

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 10

УДК 678.01:53:678.743

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ИЗ ПОЛИТРИФТОРХЛОРЕТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭКСТРУЗИИ

М. Л. Эйдельманн, Т. В. Крейцер, Б. И. Сажин

Обычно не удается раздельно изучать влияние кристалличности и ориентации на свойства полимерных пленок. Удобным объектом для таких исследований оказались пленки из политрифторметилена (ПТФХЭ). В данной работе мы попытались установить связь между степенью ориентации макромолекул и диэлектрическими свойствами, а также исследовать влияние структуры на изменение свойств экструзионной пленки при отжиге и ориентации.

Экспериментальная часть

Исследовали пленки ПТФХЭ (температура текучести 265°), полученные методом экструзии из расплава при 300° с закалкой в воде при 15°.

Инфракрасные спектры измеряли в единицах оптической плотности (D) на спектрометре Н-800 фирмы «Хилгер» с призмами NaCl и KBr и с логарифмирующей приставкой. Поляризатором служила селеновая стопа. Для устранения погрешностей из-за поляризации излучения в спектрометре при определении кристалличности ориентированных образцов ИК-спектры также получали с поляризатором. Интенсивность аналитических полос при расчете степени кристалличности вычисляли по формуле

$$D = \frac{2D_{\perp} + D_{\parallel}}{3}$$

Плотность пленок измеряли методом флотации в смеси бромоформа с ксилом. Значение $\tan \delta$ и емкость образцов измеряли при частоте 10^3 Гц на мосте Р-570.

Степень вытяжки характеризовалась усадкой $k = l_0 / l_1$, где l_0 и l_1 — размеры пленки в направлении ориентации до и после усадки соответственно. Усадку осуществляли прогревом пленки в силиконовом масле при 230—240°, т. е. выше температуры плавления.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Экструзионные пленки ПТФХЭ обладают сравнительно низкой кристалличностью ($d = 2,085 \text{ г/см}^3$), но, в отличие от закаленных прессованных пленок, являются вытянутыми в направлении экструзии (таблица). Как видно из таблицы, для экструзионной, а также для дополнительно вытянутой пленки наблюдается положительное двулучепреломление (Δn). Следовательно, в экструзионных пленках цепи макромолекул имеют небольшую ориентацию в направлении экструзии. Это подтверждается и при оценке степени ориентации с помощью поляризованных ИК-спектров по дихроичному отношению $R_{2294} = D_{\parallel}/D_{\perp}$. Полосу 2294 см^{-1} следует отнести к первому обертону валентного колебания C — F, момент перехода которого всегда перпендикулярен оси макромолекул. В поляризованном ИК-спектре полоса 2294 см^{-1} имеет поляризацию, перпендикулярную направлению ориентации, т. е. $R < 1$. Как следует из таблицы, между Δn и R_{2294} существует линейная зависимость.

Таким образом, Δn и R_{2294} можно принять за условную интегральную меру ориентации цепей в пленке независимо от того, находятся ли они в кристаллических или в аморфных областях.

В таблице приведены также значения дихроичного отношения в максимумах полос 438 и 753 см^{-1} , первая из которых отнесена к деформацион-

Характеристика ориентации пленок ПТФХЭ с плотностью 2,085 $\text{г}/\text{см}^3$

Наименование пленки	$\Delta n \cdot 10^3$	R_{2294}	R_{438}	R_{753}	Усадка (k)
Полученная прессованием, закаленная	0	—	—	—	—
Полученная экструзией	1	0,9	0,8	1,0	1,7
Экструзионная, вытянутая при 20° параллельно направлению экструзии	3,0 8,5	0,8 0,7	1,0 1,4	1,0 0,8	2,0 2,9
Экструзионная, вытянутая, при 20° перпендикулярно направлению экструзии	8,0	0,7	1,8	0,8	—
Экструзионная, вытянутая при 60°	11,5	0,6	2,0	0,7	3,9

П р и м е ч а н и е. За направление, относительно которого определялся знак Δn и R в экструзионной пленке, принималось направление экструзии, а в вытянутых пленках — направление последней вытяжки.

ным колебаниям CFCl в кристаллических областях, а вторая считается аморфной. В спектре экструзионной пленки R_{438} меньше единицы (рис. 1, *a*), хотя направление вектора колебательного момента перехода определяет параллельную поляризацию этой полосы ($R > 1$). Следова-

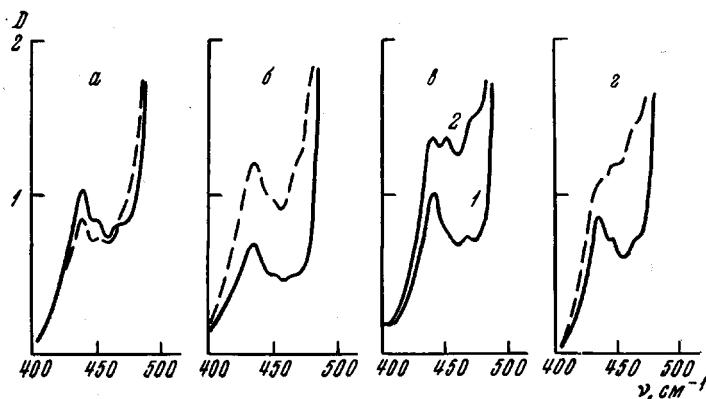


Рис. 1. Поляризованные ИК-спектры экструзионной пленки ПТФХЭ: исходной (*a*), дополнительно вытянутой при 20° в направлении экструзии (*b*) и отожженной ($d = 2,14 \text{ г}/\text{см}^3$) (*c*) (сплошные линии — электрический вектор падающего излучения перпендикулярен направлению экструзии, пунктирные — параллелен); ИК-спектр отпрессованной пленки (*e*): 1 — закаленной ($d = 2,086 \text{ г}/\text{см}^3$) и 2 — отожженной ($d = 2,14 \text{ г}/\text{см}^3$)

тельно, несмотря на преимущественную ориентацию макромолекул в экструзионной пленке параллельно направлению экструзии, в кристаллической части полимера оси цепей расположены перпендикулярно направлению экструзии.

При вторичной вытяжке в направлении экструзии ориентация осей макромолекул в кристаллических областях становится параллельной направлению вытяжки (рис. 1, *b*). Одновременно становится заметным дихроизм аморфной полосы поглощения. При вторичной вытяжке в направлении, перпендикулярном направлению экструзии, цепи оказываются ориентированными в направлении последней вытяжки, причем степень

ориентации цепей в кристаллических областях несколько больше, чем в образце после вторичной вытяжки в направлении экструзии при одинаковой величине R_{2294} и Δn (таблица). Это связано с обнаруженной ориентацией макромолекул в кристаллических областях исходной экструзионной пленки.

При увеличении степени кристалличности неориентированного закаленного образца ПТФХЭ ИК-спектр его изменяется (рис. 1, а): не только увеличивается интенсивность кристаллической полосы 438 см^{-1} , но и резко возрастает по интенсивности полоса 453 см^{-1} . Можно предположить, что возрастание интенсивности полосы 453 см^{-1} связано с изменением конформации цепей в кристаллических областях. Интересно сопоставить эти результаты с данными Хоффмана [1], который наблюдал в образцах ПТФХЭ со степенью кристалличности около 70% наряду с небольшими кристаллитами складчатого типа появление кристаллитов линейного типа. Полоса 438 см^{-1} , по-видимому, не является «истинно кристаллической», а соответствует лишь одной из конформаций цепи. Это согласуется с экспериментальными данными в недавно опубликованной работе [2]. Поэтому расчет кристалличности по формуле Мацуо [3] должен давать заниженные результаты при увеличении интенсивности полосы 453 см^{-1} , так как при этом по полосе 438 см^{-1} учитывается лишь одна конформация цепи. Действительно, для прессованной закаленной пленки степень кристалличности, рассчитанная по плотности, составляет 10%, а по ИК-спектру — 16%; для отожженной прессованной пленки эти цифры составляют 60% и 38% соответственно.

На рис. 1, г представлен поляризованный ИК-спектр отожженной экструзионной пленки. Видно, что после отжига полоса 438 см^{-1} имеет параллельную поляризацию ($R_{438} > 1$). Это означает, что направление ориентации макромолекул в кристаллических областях, соответствующих полосе поглощения 438 см^{-1} , после отжига совпадает с направлением экструзии. Следовательно, при отжиге экструзионной пленки происходит направленная кристаллизация, приводящая к образованию кристаллов, в которых оси макромолекул параллельны направлению экструзии. Полоса поглощения 453 см^{-1} также имеет параллельную поляризацию, но отличается по величине дихроичного отношения от полосы 438 см^{-1} . Следует отметить, что различия между значениями степени кристалличности для отожженной экструзионной пленки, вычисленные по формуле Мацуо (22%) и по плотности (60%), еще больше, чем наблюдавшиеся для неориентированной пленки. По-видимому, ориентация исходной пленки способствует перераспределению поворотных изомеров при кристаллизации.

При отжиге экструзионных пленок в интервале температур $150\text{--}180^\circ$ одновременно с возрастанием плотности от 2,08 до $2,14 \text{ г}/\text{см}^3$ происходит увеличение Δn от $0,9 \cdot 10^{-3}$ до $12 \cdot 10^{-3}$ и длины пленки в направлении экструзии на 20%. Увеличение Δn при отжиге согласуется со сделанным ранее выводом о направленной кристаллизации экструзионных пленок при отжиге. Можно предположить, что удлинение экструзионной пленки связано с обнаруженным по полосе 438 см^{-1} изменением ориентации макромолекул в кристаллических областях при отжиге. Действительно, дополнительной вытяжкой пленки в направлении экструзии, приводящей к совпадению оси ориентации цепей в кристаллических областях с направлением экструзии, можно не только уменьшить удлинение пленки при отжиге, но и добиться ее укорачивания. Так, например, пленка подвергнутая дополнительной вытяжке при 20° в 2,5 раза, имеет при 160° усадку, равную 15%.

Ранее было показано, что увеличение степени кристалличности ПТФХЭ приводит к уменьшению тангенса угла диэлектрических потерь в области γ - и β -процессов [1, 4]. Влияние ориентации на релаксационные диэлектрические потери ПТФХЭ не было выяснено, так как не проводилось сопоставление образцов, одинаковых по степени кристалличности, но с различной степенью ориентации [5]. Сопоставление величин в области

максимумов ($\operatorname{tg} \delta_{\max}$) для ориентированных образцов одной и той же плотности, но отличающихся по степени ориентации, показало, что $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ для γ -процесса (дипольно-групповые потери) и для β -процесса (дипольно-сегментальные потери) с увеличением Δn возрастает по линейному закону (рис. 2). Температура, при которой наблюдался максимум $\operatorname{tg} \delta$ γ -процесса при $f = 10^3$ Гц, одинаково понижается с увеличением степени кристалличности у неориентированных и ориентированных образцов (при $d = 2,085 \text{ г}/\text{см}^3 T_{\max} = 42^\circ$, при $d = 2,14 \text{ г}/\text{см}^3 T_{\max} = 25^\circ$). При измерении на пленках электрическое поле перпендикулярно оси ориентации. Поскольку у ПТФХЭ диполи жестко связаны с основной цепью и могут ориентироваться в плоскости, перпендикулярной оси молекулы, можно ожидать, что у ориентированных образцов величина $\operatorname{tg} \delta$, измеренная при электрическом поле, перпендикулярном оси ориентации ($\operatorname{tg} \delta_{\perp}$), будет больше, чем величина $\operatorname{tg} \delta$, измеренная при электрическом поле, параллельном оси ориентации ($\operatorname{tg} \delta_{\parallel}$), а рост $\operatorname{tg} \delta_{\perp}$ при увеличении степени ориентации связан с увеличением анизотропии $\operatorname{tg} \delta$ ориентированных образцов. Измерения, проведенные на образцах, вырезанных из ориентированных брусков ПТФХЭ, показали, что тангенс угла диэлектрических потерь при электрическом поле, параллельном оси ориентации, меньше, чем при электрическом поле, перпендикулярном оси ориентации, как в области γ -процесса, так и в области β -процесса (рис. 3). Разница

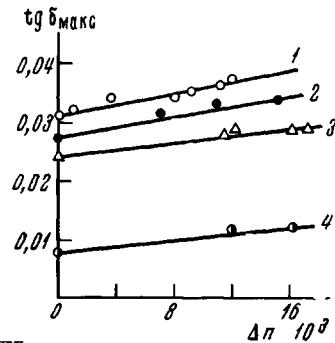


Рис. 2. Зависимость $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ от двойного лучепреломления для образцов различной степени кристалличности в области γ -процесса ($d = 2,085$ (1), $2,11$ (2) и $2,14 \text{ г}/\text{см}^3$ (3)) и в области β -процесса ($d = 2,14 \text{ г}/\text{см}^3$ (4)); $f = 1000$ Гц.

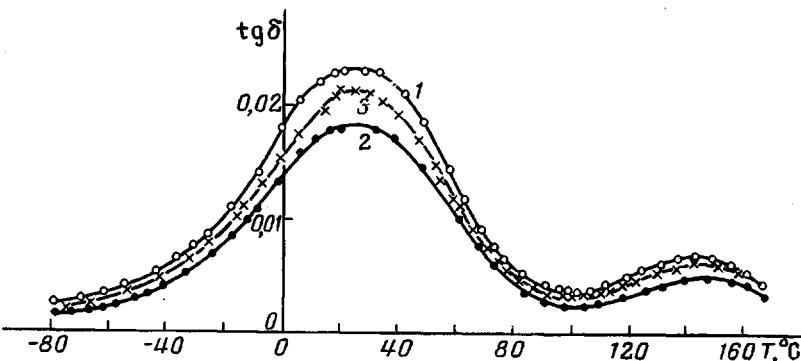


Рис. 3. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от температуры для ориентированного (1 — $\operatorname{tg} \delta_{\perp}$; 2 — $\operatorname{tg} \delta_{\parallel}$) и неориентированного (3) ПТФХЭ

между ε'_{\perp} и ε'_{\parallel} у ориентированного образца в нашем опыте не превышала пределов погрешности измерения (3%). Среднее значение $\operatorname{tg} \delta_{cp}$ для ориентированного образца, вычисленное по формуле

$$\operatorname{tg} \delta_{cp} = \frac{2 \operatorname{tg} \delta_{\perp} + \operatorname{tg} \delta_{\parallel}}{3}$$

с точностью до ошибки измерения (3%) совпадает со значением $\operatorname{tg} \delta$ неориентированного образца той же степени кристалличности. Таким образом, наблюдавшееся увеличение $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ пленок с увеличением степени ориентации обусловлено увеличением анизотропии $\operatorname{tg} \delta$.

Выражаем благодарность Е. А. Кохановой, Т. Н. Сарминской и В. Н. Калабину за помощь в работе.

Выводы

1. В пленке политрифторхлорэтилена, полученной методом экструзии, макромолекулы ориентированы преимущественно вдоль направления экструзии. В таких пленках имеются также кристаллические области, в которых оси цепей ориентированы перпендикулярно направлению экструзии.

2. В ИК-спектрах ориентированных пленок ПТФХЭ после отжига возрастает интенсивность полосы 453 см^{-1} , причем степень кристалличности, рассчитанная по полосе 438 см^{-1} , уменьшается по сравнению с таковой по дилатометрическим данным. Это можно связать с изменением набора конформаций ПТФХЭ при направленной кристаллизации.

3. Величина тангенса угла диэлектрических потерь ПТФХЭ в области β - и γ -процессов возрастает с ростом двойного лучепреломления при электрическом поле, перпендикулярном направлению вытяжки, и уменьшается при параллельном.

Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию
23 IX 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. J. D. Hoffman, G. Williams, E. Passaglia, *J. Polymer Sci.*, **C14**, 173, 1967.
2. О. А. Никитина, Н. А. Словохотова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **Б10**, 458, 1968.
3. H. Matsuo, *J. Polymer Sci.*, **25**, 234, 1957.
4. Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин, Высокомолек. соед., **1**, 29, 1959.
5. F. H. Müller, F. Krum, *Kolloid-Z.*, **164**, 81, 1959.

STRUCTURE AND DIELECTRIC BEHAVIOR OF POLYTRIFLUOROCHLOROETHYLENE FILMS PREPARED BY EXTRUSION

M. P. Eidel'nant, T. V. Kretzser, B. I. Sazhin

Summary

Effects of secondary drawing and annealing of the extrusion polytrifluorochloroethylene on birefringence and dichroism of 438 , 453 and 2294 cm^{-1} bands in infrared spectra, on dielectric losses in the regions of β - and γ -processes have been investigated. Crystalline regions with macromolecule axis perpendicular to the extrusion direction (dichroic ratio $R_{438} < 1$) have been discovered. Elongation of the extruded films at annealing is presumably related to change of orientation in these regions ($R_{438} > 1$). Anisotropy in the film structure brings about anisotropy in dielectric losses.