

содержащий карбоксильные группы, расположенные в *ортоположении* друг к другу. Поскольку ранее [1] было доказано вхождение первой группы в *пара*-положение к винильной группировке, можно утверждать, что дикарбоксильный катионит имеет в своем составе 1,2,4-замещенные бензольные кольца.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт химических реагентов и особо
чистых химических веществ

Поступила в редакцию
26 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Б. Макарова, Н. В. Шабанова, С. И. Безуевская, Е. В. Егоров, Высокомолек. соед., Б18, 120, 1976.
2. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул. Изд-во иностр. лит., 1963.
3. F. Gonzalez-Sánchez, Spectrochim. acta, 12, 17, 1958.
4. П. Кэррер, Курс органической химии, Госхимиздат, 1960, стр. 653.

УДК 541.64:532.77:537.3

О НЕСТАЦИОНАРНЫХ ИОННЫХ ИНЖЕКЦИОННЫХ ТОКАХ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ

В. П. Будтов, Н. Н. Моргунов, Б. И. Сажин

Метод нестационарных ионных инжекционных токов (НИИТ) позволяет определять подвижность μ носителей заряда [1]. В [2] этот метод был применен для анализа молекулярного движения в пластифицированных полимерных диэлектриках, в [3] — в разбавленных и умеренно концентрированных растворах полимеров. Если в пластифицированных диэлектриках (концентрация полимера $c > 0,7 \text{ г/дл}$) не было обнаружено влияния ММ на величину μ , то в разбавленных растворах ($c < 0,10$) четко наблюдается зависимость μ от ММ качества растворителя, что нашло объяснение [4] при $c \rightarrow 0$.

В этой работе изучается НИИТ в широкой области концентраций ($c = 0,01 - 0,7$) и анализируется влияние ММ на μ .

Изучали растворы полистирола в диоксане. Молекулярная масса ПС, определенная по величинам характеристической вязкости, равна 10^4 , $3 \cdot 10^5$, $1,3 \cdot 10^7$.

Для разбавленных и умеренно концентрированных растворов ($c \leq 0,20$) наблюдения вели в прямоугольной стеклянной кювете. На дно кюветы наливался раствор медного купороса в диоксане (ярко-синий раствор); сверху — исследуемый раствор. Электрическое поле прикладывали перпендикулярно границе раздела. Расстояние между электродами H варьировали ($0,5 - 3 \text{ см}$). Без приложения электрического поля граница между инжектирующим электродом и исследуемым раствором не размывалась в течение 2–4 час. (плотность инжектирующего электрода больше плотности раствора). При напряженностях электрического поля E , меньше некоторой величины E_0 , не наблюдалась инжекция: рост тока со временем. При $E > E_0$ наблюдался рост тока со временем, что

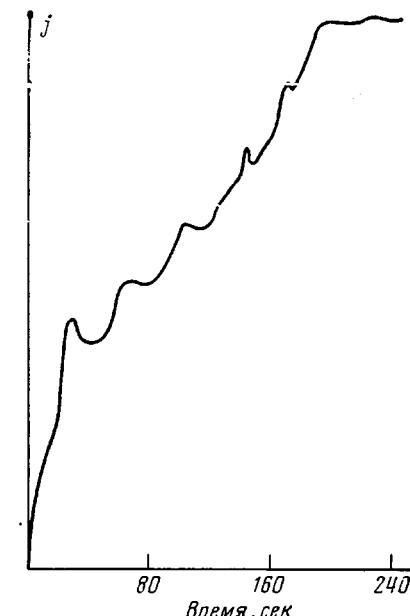


Рис. 1. Зависимость НИИТ (отклонения пера самописца) от t при небольших напряженностях электрического поля ($H=1 \text{ см}$, $c=0,10$, $E=1,8 \text{ в/см}$). Каждый максимум тока соответствует прохождению окрашенной «нити» через раствор полимера

фиксировалось на ленте самописца. При этом проводили и визуальные наблюдения. С увеличением тока j со временем t наблюдалось появление

окрашенных изогнутых «нитей», выходящих из электролита независимо от знака его потенциала. Скорость движения «нити» увеличивалась при увеличении E и была больше, когда электролит был заряжен отрицательно. В дальнейшем приводятся данные только для отрицательных носителей заряда.

При малой напряженности поля ($E > E_0$) могла появляться одна «нить». При касании «нити» верхнего электрода наблюдалось максимальное значение тока j_{\max} . Если «нити» появлялись последовательно во времени, то наблюдалось появление нескольких максимумов j_{\max} во времени, причем расстояния по времени между j_{\max} и увеличение (прирост) тока были в пределах погрешности измерения одинаковыми (рис. 1). При больших значениях E наблюдалось появление большого числа «нитей», величина тока j_{\max} велика, однако подвижность та же самая, что и при малых E .

Для растворов больших концентраций ($c > 0,2$) измерения проводили в видоизмененной кювете: расстояния между электродами было 1–2 мм.

Величину подвижности μ рассчитывали по формуле

$$\mu = \frac{H}{t_{\max} E}, \quad (1)$$

где t_{\max} — время, когда ток достигает максимального значения.

Для стационарного значения тока как до инъекции, так и после соблюдался закон Ома.

На рис. 2 приведены зависимости μ для изученных образцов ПС, а также для пластифицированных образцов ПС по данным [2].

Появление окрашенных «нитей» указывает, что под действием электрического поля происходит «вспрыскивание» электролита, несущего как положительные, так и отрицательные заряды при любом знаке потенциала электролита. Появление токопроводящих «нитей», их движение и рассасывание позволяют понять и количественно объяснить величины токов инъекции, их зависимость от времени и вольтамперную характеристику системы.

Возникновение токопроводящих «нитей», величина критической напряженности E_0 находят объяснение в связи с наличием поверхностных волн и нестабильности границы жидкой фазы при приложении электрического поля [5, 6]. Действительно, поверхностные волны являются частью теплового движения в жидкой фазе. Действие электрического поля равносильно отрицательному давлению на границу раздела, поэтому высота поверхностных волн возрастает. При достижении критического значения E_0 такая деформация поверхности начинает увеличиваться неограниченно [5], и в сторону электрода начинает двигаться все утончающаяся цилиндрическая по форме «нить».

Было показано, что E_0 равно

$$E_0^2 = 4\pi / g\rho\sigma, \quad (2)$$

где g — ускорение тяжести, ρ — плотность, σ — поверхностное натяжение. Для раствора с концентрацией 0,1 г/дл $E_0 \approx 600$ в/см. Из соотношения (2) получаем $\sigma \approx 10^{-4}$ дин/см. Таким образом, с помощью подобной методики можно измерять очень малые поверхностные натяжения на границе двух жидкостей.

Перейдем теперь к обсуждению концентрационной зависимости μ . В области малых c концентрационная зависимость описывается полученным ранее [3] соотношением

$$\ln \frac{\mu}{\mu_0} = -ac[\eta] + \dots, \quad (3)$$

где μ_0 — подвижность ионов в растворителе, a — численный коэффициент для данной системы. Подобная достаточно сильная зависимость μ от $c[\eta]$,

как видно из наших визуальных наблюдений, определяется продвижением макроскопических «нитей» и, следовательно, эффективной вязкостью среды.

С ростом концентрации роль подобного механизма инжекции уменьшается из-за очень сильного роста вязкости среды, и увеличивается роль обычного механизма электропроводности, связанного с перескоком (обменом) молекул местами. Однако прямой зависимости между подвижностью

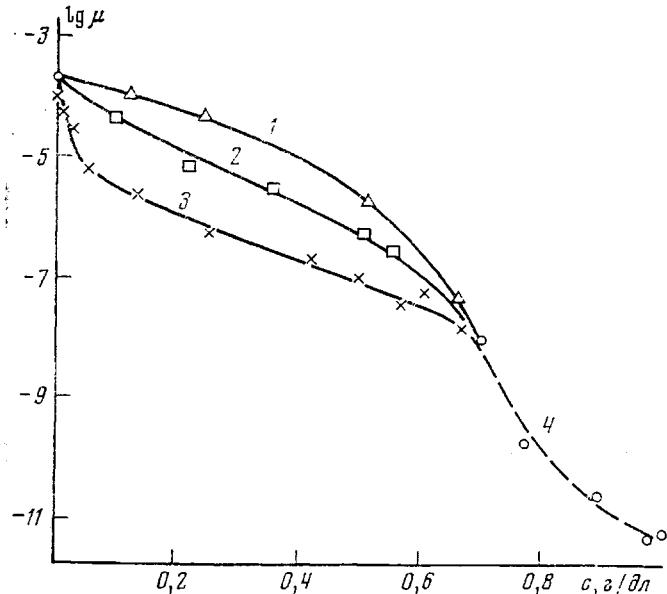


Рис. 2. Зависимость μ от c : 1, 2, 3 – $M=10^4, 3 \cdot 10^5, 1,3 \cdot 10^7$, 4 – данные [2]

носителей заряда μ и молекулярной подвижностью молекул растворителя, определяемой, например, с помощью коэффициентов самодиффузии D растворителя [7, 8], не наблюдается.

Действительно, величина D в этой области M не зависит от M , а сами изменения D с ростом концентрации составляют 10^2-10^4 , в то время как для μ изменения $\sim 10^7$, а в области малых и умеренных концентраций наблюдается зависимость $\mu(M)$.

Необходимо отметить, что влияние ММ на μ практически исчезает при $c \approx 0,7$. При этой концентрации T_c смеси ПС – растворитель близка к компатной [9], и с ростом концентрации полимера система становится стеклообразной.

Охтинское научно-производственное объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
5 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Сажин, В. П. Шуваев, Электрохимия, 2, 831, 1966.
2. Н. Н. Моргунов, В. С. Скурихина, В. П. Шуваев, Б. И. Сажин, Высокомолек. соед., А15, 1382, 1973.
3. Б. И. Сажин, В. П. Шуваев, Высокомолек. соед., 7, 963, 1965; А9, 522, 1967; Б9, 58, 1967.
4. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., А10, 780, 1968.
5. L. Tonks, Phys. Rev., 48, 562, 1935.
6. Я. И. Френкель, Ж. эксперим. и теор. физ., 6, 374, 1937.
7. Г. М. Васенин, А. Е. Чалых, Высокомолек. соед., 8, 1908, 1966.
8. О. Ф. Бегруков, В. П. Будтов, Б. А. Николаев, В. П. Фоканов, Высокомолек. соед., А13, 876, 1971.
9. E. Jenckel, R. Hensch, Kolloid-Z., 130, 89, 1953.