

## ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПОЛИБУТАДИЕНЕ МЕТОДОМ АННИГИЛЯЦИИ ПОЗИТРОНОВ

*Арифов П. У., Вассерман С. Н., Донцов А. А., Тишин С. А.*

Один из новых перспективных методов исследования свободного объема полимеров – аннигиляция позитронов. Измерены температурные зависимости времени жизни позитронов в образцах кристаллизующегося и некристаллизующегося полибутадиенов. На температурных кривых обнаружены особенности, связанные со стеклованием и кристаллизацией образцов. Результаты интерпретируются в рамках модели «свободного объема», согласно которой характеристики аннигиляции атома позитрона зависят от параметров микрополости, в которую позитроний захватывается до аннигиляции. Приведены оценки степени кристалличности, полученные позитронным методом, измерены температуры стеклования и начала кристаллизации. В высокотемпературной области (выше стеклования) обнаружен релаксационный переход, природа которого обусловлена, вероятно, началом интенсивного молекулярного движения. Выше этого перехода скорость образования и релаксации микрополостей становится сравнимой со скоростью распада атома позитрона, составляющей величину  $\sim 10^8\text{--}10^9$  с.

Анализ возможностей современных физических методов исследования аморфных полимеров показывает, что пока не существует прямых методов, позволяющих изучать изменения той доли свободного объема, которая образуется микропорами с размерами менее 1,5 нм [1]. В последние годы получены результаты [2], которые свидетельствуют о том, что аннигиляция позитронов может стать новым полезным методом изучения микроструктуры полимеров. По современным представлениям долгоживущий компонент спектра времени жизни позитронов связан с атомами  $\alpha$ -позитрония, которые с большой вероятностью образуются в большинстве полимеров. Величина времени жизни этого компонента зависит от среднего размера микродефектов – ловушек позитрония, который определяется особенностями молекулярного строения, межмолекулярным взаимодействием и характером упаковки макромолекулярных цепей.

В данной работе исследовали температурные зависимости времени жизни позитронов в образцах кристаллизующегося и некристаллизующегося стереорегулярного полибутадиена.

Время жизни позитронов измеряли с помощью быстро-медленного спектрометра (полная ширина функции разрешения 0,45 нс). Точность поддержания температуры в измерениях составляла  $1^\circ$ . Скорость охлаждения образцов 5 град/ч. Исследовали полибутадиеновые каучуки, полученные методом растворной полимеризации. Кристаллизующиеся (СКД-1) и некристаллизующиеся (СКДЛ) образцы полибутадиена различаются главным образом содержанием *цис*-1,4-звеньев (90 и 40% соответственно для СКД-1 и СКДЛ).

Результаты измерений температурных зависимостей времени жизни долгоживущего компонента спектра времени жизни позитронов  $\tau_d$  и его интенсивности  $I_d$  в СКДЛ и СКД-1 представлены на рис. 1 и 2 соответственно. Время жизни короткоживущего компонента  $\tau_k$  в исследованных образцах с температурой изменялось слабо (рис. 1) и в дальнейшем не обсуждается.

На температурных зависимостях  $\tau_d$  (рис. 1, 2) ярко выражены структурные переходы, связанные со стеклованием полимеров. Температура стеклования  $T_c$  определяется как точка перегиба зависимости и равна  $-110$  и  $-115^\circ$  соответственно для СКДЛ и СКД-1. Из рис. 1 и 2 видно, что величина интенсивности долгоживущего компонента при стекловании почти не изменяется. Наблюдается понижение величины  $T_c$ , измеренной позитронным методом, по отношению к данным калориметрических измерений на  $7\text{--}10^\circ$  [3]. Вероятно, это связано с тем, что атомы позитрона локализуются преимущественно в слабоупакованных областях полимера, стеклование которых происходит при более низкой температуре.

В кристаллизующемся полибутадиене (СКД-1, рис. 2) обнаружено резкое уменьшение величины  $I_d$  при понижении температуры. Данный эффект связывается с частичной кристаллизацией полибутадиена. Если предположить различную вероятность образования атомов позитрона в кристаллитах и неупорядоченных областях, то

$$I_d = PKI_d^k + (1-K)I_d^a,$$

где  $I_d^k$  и  $I_d^a$  – величины интенсивности, соответствующие образованию  $\alpha$ -позитрона в кристаллитах и аморфных областях;  $P$  – вероятность выхода позитрона из кристаллита;  $K$  – доля кристаллической части полимера. Расчеты величины  $P$ , проведенные по методике [4], где выражение для  $P$  получено в приближении сферических частиц кристаллитов, показали, что  $I_d^k/I_d^a < 0,2$  и, следовательно, можно получить хорошую оценку степени кристалличности из соотношения  $K = 1 - I_d/I_d^0$ , где  $I_d^0$  – интенсивность долгоживущего компонента в полностью аморфном образце. Максимальная степень кристаллизации для образца СКД-1, измеренная позитронным методом, составляла 42%. Температура начала кристаллизации  $-20^\circ$  (рис. 2).

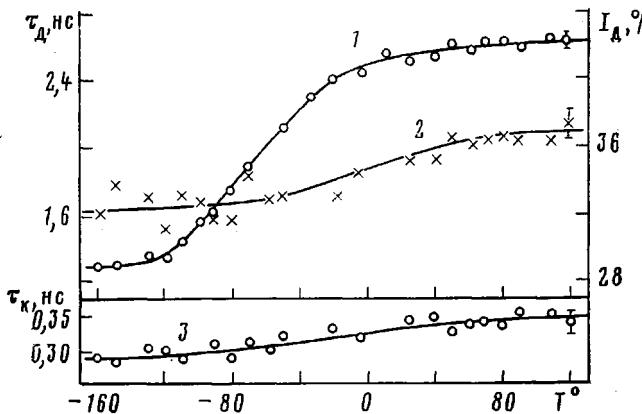


Рис. 1. Температурная зависимость времени жизни долгоживущего компонента спектра времени жизни позитронов (1) и его интенсивности (2) в некристаллизующемся полибутадиене (СКДЛ); 3 – температурная зависимость времени жизни короткоживущего компонента  $\tau_k$

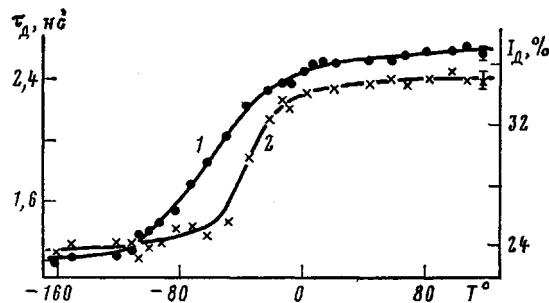


Рис. 2. Температурная зависимость  $\tau_d$  и  $I_d$  в кристаллизующемся полибутадиене (СКД-1)

Характерной особенностью температурных кривых  $\tau_d$  является их насыщение (для образцов СКД-1 и СКДЛ температура насыщения равна 22 и 14° соответственно), которое ранее отмечалось и для образцов бутадиен-стирольных термоэластопластов [5]. Объяснение обнаруженного эффекту может быть дано в рамках модели свободного объема Брандта [6], согласно которой понижение электронной плотности в области локализации позитрона, а следовательно, и увеличение  $\tau_d$  с повышением температуры может компенсироваться за счет тепловых колебаний атомов.

Однако более вероятно, что эффект насыщения связан с началом интенсивного молекулярного движения. Бойером [7] исследован структурный релаксационный переход в жидким состоянии. Согласно работе [7], температура такого перехода  $T_{ж}$  разделяет связанные жидкое от истинно жидкого состояния, зависит от ММ и временной шкалы эксперимента и связана с изменениями свободного объема подобно  $T_c$ . В полибутадиене температурный переход при  $T > T_c$  исследован в работе [8], где контролировали вязкоупругие свойства образца. Наблюдается хорошее согласие области перехода, определенной позитронным методом, с данными работы [8]. По-видимому, с увеличением температуры ослабление межмолекулярного взаимодействия ( $T > T_{ж}$ ) способствует активации крутильных колебаний звеньев и, так как частота таких колебаний сравнима с временем жизни позитрона [9], то эффективный свободный объем может не изменяться в широком температурном интервале, что отражается на температурной зависимости  $\tau_d$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А. А., Цилипоткина М. В., Нечаева О. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 6, с. 2301.
2. Варисов А. З., Кузнецов Ю. Н., Прокопьев Е. П., Филиппов А. И. Успехи химии, 1981, т. 50, № 10, с. 1892.
3. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1972, с. 322.
4. Brandt W., Wilkenfeld J. Phys. Rev. B, 1975, № 12, p. 2579.
5. Arifov P. Y., Vasserman S. N., Dontsov A. A., Tishin S. A. In: Position Annihilation. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1982, p. 736.
6. Brandt W., Spirn I. Phys. Rev., 1966, v. 142, № 1, p. 231.

7. Stadnicki S. J., Gillham J. K., Boyer R. F. J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, № 5, p. 1245.
8. Сидорович Е. А., Марей А. И., Гаштольд Н. С. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 6, с. 1333.
9. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978, с. 444.

Институт электроники  
им. У. А. Арифова АН УзССР

Поступила в редакцию  
25.VII.1983

## STUDY OF STRUCTURAL TRANSITIONS IN POLYBUTADIENE BY THE METHOD OF ANNIHILATION OF POSITRONS

Arifov P. U., Vasserman S. N., Dontsov A. A., Tishin S. A.

### Summary

Annihilation of positrons is one of the new perespective methods of the study of free volume in polymers. Temperature dependences of the life time of positrons in the samples of crystallizable and noncrystallizable polybutadienes have been measured. The features related with glass transition and crystallization are observed on these curves. The results are interpreted in framework of the «free volume» model assuming the dependence of characteristics of annihilation of positronium atom on parameters of microhole capturing positronium before annihilation. The degrees of crystallinity were evaluated, temperatures of glass transition and beginning of crystallization were measured. In the high-temperature region the relaxational transition was observed of the nature dependent probably on the beginning of intensive molecular motion. Above this transition the rate of formation and relaxation of microholes becomes comparable with the rate of decay of positronium atom which is equal to  $\sim 10^8\text{-}10^9$  s.

УДК 541.64:546.226

## КАЧЕСТВЕННОЕ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДОВ, ОСНОВАННОЕ НА СПОСОБНОСТИ ЭТИХ ПОЛИМЕРОВ ОБРАЗОВЫВАТЬ ИНТЕНСИВНО ОКРАШЕННЫЕ РАСТВОРЫ В КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Крайкин В. А., Золотухин М. Г., Салазкин С. Н., Рафиков С. Р.

Впервые показано, что полиариленфталиды образуют окрашенные растворы в концентрированной 94%-ной серной кислоте ( $\varepsilon \approx 1 \cdot 10^4$  л/моль·см), характеризующиеся относительно высокой стабильностью оптической плотности. Найдено, что цвет растворов зависит от химического строения растворенного полимера. Разработан новый высокочувствительный (минимальная определяемая концентрация 0,02 мкг/мл) метод количественного определения полиариленфталидов, заключающийся в фотометрировании их окрашенных растворов в серной кислоте. Показаны достоинства предлагаемого метода и возможности его применения для гель-золь-анализа полиариленфталидов, для определения содержания полимера в фильтратах, образующихся при очистке его переосаждением и толщины полиариленфталидных покрытий.

При исследовании свойств полиариленфталидов [1, 2] было обнаружено, что эти полимеры растворяются в концентрированной серной кислоте. Растворы имеют интенсивную окраску (рис. 1, табл. 1), которая, по-видимому, обусловлена ионизацией макромолекул в концентрированной серной кислоте, сопровождающейся раскрытием фталидного цикла (после выделения из раствора полимер, по данным ИК-спектроскопии, полностью сохраняет исходное химическое строение)<sup>1</sup>. Цвет раствора зависит от химического строения растворенного полимера (табл. 1), что позволяет различать отдельные представители этого класса полимеров и в сочетании с методом ИК-спектроскопии (полоса 1780  $\text{cm}^{-1}$ , характерная для C=O группы фталидного цикла) делает идентификацию полимеров достаточно надежной.

<sup>1</sup> Это справедливо для полимеров, высажденных из раствора не позже чем через 2 сут с момента приготовления растворов, за исключением полидифениленфталида, для которого не было замечено никаких изменений в течение 1 мес.