

экспоненциальный вид (13), можно определить время релаксации  $\tau_p$ . Для описываемого эксперимента в интервале от 0,5 до 10 час время релаксации  $\tau_p = (33 \pm 7)$  мин.

Постоянная  $r_0^2$ , характеризующая масштаб сдвигов малых областей полимера в период перестройки, также находится с помощью соотношения (13); полученное значение  $r_0^2 \approx 8(\lambda_0/7)^2$ .

Механизм релаксационного процесса, записанный в виде выражения (12), перестает действовать для времени  $> 10$  час, однако видность интерферограмм, как видно на рис. 4, продолжала очень медленно падать со временем  $t$ . Это было, по-видимому, обусловлено чисто броуновской диффузией частиц наполнителя в матрице. С помощью соотношения (8) нетрудно определить коэффициент диффузии частиц алюминия  $D = (3 \pm 0,6) \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup>/с и вязкость  $\eta$  матрицы (при температуре измерения  $\eta = (1,5 \pm 0,3) \cdot 10^7$  пуз).

Измеренная для аналогичной системы методом свободнозатухающих механических колебаний вязкость полимера составила  $\eta = (2 \pm 0,5) \cdot 10^7$  пуз. Как видно, в пределах погрешностей эксперимента значения вязкости, измеренные этими двумя методами, совпадают.

Таким образом, суммируя результаты работы, следует отметить, что впервые создан и описан голографический коррелометр с фазовой модуляцией, позволяющий исследовать подвижность рассеивающих центров в вязких и сверхвязких (до  $\approx 10^7 - 10^8$  пуз) средах.

Прибор использован для исследования релаксационных процессов на масштабе порядка  $\lambda_0 = 0,63$  мкм в густосшитой полимерной матрице в стеклообразном состоянии при подходе к  $\alpha$ -переходу.

Измерен коэффициент диффузии мелкодисперсного металла в полимерной матрице; рассчитанное значение вязкости матрицы хорошо совпадает с данными других методик.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
4 V 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Л. Гурари, А. А. Магомедов, В. А. Никашин, Г. И. Рукман, В. К. Сахаров, Б. М. Степанов, Докл. АН СССР, 201, 50, 1974.
2. М. Л. Гурари, Г. И. Рукман, В. К. Сахаров, Оптика и спектроскопия, 34, 426, 1972.
3. Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов, под ред. Г. Камминса и Э. Пайка, «Мир», 1978.
4. B. Pescora, J. Chem. Phys., 40, 1604, 1964.
5. М. М. Богданова, Г. С. Домашнева, В. К. Иржак, Е. М. Сапожников, Б. А. Розенберг, Высокомолек. соед., A18, 1110, 1976.

#### A HOLOGRAPHIC CORRELOMETER WITH PHASE MODULATION FOR THE STUDY OF VISCOUS AND SUPERVISCOUS LIGHT-SCATTERING MEDIA

Gurari M. L., Magomedov A. A., Sakharov V. K., Davydova A. B.,  
Bel'govskii I. M., Yenikolopyan N. S.

#### Summary

This work deals with a holographic correlometer for the study of scattering of light stipulated by the overflow mobility of individual scattering centers or of a collective motion in scattering medium; the autocorrelation function of a scattered field is the magnitude that is measured immediately. The results of application of this holographic technique for measuring the correlation time of structural transitions in highly crosslinked polymer under the action of temperature are given.

УДК 541.64 : 543.2

#### КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОКСИЛЬНЫХ ГРУПП ПРИ НИЗКОМ ИХ СОДЕРЖАНИИ В ПОЛИМЕРАХ

Лущик В. Б., Краковик М. Г., Скороходов С. С.

Разработан способ количественного определения карбоксильных групп при низком их содержании в полимерах (0,1—0,002 мол. %), основанный на исчерпывающей этирификации 9-антрилдиазометаном с последующим определением 9-антрилметилкарбоксилатных групп в полимере спектрофотометрическим методом.

Количественное определение карбоксильных групп при низком их содержании в полимере (от нескольких процентов до сотых долей процента) связано с такими задачами, как исследование процессов обрыва и переноса цепи при свободнорадикальной полимеризации (при использовании карбоксилсодержащих инициаторов) [1], определение среднечисленной молекулярной массы по концевым группам полимерных цепей [2], синтез и исследование мономеров [3], химическая модификация и исследование реакционной способности макромолекул [4], синтез блок- и привитых сополимеров с использованием макромолекул с концевыми карбоксильными группами [5, 6] и др.

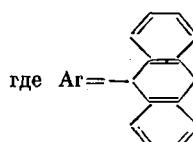
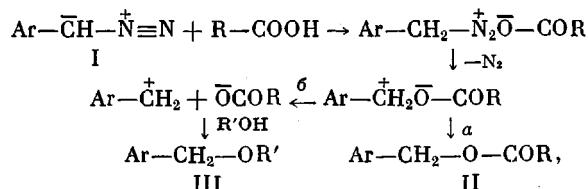
Решение этой экспериментальной задачи традиционными методами количественного анализа сопряжено со значительными трудностями, особенно, если содержание карбоксильных групп в полимере составляет доли процента. Так, методы, основанные на неводном титровании с определением точки эквивалентности индикаторным, потенциометрическим или кондуктометрическим способами, в данном случае неудобны и недостаточно точны. При проведении анализа приходится оперировать большими навесками полимеров, добавление титранта может вызывать высаждение полимера, точное определение точки эквивалентности затруднено, что приводит к большой погрешности результатов анализа.

Интересен способ количественного определения карбоксильных групп полимеров, основанный на определении объема газообразного азота, который выделяется при взаимодействии COOH-групп с триазенами [7]. Однако и этот способ неудобен для анализа полимеров с низким содержанием карбоксильных групп.

Более высокой точностью и чувствительностью могут отличаться методы анализа COOH-групп в полимерах, основанные на спектрофотометрическом определении продуктов их взаимодействия с хромофоросодержащими соединениями. Описан, например, способ колориметрического определения карбоксильных групп в полимерах, основанный на измерении оптической плотности бензольного раствора карбоксилсодержащего полимера и основного красителя (родамин bgx), оптические свойства которого меняются при его взаимодействии с COOH-группами [8]. Однако изменение оптических свойств указанной группы красителей может быть вызвано и наличием в растворе микропримесей таких соединений, как спирты, кетоны, амины и их соли, кислоты Льюиса, перекиси [8]. Поэтому даже при правильном подборе эталонного (т. е. содержащего заведомо известное количество карбоксильных групп) полимерного образца и тщательном построении калибровочной кривой использование указанного метода может привести к получению неоднозначных результатов.

Более надежный метод количественного определения карбоксильных групп в полимерах мог быть разработан на основе количественного ковалентного присоединения к ним легко определяемых спектрофотометрическим способом хромофорных групп. При этом хромофорсодержащий реагент должен отвечать следующим требованиям. Функциональная группа реагента должна обладать очень высокой реакционной способностью по отношению к карбоновым кислотам, чтобы обеспечить количественное присоединение хромофорных групп к COOH-группам полимеров в мягких условиях. Хромофорная группа реагента (а после реакции — хромофорные группы макромолекул полимеров) должна иметь удобный для последующих спектрофотометрических измерений комплекс оптических свойств: высокое значение коэффициента экстинкции, полосу поглощения, расположенную в удобной для эксперимента спектральной области и др.

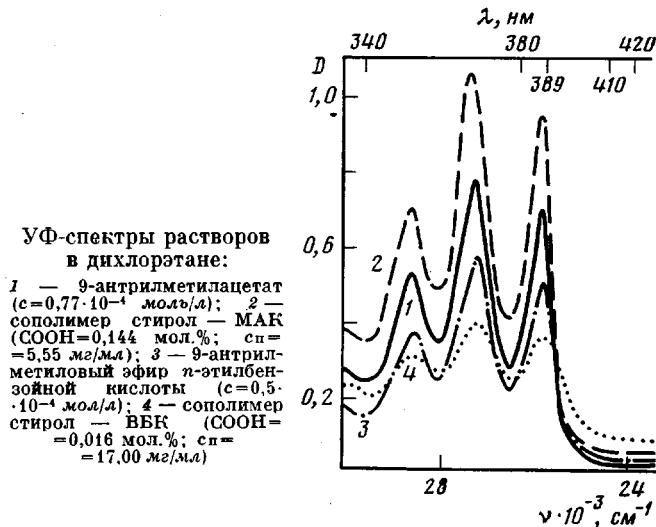
В качестве такого реагента, высокореакционноспособного по отношению к карбоновым кислотам и содержащего хромофорную группу, нами использован 9-антрилдиазометан (I). Как и другие диазоалканы, I активно и в мягких условиях (комнатная или пониженная температура, низкие концентрации реагирующих соединений, отсутствие катализаторов) взаимодействует с карбоксильными соединениями, образуя соответствующие сложные эфиры II [9–11].



Следует отметить, что на протекание этой реакции значительное влияние может оказывать природа растворителя. В протонных растворителях (спирты) наряду с ос-

новной реакцией — образованием сложного эфира II (реакционный путь а) происходит и образование простого эфира III (реакционный путь б). Апротонные основные растворители, взаимодействуя с протонами карбоксильных групп, могут существенно замедлять реакцию с диазоалканами. Поэтому при проведении реакций с карбоновыми кислотами наиболее целесообразно использовать неполярные апротонные растворители, например, бензол, толул, предельные углеводороды.

При взаимодействии с 9-антрилдиазометаном карбоксильные группы превращаются в 9-антрилметилкарбоксилатные. 9-Алкилантацены и их производные, в том числе 9-антрилметиловые эфиры карбоновых кислот, обладают характеристической полосой



поглощения в области  $\lambda=350-400$  нм (где обычные полимеры, как правило, не поглощают) и высоким значением коэффициента экстинкции ( $\epsilon_{\text{макс}} \sim 10\,000$  л/моль·см) (рисунок). Важно также, что оптические свойства антраценовых групп существенным образом не меняются в широком интервале изменения свойств среды (природы растворителя, строения звеньев полимера, окружающих антрилметилкарбоксилатную группу и др.). Оптические свойства антраценовых групп позволяют с помощью количественной спектрофотометрии надежно определять их содержание в полимере даже при таких низких концентрациях как 0,1—0,002 мол.%.

Учитывая к тому же, что разработан метод получения 9-антрилдиазометана и спектрофотометрический способ анализа его чистоты [11] и что в кристаллическом состоянии он может храниться при температуре ниже 0° в течение недель без видимых признаков разложения, использование I представлялось весьма перспективным для определения COOH-групп в полимерах. Описанные ниже опыты подтвердили это предположение.

**Синтез 9-антрилдиазометана и анализ его чистоты** осуществляли описанными способами [11, 12]. Использовали образцы I, содержащие не <90—95% основного вещества. Реакцию 9-антрилдиазометана с карбоксильными группами полимеров проводили в толуольном растворе при температуре 20—25° в течение 15—20 час при использовании избытка диазоалкана. Концентрации и соотношения реагентов в различных опытах приведены в таблице.

Сополимеры 1—5 получены свободнорадикальной сополимеризацией стирола с непредельной карбоновой кислотой. В сополимере 1 содержание карбоксильных групп, определенное титрованием раствора полимера в ТГФ спиртовым 0,05 н. раствором KOH (индикатор — фенолфталеин) составляло 3,94 мол.%.

Образец 2 приготовлен соединением 1 вес. части сополимера 1 и 9 частей полистирола без карбоксильных групп.

Образец 5 получен в результате обработки сополимера 1 избыточным количеством диазометана в толуольном растворе.

Образец 6 получен радикальной сополимеризацией MMA с 9-антрилметилметакрилатом с последующим исчерпывающим расщеплением антрилметилкарбоксилатных связей трифтормукусной кислотой в дихлорметане [14]. Таким образом, содержание COOH-групп в образце соответствовало содержанию 9-антрилметилкарбоксилатных звеньев в исходном сополимере.

Образцы 7 и 8 получены соответственно свободнорадикальной полимеризацией MMA и стирола в ДМФ при 100° с использованием в качестве инициатора 4,4'-азо-бис-(4-диено-*n*-валериановой кислоты) [15]. Их среднечисленные молекулярные массы определены осмометрическим методом.

По окончании реакции оставшийся 9-антрилдиазометан разлагали добавлением уксусной кислоты. Тщательную очистку полимеров от низкомолекулярных продуктов превращения I проводили многократным переосаждением или адсорбционно-хроматографическими методами до постоянного содержания антраценовых групп в образце полимера. Степень чистоты исследуемого полимера может быть дополнительно проkontролирована методом поляризованной люминесценции, чувствительным к наличию в растворе полимера низкомолекулярных антраценодержащих примесей [13].

**Определение содержания карбоксильных групп в сополимерах стирола и метилметакрилата (ММА) с акриловой (АК), метакриловой (МАК) и винилбензойной (ВБК) кислотами и в ПС и ПММА с концевыми карбоксильными группами**

Опыт, №	Полимер	Условия реакции			Спектрофотометрия		Содержание COOH-групп в полимере, мол. %
		навеска полимера, мг	9-антрилдиазометан, мг	толуол, мл	$c_{II}$ , мг/мл	$D_{389} - D_{410}$	
1	Сополимер стирол – АК, $M=1\ 000\ 000$ , содержание COOH-групп 3,94 мол. %	100	24	2,5	0,24	0,69	3,330
2	Смесь 1 вес. части сополимера 1 и 9 частей ПС	200	4	2,5	1,86	0,53	0,330
3	Сополимер стирол – МАК	80	2	2,0	3,07	0,39	0,146
		80	4	2,0	5,55 7,52	0,69 1,01	0,144 0,155
4	Сополимер стирол – ВБК	80	2	2,0	13,15	0,19	0,016
		80	4	2,0	17,95 17,00	0,28 0,25	0,017 0,016
5	Образец 1, обработанный избытком диазометана	100	6	3,0	51,25	0,14	<0,0025
6	Сополимер MMA – МАК (0,132 мол. %)	140	10	7,0	6,55	0,76	0,129
7	ПММА с концевыми COOH-группами $M_n=340\ 000$	100	2	2,0	20,40	0,48	0,026
		100	4	2,0	16,40	0,40	0,027
8	ПС с концевыми COOH-группами $M_n=145\ 000$	80	2	2,0	6,29	0,58	0,106
		80	4	2,0	3,55	0,32	0,104

УФ-спектры поглощения полимеров и модельных соединений измеряли на спектрофотометре Specord UV-VIS. Все исследованные нами растворы антраценодержащих соединений подчинялись закону Ламберта-Бера. Коэффициенты экстинкции  $\epsilon$  для антрилметилкарбоксилатных групп полимеров определяли при помощи модельных 9-антрилметиловых эфиров соответствующих карбоновых кислот в условиях исследования полимерных образцов. Так, при количественном определении звеньев акриловой и метакриловой кислот, а также концевых карбоксильных групп в полимерах, в качестве модельного соединения использовали 9-антрилметилацетат ( $\epsilon_{389}=9000$ , дихлорэтан); при анализе полимеров, содержащих звенья *n*-винилбензойной кислоты, — 9-антрилметиловый эфир *n*-этилбензойной кислоты ( $\epsilon_{389}=9500$ , дихлорэтан). УФ-спектры поглощения растворов полимеров в области 300–400 нм ( $33\ 500$ – $25\ 000\text{ см}^{-1}$ ) по форме и положению полос поглощения хорошо совпадают со спектрами растворов модельных соединений (рисунок).

Расчет содержания антраценовых групп в полимерах проводили на основе соотношения Ламберта-Бера  $D_\lambda = \epsilon_\lambda cl$  ( $D_\lambda$  — оптическая плотность раствора,  $\epsilon_\lambda$  — мольный коэффициент экстинкции, л/моль·см;  $c$  — концентрация антраценовых групп в растворе, моль/л;  $l$  — толщина кюветы, см). Величину оптической плотности, характеризующую количество антраценовых групп в растворе, определяли как разность  $\Delta D = D_{\lambda \max} - D_{410}$ , где  $D_{\lambda \max}$  (например,  $D_{389}$ , рисунок) — наблюдаемая суммарная оптическая плотность при  $\lambda_{\max}$ ;  $D_{410}$  — величина оптической плотности, не связанная с поглощением антраценовых групп. Поскольку количество присоединившихся к полимеру антраценовых групп отвечает количеству карбоксильных групп в исходном

анализируемом полимере, то содержание COOH-групп можно рассчитать по формуле

$$\text{COOH-групп} = [(D_{\lambda \text{ макс}} - D_{410}) M \cdot 100] / (l e_{\lambda \text{ макс}} c_{\text{п}}) \text{ мол. \%},$$

где  $M$  — молекулярная масса звена полимера,  $c_{\text{п}}$  — концентрация полимера в растворе при измерении спектра,  $\text{мг/мл.}$

Примеры количественного определения концевых и боковых карбоксильных групп в звеньях различного строения, входящих в полимеры на основе стирола и метилметакрилата, приведены в таблице.

Предварительными контрольными опытами было показано, что в результате обработки ПС и ПММА 9-антройлдиазометаном и очистки, проведенных в стандартных условиях определения COOH-групп, полимеры содержали лишь следовые количества аントрапеновых групп ( $<0,0003$  мол. % для ПС,  $<0,002$  мол. % для ПММА).

Из приведенных данных следует, что предлагаемый нами метод количественного определения карбоксильных групп при низком их содержании в полимерах обладает высокой чувствительностью и хорошей воспроизводимостью. Возможности метода могут быть успешно использованы при количественном исследовании реакций с участием карбоксильных групп полимеров. Так, впервые удалось показать, что обработка карбоксилодержащего полимера избыточным количеством диазометана приводит к исчерпывающему метилированию COOH-групп (остаточное количество COOH-групп не превышает 0,1% от исходного).

Применение метода к количественному определению концевых карбоксильных групп полимеров (образцы 7 и 8) позволяет исследовать эффективность и механизм процессов обрыва и передачи цепи при свободнорадикальной полимеризации соответствующих мономеров. Так, показано, что ПММА с  $\bar{M}_n=340000$  ( $P=3400$ ) содержит одну карбоксильную группу на 3800 звеньев, т. е. в среднем 0,9 карбоксильной группы на макромолекулу. В случае полистирола среднее содержание карбоксильных групп на макромолекулу составляет 1,5. (При рассмотрении приведенных данных следует учитывать возможность образования некоторого количества полимера за счет термической полимеризации.)

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
5 V 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Карташов, Е. Н. Баранцевич, С. С. Иванчев, Высокомолек. соед., A18, 868, 1976.
2. G. S. Misra, R. C. Rastogi, V. P. Gupta, Makromolec. Chem., 50, 72, 1961.
3. А. С. Семенова, А. Ф. Николаев, Пласт. массы, 1967, № 10, 67.
4. М. Г. Краковяк, Е. В. Ануфриева, Т. Д. Ананьева, В. Б. Лущик, В. Д. Паутов, Н. С. Шелехов, С. С. Скорогодов, Изд. АН СССР, серия физич., 39, 2354, 1975.
5. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, Nature, 176, 78, 1955.
6. F. A. Waite, J. Oil Col. Chem. Assoc., 54, 342, 1971.
7. Е. И. Тинякова, В. Я. Богомольный, Т. Г. Журавлева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, 1094.
8. S. R. Palit, B. M. Mandal, J. Macromolec. Sci., C2, 225, 1968.
9. H. Zollinger, Azo and Diazo Chemistry, Interscience, New York — London, 1961.
10. R. Dack, J. Chem. Educ., 49, 600, 1972.
11. M. G. Krakovyak, E. V. Anufrieva, V. B. Lushchik, N. S. Shelekhov, S. S. Skorokhodov, J. Macromolec. Sci.-Chem., A12, 789, 1978.
12. T. Nakaya, T. Tamamoto, M. Imoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 691, 1967.
13. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скорогодов. Высокомолек. соед., A14, 1430, 1972.
14. М. Г. Краковяк, Т. Д. Ананьева, Е. В. Ануфриева, Р. А. Громова, В. Б. Лущик, Н. С. Шелехов, С. С. Скорогодов, Высокомолек. соед., A22, 352, 1980.
15. R. M. Haines, W. Waters, J. Chem. Soc., 1955, 4256.

#### THE QUANTITATIVE DETERMINATION OF CARBOXYLIC GROUPS AT THEIR LOW CONTENT IN POLYMERS

Lushchik V. B., Krakovyak M. G., Skorokhodov S. S.

#### Summary

The method of the quantitative determination of carboxylic groups at their low content in polymers (0.1-0.002 mol.%) has been developed basing on the exhaustive esterification by 9-anthryldiazomethane with consequent determination of 9-anthrylmethyl carboxilate groups in a polymer by the spectrophotometry method.