

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП
И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ
РАЗНОЗВЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ**

*Краковяк М. Г., Ануфриева Е. В., Лущик В. Б.,
Громова Р. А.*

При исследовании реакций между функциональными группами макромолекул сополимеров различного состава и низкомолекулярными реагентами было обнаружено, что большей реакционной способностью обладают функциональные группы, присоединенные к макромолекулам такого состава, который обеспечивает более высокую внутримолекулярную подвижность (ВМП) [1]. Эти данные позволяют предположить, что функциональные группы разнозвенных полимеров, включенные в участки макромолекул различного композиционного состава, могут обладать в пределах одной макромолекулы гетерогенностью как динамических параметров, так и химических свойств. Для изучения этой проблемы нами предпринято исследование реакционной способности карбоксильных групп, введенных в меточных количествах (0,1–0,05 мол.%) в макромолекулы сополимера метилакрилат – метилметакрилат (МА – ММА), по отношению к арилдиазоалканам (9-антрилдиазометану (АДМ) и дифенилдиазометану (ДДМ)) при разных степенях превращения COOH-групп. Это исследование сочеталось с изучением ВМП участка цепи, несущего прореагировавшую функциональную группу, методом поляризованной люминесценции. При этом в качестве люминесцирующих меток использовали 9-антрилметилкарбоксилатные группы, образующиеся при реакции карбоксильных групп макромолекулы с АДМ. ДДМ использовали в качестве реагента для блокирования части карбоксильных групп сополимера без образования люминесцирующих меток. Вариация глубины превращения карбоксильных групп макромолекул одного и того же разнозвенного полимера при последовательно осуществленном взаимодействии с ДДМ и АДМ позволяет получить и исследовать полимерные системы, представленные в таблице. Для оценки возможного влияния дифенилметилкарбоксилатных групп на релаксационные процессы в исследуемых полимерах применена обратная последовательность этерификации COOH-групп (т. е. сначала реакция с АДМ, потом с ДДМ). В таблице приведены данные, характеризующие реакционную способность карбоксильных групп

Подвижность и реакционная способность карбоксильных групп, присоединенных к сополимеру МА – ММА (43:57 %) и к гомополимеру ММА

Исследуемая система	Сополимер МА – ММА				ПММА		
	0	17	52	0 *	0	50	0 *
Доля карбоксильных групп полимеров, блокированных при реакции с ДДМ, %	70	66	62	69	26	26	26
Внутримолекулярная подвижность участка макромолекул, содержащего карбоксильные группы, прореагировавшие с АДМ, $\theta \cdot 10^7$, сек $^{-1}$	2	–	1,6	–	1	0,95	–
Относительные значения констант скоростей этерификации карбоксильных групп полимеров (k_n/k_s) на стадии реакции с АДМ							

* Оставшиеся после реакции с АДМ карбоксильные группы (80%) обработаны ДДМ.

при различных степенях их превращения и ВМП участков макромолекул, содержащих реагировавшие на разных стадиях превращения карбоксильные группы. Из этих данных следует, что в условиях изученной реакции карбоксильные группы сополимера в отличие от гомополимера обладают различной реакционной способностью, причем наиболее реакционноспособные группы расположены в участках макромолекул, характеризуемых более высокой ВМП.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
30 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

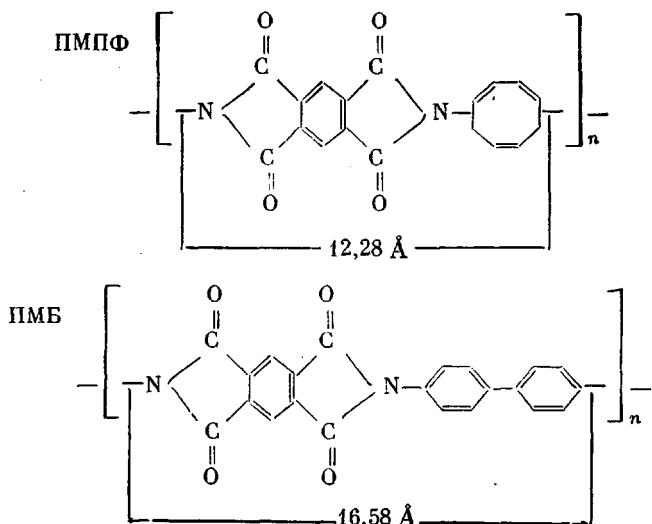
1. М. Г. Краковяк, Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Т. Д. Ананьева, Ю. Я. Готлиб, Р. А. Громова, С. П. Козел, Г. И. Лашков, В. Б. Лущик, В. Д. Паутов, С. С. Скорогодов, Т. В. Шевелева, Докл. АН СССР, 224, 873, 1975.

УДК 541.64 : 539.199

КОНФОРМАЦИЯ ЦЕПЕЙ НЕКОТОРЫХ ПОЛИИМИДОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ

Магдалёв Е. Т.

В работе [1] были определены параметры кристаллических решеток полииимидов



В данной работе рентгенографически исследованы полииимиды

