

Б. Л. ЦЕТЛИН, В. Н. ГОЛУБЕВ

МАТРИЧНЫЙ СИНТЕЗ МАКРОМОЛЕКУЛ С ЗАДАНЫМ ПОДЛОЖКОЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

(Представлено академиком И. Л. Кнунянцем 18 VI 1971)

В то время как в природе непрерывно происходит синтез белковых макромолекул, отдельные структурные элементы которых чередуются в цепях в определенном, заданном структурой матричного соединения порядке, синтетическая химия до сих пор не знает способа, позволяющего формировать полимерные цепи с заданным распределением в них функциональных групп. Понятно, что матричный синтез таких макромолекул в искусственных условиях представляет принципиальный интерес.

Нам казалось, что для решения указанной задачи может быть использован недавно развитый метод радиационной прививочной полимеризации из газовой фазы, сущность которого заключается в облучении различных твердых материалов (подложек) в присутствии полимеризуемых мономерных соединений, находящихся в газообразном состоянии или в состоянии ненасыщенного пара (¹, ²). В условиях этого процесса рост новых полимерных цепей осуществляется на поверхности подложки в слое адсорбированных на ней молекул мономера; скорость и характер полимеризации решающим образом зависят при этом от величины адсорбции и от распределения адсорбированных молекул на облучаемой поверхности. Поэтому в ряде случаев структура подложки определяет структуру образующихся на ее поверхности привитых полимерных слоев. В частности, при использовании в качестве подложек вытянутых синтетических волокон и пленок образуются макромолекулы, ориентированные вдоль оси вытяжки основы. Явление ориентированной полимеризации матричного характера наблюдается лишь при полимеризации мономеров, дающих полимерные соединения, макромолекулы которых способны принимать конформацию линейного зигзага. Было также установлено, что полимеризация из двухкомпонентных паровых смесей на подложках, не содержащих функциональных групп, способных избирательно сорбировать молекулы одного из мономеров взятой смеси, приводит к образованию сополимерных продуктов статистического состава, соответствующего относительным реакционным способностям мономерных соединений при их обычной сополимеризации (³).

Естественно было предположить, что сополимеризация рассматриваемого типа на подложках, имеющих в составе макромолекул специфические химические группы, на которых отдельные компоненты паровой смеси могут сорбироваться избирательно, будет иметь матричный характер и в смысле воспроизведения в привитых слоях такого же как у подложки распределения функциональных групп. Соответствующие системы должны отвечать условиям, необходимым для того, чтобы полимеризация имела ориентированный характер. При выполнении указанных требований образующиеся на исходной поверхности адсорбционные слои («заготовки» будущих макромолекул) должны иметь определенный порядок в чередовании молекул различных мономерных соединений, отражающий чередование структурных элементов в макромолекулах подложки. Этот порядок

должен сохраниться и в привитых макромолекулах, формирующихся в таких адсорбционных слоях.

В качестве первого объекта исследования была выбрана система, включающая в качестве подложки вытянутое волокно из полиамида, полученного поликонденсацией адипиновой кислоты и гексаметилендиамина, а в качестве полимеризуемой смеси — паровую смесь винилиденхлорида и акриловой кислоты. Состав паровой смеси отвечал содержанию в ней 99,9 мол. % винилиденхлорида и 0,1 мол. % акриловой кислоты. В этой системе должна иметь место избирательная хемосорбция молекул акриловой кислоты на пептидных связях полиамидных цепей. На полиметиленовых же участках последних при взятом составе паровой фазы должны адсорбироваться практически одни лишь молекулы винилиденхлорида. Система эта отвечает и требованию ориентированного характера полимеризации: ранее было экспериментально показано, что раздельная полимеризация винилиденхлорида и акриловой кислоты на различных вытянутых синтетических подложках приводит к получению ориентированных структур⁽²⁾.

Прививочную сополимеризацию проводили по описанной ранее методике⁽³⁾ с использованием в качестве источника излучения рентгеновской установки типа АРХ-200-80; условия синтеза: температура 60° С, упругость паровой смеси 400 мм рт. ст., мощность дозы 40 рад/сек, доза 0,7 Мрад. В результате реакции на образце полиамидного волокна образовалось 15 вес. % сополимера (по отношению к исходному весу подложки). Образец был подвергнут длительной обработке соляной кислотой для гидролитического разрушения полиамидной подложки, после чего выделен чистый сополимер винилиденхлорида и акриловой кислоты, состав которого определен методом элементарного микроанализа.

Исходя из приведенных соображений, следовало ожидать, что состав сополимера будет отвечать содержанию звеньев акриловой кислоты в расчете одно звено на каждую пептидную связь полиамида и содержанию звеньев винилиденхлорида — в расчете два звена на каждый полиметиленовый остаток адипиновой кислоты и три звена на каждый полиметиленовый остаток гексаметилендиамина. Следовательно, полученный сополимер теоретически должен содержать 71,4 мол. % звеньев винилиденхлорида и 28,6 мол. % звеньев акриловой кислоты. Далее приведен ожидаемый на основе этих соображений состав сополимера и дано сопоставление его с составом, установленным экспериментально*:

	Хлор	Углерод	Водород
Найдено, мол. %	55,6	32,4	3,5
Вычислено, мол. %	56,4	30,5	2,9

Как видно из этих данных, результаты элементарного анализа привитого сополимера винилиденхлорида и акриловой кислоты хорошо соответствуют его теоретическому составу, рассчитанному для матричной схемы полимеризации. В контрольных опытах по сополимеризации винилиденхлорида и акриловой кислоты из паровой смеси того же состава на вытянутой полиэтиленовой пленке образовался, как и следовало ожидать, практически чистый поливинилиденхлорид (по данным и.-к. спектроскопии содержание в нем звеньев акриловой кислоты не превышало 0,1 мол. %).

Результаты определения состава сополимера, полученного при сополимеризации винилиденхлорида и акриловой кислоты на полиамидном волокне, могут служить косвенным доказательством того, что образованные на полиамидной матрице макромолекулы сополимера имеют такое же распределение функциональных групп (звеньев акриловой кислоты), как и матрица, поскольку трудно себе представить другой механизм процесса, который приводил бы к образованию полимерных цепей того же состава,

* Аналитические определения выполнены в лаборатории микроанализа Института элементоорганических соединений АН СССР.

но построенных по другому принципу. Следует отметить, что, судя по полученным данным, синтез сополимерных макромолекул заданного состава осуществляется не только на исходной поверхности полиамидного волокна, но и на образующемся привитом слое (образование на волокне 15 вес. % привитого сополимера отвечает многослойному покрытию средней толщины около 0,2 м). Следовательно, растущий на подложке привитой слой, в свою очередь, оказывает на процесс матричное влияние за счет избирательной сорбции молекул акриловой кислоты на карбоксильных группах сополимера.

Таким образом, полученные на простейшей системе первые результаты показывают принципиальную возможность синтеза методом гетерогенной полимеризации из газовой фазы макромолекул, распределение функциональных групп в которых соответствует распределению функциональных групп в полимерных цепях подложки. Предложенная схема процесса не ограничивает его возможности использованием простых подложек с регулярно повторяющимися в их цепях структурными фрагментами. Матричный синтез такого типа в принципе может быть осуществлен и на подложках с любым чередованием функциональных групп.

Центральный научно-исследовательский институт
хлопчатобумажной промышленности
Москва

Поступило
14 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. Л. Цетлин, А. В. Власов и др., Радиационная химия полимеров, «Наука», 1966, стр. 131. ² Б. Л. Цетлин, Высокомолек. соед., **10A**, 2611 (1966). ³ В. Н. Голубев, В. В. Коршак, Б. Л. Цетлин, ДАН, **190**, № 4, 846 (1970).