \alpha[\eta]\varphi_2$$

и

$$U = U(0) + \alpha[\eta]\varphi_2$$

подтверждает справедливость выражения (11). Следовательно влияние концентрации и молекулярного веса полимера на электропроводность его растворов можно связать с увеличением энергии активации электропроводности и подвижности ионов за счет сжатия полимерных клубков в растворе.

Полученные нами зависимости $\lg\sigma - 1/T$ и $\lg\varkappa - 1/T$ для различных концентраций полимера позволяют оценить влияние температуры на наклон прямых $\lg\sigma/\sigma_0 - \varphi_2$ и $\lg\varkappa/\varkappa_0 - \varphi_2$, а следовательно, на параметр β, входящий в соотношение (13) и (14). На рис. 8, *а* представлены в качестве примера зависимости логарифма подвижности ионов от концентрации ПС в бензоле при различных температурах. Видно, что с увеличением E зависимость $\lg\varkappa/\varkappa_0$ от φ_2 становится более слабой. Это может быть связано как с уменьшением вероятности иона находиться в связанном состоянии при более интенсивном тепловом движении, так и с изменением размеров макромолекул с температурой [30, 31]. Кроме того, при нагревании возможна частичная десольватация ионов [32], приводящая к уменьшению их эффективных размеров, а следовательно к увеличению подвижности носителей заряда. По углу наклона кривых $\lg\varkappa/\varkappa_0 - \varphi_2$ были рассчитаны значения параметра β, которые, как показано на рис. 8, *б*, заметно уменьшаются с увеличением температуры.

Авторы выражают благодарность Гальперину В. Н. и Докукиной А. Ф. за любезное предоставление образцов ПММА и ПВХС.

Выводы

1. Изучено влияние температуры, концентрации φ_2 и молекулярного веса $\bar{M}$ атактических полимеров различной полярности на электропроводность и подвижность ионов нитробензола в концентрированных растворах ($\varphi_2 = 1-20$ вес.%).

2. Показано, что в случае растворов полимер — растворитель с близкими значениями диэлектрической проницаемости ε (полистирол в бензоле и сополимер стирола с α-метилстиролом в диоксане) уменьшение электропроводности с увеличением φ_2 и $\bar{M}$ однозначно определяется влиянием этих параметров на подвижность $\varkappa$ носителей заряда. Для полимеров, ε которых заметно больше диэлектрической проницаемости растворителя (растворы полиметилметакрилата и поли-*n*-хлорстирола в бензоле), уменьшение σ с ростом φ_2 частично компенсируется увеличением концентрации ионов за счет увеличения константы диссоциации вводимого ионогена.

3. С учетом эффекта сжатия полимерных цепей в концентрированных растворах получено соотношение, связывающее подвижность иона с φ_2 и характеристической вязкостью полимера, которое удовлетворительно описывает имеющиеся экспериментальные данные по электропроводности и подвижности ионов в растворах полимеров.

4. Установлено, что энергии активации электропроводности и подвижности ионов в полимерных растворах увеличиваются примерно пропорционально концентрации и характеристической вязкости полимера. Показано также влияние температуры на характер зависимости σ и $\varkappa$ от φ_2.

Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию
6 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Сканави, Физика диэлектриков, М.— Л., 1949.
2. J. R. Purdon, M. Morton, J. Polymer Sci., **57**, 453, 1962.
3. Б. И. Сажин, В. П. Шуваев, Л. Н. Веселовская, Пласт. массы, 1965, № 11, 48.
4. Б. И. Сажин, В. П. Шуваев, Высокомолек. соед., **А9**, 522, 1967.
5. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, М. П. Платонов, Высокомолек. соед., 8, 692, 1377, 1966.
6. А. М. Сухотин, Вопросы теории растворов электролитов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью, Госхимиздат, 1959.
7. R. E. Barker, C. R. Thomas, J. Appl. Phys., **35**, 3203, 1964.
8. R. E. Barker, A. H. Sharbaugh, J. Polymer Sci., **139**, 1965.
9. M. H. Cohen, D. Turnball, J. Chem. Phys., **31**, 1164, 1959.
10. J. D. Ferry, R. A. Stratton, Kolloid-Z., **171**, 107, 1960.
11. С. Кестнер, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965.

12. В. В. Скорчеллетти, Теоретическая электрохимия, НТИ, 1963.
13. Г. Фрелих, Теория диэлектриков, Изд-во иностр. лит., 1960.
14. С. Е. Бреслер, Б. Л. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, изд-во «Наука», 1965.
15. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
16. R. Simha, J. L. Zakin, J. Chem. Phys., 33, 1791, 1960.
17. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., А9, 765, 1967.
18. S. Onogi, T. Kolaychi, Y. Kojima, Y. Taniguchi, J. Appl. Phys., 7, 847, 1963.
19. S. H. Maron, T. T. Chiu, J. Polymer Sci., A1, 2651 1963.
20. S. H. Maron, N. Nakajima, J. M. Krieger, J. Polymer Sci., 37, 1, 1959.
21. B. Sydey, M. I. Vold, J. Chem. Phys., 42, 4175, 1965.
22. Реология, под ред. Ф. Эйриха, Изд-во иностр. лит., 1962.
23. Р. Портер, Ю. Джонсон, Химия и технол. полимеров, 1966, № 11, 3.
24. F. Bueche, J. Appl. Phys., 26, 738, 1955.
25. P. Flory, Principles of the Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
26. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
27. N. Kuwahara, K. Ogino, A. Kasal, S. Ueno, M. Kaneko, J. Polymer Sci., 3, 985, 1965.
28. С. Р. Рафиков, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
29. Б. И. Сажин, В. П. Шуваев, Электрохимия, 2, 831, 1966.
30. P. Outer, C. Carr, B. Zimm, J. Chem. Phys., 18, 830, 1950.
31. C. Reiss, H. Benoit, Compt. rend., 253, 268, 1961.
32. А. И. Левин, Теоретические основы электрохимии, НТИ, М., 1963.

STUDY OG ELECTROCONDUCTIVITY OF SOLUTIONS OF HIGH MOLECULAR WEIGHT DIELECTRICS

B. I. Sazhin, V. P. Shuvaev

Summary

The results of study of ionic electroconductivity of solutions of polymeric dielectrios in dependence on temperature, concentration φ_2 and molecular weight of polymer are described. In systems polymer — solvent with close values of dielectric permeance decrease of electroconductivity with φ_2 and $\overline{M}$ is related to the effect of these parameters on mobility ($\varkappa$) of ions. In solutions of polar polymers in nonpolar solvents the decrease is partly compensated with increase of concentration of charge carriers. The relation between ions mobility and φ_2 and $[\eta]$ satisfactory describing the experimental data is derived. Study of temperature effects on σ and $\varkappa$ enables to establish that activation energies of electroconductivity and ions mobility are increased proportional to polymer concentration and intrinsic viscosity.