

УДК 678.01:53

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ ПОДВИЖНОСТИ ИОНОВ
И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ

В. П. Будтов

Явление электропроводности растворов полимеров (неэлектролитов) представляет большой интерес для выяснения молекулярной картины движения малых молекул в растворах полимеров, как метод контроля процессов полимеризации, определения молекулярного веса, а также для некоторых вопросов прикладного характера [1]. Обычно [2] измеряют электропроводность растворов полимеров при добавлении специальных веществ (нитробензол и др.). Измеряемая величина проводимости σ (или сопротивления ρ) растворов пропорциональна как концентрации, так и подвижности носителей заряда, что затрудняет объяснение экспериментальных данных. Недавно был предложен [3, 4] непосредственный метод измерения подвижности ионов в растворах полимеров.

Имеющиеся экспериментальные данные по изучению электропроводности растворов полимеров приводят к следующим выводам: а) с ростом концентрации полимеров в растворе подвижность ионов уменьшается; б) при изменении молекулярного веса электропроводность и подвижность ионов в растворах полимеров изменяется сильнее, чем изменяется характеристическая вязкость $[\eta] = f(M)$ и слабее, чем M ; в) при изучении растворов, когда $\epsilon_2 = \epsilon_0$ (ϵ_2, ϵ_0 — диэлектрические постоянные полимера и растворителя), с ростом концентрации полимера не меняется число ионов в растворе. Молекулярной теории подвижности электропроводности растворов полимеров посвящена эта работа.

Вывод общего уравнения для подвижности ионов и электропроводности растворов полимеров. Будем считать раствор достаточно разбавленным, чтобы не учитывать влияние межмолекулярных взаимодействий между полимерными цепями. Весь объем раствора можно условно разделить на три области: 1) область полного отсутствия полимерных цепей в растворе (чистый растворитель) объемом V_0 , расстояние от иона до ближайшего участка полимерной цепи много больше размеров набухшего полимерного клубка h ; 2) область внутри набухшего полимерного клубка (малая концентрация полимера) объемом V_1 ; 3) полимерные цепи объемом V_2 .

При движении от одного электрода к другому носитель заряда — ион будет пересекать эти области раствора. Число ионов в каждой области обозначим через n_0, n_1, n_2 ; подвижность иона — μ_0, μ_1, μ_2 соответственно. Тогда для стационарного тока, проходящего через раствор полимера приложении электрического поля, будет справедливо следующее соотношение (см. [5, 6]):

$$j = \sum_{i=0}^2 n_i \mu_i q_i E_i, \quad (1)$$

где q_i — q -заряд иона; E_i — напряженность поля, действующего на ион внутри соответствующей области.

Будем рассматривать растворы, диэлектрическая постоянная которых не меняется при изменении концентрации полимера. Тогда общее число ионов не зависит от изменения концентрации полимера и

$$j \cdot j_0^{-1} = \bar{\mu} \cdot \mu_0^{-1} = n^{-1} (n_0 + n_1 \mu_1 \mu_0^{-1} + n_2 \cdot \mu_2 \mu_0^{-1}), \quad (2)$$

где $\bar{\mu}$ — экспериментально определяемая величина подвижности иона в полимерном растворе, j_0 — ток при $c = 0$.

Условия стационарности тока. Выводы зависимости $\mu = f(c)$. Объем всего раствора V , тогда объемы отдельных областей можно выразить через концентрацию полимера в растворе c ($\text{г}/\text{см}^3$), объем набухшего клубка v , удельный парциональный объем \bar{v} и массу m молекулы полимера:

$$V_0 = V \left(1 - c \frac{v}{m} \right); \quad (3a)$$

$$V_1 = cV \left(\frac{v}{m} - \bar{v} \right); \quad (3b)$$

$$V_2 = c\bar{v}V, \quad (3c)$$

Соотношения (3) справедливы при $c(v/m) < 1$. Подобные соотношения можно вывести и при $c(v/m) = 1$.

Условия стационарности тока в растворе будут заключаться в том, что число ионов, покидающих некоторую область, равно числу ионов, входящих в нее. Тогда

$$c_0 v_0 = c_1 v_1 \text{ или } c_0 \mu_0 = c_1 \mu_1, \quad (4)$$

$$c_1 / \tau_1 = c_2 / \tau_c, \quad (5)$$

где c_0, c_1, c_2 — концентрация ионов в соответствующих областях, τ — время прохождения иона расстояния a в поле E ($\tau_i = a/v_i$, a — размер иона). τ_0, τ_1 зависят от сил взаимодействия между ионом и молекулами растворителя, τ_c — от сил взаимодействия между ионом и полимерной цепью (время «сольватации»); τ_i не есть время «соседней» жизни иона в растворе, хотя непосредственно связано с ним. Используя (3—5), находим связь между n, n_0, n_1, n_2 :

$$n_1 = c n_0 \mu_0 \mu_1^{-1} \cdot \left(\frac{v}{m} - \bar{v} \right) \left(1 - c \frac{v}{m} \right)^{-1}, \quad (6)$$

$$n_2 = n_1 \tau_c \tau_1^{-1} \bar{v} \left(\frac{v}{m} - \bar{v} \right)^{-1}, \quad (7)$$

$$n = n_0 \left(1 - c \frac{v}{m} \right)^{-1} \cdot \left[1 + c \frac{v}{m} \left(\frac{\mu_0}{\mu_1} - 1 \right) + c\bar{v} \frac{\mu_0}{\mu_1} \left(\frac{\tau_c}{\tau_1} - 1 \right) \right]. \quad (8)$$

Подставляя в (2) соотношения (6—8), получаем

$$\begin{aligned} \bar{\mu} \cdot \mu_0^{-1} = & \left[1 + c \frac{\mu_2}{\mu_1} \cdot \frac{\tau_c}{\tau_1} \bar{v} - c\bar{v} \right] \cdot \left[1 + c \frac{v}{m} \left(\frac{\mu_0}{\mu_1} - 1 \right) + \right. \\ & \left. + c\bar{v} \frac{\mu_0}{\mu_1} \left(\frac{\tau_c}{\tau_1} - 1 \right) \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (9)$$

Соотношение (9) будет описывать зависимость $\bar{\mu} = f(c)$ во всей области концентраций, если известна зависимость μ_1 и $\mu_2 = f(c)$. Для того, чтобы узнать начальный ход зависимости $\bar{\mu} = f(c)$, достаточно рассчитать зависимость μ_1 и μ_2 от молекулярных параметров при $c = 0$. Этот расчет будет произведен в следующем разделе. При очень больших концентра-

циях ($c\bar{v} \approx 1$), пластифицированный полимер

$$\frac{\bar{\mu}}{\mu_1} = \frac{1}{1 + \frac{\tau_c}{\tau_1} \frac{1}{1 - c\bar{v}}} = \frac{1}{1 + \frac{\tau_c}{\tau_0} \frac{\mu_1}{\mu_0} \frac{1}{1 - c\bar{v}}} \quad (10)$$

и при $c\bar{v} \rightarrow 1$ вклад члена, пропорционального τ_c , может быть значительным. Это показывает, что в пластифицированном полимере $\bar{\mu}$ будет определяться не только подвижностью иона в области, занимаемой пластификатором, но также подвижностью сегментов полимерной цепи (входит в μ_1) и силами взаимодействия между ионом и полимерной цепью.

При изменении концентрации полимера, когда $\varepsilon_2 \neq \varepsilon_0$, диэлектрическая постоянная раствора ε_i и, следовательно, число ионов в растворе будут меняться (5, 6).

Так как уравнения стационарности тока будут оставаться теми же, то выражение для $\bar{\mu}$ в полярных растворах изменится незначительно:

$$\left(\frac{\bar{\mu}}{\mu_0} \right)_n = \frac{1 - c\bar{v} + c\bar{v} \frac{\tau_c \mu_2}{\tau_1 \mu_1} g_{21}}{1 + c \frac{v}{m} \left(\frac{\mu_0}{\mu_1} g_{01} - 1 \right) + c\bar{v} \frac{\mu_0}{\mu_1} g_{01} \left(\frac{\tau_c}{\tau_1} - 1 \right)}, \quad (11)$$

где $g_{ij} = E_i \cdot E_j^{-1}$ — фактор внутреннего поля.

Для тока, проходящего через полярный раствор,

$$(j \cdot j_0^{-1})_n = \frac{n'}{n} \left(\frac{\bar{\mu}}{\mu_0} \right)_n, \quad (12)$$

где n' , n — число ионов в полярном растворе при $\varepsilon_2 \neq \varepsilon_0$ и $\varepsilon_2 = \varepsilon_0$.

Отношение n' к n равно:

$$\frac{n'}{n} = \frac{n_0 + n'_1 + n'_2}{n_0 + n_1 + n_2} = n^{-1} (n_0 + n_1 \tilde{n}_1 + n_2 \tilde{n}_2). \quad (13)$$

\tilde{n} характеризует изменение числа ионов в соответствующей области при $\varepsilon_i \neq \varepsilon_0$ и $\varepsilon_i = \varepsilon_0$

$$\ln \tilde{n}_i \sim \left(\frac{1}{\varepsilon_0} - \frac{1}{\varepsilon_i} \right). \quad (14)$$

Таким образом, электропроводность в растворах полимеров, когда $\varepsilon_0 \neq \varepsilon_2$, значительно усложняется. Однако в области малых концентраций можно будет пренебречь изменением ε раствора (см. ниже).

Зависимость подвижности ионов μ_1 , μ_2 от молекулярных параметров. а. Учет гидродинамических взаимодействий. Под действием приложенного поля ион движется в вязкой среде. При движении частицы в однородной вязкой среде возникают возмущения движения среды, в результате которых движущаяся частица испытывает сопротивление движению. Это сопротивление можно описать, введя коэффициент трения. Для шарика радиусом a справедлива формула Стокса $\zeta = 6\pi\eta a$. (Жидкость на поверхности частицы обладает скоростью частицы.)

В неоднородной среде (растворы полимеров) необходимо учитывать гидродинамические взаимодействия между движущейся частицей и покоящимися полимерными цепями. Это взаимодействие приводит к увеличению коэффициента трения движущейся частицы.

Пусть в точке i на частицу действует сила \vec{F}_i , под действием которой частица приобретает скорость \vec{v}_i . Тогда в точке e на расстоянии R_{ei} жидкость начинает двигаться со скоростью \vec{u}_e [7, 8]

$$\vec{u}_e = T(\vec{R}_{ei}) \vec{F}_i, \quad (15)$$

где

$$T(\vec{R}_{ei}) = \frac{1}{8\pi\eta_0 R_i} \left(I + \frac{\vec{R}_{ei} \cdot \vec{R}_{ei}}{R_{ei}^2} \right), \quad (16)$$

$T(R_{ei})$ — тензор, полученный Стоксом и записанный в диадной форме, а \vec{F}_e — сила, действующая на жидкость со стороны движущейся частицы в точке i и совпадающая по направлению с v_i . Так как среда неоднородна (растворы полимеров), то в точке e жидкость должна двигаться относительно полимерной цепи со скоростью \vec{v}_e . Это приводит к возникновению сил трения в точке e между покоящейся полимерной цепочкой и движущейся (увлекаемой частицей) жидкостью. Как следствие сил трения в точке e на жидкость действует сила, равная

$$\vec{F}_e = -\zeta_2 \vec{u}_2, \quad (17)$$

где ζ_2 — коэффициент трения участка полимерной цепи длиною b . Величина этого участка, возможно, равна величине мономера или величине участка полимерной цепи, определяющего диффузию макромолекул [9]. Силы трения, действующие в e , будут искажать поле скоростей в точке i . Изменение скорости в точке i Δv_i равно

$$\Delta \vec{v}_i = T(\vec{R}_{ie}) \cdot \vec{F}_e = -\zeta_0 \cdot \zeta_2 T(\vec{R}_{ie}) \cdot T(R_{ei}) \cdot \vec{v}_i. \quad (18)$$

Для скорости частицы (иона) можно получить следующее уравнение:

$$\vec{v}_i = \vec{v}_i^0 - \zeta_2 \cdot \zeta_0 \cdot \sum_e T^2(\vec{R}_{ei}) \cdot \vec{v}_i. \quad (19)$$

Суммирование ведется по всем элементам полимерной цепи, \vec{v}_i^0 — скорость частицы без учета гидродинамических взаимодействий. Соотношение (19) выражает влияние гидродинамических взаимодействий движущейся частицы с покоящейся полимерной цепью (взаимодействия II порядка; «наведенное», «индуцированное» взаимодействия [10], взаимодействия I порядка, играющие основную роль в процессах диффузии и седimentации и связанные с движением всей полимерной цепи, были рассчитаны в работе [11]). Выражение (19) необходимо усреднить по всем конфигурациям полимерной цепи. Так как суммирование будет произведено только в пределах одной молекулы, то тем самым мы не учитываем концентрационной зависимости \vec{v}_i . Используя соотношение между подвижностью и скоростью движения иона, получаем

$$\left\langle \frac{\mu_0}{\mu_i} \right\rangle = 1 + \zeta_2 \zeta_0 \sum_e \left\langle T^2(\vec{R}_{ie}) \right\rangle, \quad (20)$$

где скобки означают усреднение по всем конфигурациям при помощи сферически симметричной гауссовой функции. Пусть ион «сольватирован» на полимерной цепи в точке K . Подвижность K -го элемента полимерной цепи μ_k с учетом гидродинамических взаимодействий между движущимся и покоящимся участками полимерной цепи будет равна

$$\left\langle \frac{\mu_k^0}{\mu_k} \right\rangle = 1 + \frac{\zeta_2 \zeta_0}{32\pi^2\eta_0^2} \sum_e \left\langle \frac{1}{r_{ek}^2} \right\rangle. \quad (21)$$

В уравнении (21) суммирование ведется по всем $e \neq k$. Для гауссовых цепей

$$\left\langle \frac{1}{r_{ek}^2} \right\rangle = \frac{3}{a^2 A^2 |k - e|}, \quad (22)$$

где a — отношение размеров клубка в хорошем и «идеальном» растворителях, A — длина сегмента полимерной цепи. После усреднения по всем

k-элементам цепи для подвижности участка полимерной цепи получаем

$$\left\langle \frac{\mu_b^0}{\mu_b} \right\rangle = 1 + \frac{3\zeta_0 \cdot \zeta_2}{32\pi^2 \eta_0^2 a^2 A^2} (\ln N - 1), \quad (23)$$

где N — число сегментов. Если расстояние от иона до ближайшего сегмента равно d , то [12] для подвижности иона внутри полимерного клубка справедливо следующее соотношение:

$$\frac{\mu_0}{\mu_1} = 1 + \frac{3\zeta_0 \cdot \zeta_2}{32\pi^2 \eta_0^2 a^2 A^2} \left[\ln N - 1 + C + \frac{2d^2}{3NA^2} + \ln \sqrt{\left(1 - \frac{2d^2}{A^2} \right)^2} \right], \quad (24a)$$

где C — постоянная Эйлера и так как $A < d = N^{1/2}A < N^{1/2}A$ [13], то

$$\mu_0 \mu^{-1} = 1 + \frac{\zeta_0 \cdot \zeta_2}{16\pi^2 \eta_0^2 A^2 a^2} [\ln N - 1,5]. \quad (24b)$$

Если для коэффициентов трения справедлив закон Стокса, то

$$\frac{\mu_0}{\mu_1} = 1 + \frac{9}{4} \frac{ab}{a^2 A^2} \ln \frac{M}{M_A e^{3/2}}, \quad (25)$$

где M, M_A — молекулярные веса макромолекулы и ее сегментов.

б) Подвижность иона «сольватированного» на полимерной цепи будет определяться подвижностью той части полимерной цепи, которая движется (увлекается) вместе с ионом. За время τ_c вместе с ионом начинает двигаться и часть полимерной цепи. Пусть сольватированный ион проходит путь S , тогда часть полимерной цепи, увлекаемой ионом, будет равна $2S$. Коэффициент трения иона совместно с захваченной частью полимерной цепи будет равен $\left(\zeta_0 + \zeta_2 \cdot 2 \cdot \frac{S}{b} \right) \left\langle \frac{\zeta_b}{\zeta_b^0} \right\rangle$

(множителем $\left\langle \frac{\zeta_b}{\zeta_b^0} \right\rangle$ учитываются гидродинамические взаимодействия движущейся части с покоящейся частью полимерной цепи, $\left\langle \frac{\zeta_b}{\zeta_b^0} \right\rangle = \left\langle \frac{\mu_b^0}{\mu_b} \right\rangle$, см. (23)). Тогда сольватированный ион под действием силы F приобретает скорость

$$v = \frac{dS}{dt} = \frac{F}{(\zeta_0 + 2\zeta_2 \cdot S \cdot b^{-1}) \left\langle \frac{\zeta_b}{\zeta_b^0} \right\rangle} = \frac{v_1'}{1 + 2 \frac{\zeta_2 S}{\zeta_0 b}}, \quad (26)$$

где v_1' — скорость несольватированного иона в непосредственной окрестности полимерной цепи ($d = 0$, см. (23), (24)). Из (26) можно найти путь, пройденный ионом за время τ_c , и следовательно, среднюю скорость его движения:

$$v_2 = \frac{\zeta_0 b}{2\zeta_2 \tau_c} \left(-1 + \sqrt{1 + 4 \frac{v_1' \zeta_2}{\zeta_0 b}} \right). \quad (27)$$

По определению $F = \zeta_0 v_0 = \zeta_1 v_1 = \zeta_0 \cdot a \cdot \tau_0^{-1} = \zeta_1 \cdot a \cdot \tau_1^{-1}$ следовательно, $\mu_0 \zeta_0 = \mu_1 \zeta_1$, $\mu_0 \tau_0 = \mu_1 \tau_1$, $\frac{\zeta_0 b}{\zeta_2 v_0} = \tau_0$, $\frac{\zeta_0 b}{\zeta_2 v_1'} = \tau_1'$. Тогда подвижность «сольватированного» иона равна:

$$\frac{\mu_2}{\mu_0} = \frac{\tau_0}{2\tau_c} \left(-1 + \sqrt{1 + 4 \frac{\tau_c}{\tau_1'}} \right) = \frac{\tau_0}{2\tau_c} \left(-1 + \sqrt{1 + 4 \frac{\tau_c}{\tau_0} \left\langle \frac{\mu_b}{\mu_b^0} \right\rangle} \right). \quad (28)$$

Сравнение с экспериментальными данными. Подставляя полученные результаты для μ_1 , μ_2 в соотношение (9), получаем

$$\frac{\bar{\mu}}{\mu_0} = \frac{1 + \frac{c \cdot \bar{v}}{2} \left(\sqrt{1 + 4 \frac{\tau_c}{\tau_0} \left(1 + \frac{27}{8} \frac{ab}{a^2 A^2} \ln \frac{M}{M_A e} \right)^{-1}} - 3 \right)}{1 + c \left(\frac{v}{m} - \bar{v} \right) \frac{9}{4a^2 A^2} \ln \frac{M}{M_A e^{3/2}} + c \bar{v} \left(\frac{\tau_c}{\tau_0} - 1 \right)}. \quad (29)$$

Объем набухшего клубка можно связать с экспериментально определяемой величиной — характеристической вязкостью $\frac{v}{m} = \frac{0,36 N_A}{\Phi} [\eta]$ при $c = 0$, где Φ — константа Флори [14, 15]. Для хорошего растворителя [16]

$$\frac{v}{m} = [\eta] \cdot [1 + \gamma c [\eta]]^{-1}, \quad (30)$$

где γ — параметр межмолекулярного термодинамического взаимодействия [17].

Для проведения экстраполяции на $c = 0$ удобно (29) преобразовать к виду ($\bar{v} \ll [\eta]$):

$$\frac{c \bar{\mu}}{\mu_0 - \bar{\mu}} = \frac{1 + \frac{c \bar{v}}{2} \left(\sqrt{1 + 4 \frac{\tau_c}{\tau_0} \left(1 + \frac{27}{8} \frac{ab}{a^2 A^2} \ln \frac{M}{M_A e} \right)^{-1}} - 3 \right)}{\frac{[\eta]}{1 + \gamma c [\eta]} \frac{9ab}{4 \cdot a^2 A^2} \ln \frac{M}{M_A e^{3/2}} + \bar{v} \left(\frac{\tau_c}{\tau_0} \cdot \sqrt{1 + 4 \frac{\tau_c}{\tau_0} \left(\frac{\mu_b}{\mu_{b0}} \right)} \right)} \quad (31)$$

и исследовать зависимость $c \bar{\mu} / (\mu_0 - \bar{\mu})$ от концентрации.

При $c \rightarrow 0$, получаем:

$$\lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ \mu_0 - \bar{\mu}}} \frac{\mu_0 - \bar{\mu}}{\mu c} = \left[\frac{\mu_0 - \bar{\mu}}{\mu c} \right] = \frac{9}{4} \frac{ab}{A^2 a^2} \ln \frac{M}{M_A e^{3/2}} + \bar{v} \left(\frac{\tau_c}{\tau_0} - \frac{\mu_2}{\mu_0} \right). \quad (32)$$

Зависимость величины $([\eta] / a^2) \ln (M / M_A e^{3/2})$ от M для изученных систем полимер — растворитель действительно сильнее зависимости $[\eta] = f(M)$ и слабее, чем M .

При $M \rightarrow M_A$

$$[(\mu_0 - \bar{\mu}) / \mu c]_{M \rightarrow M_A} = \bar{v} \left(\frac{\tau_c}{\tau_0} \cdot \sqrt{1 + 4 \frac{\tau_c}{\tau_0}} \right). \quad (33)$$

Таким образом, проводя соответствующие экстраполяции экспериментально наблюдаемых величин, можно определить молекулярные параметры, определяющие подвижность ионов и электропроводность в растворах полимеров.

Экспериментальные данные по подвижности ионов в растворах полимеров ($\epsilon_2 = \epsilon_0$).

Проведем подробно сравнение теории с экспериментальными данными по под-

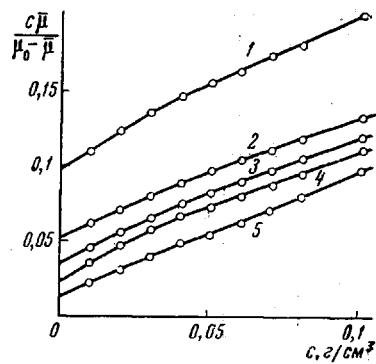


Рис. 1. Зависимость $\bar{\mu}_c / (\mu_0 - \bar{\mu})$ от c для растворов фракций полистирола в бензole

Мол. вес. фракций: 1 — $4 \cdot 10^4$; 2 — $2,6 \cdot 10^4$; 3 — $3,2 \cdot 10^4$; 4 — $6,5 \cdot 10^4$

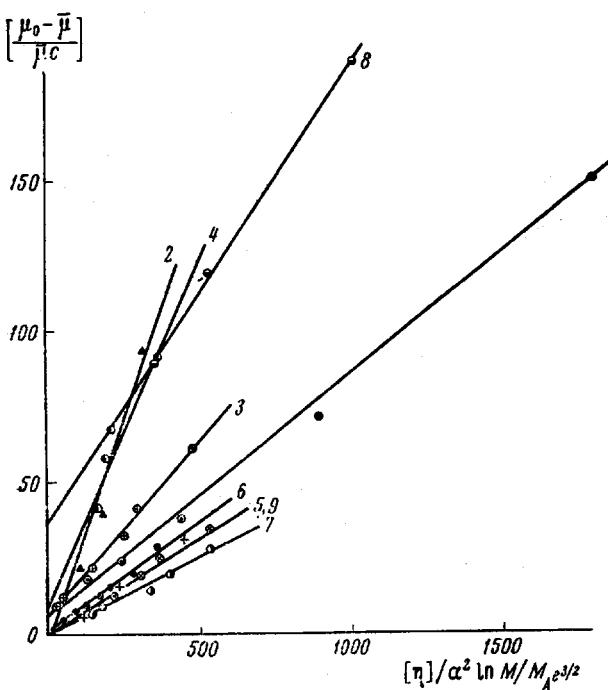


Рис. 2. Зависимость величины $\left[\frac{\mu_0 - \bar{\mu}}{\bar{\mu} c} \right] = \left[\frac{\rho - \rho_1}{\rho c} \right]$ от $\left[\eta \right] / \alpha^2 \ln \frac{M}{M_A e^{\beta/2}}$ для растворов фракций полимеров

Числа у прямых — номера систем полимер — растворитель (см. табл. 2)

вязкости ионов нитробензола в растворах полистирол — бензол [4]. На рис. 1 приведены зависимости $c\bar{\mu} / (\mu_0 - \bar{\mu})$ от концентрации полимера для растворов пяти фракций полистирола (ПС) в бензоле. Экстраполяция величин $c\bar{\mu} / (\mu_0 - \bar{\mu})$ на $c \rightarrow 0$ достаточно надежная. (Погрешность определения $[c\bar{\mu} / (\mu_0 - \bar{\mu})]$ порядка 10—20%).

На рис. 2 приведены зависимости $\left[(\mu_0 - \bar{\mu}) / \bar{\mu} c \right]$ от величины $\left[\eta \right] / \alpha^2 \ln (M / M_A e^{\beta/2})$ для тех же растворов. Значения для величины сегмента взяты из (8) [15], α^2 вычислены по значению характеристической вязкости в θ -растворителе [18], зависимостью второго слагаемого от M в (32) мож-

Таблица 1
Молекулярные параметры
для системы
полистирол — бензол

$M \cdot 10^{-5}$	$[\eta]$	$[\mu_2 / \mu_0]$	$[\mu_2 / \mu_1]$
6,5	180	0,73	0,24
3,2	116	0,76	0,245
2,6	103	0,77	0,25
1,4	63	0,80	0,255
0,4	25	0,85	0,27

но пренебречь. По величине наклона зависимости $\left[(\mu_0 - \bar{\mu}) / \bar{\mu} c \right] = f(M)$ можно определить $a b / A^2$. Оно равно $0,054 \pm 0,005$. Отсекаемый на оси ординат отрезок равен 4 ± 1 . В табл. 1 приведены значения M , $[\eta]$, $\mu_2 \cdot \mu_0^{-1}$, μ_1 / μ_0 для изученных растворов ПС в бензоле ($\mu = 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{в}$).

Проведенный анализ показывает, что значения μ_1 примерно на 20—30% меньше μ_0 . Это означает, что уменьшение подвижности ионов $\bar{\mu}$ с ростом концентрации и молекулярного веса связано в области ма-

лых концентраций в основном с перераспределением числа ионов между областью чистого растворителя и областью набухшего полимерного клубка, а не с резким уменьшением подвижности иона внутри клубка, как можно было бы предполагать. Хотя само изменение подвижности сольва-

тированного иона велико ($\mu_2 \sim 0,25 \mu_0$), изменение $\bar{\mu}$ с сольватацией иона на полимерной цепи очень мало, что связано с малой долей сольватированных ионов в растворе. Вклад подвижности сольватированных ионов в $\bar{\mu}$ будет велик при малых молекулярных весах, а также при наличии специфических взаимодействий иона с полимерной цепью. (В исследованных системах этот случай не наблюдается.)

Экспериментальные данные по электропроводности растворов полимеров. При изучении электропроводности растворов полимеров обычно определяют сопротивления ρ (или проводимость σ) раствора. Пусть $\epsilon_2 = \epsilon_0$, тогда общее число ионов не меняется при изменении концентрации и

$$\frac{\bar{\rho} - \rho_0}{\rho_0 c} = \frac{\bar{\sigma}_0 - \bar{\sigma}}{\bar{\sigma} c} = \frac{\bar{\mu}_0 - \bar{\mu}}{\bar{\mu} c}. \quad (34)$$

Если $\epsilon_2 \neq \epsilon_0$, то $n' \cdot n^{-1}$ отлично от единицы (см. (13), (14)). Однако при условии $(\epsilon_2 - \epsilon_0) / \rho_2 [\eta] \ll 1$ и $c \rightarrow 0$, $n' = n$ (ρ_2 — плотность поли-

Таблица 2
Молекулярные параметры для изученных систем полимер — растворитель

Полимер	Раство- ритель	Добавка	Метод измере- ния	$\frac{\tau_c}{\tau_i}$	$\frac{ab}{A^2}$	$b \cdot 10^5, \text{ см}$	Интервал	Число из- ученных фракций	Литера- турная ссылка
Полистирол	Стирол *	Нитро- бензол	Электропро- водность	7 ± 3	$0,036 \pm 0,006$	3 ± 1	1,3—35	5	[2]
То же	Цикло- гексан	То же	То же	0	$0,1 \pm 0,03$	6 ± 3	1,3—54	3	[2]
» »	Бензол	» »	Подвиж- ность	4 ± 2	$0,054 \pm 0,005$	4 ± 2	0,4—6,5	6	[4]
Сополимер стирола + + α -ме- тилсти- рола	Диоксан	Cu(NO ₃) ₂	То же	10 ± 10	$0,1 \pm 0,03$	6 ± 3	1,9—4,7	4	[22]
	То же	Нитро- бензол	» »	0	$0,03 \pm 0,003$	2 ± 1	1,9—4,7	4	[22]
Полипара- хлорсти- рол	Бензол	» »	Электропро- водность	1 ± 2	$0,033 \pm 0,003$	2 ± 1	0,45—4,7	7	[22]
Полиметил- метакри- лат	То же	» »	То же	0	$0,025 \pm 0,003$	2 ± 1	2—11	4	[22]
То же	» »	» »	» »	37	$0,067 \pm 0,006$	3 ± 1	5,7—24	3	[2]
	» »	» »	» »	0	$0,03 \pm 0,003$	2 ± 1	1,9—4,7	4	[22]

* Значения характеристических вязостей для системы ПС + бензол.

мера) уравнение (34) применимо для систем с $\epsilon_2 \neq \epsilon_0$ только при $c \rightarrow 0$. Тогда для широкого класса полимер — растворитель справедливо следующее соотношение:

$$\left[\frac{\bar{\rho} - \rho_0}{\rho_0 c} \right] = \frac{9}{4} \frac{ab}{A^2} \frac{[\eta]}{a^2} \ln \frac{M}{M_A e^{3/2}} + \bar{v} \left(\frac{\tau_c}{\tau_0} - \frac{\mu_2}{\mu_0} \right). \quad (35)$$

На рис. 2 приведены значения $\left[\frac{\bar{\rho} - \rho_0}{\rho_0 c} \right]$, $\left[\frac{\sigma_0 - \bar{\sigma}}{\bar{\sigma} c} \right]$ как функции

$\frac{[\eta]}{a^2} \ln \frac{M}{M_A e^{3/2}}$ для изученных систем полимер — растворитель [2, 20—22]*

Для девяти систем полимер — растворитель наблюдается в пределах

* Вызывают некоторое удивление величины для системы полиметилметакрилат — бензол, полученные в работе [2] и не совпадающие с результатами работы [22].

погрешности опыта линейная зависимость величины $\left[\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0 c} \right]$ и $\left[\frac{\mu_0 - \mu}{\mu c} \right]$

от $\frac{[\eta]}{a^2} \ln M$. По наклонам прямых можно определить отношение

ab / A^2 и время сольватации τ_c табл. 2. За исключением системы полиметилметакрилат (ПММА) — бензол [2] (см. замечание) и сополимер стирола- α -метилстирола ($C-\alpha-M$) + диоксан + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, τ_c / τ_0 практически одного порядка. Это значение τ_c / τ_0 является разумным, так как нет оснований ожидать особых различий в силах взаимодействия иона с растворителем (бензол, диоксан, циклогексан) и с полимером (ПС, ПММА, $C-\alpha-M$).

В табл. 2 приведены значения ab / A^2 для изученных систем полимер — растворитель. Величина сегмента полимерной цепи бралась равной 20 Å для ПС, $C-\alpha-M$, полипарахлорстирола и 15 Å для ПММА [15]. Для ионов нитробензола в бензole и диоксане получено значение a по формуле Стокса, равное 6 Å. В 7-м столбце вычислены размеры участка полимерной цепи b , определяющие сопротивление движению макромолекулы. Для разных полимеров (термодинамическая гибкость у исследованных полимеров одинаковая [15]) получаем значение $b = 2-6$ Å, что находится в удовлетворительном согласии с размерами b , определенными методом диффузии [9] ($b = 5-7$ Å) и электрофореза [19] в растворах гибких полионов (2,5 Å).

Такой разброс значений b , определенных при изучении подвижности ионов и электропроводности в растворах полимеров, кроме очевидных погрешностей эксперимента, может быть связан и с влиянием полидисперсности изучаемых образцов полимера. Влияние полидисперсности на множитель v / m фактически избегается, так как берется экспериментальная величина $[\eta]$. Однако в выражении $\ln M$ (35) мы брали M_η , в то время как более правильно было бы брать среднечисленный молекулярный вес M_n . Замена M_n на M_η в уравнении (35) увеличит нижний предел определяемых величин b .

Зависимость $\mu = f(T)$. Определяемая по температурной зависимости μ теплота активации U является сложной функцией температурных коэффициентов характеристической вязкости, размеров макромолекулы, вязкости растворителя, межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий в полимерной цепи и т. д. Для упрощения примем $\tau_c = 0$, что можно сделать для достаточно высокомолекулярных образцов (см. табл. 2). Тогда для начального наклона зависимости $U = f(c)$ получаем:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{U_0 - U_c}{c} = \left[\frac{\mu_0 - \mu}{c \mu} \right] - \frac{d}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \left\{ \ln [\eta] + \ln \frac{ab}{a^2 A^2} - \ln \ln A \right\} \quad (36)$$

Выражение в фигурных скобках представляет сложную функцию температуры. Обычно не известен температурный ход $[\eta]$ полимера в смеси растворитель — нитробензол. В опытах добавка нитробензола доходит до 20%. Поэтому не представляется возможным теоретически оценить величину, заключенную в фигурные скобки. Эта величина не зависит от молекулярного веса, и зависимость $(U_0 - U_c) / c = f(M)$ определяется произведением $\frac{[\eta]}{a^2} \ln M$, что подтверждается и экспериментально [3, 4, 22].

Таким образом, предложенная теория объясняет начальный ход концентрационной зависимости и зависимость от M подвижности ионов и электропроводности; энергия активации этих процессов в растворах полимерных диэлектриков позволяет определить гидродинамические размеры звена полимерной цепи.

Автор выражает благодарность В. П. Шуваеву и А. М. Лобанову за обсуждение работы.

Выводы

1. Построена теория подвижности ионов и электропроводности в растворах полимерных диэлектриков в области малых концентраций.

2. Определена зависимость от молекулярного веса качества растворителя, размеров макромолекулы, сольватации ионов на полимерной цепи.

3. Построенная теория объясняет имеющийся экспериментальный материал и позволяет определить молекулярные параметры полимерной цепи.

Физический институт Ленинградского
государственного университета
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
7 V 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Сажин, Электропроводность полимеров, изд-во «Химия», 1965.
2. J. Purdon, M. Motton, J. Polymer Sci., 57, 453, 1962.
3. Б. И. Сажин, В. П. Шуваев, Электрохимия, 2, 831, 1966.
4. Б. И. Сажин, В. П. Шуваев, Высокомолек. соед., А9, 522, 1967.
5. Г. И. Сканави, Физика диэлектриков (область слабых полей), Гостехиздат, 1949.
6. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкости, Изд-во АН СССР, 1945.
7. C. Ozeen, Hydrodynamik, Leipzig, 1929.
8. Г. Ламб, Гидродинамика, Гостехиздат, 1947.
9. Е. И. Кленин, Диссертация, 1961.
10. J. Burgers, Proc. Nederl. Ak., 44, 1045, 1177, 1941; 45, 9, 126, 1942.
11. J. Kirkwood, J. Riseman, J. Chem. Phys., 16, 565, 1948.
12. И. С. Градштейн, И. М. Рыжик, Таблицы интегралов, сумм, рядов, произведений, Физматгиз, 1963.
13. И. Тифорд, Физическая химия полимеров, изд-во «Химия», 1965.
14. R. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell Press, N.Y., 1953.
15. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворе, изд-во «Наука», 1964.
16. В. П. Будто, Высокомолек. соед., А9, 765, 1967.
17. Ю. Е. Эйзнер, Высокомолек. соед., 3, 748, 1961.
18. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов, Изд-во АН СССР, 1963.
19. I. Noda, N. Nagasawa, M. Ota, J. Amer. Chem. Soc., 86, 5075, 1964.
20. Б. И. Сажин, В. П. Шуваев, Высокомолек. соед., 7, 963, 1965.
21. Б. И. Сажин, В. П. Шуваев, Пласт. массы, 1965, № 11, 48.
22. Б. И. Сажин, В. П. Шуваев, Высокомолек. соед., Б9, 58, 1967.

MOLECULAR THEORY OF IONS MOBILITY AND ELECTROCONDUCTIVITY IN SOLUTION OF POLYMER CHAINS

V. P. Budtor

Summary

Theory of ions mobility and electroconductivity in polymer solutions (low concentrations) accounting for hydrodynamic interactions and ion solvation on polymer chain has been proposed. The theory is in good agreement with experimental data.