

А. В. ВЛАСОВ, Л. И. КОМАРОВА,  
член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК, Л. И. МАЛАХОВА,  
Г. А. МИХЕЛЕВА, Б. Л. ЦЕТЛИН, М. В. ШАБЛЫГИН

**ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ ПРИВИТЫХ МАТЕРИАЛОВ  
(ПЕМОСОРЫ) МЕТОДОМ РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ**

Ранее было показано, что в результате прививочной полимеризации, протекающей при облучении полимерных волокон и пленок в атмосфере паров мономерных соединений, образуются двухслойные материалы. При этом в случае использования вытянутых подложек наружный привитой слой в ряде случаев также имеет ориентированную структуру<sup>(1, 2)</sup>. Определенный интерес представляет получение этим методом многократно привитых материалов, подобных материалам такого типа (пемосорам), синтезированным ранее с использованием химических методов иницирования<sup>(3, 4)</sup>. Синтез многократно привитых материалов методом радиационной полимеризации из газовой фазы должен, как нам казалось, привести к получению материалов многослойной структуры, которые могут иметь определенное практическое значение (промежуточный привитой слой в таких материалах должен быть защищен наружным слоем). Кроме того, интересно было проверить, будет ли ориентированный привитой слой в свою очередь оказывать ориентирующее влияние на рост макромолекул вновь прививаемого третьего полимера.

В настоящей работе нами был осуществлен синтез двукратно привитых материалов последовательной газофазной полимеризацией различных мономеров на вытянутых полиэтиленовых и полипропиленовых пленках и волокнах. Прививочную полимеризацию проводили под действием рентгеновского излучения облучением подложек (исходных волокон и пленок и однократно привитых материалов) в присутствии ненасыщенных паров мономеров по методике, описанной ранее<sup>(5)</sup>.

Была проведена полимеризация следующих пар мономеров: акрилонитрил — винилиденхлорид, винилиденхлорид — акрилонитрил, винилиденхлорид — акриловая кислота, акриловая кислота — винилиденхлорид, винилхлорид — винилиденхлорид, стирол — винилиденхлорид, метилметакрилат — винилиденхлорид, винилиденхлорид — метилметакрилат, акриловая кислота — акрилонитрил. В результате такой последовательной двукратной прививки были получены волокна и пленки трехслойной структуры с четкими границами раздела между слоями. В качестве примера на рис. 1 приведена электронная микрофотография среза такого двукратно привитого волокна, полученного последовательной полимеризацией на полипропиленовом волокне акриловой кислоты и винилиденхлорида\*.

Ориентацию привитых слоев исследовали методом и.-к. спектроскопии в поляризованном свете, а некоторые образцы также рентгенографическим методом.

В табл. 1 приведены результаты и.-к. спектроскопического исследования. Рассмотрение данных этой таблицы показывает следующее. Повтор-

\* Промежуточный привитой слой полиакриловой кислоты контрастировали введением свинца по реакции ионного обмена<sup>(6)</sup>.



Ориентация привитых слоев в двухкратно привитых материалах по данным и.-к. спектроскопического исследования

№№ п.п.	Подложка	Промежуточный слой			Наружный слой		
		Привитой полимер	Q*, в. ч.	D**	Привитой полимер	Q*, в. ч.	D**
1	Пленка из полиэтилена высокого давления	Поливинилиденхлорид	27	0,20	Полиакрилонитрил	50	0,74
2	То же	То же	60	0,22	Полиакриловая кислота	6	0,92
3	Пленка из полипропилена	» »	15	0,30	Полиакрилонитрил	41	0,85
4	Пленка из полиэтилена низкого давления	Полиакрилонитрил	11	0,82	Поливинилиденхлорид*	13	0,36
5	Пленка из полипропилена	То же	13	0,77	То же	43	0,40
6	Пленка из полиэтилена высокого давления	Поливинилхлорид	39	0,69	» »	44	0,40
7	Пленка из полиэтилена низкого давления	Полиакриловая кислота	18	0,93	Полиакрилонитрил	11	0,64
8	Пленка из полиэтилена высокого давления	Поливинилиденхлорид	43	0,19	Полиметилметакрилат	20	1,00
9	Пленка из полиэтилена низкого давления	Полистирол	8	1,00	Поливинилиденхлорид	28	0,32
10	То же	То же	14	1,00	То же	124	0,53
11	» »	» »	31	1,00	» »	55	0,82
12	» »	Полиметилметакрилат	41	1,00	» »	45	0,78
13	» »	То же	65	1,00	» »	76	0,91

\* Содержание привитого полимера в весовых частях на 100 в. ч. подложки.

\*\* Дихроизм индицируемых полос: поливинилиденхлорид 1046 см<sup>-1</sup>, полиакрилонитрил 2240 см<sup>-1</sup>, полиакриловая кислота 1720 см<sup>-1</sup>, поливинилхлорид 963 см<sup>-1</sup>, полистирол 1602 см<sup>-1</sup>, полиметилметакрилат 1270 см<sup>-1</sup>.

ная прививочная полимеризация на однократно привитых материалах в тех случаях, когда первый привитой слой имеет высокоориентированную структуру (поливинилиденхлорид, полиакрилонитрил, полиакриловая кислота\*, поливинилхлорид) приводит к формированию третьего (наружного) привитого слоя, также обладающего высокой ориентацией. При этом ориентирующее влияние привитого слоя сохраняется и при большой его толщине (образцы №№ 1 и 7). Этот факт был подтвержден и рентгенографическим методом. На рис. 2 представлена рентгенограмма трехслойного волокна, полученного последовательной прививкой к полипропиленовому волокну полиакриловой кислоты и поливинилиденхлорида (привитой образец содержал 42 в.ч. полиакриловой кислоты и 70 в.ч. поливинилиденхлорида на 100 в.ч. полипропилена). На ней четко видны две системы хорошо текстурированных рефлексов, одна из которых относится к ориентированному кристаллическому полипропилену, а другая — к ориентированному кристаллическому поливинилиденхлориду. Промежуточный слой полиакриловой кислоты на рентгенограмме не проявляется, поскольку он не имеет кристаллической структуры.

\* Методом и.-к. спектроскопии ориентированная структура полиакриловой кислоты выявляется плохо, так как индицируемая полоса 1720 см<sup>-1</sup> практически не обнаруживает дихроизма даже в специально вытянутых образцах; высокая ориентация привитого на вытянутых подложках слоя полиакриловой кислоты была установлена термомеханическим методом (2).



Рис. 1. Электронная микрофотография поперечного среза двукратно привитого полипропиленового волокна (58 в. ч. полиакриловой кислоты и 10 в. ч. поливинилиденхлорида на 100 в. ч. полипропилена). Промежуточный слой полиакриловой кислоты контрастирован солью свинца

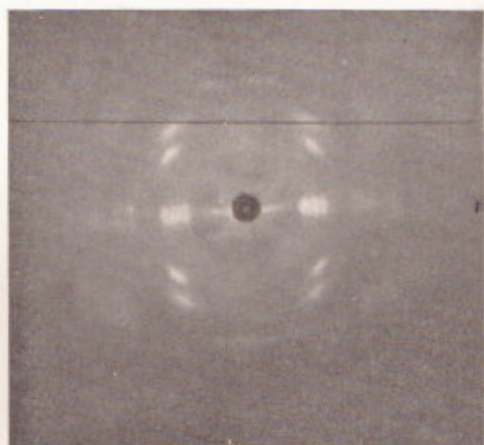


Рис. 2. Рентгенограмма двукратно привитого полипропиленового волокна (42 в. ч. полиакриловой кислоты и 70 в. ч. поливинилиденхлорида на 100 в. ч. полипропилена)



В табл. 1 представлены также результаты исследования двухкратно привитых образцов, промежуточный слой которых был получен полимеризацией мономеров, не дающих в условиях газофазного процесса ориентированных структур (стирол, метилметакрилат), что непосредственно видно из данных таблицы. Однако, несмотря на отсутствие в этих случаях ориентации в промежуточных слоях, последующая газофазная полимеризация на них винилиденхлорида приводит к получению третьего слоя, и-к. спектр которого обнаруживает значительный дихроизм, — правда, лишь при относительно небольшой толщине промежуточного слоя. С ростом толщины последнего ориентация привитого в третьем слое поливинилиденхлорида быстро ухудшается (см. образцы №№ 9—13).

Ранее было высказано предположение, что образование ориентированных структур при полимеризации из газовой фазы на вытянутых полимерных подложках связано с тем, что первоначальное формирование новых полимерных цепей происходит в межфибриллярных каналах подложки, а на последующих стадиях процесса макромолекулы растут уже на поверхности фибриллярных структур «собственного» полимера. По-видимому, образование нового (третьего) слоя также начинается в межфибриллярных каналах промежуточного (второго) слоя, и процесс подчиняется тем же закономерностям, что и газофазная полимеризация на исходной вытянутой подложке.

Представляется весьма интересным установленный факт передачи ориентирующего влияния подложки на формирование третьего привитого слоя через промежуточный неориентированный слой. Однозначное объяснение этому явлению в настоящее время дать трудно. Возможно, что промежуточный слой при относительно малой его толщине повторяет микрорельеф поверхности ориентированной исходной подложки с характерными для нее направленными «бороздками», которые постепенно исчезают по мере роста промежуточного неориентированного слоя. Не исключено также, что здесь имеет место дальнедействующее влияние заряженных точечных дефектов и их скоплений, существующих в соответствии с недавно развитыми представлениями на поверхности твердых тел<sup>(7)</sup> и, вероятно, имеющих в случае ориентированных кристаллических подложек организованный характер. Способность таких точечных дефектов передавать свое влияние через промежуточные слои была показана ранее на примере эпитаксиальной кристаллизации полимеров из их растворов<sup>(8)</sup>.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
5 VIII 1969

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
искусственного волокна

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. В. Власов, Л. Г. Токарева, Б. Л. Цетлин, Сборн. Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов, Рига, 1967, стр. 545. <sup>2</sup> Б. Л. Цетлин, Высокомолек. соед., 10А, № 12, 2611 (1968). <sup>3</sup> В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Высокомолек. соед., 6, № 3, 571 (1964). <sup>4</sup> V. V. Korshak, K. K. Mozgova, J. V. Egorova, J. Polymer. Sci., 6A—1, № 10, 2715 (1968). <sup>5</sup> А. В. Власов, Н. В. Михайлов и др., Химические волокна, № 6, 24 (1963). <sup>6</sup> Е. М. Belavtseva, K. L. Gumargaliev et al., European Regional Conference on Electron Microscopy, Prague, 1964, p. 419. <sup>7</sup> Г. И. Дистлер, Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1044 (1968). <sup>8</sup> Г. И. Дистлер, М. П. Федотова, Высокомолек. соед., 9Б, № 1, 3 (1967).