

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.

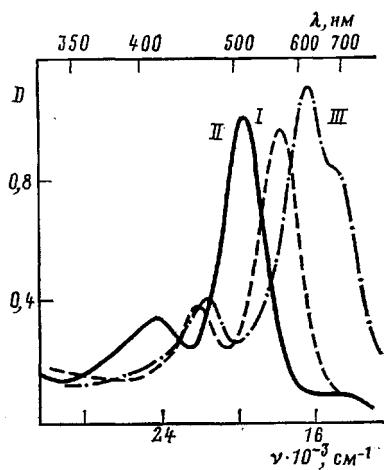


Рис. 1

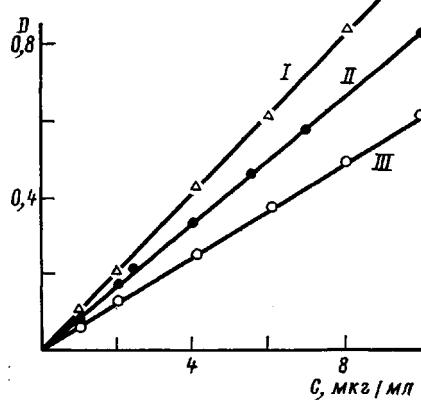


Рис. 2

Рис. 1. УФ-спектры сернокислотных растворов полиариленфталидов I-III

Рис. 2. Зависимость оптической плотности сернокислотных растворов полиариленфталидов I-III от концентрации. I –  $\varepsilon_{590}=2,83 \cdot 10^4$ , II –  $\varepsilon_{540}=2,50 \cdot 10^4$ , III –  $\varepsilon_{590}=1,85 \cdot 10^4$  л/моль·см

Для построения калибровочных графиков к навеске полимера 20 мг в мерной колбе объемом 200 мл добавляли 100 мл 94%-ной серной кислоты марки х. ч. Колбу при периодическом взбалтывании оставляли на 24 ч., затем добавляли кислоту до метки и оставляли еще на 2 ч. Из исходного раствора методом разбавления готовили ряд растворов, содержащих от 0,02 до 10 мкг полимера в 1 мл. Измерение оптической плотности полученных растворов проводили на фотоэлектрическом колориметре ФЭК-60, подбирая толщину кюветы в зависимости от концентрации раствора и светофильтр – в зависимости от строения полимера (табл. 1). Количество полимера рассчитывали по формуле

$$W = \frac{DVM}{el}, \quad (1)$$

где  $V$  – объем раствора, м<sup>3</sup>;  $D$  – оптическая плотность;  $W$  – количество полимера, кг;  $l$  – толщина кюветы, м;  $e$  – мольный коэффициент погашения, м<sup>2</sup>/моль;  $M$  – молекулярная масса элементарного звена полимера.

В предварительных опытах было показано, что в течение 24 ч (время, необходимое для полного растворения навески полимера) изменение оптической плотности не наблюдается. Для этого небольшую пленку полимера заливали раствором серной кислоты и растворяли в течение 1–2 мин при взбалтывании. Полученный раствор декантировали от еще нерастворившейся пленки и сразу фотометрировали. Оптическую плотность раствора измеряли периодически в течение 1 сут.

Экспериментальная проверка возможности использования сернокислотных растворов полидифениленфталида для гель-золь-анализа его термообработанных образцов. Золь-фракции полидифениленфталида выделяли экстракцией хлороформом. Для этого прогретые образцы пленок помещали в стеклянных стаканчиках с пористым дном в аппарат Сокслета и экстрагировали в течение трех дней. Полноту отмычки геля проверяли следующим образом. Из аппарата Сокслета отбирали 1–2 мл экстракта и помещали на чашку Петри. Когда хлороформ испарялся, добавляли несколько капель серной кислоты. Появление окраски свидетельствовало о наличии золь-фракции в экстракте. Из высущенных пленок экстрактов готовили растворы в серной кислоте для снятия спектров.

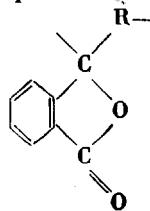
Определение содержания полидифениленфталида в фильтратах, полученных при пересаждении полимера (табл. 2) проводили следующим образом. Готовили раствор 0,5 г полидифениленфталида в 10 мл хлороформа. Полимер высаждали в трехкратный избыток метилового спирта (30 мл). Отфильтровали выпавший осадок через фильтр 2 и получали фильтрат 1 объемом 35 мл, который содержал хлороформ, метanol, частицы полимера, пропущенные через фильтр, и олигомерные продукты.

Из этого объема брали аликвоту в 1 мл, заливали ее в мерную колбу объемом 50 мл и, поместив колбу в сушильный шкаф (150°), испаряли растворитель. Сухой остаток растворяли в 94%-ной серной кислоте и измеряли оптическую плотность образовавшегося раствора на ФЭК-60, используя светофильтр 5 и кювету толщиной 1 см.

Оставшийся на фильтре полимер в свою очередь промывали последовательно метиловым спиртом и ацетоном и получали фильтраты 2 и 3 объемом 30 и 32 мл соответственно. С этими фильтратами проделывали все те же операции, что и с фильтратом 1.

Таблица 1

Спектральные характеристики \* сернокислых растворов полиариленфталидов



Полимер	R	Цвет раствора в 94%-ной $H_2SO_4$	Мольный коэффициент поглощения $\varepsilon \cdot 10^{-4}$ , л/моль·см	Свето- фильтр, №	$\lambda$ , нм
I		Синий **	2,83	5	590
II		Пурпурный	2,50	4	540
III		Голубой	1,85	5	590

\* Сняты на приборе ФЭК-60.

\*\* При увеличении концентрации раствора от 20 до 50 мкг/мл наблюдается постепенный последовательный переход цвета от синего к фиолетовому и далее к лиловому.

Таблица 2

Содержание полидифениленфталида в фильтратах, образующихся при его выделении переосаждением

Фильтрат, №	Объем фильтрата, мл	Общее содержание полимера в фильтрате, мкг		Содержание растворенного полимера, мкг	
		в 1 мл	во всем объеме *	в 1 мл	во всем фильтрате *
1	35	181,5	6350 (1,27)	7,0	245 (0,05)
2	30	148	4440 (0,89)	1,0	30 (0,006)
3	32	162	5180 (1,04)	59,96	1910 (0,38)

\* В скобках указано количество полимера в процентах от взятого для переосаждения.

Таблица 3

Определение толщины полимерного покрытия

Концентрация сернокислотного раствора *, мкг/мл	Оптическая плотность	Толщина кюветы, см	Толщина покрытия **, мкм
0,02	0,01	5	0,03
0,1	0,05	5	0,16
1,0	0,53	5	1,59

\* Полученного после растворения полимерного покрытия.

\*\* Рассчитана по формуле (3).

Затем определяли содержание растворимых полимерных продуктов, для чего фильтраты 1–3 оставляли на 1 сут с целью осаждения мелких частиц полимера, находящихся в фильтратах во взвешенном состоянии. Из получившихся прозрачных растворов отбирали аликовты по 2 мл, помещали их в мерные колбы объемом 50 мл и выпаривали растворитель в сушильном шкафу. Колбы с сухим остатком заливали 94%-ной серной кислотой до метки, полученные растворы фотометрировали на ФЭК-60, используя светофильтр 5 и кювету толщиной 5 см.

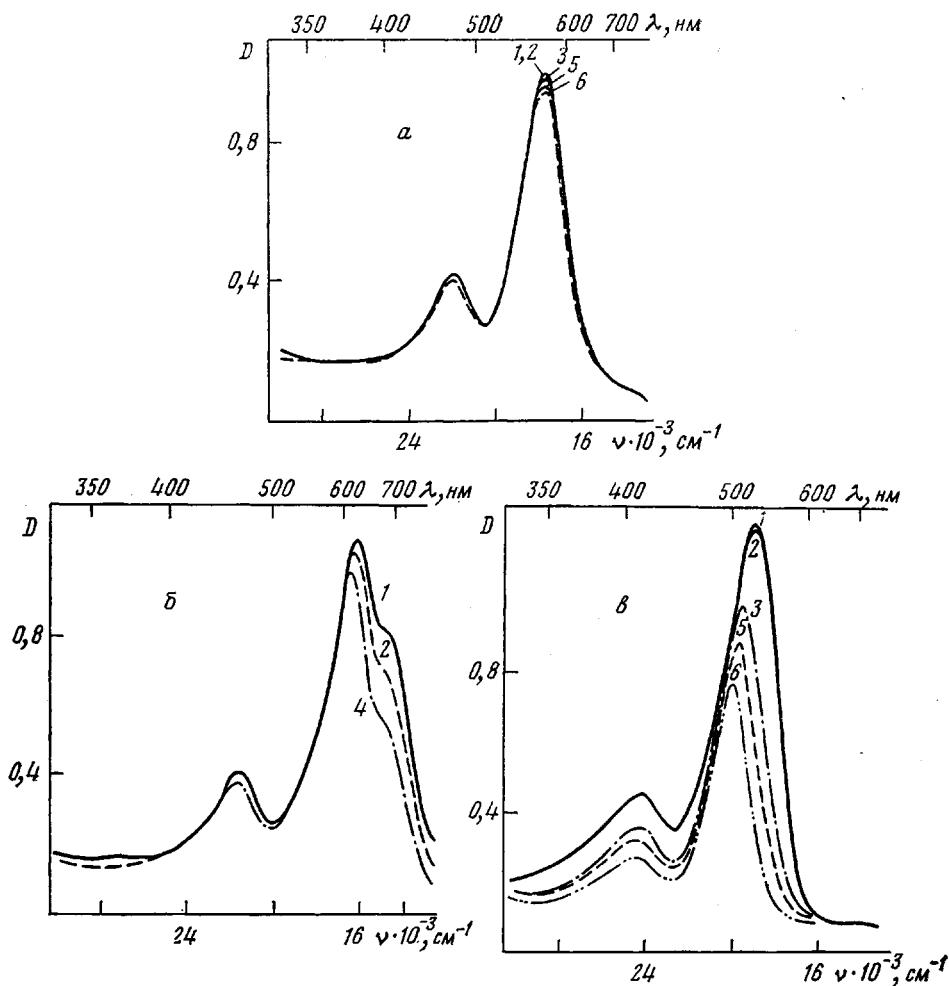


Рис. 3

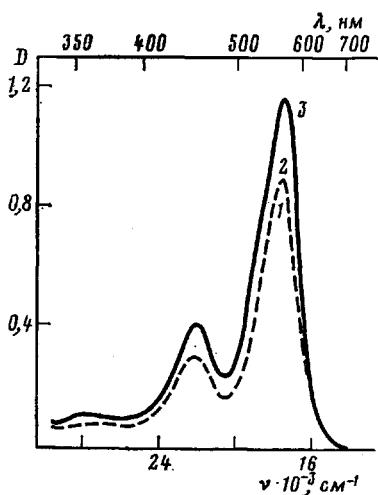


Рис. 4

После всех операций с фильтратами и растворами, исходя из их объемов, оптической плотности и коэффициента экстинкции, рассчитывали общее количество полимера, находящегося в фильтратах как в растворенном, так и в суспендированном виде (табл. 2) по формуле

$$W = \frac{50DM}{ela}, \quad (2)$$

Рис. 3. Стабильность во времени окраски сернокислотных растворов полиариленфталидов I (a), III (b) и II (c). Продолжительность выдержки раствора 1 (1), 3 (2), 12 (3), 19 (4), 20 (5) и 32 сут (6); полимер II, продолжительность выдержки раствора: 1 – 1, 2 – 3, 3 – 12, 4 – 20, 5 – 32 сут

Рис. 4. Влияние на оптическую плотность сернокислотного раствора полимера I условий его предварительной термообработки на воздухе: 1 – исходный полимер ( $\epsilon_{590} = 2.79 \cdot 10^4$  л/моль·см); 2 – полимер, прогретый при  $375^\circ$  в течение 45 мин ( $\epsilon_{590} = 2.72 \cdot 10^4$  л/моль·см); 3 – полимер, прогретый при  $400^\circ$  в течение 60 мин ( $\epsilon_{590} = 2.99 \cdot 10^4$  л/моль·см)

где  $D$  — оптическая плотность;  $W$  — количество полимера, кг;  $\epsilon = 2,83 \cdot 10^3$ , м<sup>2</sup>/моль;  $a$  — объем аликвоты, м<sup>3</sup>;  $V$  — объем фильтрата, м<sup>3</sup>;  $M$  — молекулярная масса элементарного звена полимера;  $l$  — толщина кюветы, м.

**Определение толщины полидифениленфталидной пленки, нанесенной на подложку (табл. 3).** Пленку получали на стеклянной пластине с поверхностью общей площадью 15 см<sup>2</sup> окунанием в сильно разбавленный раствор полимера в хлороформе. Растворитель испаряли, а полимерную пленку, нанесенную на пластинку, растворяли непосредственно в измерительной кювете (в нашем опыте использовали кювету толщиной 5 см) в точно измеренном (30 мл) объеме 94%-ной серной кислоты. Оптическую плотность полученного раствора измеряли на ФЭК-60 (светофильтр 5). Исходя из мольного коэффициента погашения и объема раствора, рассчитывали абсолютное количество полимера. Толщину пленки определяли по формуле

$$d = \frac{W}{\rho S}, \quad (3)$$

где  $d$  — толщина пленки, м;  $\rho$  — плотность полимера, равная 1,223 кг/м<sup>3</sup>;  $S$  — площадь пленки, м<sup>2</sup>. Мольные коэффициенты погашения для всех трех исследуемых полимеров, как и ожидалось, имеют высокие значения (табл. 1). Во всем диапазоне исследованных концентраций отклонений от закона Бера не наблюдается (рис. 2). Высокая чувствительность метода (минимальная определяемая концентрация  $\approx 0,02$  мкг/мл) сочетается с хорошей точностью (средняя относительная ошибка определения в диапазоне концентраций от 0,1 до 10 мкг/мл составляет  $\approx 2,4\%$  при максимальной относительной ошибке менее 5%).

Учитывая, что концентрированная серная кислота является сильно агрессивной средой, были проведены опыты по определению стабильности сернокислотных растворов полиариленфталидов во времени. Из рис. 3, а видно, что наиболее устойчивыми являются растворы полимера I, для которых изменение оптической плотности было замечено лишь на третий день после их приготовления. После месячной выдержки изменение не превышает 5%. Несколько менее стабильны растворы полимера III: 5%-ное уменьшение оптической плотности зарегистрировано через неделю (рис. 3, б). И наконец, наименьшей устойчивостью во времени характеризуются сернокислотные растворы полимера II (рис. 3, в). Для них наряду со значительным падением оптической плотности наблюдается сдвиг главного максимума поглощения ( $\lambda = 580$  нм) в коротковолновую область спектра. Эти изменения связаны, вероятно, как с деструктивными процессами, обусловленными относительно низкой устойчивостью к гидролизу простой эфирной связи, входящей в основную цепь полимера, так и с полимераналогичными реакциями (сульфирование ароматических ядер), что еще предстоит выяснить. Тем не менее окраска растворов этого полимера вполне стабильна в течение времени, необходимого для проведения анализа (12–24 ч).

На примере полидифениленфталида было изучено влияние термообработки полимера на оптические свойства его сернокислотных растворов, а точнее его растворимой золь-фракции. Такие данные необходимы для выяснения возможности использования фотометрического метода для гель-золь-анализа полидифениленфталида. Опыты показывают, что прогревание этого полимера при 375 и 400° практически не сказывается на виде спектров, а мольный коэффициент погашения меняется незначительно (рис. 4).

Применение фотометрического метода для определения количества золь-фракций открывает ряд неоспоримых преимуществ этого метода по сравнению с ранее известными (например, весовым методом). Окраска экстракта в случае использования в качестве экстрагента серной кислоты позволяет непосредственно следить за завершенностью вымывания растворимой части полимера. Возможность использования малых количеств (10–15 мг) полимера намного ускоряет экстракцию, сокращается время проведения анализа. И наконец, предлагаемый метод незаменим при работе с малыми (порядка нескольких миллиграмм) навесками полимера и с образцами, содержащими золь-фракции в которых не превышает сотых, а иногда и тысячных долей процента, а также в случае, когда традиционный весовой метод не пригоден из-за его низкой чувствительности.

В качестве примеров, иллюстрирующих возможности применения фотометрического метода, можно привести также следующие: оценка потерь полиариленфталида при очистке его переосаждением; оценка толщины полиариленфталидных покрытий.

При получении и дополнительной очистке полиариленфталидов важными операциями являются переосаждение полимера из раствора, его фильтрация и промывка. Кроме того, в повседневной практике часто возникает необходимость оценки содержания полимера в различных растворах и фильтратах. Например, интересно оценить содержание полиариленфталида в фильтратах, получаемых при его фракционировании. Мы попытались оценить потери полимера на стадиях выделения, фильтрации и промывки, используя для анализа небольшие пробы. Оказалось, что, работая при оптимальном отношении растворитель: осадитель (1 : 3) и используя фильтр 2, мы теряли на всех этих стадиях ощутимое количество полимера (суммарное содержание полимера в фильтратах >3%) (табл. 2). Основная часть полимера теряется за счет проскаока мелких его частиц через фильтр. Некоторая часть ( $\approx 0,4\%$ ) переходит в раствор при промывке полимера ацетоном. На стадии же промывки полимера метиловым спиртом растворения полидифениленфталида практически не наблюдается (табл. 2).

Предлагаемый метод позволяет определять толщину полиариленфталидных покрытий, нанесенных на нерастворимую в серной кислоте подложку (стеклянная пластина, стеклянные волокна и т. п.), в пределах 0,03 мкм и выше (табл. 3).

Таким образом, свойство полиариленфталидов давать окрашенные растворы в концентрированной серной кислоте открывает возможность их качественного и количественного определения, что может найти практическое применение при получении этих полимеров (постадийный контроль потерь), при переработке их в изделия (контроль толщины ультратонких покрытий  $\approx 0,03\text{--}1$  мкм при аптретировании волокон, нанесении защитных покрытий и т. п.), в гель-золь-анализе полиариленфталидов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Салазкин С. Н., Рафикова С. Р., Толстиков Г. А., Золотухин М. Г. Докл. АН СССР, 1982, т. 262, № 2, с. 355.
2. Салазкин С. Н., Рафикова С. Р., Толстиков Г. А., Золотухин М. Г. Рукопись деп. в ВИНИТИ. М.: Деп. № 4310-80.— Опубл. в РЖХим, 1981, 1C414.

Институт химии  
Башкирского филиала АН СССР

Поступила в редакцию  
29.VII.1983

## QUALITATIVE AND QUANTITATIVE DETERMINATION OF POLYARYLENE PHTHALIDES BASED ON THEIR CAPACITY TO FORM THE INTENSIVELY COLORED SOLUTIONS IN CONCENTRATED SULFURIC ACID

Kraikin V. A., Zolotukhin M. G., Salazkin S. N., Rafikov S. R.

### Summary

Polyarylene phthalides are shown to form the colored solutions in concentrated (94%) sulfuric acid ( $\epsilon \approx 1 \cdot 10^4$  l/mol·cm) having rather high stability of optical density. The color of solutions depends on the chemical structure of dissolved polymer. The new high-sensitive (the minimal determined concentration is equal to 0.02 mcg/ml) method of quantitative determination of polyarylene phthalides has been worked out including photometric evaluation of their colored solutions in sulfuric acid. The advantages of proposed method and possibilities of its application to gel-sol analysis of polyarylene phthalides, determination of their content in filtrates after reprecipitation and thickness of polymer coatings are shown.

УДК 541.64:532.72

## МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИФФУЗИОННЫХ КОНСТАНТ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕЙ В АНИЗОТРОПНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Mиркин М. А.

Показано, что при определении коэффициентов диффузии в анизотропных материалах нельзя рассматривать диффузию как одномерный процесс, а в расчетные уравнения необходимо вводить разные значения коэффициентов диффузии для разных координатных направлений. Получены соответствующие расчетные выражения и приведен пример их использования.

В прикладных задачах экспериментального определения и расчета диффузионных констант пользуются одномерным уравнением нестационарной диффузии со стационарными граничными условиями. Однако при исследовании процессов диффузии низкомолекулярных веществ в материалах с ярко выраженной анизотропией свойств, например, таких, как стеклопластики, подобное рассмотрение может привести к значительным погрешностям. Действительно, коэффициенты диффузии в этих материалах существенно зависят от направления проникновения веществ вдоль или по перек слоев армирования.

Рассмотрим уравнение Фика с постоянными коэффициентами для анизотропного материала

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \sum_{i=1}^3 D_i \frac{\partial^2 c}{\partial x_i^2}, \quad (1)$$