

УДК 541.64:539.3

## ОРИЕНТАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

© 2000 г. Н. В. Ломоносова, В. И. Луховицкий, А. И. Карпо

Государственный научный центр Российской Федерации

"Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова". Обнинский филиал  
249020 Обнинск Калужской обл."

Поступила в редакцию 23.12.98 г.

Принята в печать 15.08.99 г.

Методами двулучепреломления, изометрического нагревания и ИК-дихроизма исследовано изменение молекулярной ориентации при одноосной термовытяжке высокомолекулярного ПВС. В ориентационном поведении этого полимера можно выделить две стадии, связанные с различными механизмами перестройки молекулярной структуры при термовытяжке. По данным двулучепреломления, степень ориентации на первой стадии вытяжки (до  $\lambda = 40$  практически не зависит от ММ полимера и обусловлена ориентацией цепей в аморфной фазе. Увеличение ММ полимера приводит к резкому возрастанию степени ориентации и показателей механических свойств в области больших степеней вытяжки. Сильно ориентированные пленки высокомолекулярного ПВС, как правило, имеют высокие значения прочности (1.6–2.4 ГПа) и модуля упругости (40–55 ГПа).

Большинство опубликованных работ по получению высокомодульных ориентированных полимеров (пленок и волокон) посвящены ПЭ, для которого характерно высокое значение (250–300 ГПа) теоретического модуля упругости вдоль цепи [1, 2]. На ПЭ были опробованы различные способы получения ультравысоких значений модуля упругости: зонная вытяжка, вытяжка из разбавленных растворов и гелей и т. д. [3]. В результате было выяснено, что для получения высокомодульных ориентированных гибкоцепных полимеров необходимо использовать сверхвысокомолекулярные полимеры с пониженной плотностью зацеплений, вытянутые до очень высоких степеней вытяжки. Гелеобразование является наиболее контролируемым способом понижения плотности зацеплений в полимере. Волокна, сформованные из сверхвысокомолекулярного ПЭ по гель-технологии, имеют модули упругости порядка 90–100 ГПа [4]. Но ПЭ обладает довольно низкой адгезией к большинству органических и неорганических материалов и низкой температурой плавления (413 K), что существенно ограничивает области его практического использования.

ПВС является полимером, химически близким ПЭ, с очень похожей структурой кристалла. Следовательно, теоретический модуль упругости в направлении цепи ПВС также имеет очень высо-

кое значение, и это позволяет надеяться на получение высокомодульных пленок и волокон при вытягивании ПВС. ПВС имеет более высокую по сравнению с ПЭ температуру плавления (513 K), лучшие адгезионные свойства и легко подвергается модифицированию. Это объясняет повышенный интерес к исследованию процессов гелеобразования и получения высокомодульных ПВС-волокон и пленок [5–7]. В работе [7] сообщено, что при вытягивании отлитых пленок из ПВС с  $M = 3.8 \times 10^5$  были получены значения модуля упругости 50.3 ГПа, а максимальные значения степени вытяжки (40) и модуля упругости (62 ГПа) достигали при вытягивании гель-пленок из ПВС с  $M = 5.8 \times 10^5$ .

В работах, посвященных получению высокомодульных ориентированных гибкоцепных полимеров (ПЭ, ПВС, ПП) особое внимание уделяется достижению высоких степеней вытяжки, хотя хорошо известно, что высокие значения прочности и модуля упругости обусловлены ориентацией молекулярных цепей полимера. Высокая степень вытяжки не обязательно предполагает высокую степень ориентации. К сожалению, ориентационное поведение низкомолекулярного, и тем более высокомолекулярного, ПВС изучено недостаточно [8–11].

Цель настоящей работы – исследование изменения степени ориентации и показателей механических свойств при одноосной вытяжке высокомолекулярного ПВС.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемый в данной работе высокомолекулярный ПВС получали щелочным гидролизом в латексе ПВА, синтезированного методом радиационной эмульсионной полимеризации винилацетата при низких температурах [12]. ММ вычисляли по формуле Сакурады [13]  $[\eta] = 8.87 \times 10^{-4} M^{0.62}$ . Ниже приведены ее значения в сопоставлении с  $[\eta]$ .

$[\eta]$ , дл/г	0.73	1.80	2.50	5.00
$M \times 10^{-4}$	5	23	37	110

Содержание ацетатных групп в исходных образцах было в пределах 0.033–0.200 мас. %, ацетата натрия – 0.3 мас. %.

Все исследования выполняли на образцах пленок, полученных методом полива 2–3%-ного водного раствора полимера на поверхность силиканизированного стекла. Водный раствор ПВС с  $M = 1.1 \times 10^6$  содержал 10 мас. % ДМФА. Толщина исходных пленок (до вытяжки) составляла 100 мкм. Высушенные при 353 К пленки подвергали одноосной вытяжке при 488 К на специальном приспособлении, обеспечивающем локальное разогревание и малое время пребывания образца при повышенной температуре, благодаря чему исключается возможность механо- и термодеструкции при вытяжке (зонная вытяжка) [14, 15].

Степень молекулярной ориентации образцов оценивали по величине ДЛП  $\Delta l$  [16], величине напряжений в максимуме  $\delta_{\max}$  на диаграммах изометрического нагревания [17] и величине  $R = D_{\parallel}/D_{\perp}$ , где  $R$  – дихроичное отношение характеристических полос поглощения в поляризованных ИК-спектрах [18]. Вследствие статистической природы распределения групп ОН и связанныности некоторых типов колебаний детальное отнесение всех наблюдающихся в спектре ПВС полос затруднено. Согласно данным работы [19], полоса поглощения при  $850 \text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к валентным колебаниям С–С, смешанным с деформационными колебаниями  $\text{CH}_2$  и ОН ( $\pi$ -поляризация) и  $2840 \text{ см}^{-1}$  – к симметричным валентным колебаниям групп  $\text{CH}_2$  ( $\pi$ -поляризация). Спектрометрические измерения выполняли на спектрофотометре "Specord M-80".

Показатели механических свойств (прочность на растяжение  $\delta_p$ , модуль упругости  $E$  и относительное удлинение при разрыве  $\epsilon_p$ ) определяли из

диаграмм растяжения, полученных с помощью автоматизированной установки УМИВ-3 [20]. Погрешность в определении силы и деформации на этой установке 1%. О термомеханических свойствах ориентированного высокомолекулярного ПВС судили по изменению температур размягчения  $T_{\text{размягч}}$  и максимума на диаграммах изометрического нагревания.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости степени ориентации ( $\Delta l$  и  $\delta_{\max}$ ) от степени вытяжки пленок ПВС различной ММ. Характер приведенных кривых указывает на то, что процесс ориентации ПВС при термовытяжке проходит в две стадии, связанные с различными механизмами перестройки молекулярной структуры в образцах разной ММ. На первой стадии вытяжки (до  $\lambda = 4$ ) значения  $\Delta l$  увеличиваются с ростом степени вытяжки практически независимо от ММ полимера. При дальнейшем повышении степени вытяжки в относительно низкомолекулярных образцах зависимость  $\Delta l = f(\lambda)$  выходит на плато, что, по нашему мнению, обусловлено проскальзыванием молекулярных цепей вместо их ориентирования. В области  $\lambda > 4$  для вытянутых в одинаковых условиях образцов более высокие значения степени ориентации наблюдаются для полимеров более высокой ММ. При этом резко увеличивается тангенс угла наклона кривой, что обусловлено существенным совершенствованием порядка в упаковке макромолекул.

Данные изометрического нагревания, представленные на рис. 1б, также обнаруживают различный характер зависимостей  $\delta_{\max} = f(\lambda)$  для низко- и высокомолекулярных образцов в области малых и больших степеней вытяжки. Данные, полученные при изометрическом нагревании образцов, зависят от степени молекулярной ориентации, числа узлов молекулярной сетки и их стабильности [21]. Величина напряжений в максимуме  $\delta_{\max}$  на диаграммах изометрического нагревания позволяет оценить степень молекулярной ориентации и степень межмолекулярного порядка в образцах. Стабильность узлов молекулярной сетки определяет температуру, при которой происходит уменьшение напряжений на диаграммах изометрического нагревания. На рис. 2 приведены такие диаграммы вытянутых в области  $\lambda > 4$  образцов низко- и высокомолекулярного ПВС. На диаграммах ориентированных пленок ПВС наблюдаются два максимума в температурных диапазонах 410–440 К и 460–490 К соответственно. Первый максимум связан с появлением сегментальной подвижности цепей макромолекул в результате разрушения

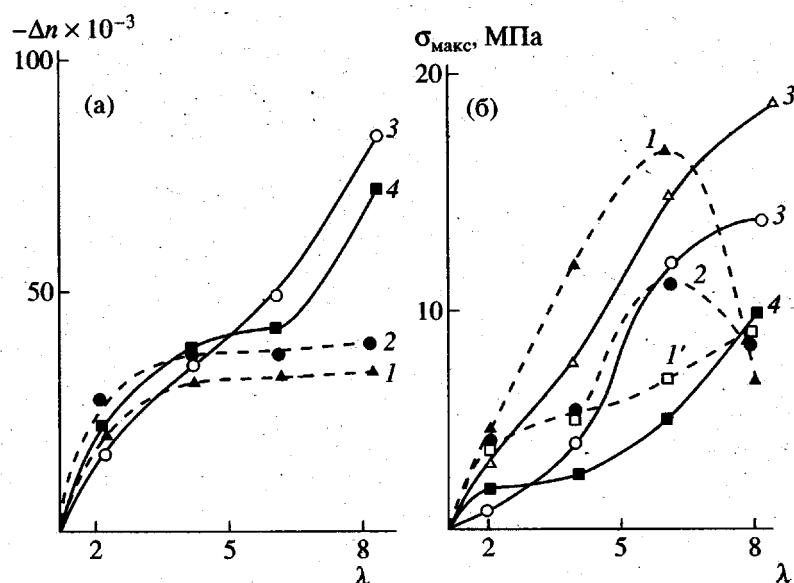


Рис. 1. Зависимость значений ДЛП (а) и  $\delta_{\max}$  (б) от степени вытяжки для образцов ПВС с  $M = 5 \times 10^4$  (1, 1'),  $2.3 \times 10^5$  (2),  $3.7 \times 10^5$  (3, 3') и  $1.1 \times 10^6$  (4).

Кривые 1' и 3' соответствуют зависимостям величины напряжений во втором максимуме на диаграммах изометрического нагревания от степени вытяжки.

локальных водородных связей и структур аморфных областей в полимере. Второй максимум в области 460–490 К обусловлен плавлением кристаллической фазы в полимере. Температура появления второго максимума исследуемых образцов находится в хорошем соответствии с литературными данными, согласно которым плавление кристаллитов в ПВС происходит при 495–513 К [13]. В связи с этим величины напряжений в первом и втором максимумах на диаграммах изометрического нагревания характеризуют ориентацию межузловых цепей в аморфных областях и ориентацию кристаллитов и жестко связанных с ними макромолекулярных цепей аморфной фазы в полимере. В области малых степеней вытяжки величина напряжений в первом максимуме на диаграммах изометрического нагревания низкомолекулярных образцов превышает соответствующие значения в аналогичном максимуме на диаграммах пленок ПВС более высокой ММ (рис. 1б). По нашему мнению, это связано с различиями в структуре исходных (до термовытяжки) пленок низко- и высокомолекулярного полимеров, обусловленными разными условиями кристаллизации полимера в растворе при получении пленок. Растворы одинаковой концентрации низко- и высокомолекулярного ПВС заметно отличаются вязкостью и, следовательно, подвижностью молекуларных цепей. Более короткие и подвижные цепи низкомолекулярного ПВС в растворе способны к более регулярной укладке с образованием значи-

тельный количества кристаллитов, которые можно рассматривать как узлы молекулярной сетки. Высокая вязкость раствора, большая длина цепей и низкая подвижность их в случае высокомолекулярного полимера приводят к незавершенности процесса кристаллизации и образованию сравнительно небольшого числа кристаллитов. Кроме того, образующиеся при кристаллизации низко- и высокомолекулярного ПВС в растворе кристаллиты могут иметь различное внутреннее строение и степень дефектности.

При растяжении низкомолекулярного полимера в области  $\lambda < 6$  происходит распрямление коротких проходных цепей в аморфных областях и разворачивание кристаллитов в направлении вытяжки, что приводит к увеличению ориентации. При дальнейшем увеличении степени вытяжки часть кристаллитов разрушается под действием внешней нагрузки и перестает удерживать цепи в напряженном ориентированном состоянии. В результате возрастает доля цепей, стремящихся вернуться в равновесное неориентированное состояние, и на кривой  $\delta_{\max} = f(\lambda)$  появляется максимум при  $\lambda = 6$  (рис. 1б, кривые 1 и 2).

В образцах высокомолекулярного ПВС первая стадия вытяжки связана с распрямлением достаточно длинных и изогнутых межузловых цепей в аморфной области, что не может привести к достижению заметной ориентации в образцах. Это подтверждается низкими значениями напря-

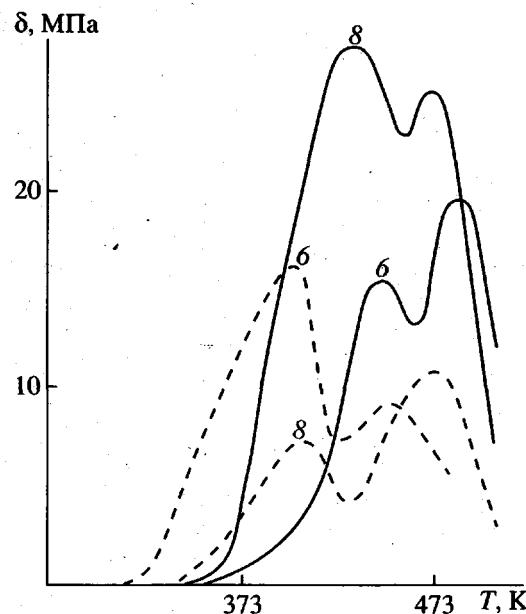


Рис. 2. Диаграммы изометрического нагревания ориентированных образцов ПВС с  $M = 5 \times 10^4$  (штриховые кривые) и  $3.7 \times 10^5$  (сплошные). Цифры у кривых соответствуют величине степени вытяжки.

жений в максимумах на диаграммах изометрического нагревания слабо вытянутых высокомолекулярных образцов. В пленках ПВС высокой ММ из-за незавершенности процесса кристаллизации во время приготовления пленок появляется возможность ориентационной кристаллизации при больших степенях вытяжки. На такую возможность указывают более высокие по сравнению с низкомолекулярными образцами значения напряжений во втором максимуме на диаграммах изометрического нагревания и существенное уменьшение его ширины. Сужение второго максимума на диаграммах сильно вытянутых ( $\lambda > 6$ )

пленок высокомолекулярного ПВС может быть объяснено образованием кристаллитов с более совершенной структурой.

Сравнение диаграмм изометрического нагревания сильно вытянутых пленок ПВС низкой и высокой ММ показывает, что уменьшение напряжений на диаграммах в низкомолекулярных образцах происходит при более низких температурах, указывая на наличие в сетке полимера слабых узлов, образованных механическими зацеплениями цепей в аморфной фазе и кристаллитами с более низкой температурой плавления (таблица).

В таблице приведены показатели термомеханических свойств ( $T_{\text{размягч}}$  и температур максимумов на диаграммах) ориентированных пленок ПВС разной ММ. Видно, что с ростом ММ полимера значения этих температур для образцов с одинаковой степенью вытяжки увеличиваются. Следовательно, повышение ММ полимера существенно влияет на эффективность ориентационной кристаллизации. Значительное повышение показателей термомеханических свойств в ориентированных высокомолекулярных образцах ПВС также обусловлено образованием при термовытяжке более упорядоченной регулярной структуры в аморфных и кристаллических областях полимера с одновременным улучшением в межмолекулярной упаковке. Усиление межмолекулярного взаимодействия в сильно ориентированных пленках ПВС высокой ММ подтверждается более высокими по сравнению с низкомолекулярным полимером значениями напряжений во втором максимуме на диаграммах изометрического нагревания и резким ростом этой величины в области больших  $\lambda$  (ср. кривые 1' и 3' на рис. 1б).

На рис. 3 представлены результаты измерения молекулярной ориентации в образцах высокомолекулярного ПВС ( $M = 3.7 \times 10^5$ ) методом

#### Термомеханические свойства ориентированных пленок ПВС разной ММ

$\lambda$	$T_{\text{размягч}}$	$T_{\text{макс}}$	$T_{\text{размягч}}$	$T_{\text{макс}}$	$T_{\text{размягч}}$	$T_{\text{макс}}$	$T_{\text{размягч}}$	$T_{\text{макс}}$
	$M = 5 \times 10^4$		$M = 2.3 \times 10^5$		$M = 3.7 \times 10^5$		$M = 1.1 \times 10^6$	
2	—	—	344	388/455	365	400/492	395	442/493
4	349	385/461	356	399/462	366	404/491	381	437/493
6	359	410/460	361	413/464	391	443/492	402	451/495
8	375	410/462	336	387/468	364	424/490	381	429/496

Примечание. Температура указана в К. Значения  $T$  в знаменателе относятся к температуре появления второго максимума на диаграммах изометрического нагревания.

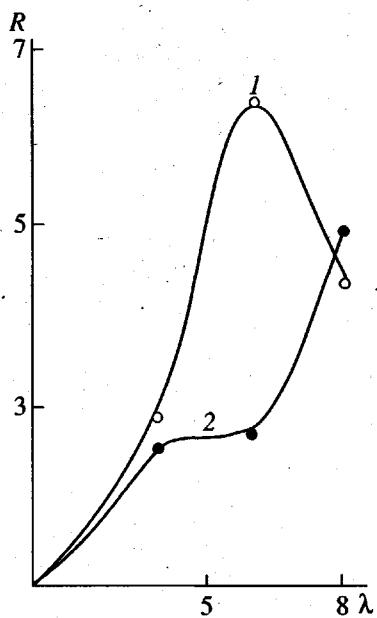


Рис. 3. Зависимость дихроичного отношения полос поглощения  $850\text{ cm}^{-1}$  (1) и  $2840\text{ cm}^{-1}$  (2) от степени вытяжки пленок ПВС с  $M = 3.7 \times 10^5$ .

ИК-спектроскопии. Кривая 1 соответствует изменению при вытяжке величины дихроичного отношения полосы поглощения  $850\text{ cm}^{-1}$  и отражает изменение ориентации скелета полимерных молекул ПВС при его растяжении. Кривая 2 характеризует измерение ориентации групп  $\text{CH}_2$  в ос-

новной цепи полимера. Как видно из приведенных данных, степень молекулярной ориентации в полимере увеличивается с ростом степени вытяжки во всем исследованном диапазоне  $\lambda$ . В области промежуточных степеней вытяжки ( $4 < \lambda \leq 6$ ) ориентация групп  $\text{CH}_2$  в основной цепи ПВС практически не изменяется. По нашему мнению, это связано с происходящими при рекристаллизации изменениями структуры полимера. В данной области вытяжек происходит частичное разрушение исходных кристаллитов и образование новых с более высокой степенью ориентации и более высокой температурой плавления. Для сильно вытянутых высокомолекулярных пленок ПВС увеличение ориентации групп  $\text{CH}_2$  в основной цепи по данным ИК-дихроизма хорошо коррелирует с изменением среднемолекулярной ориентации, определяемой методами ДЛП и изометрического нагревания.

На рис. 4 приведены результаты изучения физико-механических свойств ориентированных пленок ПВС разных ММ. Как следует из этих данных, прочность и модуль упругости исследуемых образцов увеличиваются с ростом степени вытяжки симбатно изменению степени ориентации. Согласно существующим представлениям, разрушение полимера происходит в наименее упорядоченных аморфных участках структуры. Поэтому прочность полимера непосредственно связана со строением аморфных областей: числом проходных и держащих нагрузку цепей, их разнодлинностью, различной степенью напря-

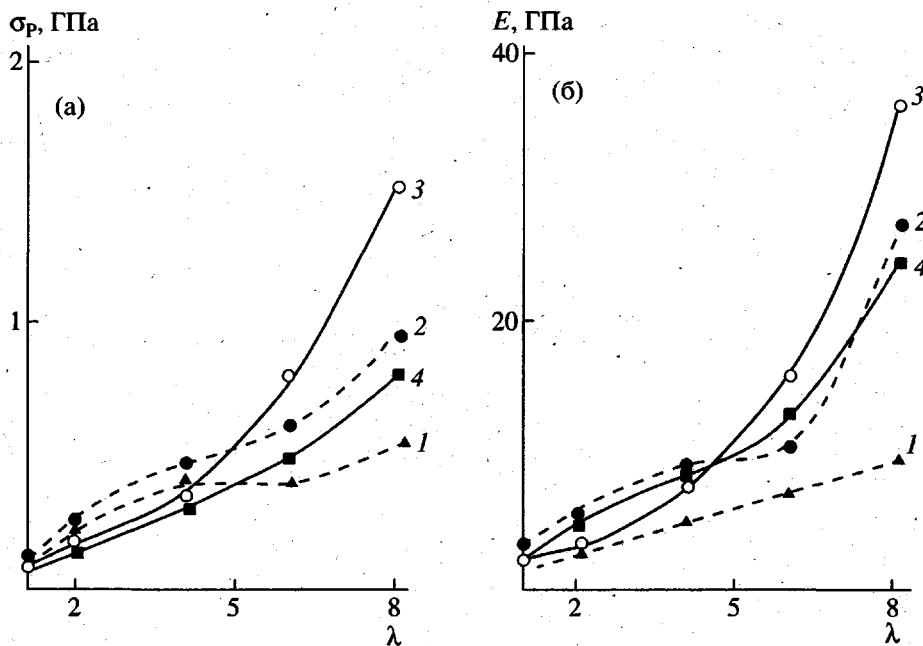


Рис. 4. Зависимость прочности (а) и модуля упругости (б) от степени вытяжки пленок ПВС с  $M = 5 \times 10^4$  (1),  $2.3 \times 10^5$  (2),  $3.7 \times 10^5$  (3) и  $1.1 \times 10^6$  (4).

женности и степенью молекулярной ориентации [22–24]. С ростом степени ориентации повышается равномерность в распределении как по длине проходных молекул, так и по величине перенапряжений на держащих нагрузку цепях, что приводит к увеличению прочности. Эффективность ориентационного упрочнения в области больших степеней вытяжки зависит от ММ, повышаясь с ростом ММ. Аналогично изменяется модуль упругости ориентированных пленок ПВС. Нелинейный характер зависимости модуля упругости от степени вытяжки и довольно высокие значения модуля (30–36 ГПа) в области больших  $\lambda$  обусловлены увеличением числа одновременно нагружаемых полимерных цепей с высокой степенью ориентации и усилением межмолекулярного взаимодействия.

Чем выше ММ полимера, тем больше предельно достижимые при данных условиях термовытяжки значения прочности ( $\sigma_p = 1.6\text{--}2.4$  ГПа) и модуля упругости ( $E = 36\text{--}55$  ГПа) и меньше величина относительного удлинения при разрыве ( $\epsilon_p = 5\text{--}10\%$ ).

Для ориентированного ПВС с  $M = 1.1 \times 10^6$  средние значения прочности и модуля упругости (рис. 4) несколько ниже, чем для образцов ПВС с  $M = 3.7 \times 10^5$ , хотя максимальные значения  $\delta_p$  и  $E$  равны соответственно 1.6 и 55.2 ГПа. Для вытянутого в тех же условиях ПВС с  $M = 3.7 \times 10^5$  максимальные значения прочности и модуля упругости составляют 2.4 и 49.4 ГПа. Следует отметить, что значения  $\delta_p$  и  $E$  для используемого в настоящей работе высокомолекулярного ПВС сравнимы по величине с известными из литературы, но получены при значительно меньших степенях вытяжки. В большинстве известных случаев для достижения высоких показателей механических свойств необходимы более высокие степени вытяжки ( $\lambda = 20\text{--}40$ ) [7, 15].

Различия в показателях механических свойств полимеров с  $M = 3.7 \times 10^5$  и  $1.1 \times 10^6$ , возможно, связаны с предысторией получения пленок. Пленки ПВС с  $M = 1.1 \times 10^6$  были получены из водного раствора, содержащего 10 мас. % ДМФА. Очевидно, ДМФА как трудно летучий растворитель не успевает уйти из пленки за время проведения зонной вытяжки. Впоследствии он может оказывать пластифицирующее действие, приводя к некоторому понижению степени ориентации и показателей механических свойств в области больших степеней вытяжки.

Проведенное исследование показывает, что увеличение молекулярной массы ПВС способствует достижению более высокой степени ориентации

и, как следствие, высоких значений прочности (1.6–2.4 ГПа) и модуля упругости (30–55 ГПа) при термовытяжке пленок, приготовленных методом полива. Можно надеяться на получение более высоких показателей ориентации и физико-механических свойств пленок ПВС при выборе оптимальных условий термовытяжки и способа приготовления пленок.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Franc F.C. // Proc. Roy. Soc. A. 1970. V. 319. № 1. P. 127.
2. Tadokoro H. // Macromol. Chem. Suppl. 1979. V. 2. № 1. P. 155,
3. Ohta T. // Polym. Eng. Sci. 1983. V. 23. P. 697.
4. Smith P., Lemstra P.J. // Colloid Polym. Sci. 1980. V. 258. P. 891.
5. Роговина З.А., Слонимский Г.Л., Гембетский Л.С., Серова Е.А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 6. С. 1256.
6. Cebe P., Grubb D. // J. Mater. Sci. 1985. V. 20. P. 4465.
7. Yamataga K., Namigami T., Hayashi N. // J. Appl. Polym. Sci. 1990. V. 40. P. 905.
8. Афанасьева Г.Н., Вольф Л.А., Меос А.И., Слуцкер А.И., Френкель С.Я. // Журн. прикл. химии. 1963. Т. 36. № 6. С. 1587.
9. Афанасьева Г.Н., Бессонов М.И., Френкель С.Я. // Журн. прикл. химии. 1964. Т. 37. № 6. С. 1349.
10. Меос А.И., Вольф Л.А., Афанасьева Г.Н. // Хим. волокна. 1963. № 3. С. 18.
11. Nomura S., Kawai H. // J. Polym. Sci. A-2. 1966. V. 4. № 5. P. 797.
12. Пат. 1713261 Россия. 1991.
13. Sakurada J. // Polyvinyl Alcohol Fibres. New York: Basel, 1985.
14. Лайус Л.А., Бессонов М.И., Адррова Н.А., Котон М.М. // Пласт. массы. 1965. № 8. С. 34.
15. Журков С.Н., Левин Б.Я., Савицкий А.В. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 186. № 1. С. 132.
16. Stein R. Newer Methods of Polymer Characterization / Ed. by Ke B. New York; London; Sydney: Interscience, 1964.
17. Рудаков А.П., Семенов Н.А. // Механика полимеров. 1965. № 3. С. 135.
18. Elliott A. // Infra-red Spectra and Structure of Organic Long-chain Polymers. London: Edward Arnold, 1969.

19. Liang C.J., Pearson F.G. // *J. Polym. Sci.* 1959. V. 35. № 1. P. 303.
20. Добрецов С.Л., Темниковский В.А., Куриленко А.И. // *Механика полимеров*. 1966. № 5. С. 944.
21. Лайус Л.А., Кувшинский Е.В. // *Механика полимеров*. 1966. № 2. С. 163.
22. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. // *Кинетическая природа прочности твердых тел*. М.: Наука, 1974.
23. Kausch H.H. // *Polymer Fracture* Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1978.
24. Перепелкин К.Е. // *Структура и свойства волокон*. М.: Химия, 1985.

## Orientational Behavior and Mechanical Properties of High-Molecular-Mass Poly(vinyl alcohol)

**N. V. Lomonosova, V. I. Lukhovitskii, and A. I. Karpo**

*State Scientific Center of the Russian Federation, Karpov Institute of Physical Chemistry (Obninsk Branch),  
Obninsk, Kaluzhskaya oblast', 249020 Russia.*

**Abstract**—Changes in molecular orientation during the uniaxial thermal drawing of high-molecular-mass poly(vinyl alcohol) were studied by the methods of birefringence, isometric heating, and IR dichroism. The orientational behavior of this polymer may be divided into two stages related to different mechanisms of rearrangement of molecular structure under thermal drawing. According to the birefringence data, at the first stage of tensile drawing (below  $\lambda = 4$ ), the degree of orientation is almost independent of the polymer molecular mass and is provided by the chain orientation in amorphous phase. As the molecular mass of the polymer is increased, in the region of high draw ratios, the degree of orientation dramatically increases, and the mechanical characteristics are substantially improved. As a rule, highly oriented films of high-molecular-mass poly(vinyl alcohol) are characterized by high strength (1.6–2.4 GPa) and elastic modulus (40–55 GPa).