

УДК 66.095.26

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА ВЫтянутых  
ВОЛОКНАХ И ПЛЕНКАХ, КАК МЕТОД ПРЯМОГО СИНТЕЗА  
ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СТРУКТУР**

***Б. Л. Цетлин***

Нет необходимости доказывать важность получения полимеров в ориентированном состоянии непосредственно в результате синтетических реакций, минуя стадии формования и вытяжки изделий. Эта проблема, как одна из узловых проблем химии полимеров, была впервые в четком виде выдвинута Каргиным [1]. В настоящей работе излагаются данные исследований, в которых сделана попытка подхода к решению этой задачи. Эти данные получены коллективом исследователей Всесоюзного научно-исследовательского института искусственного волокна, Института элементоорганических соединений АН СССР и Института физической химии АН СССР [2—5].

Для получения ориентированных полимерных структур был использован радиационный метод привитой сополимеризации из газовой фазы, предложенный в качестве метода модифицирования различных полимерных и неорганических материалов [6, 7]. Сущность метода состоит в облучении модифицируемых твердых веществ-подложек в присутствии мономеров, находящихся в парообразном или газообразном состоянии в условиях, исключающих возможность конденсации, в том числе и капиллярной. Подробное кинетическое исследование этого процесса, выполненное на примерах нескольких типичных систем [8, 9], а также прямое микроскопическое и электронно-микроскопическое [10] исследование, привели к заключению о некоторых особенностях процесса, причем главным с точки зрения рассматриваемых в этой работе эффектов явился тот факт, что рост новых полимерных цепей во всех случаях осуществляется в адсорбционном слое,— сначала на поверхности исходной подложки, а затем, по мере формирования привитого слоя, на поверхности последнего. Это положение иллюстрируют рис. 1 и 2, представляющие микрофотографии поперечных срезов капронового волокна с привитым слоем полиакрилонитрила после травления его муравьиной кислотой; на снимке отчетливо видно, что полиакрилонитрил образует наружную оболочку двухслойного волокна; внутренний слой практически чистого поликаролактама вытравлен. Рис. 2 представляет собой снимок среза полиэтиленового волокна с привитой полиакриловой кислотой, в которую для окраски введены ионы меди; привитая полиакриловая кислота также образует на полиэтиленовом волокне как бы самостоятельный наружный слой.

Именно тот факт, что новые полимерные цепи формируются в адсорбционном слое на облучаемой твердой поверхности и, следовательно, в условиях одностороннего влияния молекулярных сил последней, позволил предположить, что в условиях газофазного процесса можно ожидать матричного влияния структуры подложки на структуру образующегося на ее поверхности полимера. Нам казалось, в частности, что такое влияние должно

иметь место при использовании в качестве подложек вытянутых полимерных волокон и пленок. Мы ожидали, что ориентированные макромолекулы или их ориентированные надмолекулярные образования будут геометрически направлять рост новых полимерных цепей, в результате чего слой привитого полимера должен сразу же формироваться в ориентированном состоянии. Экспериментальная проверка показала правильность такого предположения. Эффект ориентированной полимеризации был обнаружен при полимеризации из газовой фазы акрилонитрила, винилиденхлорида,

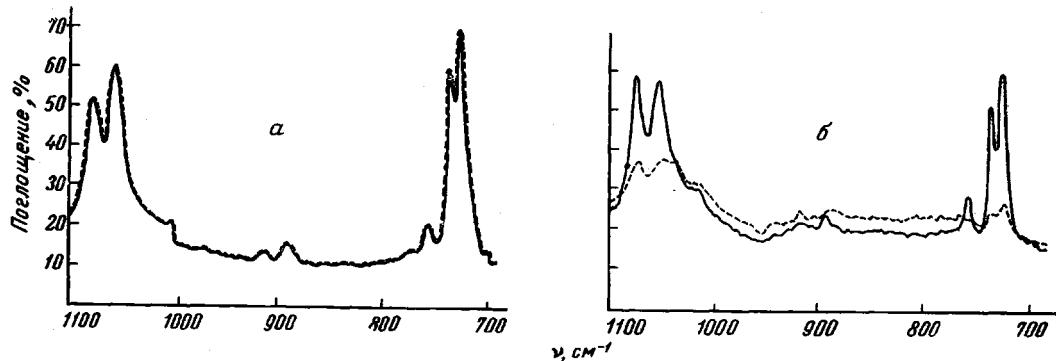


Рис. 3. Участок ИК-спектра полиэтиленовой пленки, содержащей 41 вес.% привитого поливинилиденхлорида. Спектр снят в поляризованном свете:  
а — прививку проводили на неориентированной пленке; б — исходная пленка была ориентирована

винилхлорида и некоторых других мономеров на вытянутых полиамидных волокнах различного состава, а также на полистилентерефталатных, полиэтиленовых и полипропиленовых волокнах и пленках. Ориентация привитых слоев была исследована методом ИК-спектроскопии, рентгенографическим и термомеханическим методами.

В качестве примера на рис. 3 приведены ИК-спектры, снятые в поляризованном свете\*, полиэтиленовых пленок, к которым газофазным методом был привит поливинилиденхлорид. Полоса поглощения, отвечающая  $\text{CCl}_2$ -группе поливинилиденхлорида, обнаруживает сильный дихроизм, по своей величине близкий дихроизму полосы поглощения, отвечающей  $\text{CH}_2$ -группе полиэтилена. Контрольный опыт, в котором полимеризацию из газовой фазы проводили на невытянутой полистиленовой пленке, показал, что в этом случае дихроизм отсутствует, т. е. макромолекулы поливинилиденхлорида, выросшие на поверхности неориентированной пленки, не ориентированы. Данные ИК-спектроскопии для случая полимеризации винилиденхлорида наглядно подтверждаются также и рентгенографическим исследованием. Приведенные на рис. 4 рентгенограммы четко показывают, что рефлексы, отвечающие поливинилиденхлориду, сильно текстурированы (в качестве подложек использованы вытянутая полистиленовая пленка и вытянутое полипропиленовое волокно), причем степень ориентации привитого слоя соответствует степени ориентации подложки. Приведенные рентгенограммы представляют собой по существу как бы результат простого наложения друг на друга рентгенограмм двух самостоятельных ориентированных материалов.

Таким образом, приведенные данные показывают, что в условиях газофазного процесса эффект ориентированной полимеризации действительно имеет место; этот эффект позволяет чисто химическим путем формировать на поверхности ориентированных полимерных материалов ориентирован-

\* Здесь, а также на рис. 5 и 6 сплошной линией обозначен спектр, относящийся к ИК-излучению, электрический вектор которого направлен перпендикулярно оси вытяжки, пунктирной линией — параллельно.

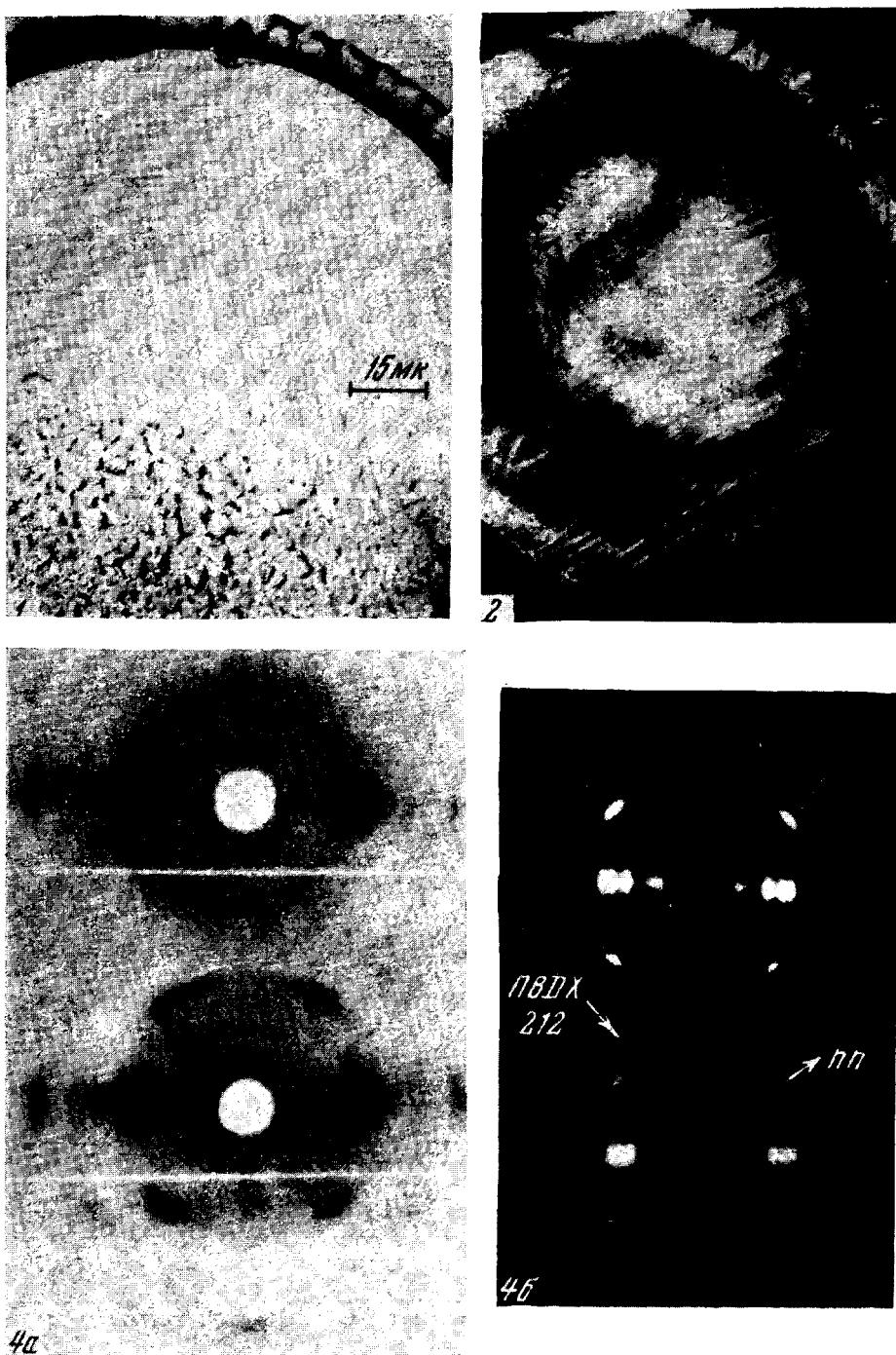


Рис. 1. Микрофотография поперечного среза полиэтиленового волокна, содержащего 29 вес.% привитого поликарбонитрила. Срез протравлен муравьиной кислотой

Рис. 2. Микрофотография поперечного среза полиэтиленового волокна, содержащего 127 вес.% привитой поликарболовой кислоты. Срез обработан раствором ацетата меди

Рис. 4. Рентгенограммы привитых материалов:

а — рентгенограммы вытянутой полиэтиленовой пленки исходной (вверху) и содержащей 25 вес.% привитого поливинилиденхлорида (внизу); б — рентгенограммы вытянутого полипропиленового волокна исходного (вверху) и содержащего 54 вес.% привитого поливинилхлорида (внизу)

ные слои других полимеров. Было установлено, что в этих привитых слоях можно проводить различного рода химические превращения, не нарушая ориентации. Так, на рис. 5 приведены результаты спектроскопического исследования двухслойных пленок на основе полиэтилена и поливинилиденхлорида, подвергнутых процессу глубокого дегидрохлорирования [11]. Реакция проводилась на холду путем обработки волокна амидом натрия в аммиачной среде. На спектре видны полосы поглощения, отвечающие появившимся сопряженным тройным ( $2200 \text{ cm}^{-1}$ ) и сопряженным двойным ( $1600 \text{ cm}^{-1}$ ) связям. Полоса  $1470 \text{ cm}^{-1}$  отвечает группе  $\text{CH}_2$  полиэтилена. Как показывает рассмотрение спектра, система сопряженных тройных связей ориентирована вдоль оси вытяжки исходной пленки, в то время как система сопряженных двойных связей вообще не ориентирована. Это связано с тем, что сопряженные тройные связи могут образовываться только в результате внутримолекулярного дегидрохлорирования, а сопряженные двойные связи — только вследствие межмолекулярных реакций. Другой пример проведения превращений в привитом ориентированном полимерном слое относится к термической обработке полиакрилонитрила. На рис. 6, а приведен участок ИК-спектра вытянутой полиэтиленовой пленки с привитым из газовой фазы слоем полиакрилонитрила. Полоса, отвечающая нитрильной группе, обнаруживает перпендикулярный дихроизм, и это показывает, что привитый полиакрилонитрил действительно ориентирован. После прогрева такой двухслойной пленки на ее ИК-спектре (рис. 6, б) четко проявляется полоса, отвечающая сопряженным двойным связям и обладающая параллельным дихроизмом; это указывает на то, что возникшая в полиакрилонитриле система сопряженных связей ориентирована. Интересно отметить, что степень ориентации полиакрилонитрила в результате нагревания двухслойной пленки заметно увеличилась. Приведенные примеры показывают, что ориентированное состояние привитого слоя действительно сохраняется и после проведения в нем различного рода химических превращений.

Специальным рентгенографическим исследованием было показано, что подложка не только задает общее направление роста новых полимерных цепей, но может определять и более тонкие особенности надмолекулярной структуры привитого слоя. Так, на примере полимеризации поливинилиденхлорида на различных вытянутых полиолефиновых подложках было показано, что большой период поливинилиденхлорида на первых стадиях процесса, т. е. в слоях, прилегающих к подложке, однозначно определяется большим периодом самой подложки, и только при значительном утолщении привитого слоя большой период принимает значение, отвечающее значению, характерному для самого поливинилиденхлорида [3].

Получаемые методом радиационной полимеризации из газовой фазы двухслойные ориентированные в обоих слоях полимерные волокна и пленки обладают своеобразными термомеханическими свойствами: при темпе-

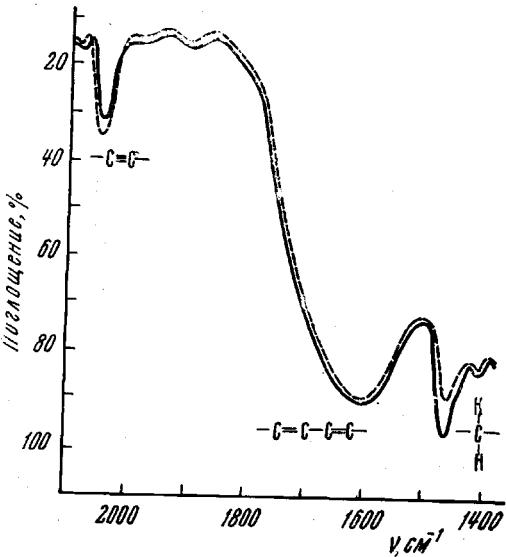


Рис. 5. Участок ИК-спектра вытянутой полиэтиленовой пленки, содержащей 168 вес.% поливинилиденхлорида, после проведения глубокого дегидрохлорирования. Спектр снят в поляризованном свете

ратурах, лежащих выше температурной области плавления внутреннего слоя (т. е. исходного волокна или исходной пленки), двухслойный материал сохраняет определенную прочность, отвечающую прочности ориентированных полимерных структур и определяемую теплостойкостью полимера, из которого состоит привитой слой. Следует при этом отметить, что такого рода структуры, обладающие самостоятельной объемной прочностью, могут быть получены, в частности, при полимеризации таких моно-

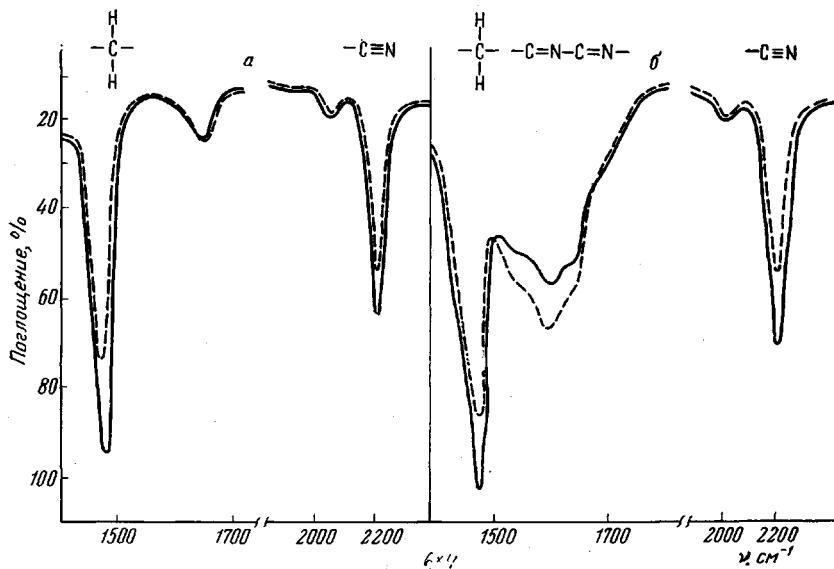


Рис. 6. Участок ИК-спектра вытянутой полиэтиленовой пленки, содержащей 11.1 вес.% полиакрилонитрила. Спектр снят в поляризованном свете:  
а — привитая полиэтиленовая пленка до прогрева; б — после прогрева при 200° в течение 1 часа

меров, которые во всех других случаях дают полимеры или в виде различного рода дисперсий или в виде крайне низкомолекулярного и малопрочного продукта (например; акрилонитрил, фенилацетилен и др.).

В то время как исходное волокно, которое образует внутренний слой комбинированного двухслойного волокна, определяет, как уже было показано, ориентированное состояние и механические свойства наружного привитого слоя, последний, в свою очередь, влияет на поведение внутреннего слоя. Это иллюстрирует рис. 7, на котором представлена температурная зависимость разрывной прочности двухслойного волокна, полученного прививкой полиакрилонитрила к полиэтиленовому волокну. Тут же дана зависимость от температуры исходного полиэтиленового волокна и чистого полиакрилонитрильного волокна «нитрон». Прочность привитого волокна, испытывавшая при комнатной температуре, несколько превышает прочность исходного полиэтиленового волокна. По мере повышения температуры прочность обоих волокон снижается параллельно, однако при температуре плавления полиэтилена, при которой прочность полиэтиленового волокна равна нулю, прочность двухслойного привитого волокна остается конечной, равной в расчете на привитой слой 10–15 разрывным километрам. Эта прочность сохраняется и при дальнейшем повышении температуры: полиэтилен при этом находится в расплавленном состоянии, о чем свидетельствует эндотермический пик, наблюдающийся в точке плавления полиэтилена при снятии дифференциальных термограмм. Последующее охлаждение образца приводит к очень важному, как нам кажется, эффекту: прочность волокна после достижения температуры кристаллизации полиэтилена начинает быстро расти, также быстро, как раньше она падала,

и при комнатной температуре полностью восстанавливается исходная прочность образца. Это явление можно объяснить тем, что расплавленный полиэтилен, благодаря жесткой стягивающей оболочке поликарбонитрила, не имея возможности усаживаться, сохраняет свое ориентированное состояние (и, по-видимому, остатки своей надмолекулярной структуры) и, кристаллизуясь при охлаждении, практически полностью восстанавливает исходную структуру и прочность. Это подтверждают рентгенограммы, сня-

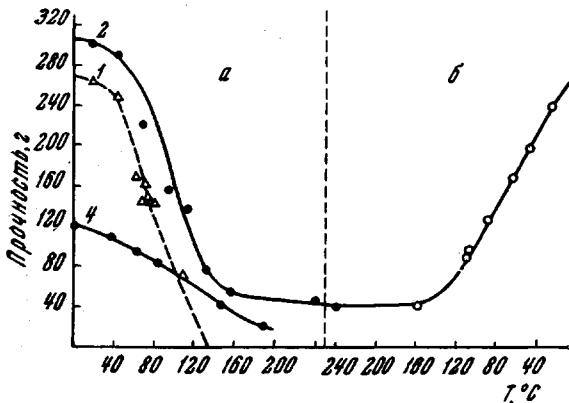


Рис. 7. Влияние температуры на разрывную прочность двухслойного волокна, полученного прививкой 97 вес.% поликарбонитрила к полиэтиленовому волокну № 200:

1 — исходное полиэтиленовое волокно; 2 — двухслойное волокно — изменение прочности при нагревании; 3 — двухслойное волокно — изменение прочности при охлаждении нагретого образца; 4 — волокно нитрон № 200: а — нагревание, б — охлаждение

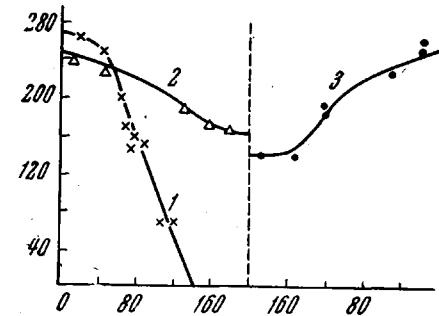


Рис. 8. Влияние температуры на разрывную прочность двухслойного волокна, полученного прививкой 132 вес.% поликарболовой кислоты к полиэтиленовому волокну № 200:

1 — исходное полиэтиленовое волокно; 2 — двухслойное волокно — изменение прочности при нагревании; 3 — двухслойное волокно — изменение прочности при охлаждении нагретого образца

тые после предварительного прогревания подобных волокон. Ориентация их после прогревания несколько даже улучшается, что совпадает с наблюдением, сделанным при исследовании ИК-спектров волокон, содержащих привитой поликарбонитрил (см. выше). По-видимому, нагревание обеспечивает необходимый отжиг сложной структуры двухслойного волокна.

Об интересных возможностях рассматриваемого метода свидетельствуют данные аналогичного исследования двухслойного волокна, полученного прививкой к полиэтиленовому волокну поликарболовой кислоты (рис. 8). После плавления полиолефиновой «сердцевины» слой поликарболовой кислоты сохраняет весьма высокую прочность, отвечающую в расчете на испытывающий нагрузку привитой слой 30—40 разрывным километрам. Как известно, это отвечает прочности достаточно сильно вытянутых и хорошо ориентированных синтетических волокон. По-видимому, возможно получение привитых слоев еще более высокой прочности, что приведет к реализации основного преимущества метода получения ориентированных полимерных структур без применения каких-либо механических воздействий, неизбежно приводящих к появлению различного рода дефектов, снижающих прочность.

Однозначного ответа на вопрос о природе рассмотренного явления, к сожалению, дать в настоящее время не представляется возможным. О молекулярном или кристаллографическом соответствии структуры привитого полимера структуре подложки говорить трудно. По-видимому, направление росту макромолекул на первой стадии процесса задают своеобразные ориентированные «канавки», разделяющие отдельные надмолекулярные образования, причем размер этих канавок близок по порядку величины диаметру макромолекул.

В заключение следует заметить следующее. Газофазный метод не явля-

ется единственным методом прямого синтеза ориентированных полимерных структур в процессе привитой сополимеризации. Это явление в принципе может наблюдаться также и при полимеризации из жидкой среды, когда эта среда является очень плохим растворителем для образующегося полимера, так что энергетический выигрыш от взаимодействия растущих цепей с подложкой достаточно велик, чтобы заставить процесс протекать при значительном снижении энтропии. Мы, в частности, наблюдали образование очень плохо ориентированного поливинилиденхлорида «из массы». Недавно в лаборатории проф. З. А. Роговина был получен интересный результат при исследовании привитой сополимеризации акрилонитрила из эмульсии в объеме сильно вытянутых целлюлозных волокон [12]. Образующийся в объеме волокон полиакрилонитрил, распределенный, по-видимому, в микропорах целлюлозы, обнаружил весьма высокую степень ориентации.

Особенность рассмотренного здесь газофазного метода состоит, во-первых, в его общности, и, во-вторых, в возможности формировать самостоятельные прочные ориентированные полимерные структуры и получать двухслойные волокна и пленки с новым комплексом свойств.

### Выводы

Спектроскопическим, рентгенографическим и термомеханическим исследованием показано, что при радиационной полимеризации из газовой фазы на вытянутых полимерных волокнах и пленках имеет место матричное влияние структуры последних на структуру вновь формирующегося привитого полимерного слоя, в результате чего привитый полимер сразу же образуется в ориентированном состоянии. В отдельных случаях подложка определяет не только общее направление роста макромолекул, но и надмолекулярную периодичность кристаллической структуры привитого слоя. Ориентация привитого слоя сохраняется при проведении в нем различных химических превращений.

Эффект ориентированной полимеризации использован для получения двухслойных волокон и пленок, в которых проявляются объемные свойства как исходной подложки (внутреннего слоя), так и привитого полимера (наружного слоя). Синтезированы волокна, обладающие прочностью при температурах, значительно превышающих температуру плавления внутреннего слоя, причем в отдельных случаях прочность волокон при таких температурах достигает 30—40 разрывных километров (в расчете на привитой слой). Расплавленный внутренний слой под влиянием внешней жесткой оболочки сохраняет при этом исходную ориентацию, и после охлаждения и кристаллизации восстанавливает свою первоначальную структуру и прочность.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
7 I 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин. Вестник АН СССР, 1961, № 4, 19.
2. А. В. Власов, П. Я. Глазунов, Н. В. Михайлов, С. Р. Рафиков, Л. Г. Токарева, Б. Л. Цетлин, М. В. Шаблыгин. Докл. АН СССР, 144, 362, 1962.
3. Б. Л. Цетлин, А. В. Власов, П. Я. Глазунов, Н. В. Михайлов, Ю. Л. Морозов, Л. И. Плотникова, С. Р. Рафиков, Л. Г. Токарева, Д. Я. Цванкин, М. В. Шаблыгин. Сб. Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 131.
4. А. В. Власов, Л. Г. Токарева, Д. Я. Цванкин, Б. Л. Цетлин, М. В. Шаблыгин. Докл. АН СССР, 161, 857, 1965.
5. А. В. Власов, Л. Г. Токарева, Б. Л. Цетлин, Сб. Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых структур и материалов, изд-во «Зинатне», Рига, 1967, стр. 545.

6. Б. Л. Цетлин, Л. И. Плотникова, С. Ф. Рафиков, И. Я. Глазунов, Тр. II Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 497.
  7. А. В. Власов, Н. В. Михайлов, С. Р. Рафиков, Л. Г. Токарева, Б. Л. Цетлин, Химич. волокна, 1963, № 6, 24.
  8. А. В. Власов, Н. В. Михайлов, С. Р. Рафиков, Л. Г. Токарева, Б. Л. Цетлин, Сб. Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 139.
  9. Ю. Л. Морозов, Л. И. Плотникова, С. Р. Рафиков, Б. Л. Цетлин, Высокомолек. соед., А9, 1627, 1967.
  10. Е. М. Белявцева, К. З. Гумаргалиева, А. И. Китайгородский, Докл. АН СССР, 158, 627, 1964.
  11. А. В. Власов, Ю. П. Кудрявцев, Л. И. Малахова, А. М. Сладков, Б. Л. Цетлин, М. В. Шаблыгин, Высокомолек. соед., Б10, 97, 1968.
  12. Т. С. Сыдыков, М. В. Шаблыгин, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 8, 2035, 1966.
- 

**VAPOUR PHASE POLYMERIZATION ON FIBERS AND FILMS  
AS METHOD OF DIRECT SYNTHESIS OF ORIENTED  
POLYMERIC STRUCTURES**

***B. L. Tsetlin***

**Summary**

Application of vapour phase radiation polymerization on polymer fibers and films for direct synthesis of double-layer materials oriented in both layers has been considered. Outer layers of the double-layer fibers possess strength up to 30–40 km. The orientation is not disturbed at different chemical transformations.

---