

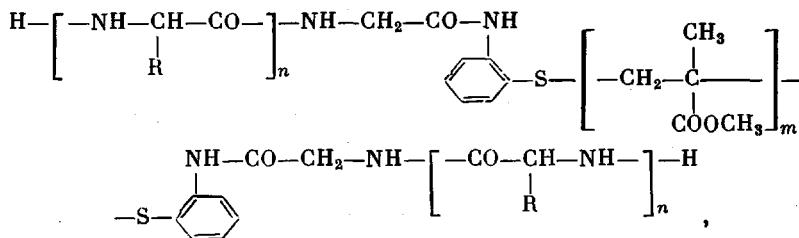
УДК 541.64 : 539.199 : 532.77

© 1990 Н. Н. Ульянова, И. А. Барановская, С. Я. Любина,
М. А. Безрукова, Г. Д. Рудковская, Б. М. Шабельс,
Г. П. Власов, В. Е. Эскин

**СИНТЕЗ ТРЕХБЛОЧНЫХ СОПОЛИМЕРОВ
ПОЛИ- γ -БЕНЗИЛ-L-ГЛУТАМАТ — ПММА —
ПОЛИ- γ -БЕНЗИЛ-L-ГЛУТАМАТ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ИХ КОНФОРМАЦИИ В РАСТВОРЕ**

На полимерном инициаторе ПММА с концевыми аминогруппами синтезированы образцы трехблочного сополимера типа АВА, где А — поли- γ -бензил-L-глутамат (ПБГ), В — ПММА. Синтезированный полимер представляет собой клубок гибкого полимера, к концам которого присоединены спиральные последовательности ПБГ. Варьируется ММ и доля каждого из компонентов в сополимере. Методами светорассеяния, двойного лучепреломления в потоке и вискозиметрии исследованы растворы синтезированных образцов в ДМФА при 25°. Определены составы, ММ, характеристические вязкости, радиусы инерции, вторые вириальные коэффициенты и оптическая анизотропия сополимеров и их компонентов. Проведен сравнительный анализ зависимости характеристической вязкости и оптической анизотропии от молекулярной массы для исследованных сополимеров и гомополимера ПБГ. Показано, что введение гибкой длинной развязки ПММА в жесткую макромолекулу ПБГ не приводит к изменению его равновесной жесткости. Предложена модель структуры трехблочного сополимера ПБГ — ПММА — ПБГ, позволяющая объяснить совокупность экспериментальных данных.

В литературе обсуждается вопрос о влиянии гибкой развязки на термодинамическую гибкость жесткоцепных полимеров [1—3]. Цель настоящей работы — выяснить, как введение гибкой полимерной развязки разной длины скажется на конформационных характеристиках жестких макромолекул поли- γ -бензил-L-глутамата (ПБГ). Были синтезированы образцы трехблочного сополимера типа АВА, где А — ПБГ, В — ПММА.



где R = $-(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

Макромолекула такого сополимера в спирализующем растворителе состоит из двух жестких спиралей, присоединенных к концам гауссова клубка. Нас интересовало, существует ли корреляция во взаимной ориентации жестких спиралей ПБГ. Методами светорассеяния, ДЛП и вискозиметрии исследованы растворы полученных образцов в ДМФА при 25°.

Полимерные карбоцепные инициаторы (NH_2 — ПММА — NH_2) получали радиカルной полимеризацией по методике [4], используя инициатор *o*-диглициламинодифенилдисульфид. Часть образцов NH_2 — ПММА — NH_2 фракционировали в системе бензол — петролейный эфир. Для сравнительных исследований в тех же условиях, но без инициатора получали ПММА без концевых групп. Молекулярные характеристики образцов ПММА и NH_2 — ПММА — NH_2 приведены в табл. 1.

Синтез блок-сополимеров. Полученные полимерные инициаторы различных ММ использовали при синтезе блок-сополимеров. Трехблочные сополимеры ПБГ – ПММА – ПБГ получали полимеризацией N-карбоксиангидрида γ-бензил-L-глутамата (N-КА-БГ) (его синтез осуществляли по методу Фулера [5]) на соответствующих NH₂ – ПММА – NH₂ в диоксане (общая концентрация раствора 3–7%) при комнатной температуре. По завершении полимеризации (2–7 дней) продукт пересаживали в метанол и подвергали размыканию селективными растворителями. Этилацетатом отмывали непрореагировавший ПММА. Количество данной фракции по элементному анализу на азот и по ИК-спектрам составляло 30–40% от взятого в реакцию ПММА. В случае ПММА с $M > 120 \cdot 10^3$ в этой фракции оказывается 50–60% исходного ПММА. Содержание ПБГ в данной фракции не превышало 2–4%. Сополимер, сильно обогащенный ПММА, отмывали МЭК при комнатной температуре. Указанная фракция обычно составляла 8–15% от общего выхода. Основную фракцию сополимера отмывали горячим МЭК (40–60°). Выход сополимера от общего количества полимера из реакционной смеси приведен в табл. 2. Количество полимера, не растворившегося в горячем МЭК, составляло <5%; эта фракция, по данным элементного анализа, сильно обогащена ПБГ. Подобная обработка образцов позволяет получить сополимеры, практически не содержащие гомополимеров.

Светорассеяние, ДЛП и характеристическую вязкость измеряли по методикам, описанным в работе [6], с учетом особенностей исследуемых систем. Все сополимеры давали в ДМФА молекулярно-дисперсные растворы. Состав сополимеров определяли по величине инкремента показателя преломления $\Delta n/dc$ и контролировали методом ИК-спектроскопии. Для большинства образцов наблюдается удовлетворительное совпадение этих данных с результатами элементного анализа (табл. 2). Исключение составляет образец II. По данным ИК-спектроскопии можно полагать, что ПБГ в указанном образце имеет β-структуру.

Для образцов VIII и XII по асимметрии рассеяния определили среднеквадратичные радиусы инерции $\langle R^2 \rangle^{1/2}$: для образца VIII $\langle R^2 \rangle^{1/2} = 500 \text{ \AA}$; для образца XII $\langle R^2 \rangle^{1/2} = 700 \text{ \AA}$.

Растворы исследованных сополимеров в ДМФА обладают положительным по знаку двойным лучепреломлением Δn . Зависимость Δn от градиента скорости g линейна. Величина оптического коэффициента сдвига $\frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)}$ (η, η_0 – вязкость раствора и растворителя соответственно) не зависит от концентрации полимера. Полученные значения $(\Delta n/\Delta t)_{c \rightarrow 0, g \rightarrow 0}$ представлены в табл. 2.

Исследование полимерного инициатора NH₂ – ПММА – NH₂. При изучении сополимеров необходимым этапом явилось исследование молекулярных параметров и свойств в растворе полимерного инициатора NH₂ – ПММА – NH₂. В табл. 1 приведены значения M_w , $[\eta]$ и A_2 исследованных образцов ПММА в ДМФА. Для сопоставления в ДМФА термодинами-

Таблица 1

Молекулярные характеристики образцов ПММА при 25°

Образец	Фракция, №	Количество инициатора, %	$M_w \cdot 10^{-3}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}, \text{ см}^3/\text{г}$	$A_2 \cdot 10^4, \text{ см}^3/\text{г}^2 \cdot \text{моль}$	$M_w \cdot 10^{-3}$		$[\eta] \cdot 10^{-2}, \text{ см}^3/\text{г}$	$A_2 \cdot 10^4, \text{ см}^3/\text{г}^2 \cdot \text{моль}$
						диметилформамид			
ПММА	1	Без инициатора	130	0,28	3,6	—	—	—	—
	2	То же	160	0,34	3,5	—	—	—	—
	3	»	230	0,40	3,3	—	—	—	—
	4	»	250	0,50	2,6	—	—	—	—
	5	»	290	0,63	1,9	—	—	—	—
	6	»	400	0,79	1,8	—	—	—	—
NH ₂ – ПММА – NH ₂	7	0,16	190	0,43	2,7	190	0,41	2,4	—
	8	0,16	360	0,64	2,8	—	—	—	—
	9	0,50	—	0,21	—	55	0,20	3,3	—
	10	1,00	70	0,23	2,6	60	0,21	3,0	—
	11	1,00	130	0,34	2,3	130	0,31	3,4	—
	12	1,00	150	0,34	2,8	120	0,37	2,8	—
	13	1,00	180	0,44	0,7	170	0,43	1,7	—
	14	1,00	250	0,54	2,5	—	—	—	—
	15	1,50	—	0,17	—	30	0,15	3,6	—
	16 *	1,50	45	0,17	2,9	—	—	—	—

* Нефракционированный образец.

Таблица 2

Молекулярные характеристики образцов трехблочных сополимеров ПБГ – ПММА – ПБГ в ДМФА при 25°

Образец	Полимерный инициатор *	[A]/[I]	Выход, %		γ — вес. % ПБГ в сополимере			[η] · 10 ⁻² , см ³ /г	M_w соп. · 10 ⁻⁴	$M_w^{\text{соп ПММА}}$ · 10 ⁻⁵	$M_w^{\text{соп ПБГ}}\cdot 10^{-5}$	$A_2 \cdot 10^4$, см ³ /т ² ·моль	$(\Delta n/\Delta \tau)_{\text{соп}} \cdot 10^{10}$, см · с ² /г	$\frac{1}{\gamma} (\Delta n/\Delta \tau)_{\text{соп}} \cdot 10^{10}$, см · с ² /г
			общий к теоретическому	сополимера к общему	по $d\eta/dc$	по ИК-спектроскопии	по анализу на азот							
I	9	50	99	35	36	26	33	0,37	100	64	36	4,0	100	290
II	9	700	57	28	40	71	56	0,19	60	36	24	3,7	60	140
III**	—	200	78	49	44	54	45	0,52	160	90	70	3,1	160	360
IV	15	50	75	55	52	52	56	0,31	80	38	42	2,9	240	460
V	7	530	74	20	56	—	57	0,20	55	24	31	3,2	30	50
VI	9	300	94	77	56	63	62	0,37	95	42	53	3,2	180	320
VII**	—	300	90	65	56	62	60	0,66	170	75	95	3,2	240	430
VIII **	—	200	78	49	60	65	65	1,90	320	128	192	2,1	660	1100
IX	15	300	90	88	64	76	76	0,41	85	31	54	3,1	210	330
X **	—	300	90	77	64	78	76	0,62	140	50	90	3,7	270	420
XI **	—	300	97	24	66	76	78	0,69	140	48	92	1,7	510	770
XII **	—	—	—	—	74	—	83	2,40	320	83	237	2,2	650	810
XIII **	—	300	97	40	80	86	86	0,92	150	30	120	2,3	580	720

* Номера полимерных инициаторов соответствуют номерам фракции в табл. 1.

** Для полимерных инициаторов этих образцов M_w не измеряли.

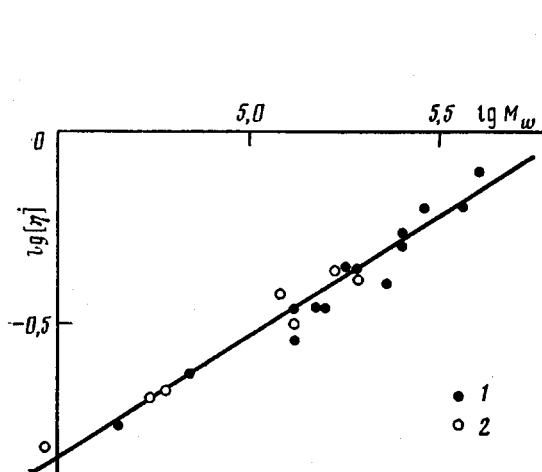


Рис. 1

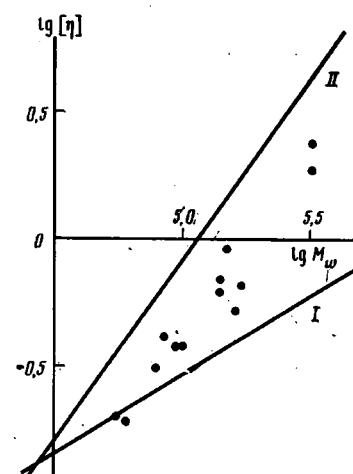


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $[\eta]$ от M_w для образцов ПММА в ДМФА (1) и в ацетоне (2)

Рис. 2. Зависимость $[\eta]$ от M_w в ДМФА: прямая I – для ПБГ [6]; прямая II – для ПММА по данным настоящей работы; точки – экспериментальные данные для сополимеров ПБГ – ПММА – ПБГ

ческого поведения NH_2 – ПММА – NH_2 с ПММА были исследованы образцы 1–6 (табл. 1). Для контроля одновременно провели измерение молекулярных параметров NH_2 – ПММА – NH_2 в ацетоне (табл. 1), поскольку ПММА в ацетоне изучен достаточно подробно [7]. Для ПММА и NH_2 – ПММА – NH_2 в ДМФА и ацетоне зависимость $[\eta]$ от M_w (рис. 1), обработанная методом наименьших квадратов, соответствует уравнению Марка – Кунна – Хаувинка $[\eta] = 2,2 \cdot 10^{-2} \cdot M_w^{0,62}$, параметры которого K_η и α хорошо согласуются с имеющимися в литературе [7, 8].

Для образцов 11–14 наблюдали асимметрию рассеяния $([z] = \frac{I_{45}}{I_{135}} \leqslant 2,0)$, значение которой уменьшалось по мере разбавления раствора ($[z] \rightarrow 1$ при $c \rightarrow 0$). Растворы образцов с большим значением M_w имели и большую асимметрию рассеяния в интервале $c = 0,7$ – $2,5\%$. Этот факт свидетельствует об образовании в ДМФА ассоциатов, которые распадаются при $c \rightarrow 0$, что подтверждается полным совпадением ММ, полученных в ДМФА и в ацетоне (табл. 1). Предполагается, что ассоциаты обусловлены наличием в полимерном инициаторе концевых глицильных групп. Асимметрию рассеяния наблюдали только для образцов, полученных при концентрации инифертара, равной 1 %. В связи с этим сделано предположение, что именно данные образцы имеют наибольшее число макромолекул с концевыми глицильными группами.

Поскольку экспериментально определяли M_w NH_2 – ПММА – NH_2 до его вхождения в сополимер (табл. 1) и рассчитывали значение молекулярной массы ПММА в сополимере ($M_{\text{PMMA}}^{\text{соп}}$) (табл. 2), представлялось интересным сопоставить эти данные. Оказалось, что для образцов сополимеров, полученных при большом содержании инифертара (табл. 2, образцы I, II, IV, VI, IX), эти величины хорошо согласуются в пределах погрешности. Для образца, полученного при малом содержании инифертара (табл. 2, образец V), величина $M_{\text{PMMA}}^{\text{соп}}$ в 8 раз меньше значения M_w для исходного NH_2 – ПММА – NH_2 . Это свидетельствует о том, что в сополимер входят преимущественно низкомолекулярные фракции полимерного инициатора, обогащенные концевыми аминогруппами. Таким образом, доля и вес молекул NH_2 – ПММА – NH_2 , способных вести полимеризацию N-КА-БГ, непосредственно зависят от количества инифертара при синтезе полимерного инициатора. При малом содержании инифертара над процессом обра-

зования $\text{NH}_2 - \text{ПММА} - \text{NH}_2$ преобладает обычная полимеризация мономера под действием УФ-света, приводящая к образованию ПММА без концевых групп.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕХБЛОЧНОГО СОПОЛИМЕРА ПБГ—ПММА—ПБГ¹

Светорассеяние и вязкость. Для исследованных сополимеров в табл. 2 приведены значения молекулярных масс M_w , характеристических вязкостей $[\eta]$ и вторых вириальных коэффициентов A_2 . На рис. 2 представлена зависимость $[\eta]$ от M_w для сополимеров и для сравнения приведены аналогичные зависимости для ПММА — прямая I (получена в настоящей работе) и для ПБГ — прямая II (получена в работе [6]). Видно, что практически все экспериментальные точки для сополимеров лежат между прямыми I и II. Следует учитывать, что чем меньше молекулярная масса ПММА в сополимере, тем сильнее при любом составе вязкость сополимеров $[\eta]_{\text{соп}}$ должна приближаться к вязкости гомополимера ПБГ $[\eta]_{\text{ПБГ}}$. Поскольку нас интересует влияние гибкой развязки на вязкость ПБГ в сополимере $[\eta]_{\text{ПБГ}}^{\text{соп}}$, значения $[\eta]_{\text{ПБГ}}^{\text{соп}}$ рассчитали при следующих предположениях: компоненты сополимера ведут себя в растворе как независимые молекулярные цепи и полидисперсность компонентов сополимера постоянна во всех образцах. Тогда можно использовать выражение

$$[\eta]_{\text{соп}} = \gamma [\eta]_{\text{ПБГ}}^{\text{соп}} + (1-\gamma) [\eta]_{\text{ПММА}}^{\text{соп}} = \gamma C_1 [\eta]_{\text{ПБГ}} + (1-\gamma) C_2 [\eta]_{\text{ПММА}} \quad (1)$$

Значения коэффициентов C_1 и C_2 определены методом последовательных приближений при наименьших квадратичных отклонениях $[\eta]_{\text{соп}}$, рассчитанной по формуле (1), от $[\eta]_{\text{соп}}$ из эксперимента. Для коэффициентов получены значения: $C_1=1,05$; $C_2=2,47$. Поскольку коэффициент C_1 практически равен единице, рассчитанные по формуле (1) значения $[\eta]_{\text{ПБГ}}^{\text{соп}}$ хорошо группируются вокруг прямой для ПБГ (рис. 3). Таким образом, $[\eta]_{\text{ПБГ}}^{\text{соп}}$ соответствует вязкости гомополимера ПБГ ($[\eta]_{\text{ПБГ}}$), имеющего длину $L \approx l_1 + l_2$ (l — длина одного блока ПБГ в сополимере), принимая, что $l_1 \approx l_2$.

Двойное лучепреломление в потоке. ДЛП растворов гомополимера ПБГ в спирализующих растворителях было детально изучено ранее [9]. На рис. 4 приведены экспериментальные значения оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta\tau=f(M_w)$ для гомополимера ПБГ [6]. На этом же рисунке для модели кинетически жесткой червеобразной цепи представлена теоретическая зависимость $\frac{\Delta n}{\Delta\tau} / \beta BA = \varphi(x)$ [10, 11], где $\varphi(x) = \frac{x}{x+2}$ β — ани-

зотропия единицы длины, $B = \frac{4\pi}{45kT} / \left[\frac{(n^2+2)^2}{n} \right] x = L/a$. Видно, что

экспериментальные точки для гомополимера ПБГ во всей области M_w (от $55 \cdot 10^3$ до $800 \cdot 10^3$) совмещаются с теоретической кривой $\varphi(x)$ при значении персистентной длины $a=1000 \text{ \AA}$ и $\beta=1 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$.

Представляло интерес выяснить, как введение гибкой длинной развязки в цепь ПБГ повлияет на оптическую анизотропию молекул, которая весьма чувствительна к любым конформационным изменениям. Сопоставление данных $(\Delta n/\Delta\tau)_{\text{соп}}$ и $M_w^{\text{соп}}$ (табл. 2) не позволяет ответить на поставленный вопрос, так как между этими величинами нет однозначной корреляции, поскольку в сополимерах варьируются как состав, так и M_w компонентов. В связи с этим по экспериментальным значениям $(\Delta n/\Delta\tau)_{\text{соп}}$ рассчитали величину $(\Delta n/\Delta\tau)_{\text{ПБГ}}^{\text{соп}}$ — оптический коэффициент сдвига двух блоков ПБГ, входящих в исследуемый сополимер. При этом надо напомнить, что молекулы ПММА можно рассматривать здесь как «невидимки», так как их оптическая анизотропия мала [12] и практически не вносит вклада в величину Δn раствора сополимера. Однако необходимо принять во

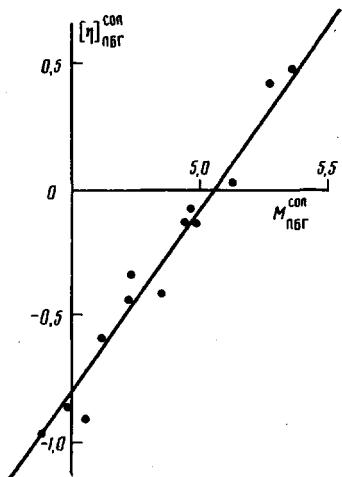


Рис. 3

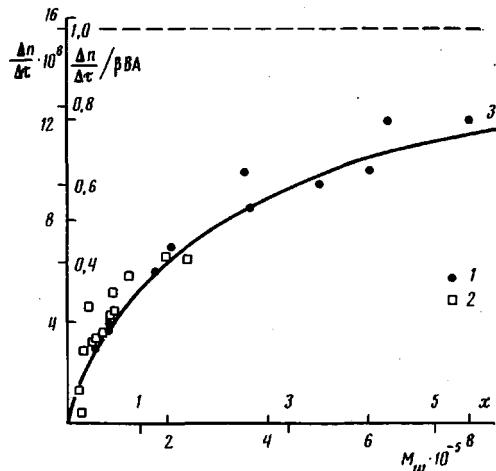


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $[\eta]$ от M_w в ДМФА. Точки – значения $[\eta]_{\text{ПБГ}}^{\text{соп}}$, вычисленные по формуле (1). Прямая – зависимость Марка – Куна – Хаувинка для гомополимера ПБГ [6]

Рис. 4. Зависимость $\Delta n/\Delta \tau$ от M_w . Точки – экспериментальные данные: 1 – для гомополимера ПБГ по данным работы [6]; 2 – $(\Delta n/\Delta \tau)_{\text{ПБГ}}^{\text{соп}}$ от $M_w^{\text{ПБГ}}$; 3 – теоретическая кривая построена по уравнению $\phi(x) = \frac{\Delta n}{\Delta \tau} / \beta BA = \frac{x}{x+2}$ [10, 11] при $A = 2000 \text{ \AA}$ и $B = 1 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$. Штриховая линия – предел функции $\phi(x) = 1$ при $x \rightarrow \infty$

внимание вклад вязкости клубка ПММА, входящего в сополимер, $[\eta]_{\text{ПММА}}^{\text{соп}}$, в вязкость сополимера $[\eta]_{\text{соп}}$.

Расчет показывает, что только для нескольких сополимеров (VIII, XI, XII, XIII) отношение $[\eta]_{\text{ПММА}}^{\text{соп}}/[\eta]_{\text{соп}}$ составляет 10–15% и для них можно принять в первом приближении, что $(\Delta n/\Delta \tau)_{\text{ПБГ}}^{\text{соп}} \approx (\Delta n/\Delta \tau)_{\text{соп}}$. Для большинства исследованных сополимеров отношение $[\eta]_{\text{ПММА}}^{\text{соп}}/[\eta]_{\text{соп}}$ составляет 30–80%. Таким образом, наличие клубка ПММА увеличивает вязкость раствора сополимера $[\eta]_{\text{соп}}$ по сравнению с вязкостью двух блоков ПБГ и тем самым влияет на оптический коэффициент сдвига сополимера $(\Delta n/\Delta \tau)_{\text{соп}}$. Легко показать, что в этом случае $(\Delta n/\Delta \tau)_{\text{ПБГ}}^{\text{соп}} = \frac{1}{\gamma}(\Delta n/\Delta \tau)_{\text{соп}}$. Значения $(\Delta n/\Delta \tau)_{\text{ПБГ}}^{\text{соп}} = f(M_w^{\text{ПБГ}})$ приведены на рис. 4.

Видно, что полученные значения $(\Delta n/\Delta \tau)_{\text{ПБГ}}^{\text{соп}}$ группируются с учетом погрешности измерений вокруг той же теоретической кривой, что и значения $(\Delta n/\Delta \tau)_{\text{ПБГ}}$. Поскольку введение длинной гибкой развязки в молекулярную цепь ПБГ не изменило ее оптическую анизотропию, блоки ПБГ соединены и ориентированы в сополимере под углом $\theta = 180^\circ$.

На это же указывает и совпадение значений радиусов инерции $\langle R^2 \rangle^{1/2}$, полученных из светорассеяния для образцов VIII и XII с соответствующими значениями $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ для гомополимера ПБГ с молекулярной массой, равной $M_w^{\text{ПБГ}}$ [6, 13].

Априори можно было думать, что при наличии длинной гибкой развязки не будет корреляции во взаимной ориентации двух жестких частей сополимера. Однако совокупность полученных в настоящей работе экспериментальных данных, а также имеющихся в литературе [2], свидетельствует об ориентации блоков ПБГ в сополимере под углом $\theta = 180^\circ$.

Учитывая изложенное выше, строение молекулы сополимера ПБГ –

ПММА – ПБГ можно описать моделью двух антипараллельных стержней ПБГ, частично перекрывающихся в объеме клубка ПММА (рис. 5). В основе модели такого типа лежат следующие представления: 1) угол между последовательностями ПБГ $\theta=180^\circ$, а длина $L \approx l_1 + l_2$; 2) стабилизация такого строения обусловлена, по-видимому, частичным перекрыванием склонных к ассоциации блоков ПБГ. Присутствие несовместимых с ПБГ участков ПММА усиливает взаимодействие блоков ПБГ. Поскольку предложенная модель предполагает участок, где частично перекрываются блоки ПБГ в окружении клубка ПММА, можно думать, что сложное термодинамическое взаимодействие в этой области может сказаться на размерах клубка ПММА в сополимере (коэффициент $C_2=2,47$ формулы (1)). Предположение о частичном перекрывании стержней внутри клубка привлечено для объяснения подобной структуры. Однако нельзя полностью исключ-

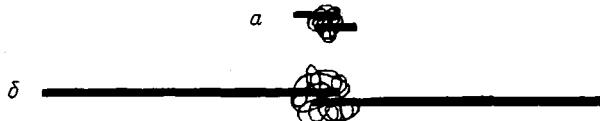


Рис. 5. Модель молекулы трехблочного сополимера ПБГ – ПММА – ПБГ: а – низкомолекулярный образец (табл. 2, образец V), б – высокомолекулярный образец (табл. 2, образец XII)

чить и стыковку жестких блоков по типу «голова к голове». Разрешение этой альтернативы лежит за пределами точности измерений.

Очевидно, что длина перекрывания двух спиральных участков ПБГ и их взаимная ориентация должны быть непосредственно связаны с длиной гибкой связки, соединяющей концы жестких стержней. Короткая связка типа декаметилена не позволяет жестким спиральным участкам ПБГ приблизиться друг к другу и служит местом излома. Именно такой случай был рассмотрен нами в работе [6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Teramoto A., Yamashita T., Fujita H. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 5. Р. 1919.
2. Reibel L., Spach G., Dufour C. // Biopolymers. 1973. V. 12. № 10. Р. 2391.
3. Polymeric liquid crystals/Ed. by Blumstein A. N. Y.; L., 1985. 457 р.
4. Шабельс Б. М., Рудковская Г. Д., Власов Г. П. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 4. С. 278.
5. Fuller W. D., Verlander M. S., Goodman M. // Biopolymers. 1976. V. 15. № 9. Р. 1869.
6. Рудковская Г. Д., Шабельс Б. М., Бараповская И. А., Ульянова Н. Н., Любина С. Я., Безрукова М. А., Власов Г. П., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 133.
7. Polymer Handbook/Ed. by Brandrup J., Immergut E. H. N. Y.; L., 1975.
8. Reddy C. R., Kashyap A. K., Kalpagam V. // Polymer. 1977. V. 18. № 1. Р. 32.
9. Цветков В. Н., Штеникова И. Н., Рюмцев Е. И., Охриденко Г. И. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 6. С. 1104.
10. Цветков В. Н. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 3. С. 670.
11. Цветков В. Н. Жесткокепчные полимерные молекулы. Л., 1986. 379 с.
12. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. 720 с.
13. Teramoto A., Fujita H. // Advances Polymer Sci. 1975. V. 18. Р. 65.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
21.07.88

N. N. Ul'yanova, I. A. Baranovskaya, S. Ya. Lyubina, M. A. Bezrukova,
G. D. Rudkovskaya, B. M. Shabsel's, G. P. Vlasov, V. Ye. Eskin

**SYNTHESIS OF POLY- γ -BENZYL-L-GLUTAMATE — POLYMETHYL
METHACRYLATE — POLY- γ -BENZYL-L-GLUTAMATE TRIBLOCK
COPOLYMERS AND STUDY OF THEIR CONFORMATION
IN SOLUTION**

S u m m a r y

Samples of triblock ABA copolymer with A being poly- γ -benzyl-L-glutamate (PBG) and B being PMMA have been synthesized using PMMA having the end amine groups. The synthesized copolymer is a flexible polymer coil with ends connected with rigid PBG helix sequences. Solutions of synthesized samples in DMFA at 25° have been studied by light scattering, flow birefringence and viscometry methods. Compositions, MM, intrinsic viscosities, radii of gyration, second virial coefficients and optical anisotropies have been determined. The dependences of intrinsic viscosity and optical anisotropy on MM for copolymers under study and PBG homopolymer are comparatively analysed. Introducing of a long flexible PMMA chain into the rigid PBG macromolecule is shown not to alter its equilibrium rigidity.