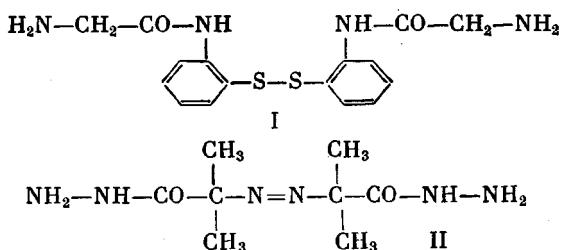


**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ НА ИНИЦИАТОРЕ ПОЛИ- γ -БЕНЗИЛГЛУТАМАТЕ,
СОДЕРЖАЩЕМ ВНУТРЕННИЕ СВЯЗИ N = N И S—S**

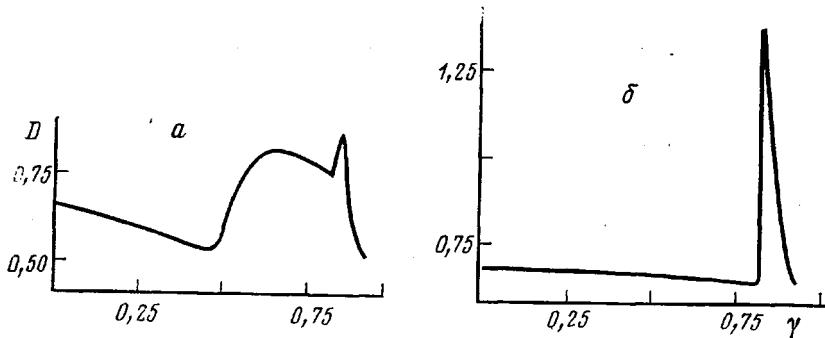
*Рудковская Г. Д., Ослянникова Л. А., Барановская И. А.,
Шабельс Б. М., Иванова Р. А., Ульянова Н. Н.,
Власов Г. П.*

Ранее нами было показано [1], что для получения блок-сополимеров, содержащих наряду с карбоцепными полипептидные звенья, можно использовать бифункциональные инициаторы типа I и II [1]



и при этом образуются два типа полимерных инициаторов: карбоцепные полимеры с концевыми аминогруппами для полимеризации N-карбоксиангидридов аминокислот (схема 1а) и полипептиды, содержащие внутренние группировки N=N или S-S (схема 1б), для полимеризации винильных мономеров.

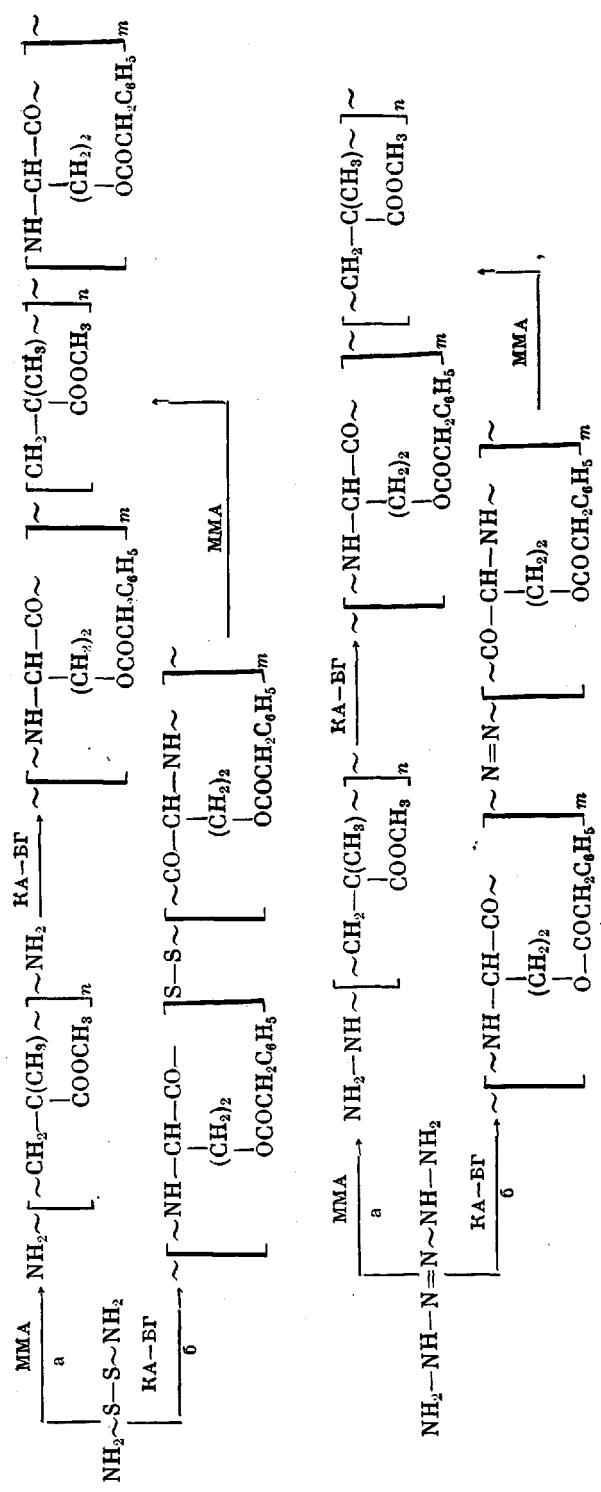
Можно было предположить, что полимеры, образующиеся по схеме 1б и содержащие группировки N=N и S-S, под действием УФ-облучения



Кривые титрования нерастворимой (а) и растворимой в МЭК (б) фракций образца 4 (табл. 2) в системе тетрахлорэтан – метанол, $c_0=0,01$ г/дл

или повышенной температуры способны распадаться на свободные радикалы.

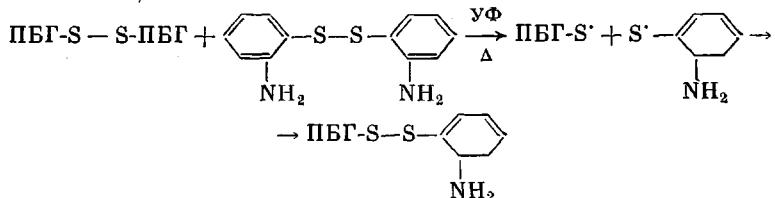
Для доказательства этого предположения образцы поли- γ -бензилглутамата (ПБГ) S-S-ПБГ и ПБГ-N=N-ПБГ с известной характеристической вязкостью $[\eta]$ подвергали действию УФ-облучения или повышенной температуры в присутствии 100-кратного мольного избытка обрывателя цепи o-диаминодифенилдисульфида (ДАДФДС) или ДАК, что должно было бы приводить к уменьшению молекулярной массы в предельном



где KA-BF₃—N-карбоксиланиидр.γ-бензил-l-глутамат.

Схема 1

случае вдвое за счет реакции рекомбинации цепи между свободным радикалом полипептидной цепи и свободным радикалом обрывателя



Наблюдаемое уменьшение $[\eta]$ (табл. 1) действительно свидетельствует об разрыве цепи по связям N=N или S-S.

Таблица 1
Взаимодействие полимерного инициатора с обрывателем

Полимер	Способ разрушения	$[\eta]$, дл/г (в ДМФ до разрушения)	$[\eta]$, дл/г (в ДМФ после разрушения)	Обрыватель цепи
ПБГ-S-S-ПБГ	УФ	0,60	0,43	ДАДФДС
	УФ	0,84	0,55	ДАДФДС
	120°	0,84	0,44	ДАДФДС
	УФ	0,60	0,49	ДАК
ПБГ-N=N-ПБГ	120°	0,82	0,40	ДАДФДС

Таким образом, можно полагать, что такие полимерные инициаторы, содержащие внутренние группировки N=N или S-S, способны полимеризовать мономеры с образованием блок-сополимеров, состоящих из полипептидных и карбоцепных блоков.

Полимеризовали метилметакрилат (ММА) под УФ-облучением или при нагревании в атмосфере азота, используя в качестве инициатора ПБГ-S-S-ПБГ или ПБГ-N=N-ПБГ с различными молекулярными массами. В результате обработки полимерной смеси метилэтилкетоном (МЭК) выделили две фракции: растворимую в МЭК и нерастворимую в МЭК, которые были охарактеризованы элементным анализом, $[\eta]$ и кривыми турбидиметрического титрования. Турбидиметрическое титрование для всех полученных образцов проводили в системе тетрахлорэтан – метанол, в которой порог осаждения гомополимеров был соответственно $\gamma_{\text{ПБГ}}=0,47$, $\gamma_{\text{ПММА}}=0,85$. Сопоставление кривых титрования выделенных образцов с кривыми для смеси гомополимеров позволило нам фиксировать наличие блок-сополимеров.

Таблица 2
Полимеризация MMA на ПБГ-S-S-ПБГ и на ПБГ-N=N-ПБГ (способ б)

Опыт, №	Полимерный инициатор	Условия полимеризации			Характеристика блок-сополимера			
		$[\eta]$ исходного полимера в ДМФ, дл/г	время полимеризации, ч	растворитель	m/i *	состав по анализу на N в ПММА: : ПБГ	$[\eta]$, ДМФ, дл/г	конверсия, %
1	ПБГ-S-S-ПБГ	0,03	96	ДМФ	5	1,6 : 1	—	9
2		0,30	96	ДМФ	5	4,9 : 1	0,33	7
3		0,19	120	ДМФ	5	2,0 : 1	0,38	13
4	ПБГ-N=N-ПБГ	0,04	120	Диоксан	8	1,5 : 1	0,4	7
5		0,04	36	ДМФ	6	3,8 : 1	1,0	10
6		0,40	120	Диоксан	8	3,5 : 1	4,0	11

* m – количество MMA в граммах; i – количество ПБГ-S-S-ПБГ или ПБГ-N=N-ПБГ в граммах.

В качестве примера на рисунке представлены кривые турбидиметрического титрования (зависимости оптической плотности D от объемной доли осадителя γ) растворимой и нерастворимой фракции для образца 4 табл. 2.

Нерастворимая в МЭК часть образца представляет собой блок-сополимер и содержит примесь гомополимера ПБГ. Растворимая фракция не содержит блок-сополимера, а представляет собой ПММА.

Как видно из табл. 2, у блок-сополимеров типа А—В, полученных при полимеризации ММА на ПБГ, содержащем внутреннюю связь N=N, $[\eta]$ возрастает по сравнению с исходной по крайней мере на порядок. Значительное увеличение $[\eta]$ для таких блок-сополимеров является, по-видимому, следствием агрегации макромолекул. Подобные факты ранее уже отмечали для карбоцепных блок-сополимеров типа А—В [2, 3].

Ранее нами [1] были получены блок-сополимеры структуры А—В и А—В—А на карбоцепных полимерных инициаторах с концевыми аминогруппами. Молекулярные массы этих блок-сополимеров оценивали по составу и измеряли методом светорассеяния в CHCl_3 и ДМФ (табл. 3).

Таблица 3
Молекулярные массы и характеристические вязкости блок-сополимеров, полученных по способу (а) [1]

Опыт, №	Тип блок-сополимера	Состав блок-сополимера по анализу на N ПБГ:ПММА	$M \cdot 10^{-3}$, расчетано по составу	$M_w \cdot 10^{-3}$		[η], дл/г	
				ДМФ	CHCl_3	ДМФ	CHCl_3
1	A—B	1,3 : 1	150	(210±20)	(310±30)	1,3	2,5
2	A—B—A	1,3 : 1	193	—	(225±20)	1,3	1,0

Оказалось, что для блок-сополимеров типа А—В, $[\eta]$, определенная в CHCl_3 , в 2 раза больше чем $[\eta]$, определенная в ДМФ. Молекулярная масса этого блок-сополимера, определенная методом светорассеяния в CHCl_3 , больше рассчитанной по составу и определенной методом светорассеяния в ДМФ (табл. 3). Из приведенных данных следует, что блок-сополимеры типа А—В действительно способны образовывать агрегаты в CHCl_3 .

Радиусы инерции макромолекул для образца 1 (табл. 3), оцененные по значениям характеристической асимметрии светорассеяния в CHCl_3 и ДМФ, меняются симбатно с изменением $[\eta]$. По-видимому, в ДМФ, который является дезагрегирующим растворителем, агрегации не происходит [4].

В том случае, когда образуется блок-сополимер типа А—В—А, $[\eta]$, определенные в CHCl_3 и ДМФ, близки (табл. 3), а молекулярные массы, рассчитанные по составу, хорошо согласуются со значением молекулярных масс, полученным методом светорассеяния в CHCl_3 (табл. 3).

Из всего вышеизложенного следует, что как на карбоцепных, так и на полипептидных инициаторах могут быть синтезированы блок-сополимеры, которые в некоторых растворителях склонны к агрегации.

Авторы благодарят В. Е. Эскина за постоянное внимание к работе, полезные советы и плодотворную дискуссию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Власов Г. П., Рудковская Г. Д., Овсянникова Л. А., Барановская И. А., Соколова Т. А., Ульянова Н. Н., Шестова Н. В. Синтез блок-сополимеров, содержащих карбоцепные и полiamинокислотные блоки.— Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 3, с. 246.
2. Эскин В. Е., Григорьев А. И., Барановская И. А., Рудковская Г. Д. Конформационные свойства блок-сополимеров стирола с винилпирролидоном в растворе.— Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 55.
3. Tanaka T., Kotaka T., Inagaki H. Thermodynamic and conformational properties of styrene-methylmethacrylate block-copolymers in dilute solution.— Polymer J., 1972, v. 3, № 3, p. 338.
4. Liquid Crystals Ordered Fluids / Ed. Johnson J. F., Porter R. S. New York — London: Plenum Press, 1970, p. 365.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11.VIII.1980