

УДК 541.64:537.3:532.73

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНИЗУЮЩИЕСЯ БОКОВЫЕ ГРУППЫ¹

© 2006 г. Л. З. Роговина*, Г. Г. Никифорова*, А. Т. Пономаренко**,
В. Г. Васильев*, Л. В. Дубровина*, Т. П. Брагина*, А. Н. Рябев*,
С. Н. Салазкин*, В. С. Папков*

*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

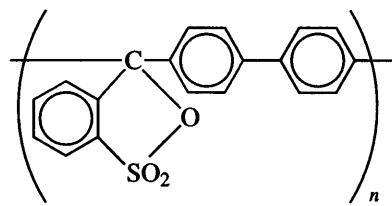
**Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 27.03.2006 г.
Принята в печать 14.06.2006 г.

Измерена концентрационная зависимость эквивалентной электропроводности разбавленных растворов в ДМАА солей K, Na и Li ароматических полимеров с боковыми ионизующимися группами (полидифениленсульфофталида и полиариленэфиркетона с боковой группой COOH). Сопоставление концентрационных зависимостей эквивалентной электропроводности и приведенной вязкости показало, что первая, вначале резко уменьшающаяся с повышением концентрации, запределяется при достаточно низкой концентрации, и что именно в этой области концентраций проявляется полиэлектролитный эффект на концентрационной зависимости приведенной вязкости. С увеличением количества введенных в полимер ионов металла эквивалентная электропроводность возрастает. Обнаружено влияние типа противоиона на приведенную вязкость и эквивалентную электропроводность растворов солей, которое зависит от строения основной цепи полимера: в солях полиариленэфиркетона приведенная вязкость и эквивалентная электропроводность возрастают в ряду Li–Na–K, в солях полидифениленсульфофталида приведенная вязкость увеличивается в обратном порядке, а электропроводность практически не меняется. Предельные значения эквивалентной электропроводности и степени диссоциации полиэлектролитов определены с использованием теории Аррениуса–Оствальда. Показано, что в солях полидифениленсульфофталида эквивалентная электропроводность и степень диссоциации выше, чем в солях полиариленэфиркетона с боковой группой COOH; это указывает на большую связанность противоионов полиариленэфиркетоном.

ВВЕДЕНИЕ

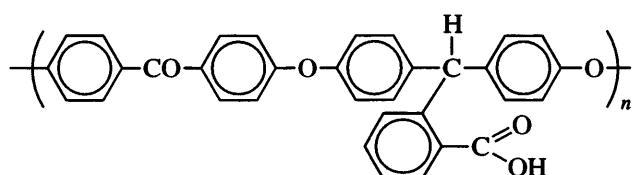
В последние годы нами исследованы свойства полидифениленсульфофталида (ПФСФ)



¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-32636).

E-mail: rogovina@ineos.ac.ru (Роговина Лидия Захаровна).

и полиариленэфиркетона с боковой карбоксильной группой (ПАЭК-СOОН)



как в твердом состоянии, так и в растворе [1–3].

При взаимодействии с гидроокисями щелочных металлов (K, Na, Li) эти полимеры образуют соли. В ПФСФ образование солевых групп SO_3^-M^+ происходит при раскрытии сульфофталидного цикла [2]. Соли растворимы во многих

полярных и неполярных растворителях, но не растворяются в воде.

В исходном состоянии оба полимера нейтральны. В солевом состоянии боковые группы в полярном растворителе способны диссоциировать на ионы, и полимерные соли ведут себя как полиэлектролиты. Это проявляется в полиэлектролитном эффекте, наблюдаемом на концентрационной зависимости приведенной вязкости разбавленных растворов солей обоих исследованных нами полимеров [2, 3]. Полиэлектролитный эффект выражен тем сильнее, чем больше степень нейтрализации полимера [3].

Исходные полимеры и их соли характеризуются высокими термостойкостью и температурой стеклования. У полимера ПАЭК-СООН и его солей температура стеклования равна 210–260°C, а у ПФСФ и его солей – выше 420°C. Это предполагает возможность создания термостойких полиэлектролитов на основе данных полимеров, что в свою очередь определяет интерес к изучению их полиэлектролитных свойств.

Цель настоящей работы – анализ полиэлектролитных свойств указанных полимерных солей на основании данных о концентрационной зависимости эквивалентной электропроводности их разбавленных растворов, определяемой кондуктометрическим методом.

Как известно, особенностью водных растворов полиэлектролитов, обусловленной высокой плотностью зарядов полионов, является то, что к последним притягивается большое число противоионов, т.е. процесс ассоциации ионов выражен в значительно большей степени, чем в растворах низкомолекулярных электролитов [4, 5]. Процесс конденсации противоионов подробно рассмотрен в теории полиэлектролитов Маннинга, в которой полимерная цепь моделируется бесконечно длинным жестким стержнем, образующимся вследствие электростатического отталкивания заряженных групп [6–8]. Согласно этой теории, противоионы либо взаимодействуют непосредственно с заряженными группами полииона, либо существуют в виде “атмосферы” вдоль цепи полиона.

Результатом конденсации противоионов является характерная концентрационная зависимость эквивалентной электропроводности растворов

полиэлектролитов λ . В сильных низкомолекулярных электролитах данная зависимость подчиняется уравнению Кольрауша $\lambda = \lambda^0 - Bc^{1/2}$, где λ^0 – предельная эквивалентная электропроводность при бесконечно малой концентрации.

Такая же концентрационная зависимость характерна и для сильно диссоциирующих полиэлектролитов. В этих системах λ велика только при очень высоких разбавлениях, близких к нулевой концентрации, когда существует большое число свободных ионов. При более высоких концентрациях она сначала резко падает вследствие образования ионных пар, а затем, когда ионы преимущественно объединены в ионные пары, λ изменяется весьма незначительно.

Указанный характер концентрационной зависимости λ наблюдали в большом количестве экспериментальных работ как для полианионов, так и для поликатионов в разбавленных водных [9–17] и неводных [18] растворах. В них изучены полиэлектролиты, как правило, с алифатической основной цепью. Насколько нам известно, сведения об электропроводности растворов полиэлектролитов с ароматической основной цепью в литературе отсутствуют.

ПФСФ и ПАЭК-СООН имеют ароматическую основную цепь, обладающую повышенной жесткостью по сравнению с алифатической цепью, что определило дополнительной интерес к изучению особенностей полиэлектролитных свойств солей этих полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали полимеры, синтезированные по методике, описанной в работах [19, 20]. Их ММ составляли 8.2×10^4 для ПФСФ и 9.7×10^4 для ПАЭК-СООН. Соли этих полимеров получали при взаимодействии с водными растворами гидроокисей щелочных металлов (K, Na, Li). Методами ИК-спектроскопии и элементного анализа показано, что в полимер входит количество металла меньше расчетного [3]. В настоящей работе приведено количество металла, фактическившедшее в полимер.

В качестве растворителя использовали ДМАА, который обладает достаточно высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon = 37.8$). Его подвергали тщательной сушке над прокаленны-

ми цеолитами в течение недели и далее двойной перегонке. Содержание остающейся в ДМАА после такой обработки воды (по Фишеру) составляло 0.050–0.078 мас. %. С увеличением количества воды электропроводность растворителя возрастала от 6.7×10^{-7} до $1 \times 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при частоте 1 кГц.

Приведенную вязкость растворов полиэлектролитов измеряли в ДМАА в интервале концентраций $c = 0.1\text{--}0.5$ г/дл в вискозиметре Уббелоде с подвешенным уровнем при 25°C.

Электрические характеристики (удельное сопротивление R и тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$) растворителя, растворов исходных полимеров и их солей, в которые вводили различное количество ионов K, Na и Li, находили кондуктометрическим методом, используя цифровой LCQ-метр АМ-3001 фирмы "Актаком", в ячайке с дисковыми платиновыми электродами, что позволяло измерять указанные величины в диапазоне частот 100 Гц–100 кГц. Постоянную ячайки ($K = 0.157 \text{ см}^{-1}$) определяли с помощью стандартных растворов KCl и табличных данных об их электропроводности [21]. Удельную электропроводность χ рассчитывали как величину, обратную удельному сопротивлению растворов ($\chi = 1/R \times K \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$), полученному на частотах 1–10 кГц при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$, поскольку в этом диапазоне частот не наблюдалось существенной зависимости измеряемых величин от частоты. Исходя из значений χ вычисляли эквивалентную электропроводность $\lambda = \chi \times 10^3/\text{с}$ при данной концентрации раствора c . Такие измерения выполняли для пяти весьма низких концентраций в интервале $c = 1.25 \times 10^{-4}\text{--}2 \times 10^{-3}$ осново-моль/л.

Отметим, что с повышением концентрации раствора удельная электропроводность растет, а эквивалентная электропроводность – уменьшается.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 изображены концентрационные зависимости приведенной вязкости $\eta_{\text{пр}}$ и эквивалентной электропроводности λ в ДМАА для исходных полимеров и их солей при различном содержании в них ионов металла. Как видно, $\eta_{\text{пр}}$ растворов исходных полимеров с увеличением концентрации возрастает, хотя и незначительно,

что отвечает поведению обычных незаряженных полимеров.

Эквивалентная электропроводность ПФСФ соответствует этому выводу: она практически не зависит от концентрации и очень близка к нулевому значению. Однако в случае ПАЭК-СООН эквивалентная электропроводность ведет себя иным образом: она несколько увеличивается с уменьшением концентрации в области высоких разбавлений, что характерно для полиэлектролитов. Причина такого различия в том, что до раскрытия сульфофталидного цикла при реакции с гидроокисями металлов в ПФСФ не происходит образования ионных пар, а в ПАЭК-СООН боковая группа COOH, по-видимому, может ионизоваться с возникновением ионных пар $\text{COO}^- \text{--H}^+$, которые в сильно разбавленных растворах проявляют способность к диссоциации.

Приведенная вязкость и эквивалентная электропроводность растворов солей обоих полимеров возрастают с уменьшением концентрации раствора, причем и величина λ , и скорость ее повышения тем больше, чем больше содержание в полимере металла.

Отметим, что вследствие плохой растворимости солей ПФСФ в ДМАА, как и всяких диссоциирующих солей [5], $\eta_{\text{пр}}$ растворов этих солей оказалось возможным измерить только при содержании калия 0–50 мол. %. В то же время в малополярном растворителе, бензиловом спирте, с низкой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon = 13$), где не происходит диссоциации солевых связей, соли растворяются вплоть до 100%-ного содержания калия [3]. В этом растворителе $\eta_{\text{пр}}$ солей линейно растет с повышением концентрации, как во всех незаряженных полимерах, а электропроводность растворов этих солей ничтожна мала.

Эквивалентную электропроводность растворов солей в ДМАА удалось измерить до содержания в них металла 100 мол. %, поскольку λ определяли при значительно более низких концентрациях полиэлектролита, при которых соли растворяются полностью.

Интервалы концентраций, при которых измеряли $\eta_{\text{пр}}$ (0.009–0.001 осново-моль/л) и λ (0.000125–0.002 осново-моль/л), перекрывались, что позволило сопоставить концентрационные

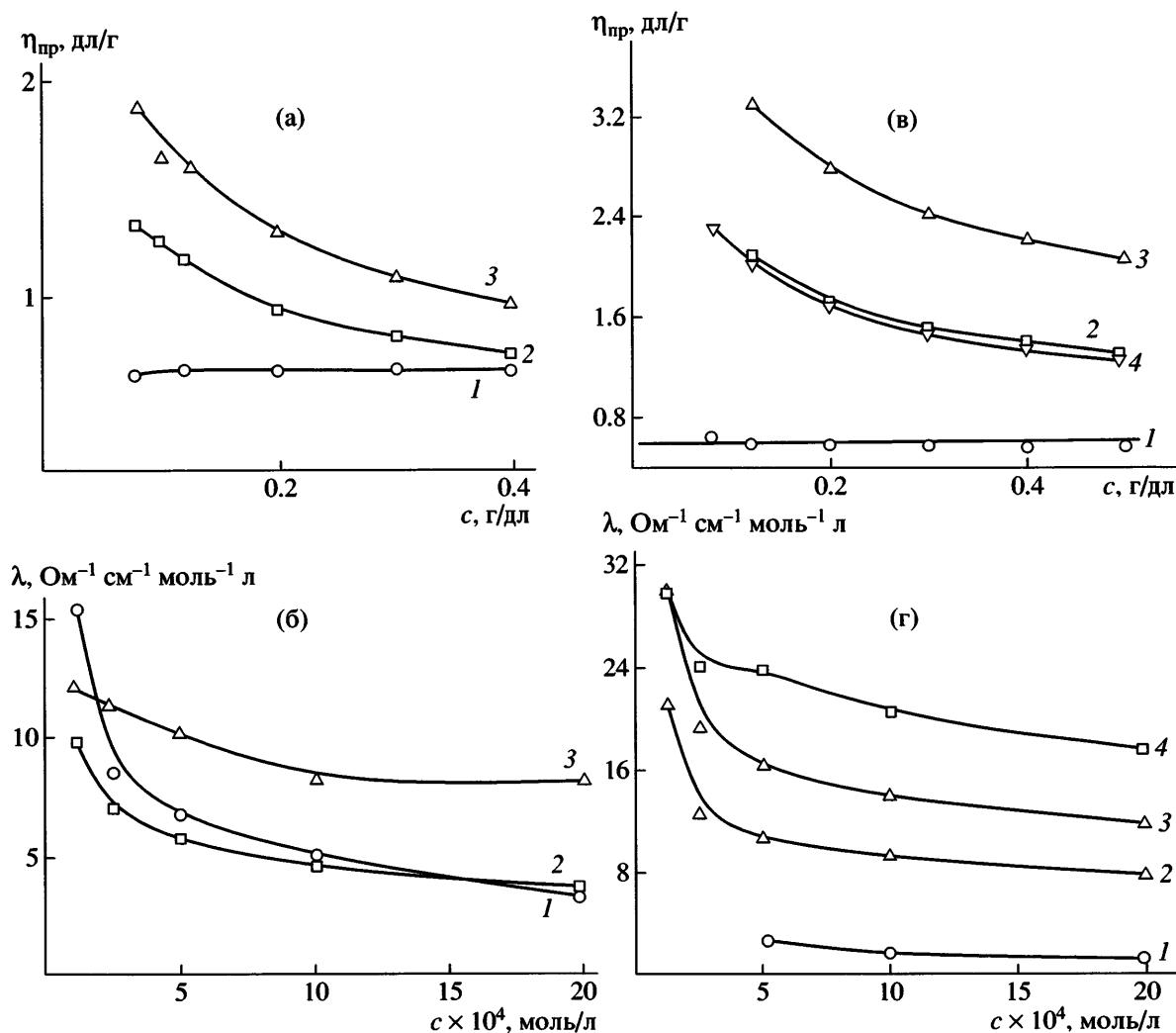


Рис. 1. Влияние содержания калия (а, б) и лития (в, г) в полиэлектролитах на основе ПАЭК-СООН (а, б) и ПФСФ (в, г) на концентрационную зависимость приведенной вязкости (а, в) и эквивалентной электропроводности (б, г) их растворов в ДМАА. Содержание калия 0 (1), 25 (2) и 50 мол. % (3); содержание лития 0 (1), 20 (2), 40 (3) и 100 мол. % (4).

зависимости $\eta_{\text{пр}}$ и λ . Установлено, что $\eta_{\text{пр}}$ растет равномерно с уменьшением концентрации, а λ сначала резко уменьшается с увеличением концентрации, а начиная примерно с 5×10^{-3} осново-моль/л концентрационная зависимость λ становится значительно более пологой или вообще отсутствует. Данный факт указывает на то, что в этой области концентраций очень мало количества свободных противоионов, а большинство их находятся в связанном состоянии с полионами в виде ионных пар.

Проведенное сопоставление привело к интересному выводу о том, что полиэлектролитный эффект становится заметным именно в той области концентраций, в которой рост электропро-

водности с уменьшением концентрации еще не значителен или полностью отсутствует. Можно полагать, что при дальнейшем уменьшении концентрации $\eta_{\text{пр}}$ возрастает еще более резко, но точные измерения $\eta_{\text{пр}}$ при таких низких концентрациях растворов экспериментально затруднены.

По-видимому, аналогичная ситуация проявляется и в водных растворах полиэлектролитов, но, насколько нам известно, подобное сопоставление концентрационных зависимостей электропроводности и приведенной вязкости водных растворов в литературе отсутствует.

Рассмотрим далее влияние химической структуры макромолекул и типа противоионов на полиэлектролитные свойства солей. Из рис. 2 следует, что для разных противоионов (K^+ , Li^+) и при различном их содержании в солях λ и λ^0 солей на основе ПФСФ всегда больше, чем солей на основе ПАЭК-СООН. В соответствии с общепринятым представлением о том, что эквивалентная электропроводность растворов полиэлектролитов тем меньше, чем больше плотность заряда полигона, обнаруженный нами факт указывает на то, что в растворах солей ПАЭК-СООН больше недиссоциированных ионных пар, чем в растворах солей ПФСФ, в которых, очевидно, больше свободных ионов. В принципе, это соответствует тому факту, что сульфокислота является более сильным полиэлектролитом, чем уксусная кислота.

Данные, приведенные на рис. 3, иллюстрируют влияние типа противоиона на η_{np} и λ растворов солей обоих полимеров. Видно, что для полиэлектролитов на основе ПАЭК-СООН при одинаковом содержании противоионов (50 мол. %) η_{np} и λ изменяются в ряду $Li^+ - Na^+ - K^+$. В то же время из рис. 3в, 3г следует, что в полиэлектролитах на основе ПФСФ η_{np} возрастает в противоположном ряду ($K^+ - Na^+ - Li^+$), а λ практически не зависит от типа противоиона. Более низкие значения λ для литиевой соли на рис. 3г обусловлены меньшим содержанием металла в соли (46 мол. %) по сравнению с K и Na (50 мол. %).

Следует отметить, что, согласно одной из первых работ по электропроводности растворов полиэлектролитов [9], λ не должна зависеть от природы противоиона. Однако впоследствии существование такой зависимости было обнаружено несколькими авторами. В частности, в работе [10] показано, что для полисульфостирола рост λ происходит в ряду $K^+ - Na^+ - Li^+$.

В работах [10, 11] зависимость эквивалентной электропроводности от природы противоиона связывают с различием строения цепи полимера и возможностью изменения ее конформаций при взаимодействии с противоионом. Авторы этих работ считают, что названные факторы влияют на транспортные свойства полиэлектролита, в частности на электропроводность, в большей степени, чем на равновесные свойства. Кроме того, зависимость электропроводности от типа противоионов

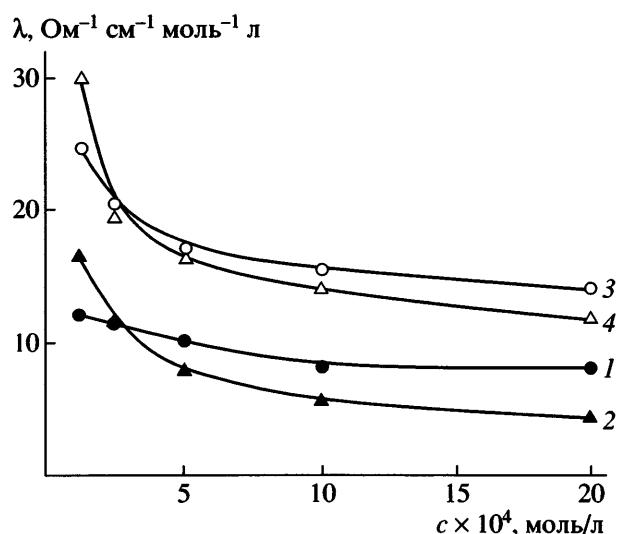


Рис. 2. Сопоставление концентрационной зависимости эквивалентной электропроводности растворов полиэлектролитов на основе ПАЭК-СООН (1, 2) и ПФСФ (3, 4), содержащих 50 мол. % калия (1, 3) и 40 мол. % лития (2, 4). Растворитель ДМАА.

может быть связана с изменением радиуса последних [5].

В работе [22] проведено сравнение влияния типа противоионов на η_{np} и λ для двух типов иономеров (т.е. полимеров с неполярной основной цепью, включающей малое число (до 15%) заряженных звеньев [23]): сульфированного полистирола и сополимера стирола и метакриловой кислоты в неводных слабо полярных (ТГФ) и полярных (ДМФА) растворителях. Показано, что обе величины в обоих растворителях для первого полимера растут в ряду $K^+ - Na^+ - Li^+$, а для второго – в противоположном.

В соответствии с отмеченным выше специфическое связывание противоионов в иономерах изменяется в обратном порядке: оно тем больше, чем меньше эквивалентная электропроводность.

На зависимость специфического связывания различных противоионов полиэлектролитами с разным строением основной цепи указывается в ряде обобщающих статей [24, 25], из которых следует, что для полиэлектролитов в водных растворах порядок связывания противоионов таков: $Li^+ > Na^+ > K^+$ для полисульфонатов и $Li^+ < Na^+ < K^+$ – для поликабоксилатов и полифосфатов. Авторы [22] считают, что аналогичная ситуация должна наблюдаться и для иономеров в органиче-

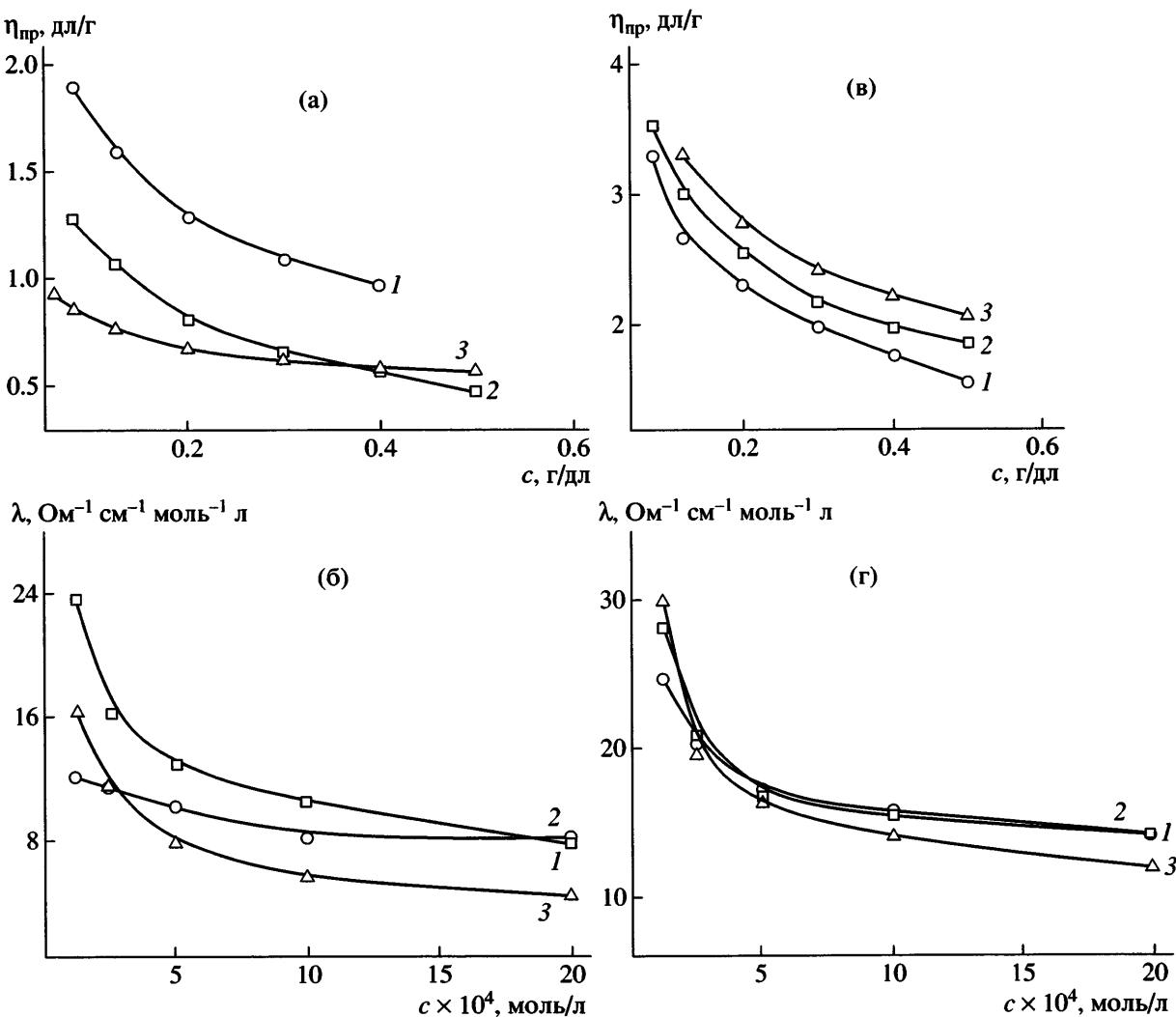


Рис. 3. Влияние противоиона на концентрационные зависимости приведенной вязкости (а, в) и эквивалентной электропроводности (б, г) растворов полиэлектролитов на основе ПАЭК-СООН (а, б) и ПФСФ (в, г) с различным содержанием калия (1), натрия (2) и лития (3). [K] = [Na] = 50 мол. %, [Li] = 50 (а, б) и 40 мол. % (в, г). Растворитель ДМАА.

ских растворителях, поскольку основной механизм сольватации, состоящий во взаимодействии ион–диполь, одинаков в воде и в органических растворителях. Различие сольватации противоионов для групп SO₃H и COOH в полиионах состоит в том, что в группе SO₃H противоионы окружены молекулами растворителя и взаимодействуют с отрицательными ионами через оболочку растворителя, а в группе COOH противоионы теряют часть растворителя, окружающего их, и взаимодействуют прямо с фиксированными ионами. Поэтому в группе SO₃H порядок взаимодействия возрастает с уменьшением размера сольватированного иона (Li⁺ < Na⁺ < K⁺), а в COOH – несольватированного (Li⁺ > Na⁺ > K⁺).

Приведенные выше соображения можно, по-видимому, в принципе распространить и на наши объекты исследования. Изученные ароматические полимеры характеризуются различной жесткостью основной цепи. Из структурных формул полимеров видно, что в основной цепи ПАЭК-СООН присутствуют связи C–O, вращение вокруг которых должно приводить к большей гибкости цепи данных макромолекул, чем макромолекул ПФСФ. Этим, вероятно, можно объяснить то, что закономерность изменения λ с изменением типа противоиона для ПАЭК-СООН ближе к закономерности, наблюдающейся для гибкоцепных алифатических полиэлектролитов.

Дополнительной причиной зависимости λ раствора от природы противоиона может также быть способность растворителя (ДМАА) по-разному сольватировать как оба полимера, так и противоионы. Однако для однозначного понимания обнаруженного влияния природы противоионов на λ необходимо более детальное изучение этого вопроса.

Полученные концентрационные зависимости эквивалентной электропроводности использованы нами для определения значения предельной эквивалентной электропроводности λ^0 . Предварительно мы проанализировали применимость теории Маннинга для обработки экспериментальных данных в случае исследованных полимеров. Определяющим параметром этой теории является линейная плотность заряда

$$\xi = e^2/b\epsilon kT, \quad (1)$$

где e – заряд протона, b – расстояние между заряженными группами в макромолекуле, ϵ – диэлектрическая константа растворителя, k – константа Больцмана и T – абсолютная температура. Из теории следует, что если $\xi < (Z_c)^{-1}$ (Z_c – валентность противоиона), а для одновалентных ионов если $\xi < 1$, то конденсация противоионов играет незначительную роль.

Мы оценили плотность заряда в наших полимерах, используя значение b , рассчитанное методом молекулярной динамики для максимально вытянутой конформации макромолекул². Согласно этим расчетам, расстояние b оказалось достаточно велико: между группами COOH в полимере ПАЭК-COOH оно составляет 20 Å, а между сульфофтальидными циклами в полимере ПФСФ – 11 Å, что является следствием большой длины повторяющегося звена в полимерах. Соответственно для ПАЭК-COOH величина $\xi = 0.74$, а для ПФСФ – 0.78.

Поскольку ионы металлов входят не во все группы COOH, фактическое расстояние между заряженными группами еще больше и соответственно значение ξ еще меньше, т.е. конденсация противоионов не должна в нашем случае являться определяющим фактором. Исходя из этого мы

² Расчеты проведены сотрудником лаборатории рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН И.В. Федяниным, которому мы приносим большую благодарность.

отказались от использования теории Маннинга для анализа экспериментальных данных.

Так как можно было ожидать, что степень диссоциации ионных пар в исследованных полимерах невелика, мы из формальных соображений не использовали уравнение Кольрауша, а попытались применить теорию Аррениуса–Оствальда, разработанную для слабых низкомолекулярных электролитов как в водных, так и в неводных растворителях [5, 26]. Закон разведения Оствальда имеет вид [5]

$$K = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \quad (2)$$

Здесь K – константа диссоциации, α – степень диссоциации, V – объем раствора (л), c – концентрация ионов (моль/л).

Согласно уравнению Аррениуса,

$$\alpha = \lambda/\lambda^0 \quad (3)$$

Соответственно работе [22]

$$K = \frac{c\lambda^2}{\lambda^0(\lambda^0 - \lambda)} \quad (4)$$

и

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda^0} + \frac{1}{K(\lambda^0)^2} c \lambda \quad (5)$$

Из уравнения (5) следует, что $1/\lambda$ является линейной функцией $c\lambda$. В качестве примера на рис. 4 приведены такие зависимости для пяти концентраций солей ПАЭК-COOH, содержащих 25 и 100 мол. % калия. Видно, что экспериментальные точки во всем диапазоне концентраций действительно хорошо ложатся на прямые, что подтверждает возможность применения для исследуемых полимеров теории Аррениуса–Оствальда. Аналогичные зависимости получены для всех изученных полимеров. Именно потому, что в этой теории рассматривается зависимость λ от c , а не от $c^{1/2}$, мы приводим экспериментальные данные на рис. 1–3 в координатах λ – c , а не в координатах уравнения Кольрауша. Отметим, что характер концентрационной зависимости λ аналогичен и в тех, и в других координатах.

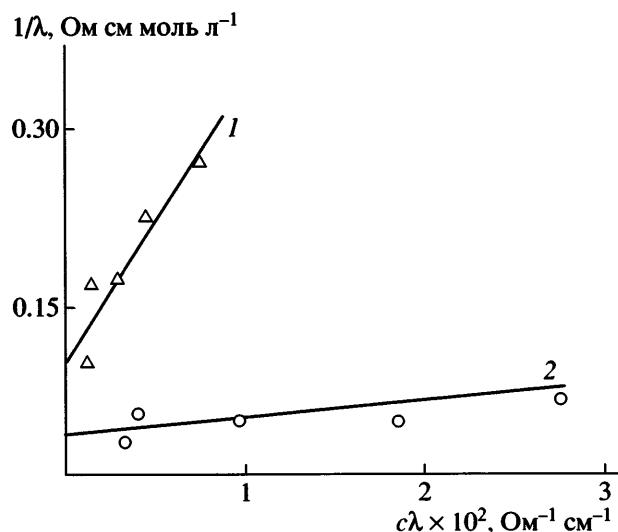


Рис. 4. Определение предельной эквивалентной электропроводности растворов полиэлектролитов на основе ПАЭК-СООН, содержащих 25 (1) и 100 мол. % калия (2). Растворитель ДМАА.

Из наклона прямых, приведенных на рис. 4, и из отрезков, отсекаемых ими на оси ординат, были определены K и $1/\lambda^0$, а с использованием значений λ и λ^0 по уравнению Аррениуса вычислены величины α (таблица). Как видно, с повышением количества калия в полимере от 25 до 100 мол. %, величина α полиэлектролитов на основе обоих полимеров меняется мало. Однако значения α полиэлектролитов на основе двух полимеров, в которые введен Li, существенно различаются: поли-

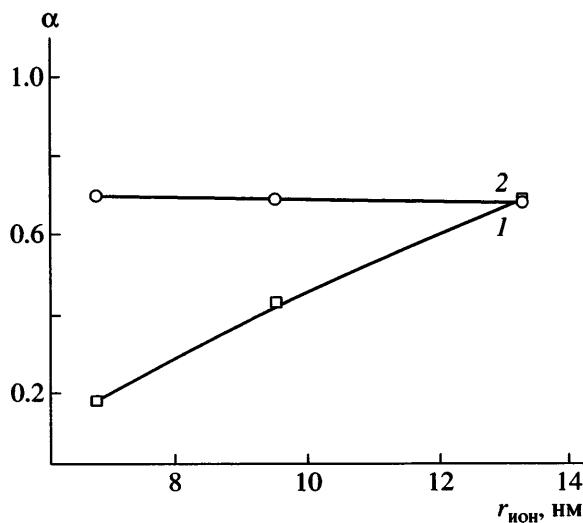


Рис. 5. Зависимость степени диссоциации растворов солей ПАЭК-СООН (1) и ПДФСФ (2), содержащих 50 мол. % катиона от его радиуса.

электролит на основе ПАЭК-СООН при содержании лития 50 мол. % характеризуется очень низкой величиной $\alpha = 0.18$, для полиэлектролита на основе ПДФСФ при том же количестве лития значение $\alpha = 0.60$, а при 100%-ном замещении протонов литием этот полиэлектролит имеет весьма высокую $\alpha = 0.80$.

На рис. 5 приведены зависимости α от радиуса противоиона для полиэлектролитов на основе обоих полимеров, содержащих 50 мол. % катиона. Видно, что для полиэлектролитов на основе ПАЭК-СООН значения α почти линейно возрастают с радиусом катиона, а для полиэлектролитов на основе ПДФСФ не зависят от него. Это согласуется с тем, что электропроводность полиэлектролитов на основе ПДФСФ также не зависит от типа катиона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Соли K, Na и Li двух ароматических полимеров (полиариленэфиркетона с боковой группой COOH и полидифениленсульфофталида) проявляют полиэлектролитные свойства в неводных растворителях, в частности в DMAA. Сопоставление концентрационных зависимостей приведенной вязкости и эквивалентной электропроводности разбавленных растворов показало, что полиэлектролитный эффект на концентрационной зависимости приведенной вязкости проявляется

Степень диссоциации полимерных солей

Металл	Содержание металла в солях, мол. %	Степень диссоциации для солей	
		ПАЭК-СООН	ПДФСФ
Калий	0	0.13	0.27
	25	0.62	—
	40	—	0.54
	50	0.68	0.70
	70	0.70	—
	100	0.73	0.63
Натрий	50	0.43	0.69
	20	—	0.58
	40	—	0.60
	50	0.18	0.68
	60	0.53	—
Литий	100	—	0.81

как раз в той области весьма низких концентраций, в которой концентрационная зависимость эквивалентной электропроводности запределяется, и соответственно большое число противоионов и полиононов находится в связанном состоянии, т.е. в состоянии ионных пар. В принципе это предполагает возможность образования иономеров при повышении концентрации полимера в растворе. При одинаковом количестве одного и того же иона металла соли ПФСФ характеризуются более высокой электропроводностью, чем соли ПАЭК-СООН, что указывает на большее связывание противоионов солями ПАЭК-СООН. Это обусловлено более высокой степенью диссоциации солей ПФСФ.

Природа противоионов также влияет на концентрационные зависимости приведенной вязкости и эквивалентной электропроводности, причем в различной последовательности для полиэлектролитов на основе разных полимеров.

Полученные результаты показывают, что теория Аррениуса–Оствальда применима для описания свойств солей полимеров с повышенной жесткостью цепи и с большим расстоянием между зарядами в неводном растворителе, в котором степень диссоциации солевых групп не слишком высока.

Авторы благодарят А.Б. Зезина за обсуждение полученных результатов и ряд ценных советов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев В.Г., Никифорова Г.Г., Роговина Л.З., Дубровина Л.В., Брагина Т.П., Комарова Л.И., Тимофеева Г.И., Бузин М.И., Салацкин С.Н., Шапошникова В.В., Папков В.С. // Докл. РАН. 2002. Т. 382. № 5. С. 649.
2. Роговина Л.З., Васильев В.Г., Никифорова Г.Г., Дубровина Л.В., Брагина Т.П., Комарова Л.И., Тимофеева Г.И., Бузин М.И., Салацкин С.Н., Шапошникова В.В., Рябев А.Н., Папков В.С. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 8. С. 1302.
3. Роговина Л.З., Никифорова Г.Г., Бузин М.И., Васильев В.Г., Тимофеева Г.И., Дубровина Л.В., Брагина Т.П., Комарова Л.И., Рябев А.Н., Шапошникова В.В., Салацкин С.Н., Папков В.С. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 12. С. 2072.
4. Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики. М.: Мир, 1984.
5. Измайлова Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976.
6. Manning J.S. // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. № 3. P. 262.
7. Manning J.S. // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. № 9. P. 1506.
8. Nordmeier E. // Polymeric Materials Encyclopedia / Ed. by Salamone J.C. New York; London; Tokyo: CRC Press, 1996. V. 8. P. 5816.
9. Eisenberg H. J. // J. Polym. Sci. 1958. V. 30. № 1. P. 47.
10. Kwak J.C., Hayls R.C. // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. № 3. P. 265.
11. Szymczak J., Holyk P., Ander B. // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. № 3. P. 269.
12. Vink H. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1981. V. 77. № 10. P. 2439.
13. Rios H.E., Sepulveda L.N., Jamboa C.I. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1990. V. 28. № 4. P. 505.
14. Beger P., Nordmeier E. // Eur. Polym. J. 1995. V. 31. № 11. P. 1031.
15. Colby R.H., Boris D.C., Krause W.E., Tan J.S. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. № 12. P. 2951.
16. Barraza R.Y., Martinez R. // Bol. Soc. Chil. Quim. 2000. V. 45. № 4. P. 1.
17. Benmansour K., Mediaked K., Tehnouga L., Mansri A. // Eur. Polym. J. 2003. V. 39. № 12. P. 1993.
18. Singh M., Prasad B.B. // J. Chem. Eng Data. 1996. V. 41. № 3. P. 409.
19. Донецкий К.П., Салацкин С.Н., Горшков Г.В., Шапошникова В.В. // Докл. РАН. 1996. Т. 350. № 2. С. 213.
20. Салацкин С.Н., Рафиков С.Ф., Толстиков Г.А., Золотухин М.Г. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 2. С. 355.
21. Глесстон С. Электрохимия растворов. Ленинград: ОНТИ-Химтеорет., 1936.
22. Hara M., Lee A.H., Wu J. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1987. V. 25. № 7. P. 1407.
23. Ion-Containing Polymers / Ed. by Eisenberg H.J., King M. New York: Acad. Press, 1977.
24. Armstrong R.W., Strass U.P. // Encycl. Polym. Sci. Tech. 1969. V. 10. P. 781.
25. Зезин А.Б. // Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 89.
26. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии. М.: МГУ, 1993.

Conductivity of Nonaqueous Solutions of Aromatic Polymers Containing Ionizable Side Groups

**L. Z. Rogovina^a, G. G. Nikiforova^a, A. T. Ponomarenko^b, V. G. Vasil'eva^a,
L. V. Dubrovina^a, T. P. Bragina^a, A. N. Ryabev^a, S. N. Salazkin^a, and V. S. Papkov^a**

^a *Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

^b *Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia
e-mail: rogovina@ineos.ac.ru*

Abstract—The concentration dependence of the equivalent conductivity has been measured for dilute DMAc solutions of K, Na, and Li salts of aromatic polymers with ionizable side groups [poly(diphenylenesulfophthalide) and poly(arylene ether ketone) with side COOH groups]. A correlation between the concentration dependences of the equivalent conductivity and reduced viscosity shows that the first parameter initially sharply decreases with an increase in concentration and then achieves a limiting value at a rather low concentration and that precisely in this concentration range the polyelectrolyte effect manifests itself in the concentration versus reduced viscosity curve. With the increasing amount of metal ions incorporated into the polymer, the equivalent conductivity grows. It was been demonstrated that the type of counterion affects the reduced viscosity and equivalent conductivity of salt solutions. This effect depends on the structure of the polymer backbone: for poly(arylene ether ketone) salts, the reduced viscosity and the equivalent conductivity increase in the sequence Li–Na–K, while for poly(diphenylenesulfophthalide) salts, the reduced viscosity increases in the reverse order and the equivalent conductivity remains almost invariable. The limiting values of the equivalent conductivity and the degree of association of polyelectrolytes have been estimated in terms of the Arrhenius–Ostwald theory. It has been shown that, in the case of poly(diphenylenesulfophthalide) salts, the equivalent conductivity and the degree of association are higher than those for poly(arylene ether ketone) salts with side COOH groups. This finding is indicative of a stronger binding of counterions by poly(arylene ether ketone).