

УДК 678.743:539.37/38:620.183

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ
ПРИ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

Б. П. Космынин, Е. Л. Гальперин, Д. Я. Цванкин

Среди новых полимерных материалов, обладающих многими цennыми свойствами, важное место занимают фторопласти, в том числе и поливинилиденфторид (ПВФ_2). Обладая хорошими физико-механическими свойствами, этот полимер устойчив к действию агрессивных сред и радиационного облучения [1].

В зависимости от условий полимеризации [2, 3], кристаллизации [4—7] и термомеханической обработки [8, 9] ПВФ_2 имеет различную структуру, обусловленную конформационным строением его цепей [4, 8, 10]. ПВФ_2 относится к числу немногих полимеров, у которых в чистом виде могут быть получены различные кристаллические модификации.

В [8, 9] было выяснено, что при увеличении температуры деформации от комнатной до 160° содержание α -кристаллитов в растянутых образцах увеличивается. В [3] нами было показано, что большой период в растянутых образцах при 125° , а также отожженных затем при 160° образцах ПВФ_2 , растет с увеличением молекулярного веса полимера и не зависит от того, каким методом полимеризации был получен данный образец.

Целью данной работы является изучение структуры ПВФ_2 в зависимости от температуры и степени деформации, а также попытка установления связи между различными уровнями надмолекулярной организации в ориентированных образцах этого полимера.

Методика эксперимента

Использовали ПВФ_2 молекулярного веса $>2 \cdot 10^6$, полученный методом радиационной полимеризации в газовой фазе мономера [11]. Из порошка горячим прессованием при 220° и давлении 100 ат готовили пластины, из которых затем штампом вырубали образцы в виде лопаток с длиной рабочей части 7 мм и поперечным сечением $1 \times 1,5$ мм. Растижение проводили в термостатированном объеме со скоростью 10 мм/мин. Во время вытяжки температуру в термостате поддерживали постоянной с точностью $\pm 2^\circ$.

Образцы исследовали рентгенографически в больших и малых углах. Для получения малоугловых дифракционных картин использовали полностью вакуумированную камеру с точечной коллимацией первичного пучка. Рассеянное излучение регистрировали на фотопленки, расположенные от образца на расстояниях 20 (большие углы) и 200 мм (малые углы).

Для получения количественных характеристик малоуглового рентгеновского рассеяния исследуемых образцов ПВФ_2 использовали малоугловую камеру с коллиматором Кратки (Cu K_α , сцинтиляционный счетчик). Большой период $d = \lambda / 2\theta$ (где λ — длина волн Cu K_α , 2θ — угол рассеяния первичного пучка) определяли по положению максимума на малоугловой кривой после вычета диффузионного рассеяния. Кривые малоуглового рассеяния были обработаны по методу, предложенному одним из авторов [12], для получения параметров a , l , c и k (a — средний размер кристаллитов вдоль направления растяжения, l — средний размер аморфных областей, $c = a + l$ — «истинный» большой период и $k = a/c$ — кристалличность).

Использовали функции интенсивности и градиуровочные кривые, вычисленные в предположении распределения аморфных участков не по статистическому закону [12], а по функции Гаусса [13].

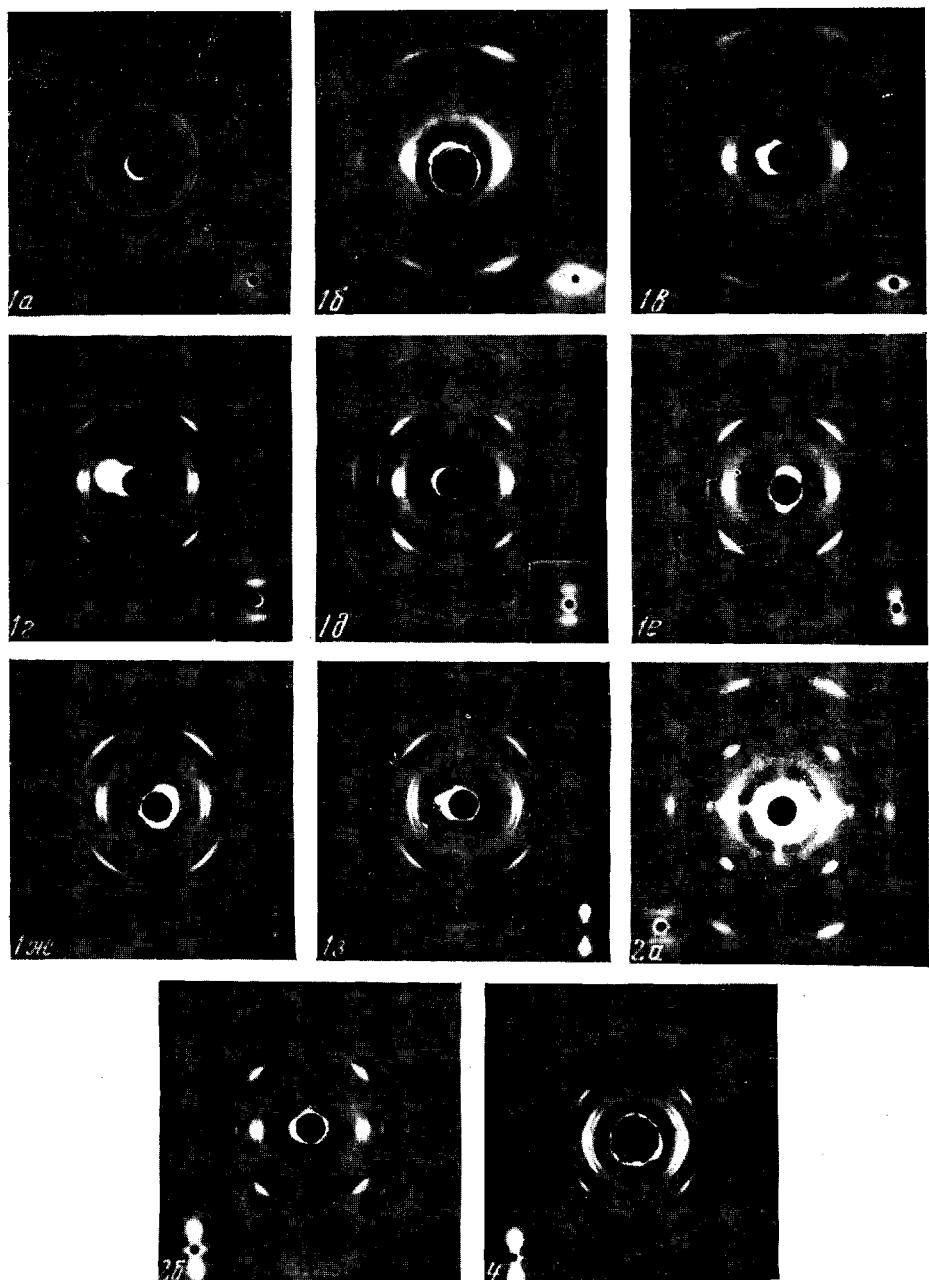


Рис. 1. Рентгенограммы в больших и малых углах образцов ПВФ₂, растянутых на 300% при различных температурах:

а — исходный нерастянутый, б — 20, в — 80, г — 120, д — 140, е — 160, ж — 170, з — 180°

Рис. 2. Рентгенограммы в больших и малых углах предельно растянутых образцов ПВФ₂: а — 600% при 140°, б — 800% при 180°

Рис. 4. Рентгенограммы в больших и малых углах растянутого образца ПВФ₂, отожженного в свободном состоянии при 170°

Среднюю величину кристаллитов L и искажений кристаллической решетки ε в ориентированных образцах в направлении растяжения определяли из размытия дифракционных линий в больших углах по методике и с использованием аппаратуры, описанных ранее [3]. Съемку на дифрактометре производили на просвет. Плотность образцов определяли методом градиентных труб.

Результаты эксперимента

Все исходные нерастянутые образцы имели одинаковую кристаллическую структуру — α . Плотность их находилась в пределах 1,77—1,78 g/cm^3 , что соответствует кристалличности 45—50% [5]. Малоугловые рентгенограммы исходных образцов имели вид кольцевого рефлекса (рис. 1, а), соответствующего большому периоду $a \approx 140 \text{ \AA}$. Размер и форма рефлекса сохранялись при изменении температуры прессования от 180 до 230°.

На рис. 1, б—з приведены рентгенограммы в больших и малых углах образцов полимера, растянутых на 300% при различных температурах.

Рассмотрим вначале изменения в большеугловых дифракционных картинах. На рентгенограмме образца, растянутого при 20°, присутствуют ориентированные рефлексы β -формы и слабые, почти неориентированные рефлексы исходной α -формы (рис. 1, б). С увеличением температуры растяжения (T_p) до 80—90° характер дифракционной картины в основном сохраняется, лишь несколько улучшается ориентация и уменьшается размытие β -рефлексов. Рефлексы α -формы ослабевают (рис. 1, в). При дальнейшем увеличении T_p наряду с улучшением ориентации рефлексов α -формы увеличивается их интенсивность (рис. 1, г—ж). Ориентация кристаллитов α -формы, однако, улучшается лишь до 130—140°. В дальнейшем, чем выше температура растяжения, тем α -кристаллы становятся менее ориентированными. В то же время рефлексы β -формы, интенсивность которых уменьшается вплоть до нуля при увеличении температуры деформации от 80—90 до 170°, сохраняют хорошую ориентацию. Соотношение количества α - и β -кристаллитов в растянутых образцах ПВФ₂ и их ориентация зависят не только от температуры, но и от степени деформации. Так, из рис. 1, д, з и 2 видно, что при увеличении кратности вытяжки содержание β -кристаллитов увеличивается, а ориентация их (а также и α -кристаллитов) улучшается. Это относится также и к $T_p > T_{\text{пл}}$ неориентированных кристаллитов ПВФ₂, т. е. выше 170°.

Приведенные выше экспериментальные данные можно проиллюстрировать полукачественной диаграммой (рис. 3), из которой видно, что в зависимости от температуры и степени деформации можно выделить области существования ориентированных кристаллитов α - и β -форм в чистом виде. Между ними находится область, в которой существуют ориентированные кристаллиты обеих форм, причем с увеличением T_p для данной $\Delta l / l$ содержание β -кристаллитов постепенно уменьшается. Для низких T_p двухфазная область практически отсутствует и при растяжении исходные неориентированные (или очень слабо ориентированные) α -кристаллиты сразу же переходят в хорошо ориентированные β -кристаллиты. В области высоких T_p с увеличением $\Delta l / l$ происходит постепенная ориентация α -кристаллитов и лишь после достижения определенной степени ориентации в отдельных кристаллитах происходит $\alpha \rightarrow \beta$ -переход. Чем выше T_p , тем сильнее следует растянуть образец и соответственно лучше ориентировать α -кристаллиты для того, чтобы произошел $\alpha \rightarrow \beta$ -переход.

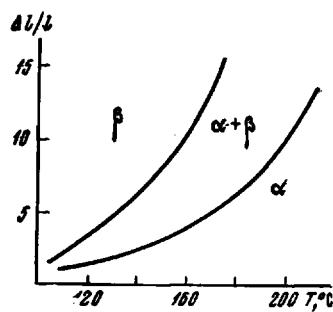


Рис. 3. Диаграмма, иллюстрирующая содержание ориентированных кристаллитов α - и β -форм в образцах ПВФ₂ в зависимости от условий деформации

Рассмотрим теперь изменения на малоугловых рентгенограммах образцов ПВФ₂, деформированных на 300% при различных температурах (рис. 1). На рентгенограмме образца, растянутого при 20°, вместо кольца, характерного для неориентированного полимера, видно сильное диффузное рассеяние вокруг первичного пучка, вытянутое вдоль экватора, и очень слабый своеобразный размытый четырехточечный рефлекс (рис. 1, б).

С увеличением T_p диффузное рассеяние постепенно ослабевает и при $T_p > 90^\circ$, когда начинается заметная ориентация кристаллитов α -формы, это рассеяние отсутствует. Четырехточечный рефлекс постепенно смещается в сторону меньших углов 2θ , приближается к меридиану и переходит в штрихи (рис. 1, г – е). При $T_p > 140^\circ$ рефлекс размывается в направлении меридиана со стороны больших углов 2θ и при $T_p = 170^\circ$ наряду со штрихом виден размытый меридиональный рефлекс шарообразной формы. При более высоких T_p штриховой рефлекс исчезает и на малоугловых рентгенограммах остается лишь меридиональный рефлекс шарообразной формы, не изменяющийся вплоть до $T_p = 230^\circ$.

Малоугловой рефлекс шарообразной формы характерен для волокон и пленок полиэтилена, полученных путем экструзии [14, 15], а также для растянутых образцов полиэтилена после отжига их в свободном состоянии [16]. Во всех этих случаях ориентация кристаллитов, как правило, невысока и цепи расположены под углом к направлению растяжения или экструзии, являющимся одновременно осью текстуры. Растянутые образцы ПВФ₂ также дают аналогичную картину после отжига их в свободном состоянии при температуре вблизи T_{pl} , в результате чего цепи отклоняются от оси текстуры (рис. 4). В отличие от всех этих случаев, в растянутых при $T_p > T_{pl}$ образцах ПВФ₂ сохраняется с-текстура, т. е. цепи направлены вдоль оси растяжения (рис. 1, з).

Рис. 5. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновых лучей образцами ПВФ₂, растянутыми на 300% при различных температурах:
1 – 20, 2 – 60, 3 – 100, 4 – 120, 5 – 140,
6 – 160, 7 – 170, 8 – 180°

Кривые рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами, растянутыми образцами ПВФ₂, приведены на рис. 5. С увеличением T_p до 140° наряду со смещением максимума в сторону меньших углов 2θ интенсивность его увеличивается, а полуширина уменьшается. Далее малоугловой рефлекс продолжает смещаться к центру, но размывается со стороны больших углов, что связано с появлением второго рефлекса, интенсивность которого быстро растет, так что при $T_p = 170^\circ$ он отчетливо отделен от первого. При $T_p = 180^\circ$ первый максимум (соответствующий штриховому рефлексу на рис. 1, ж) исчезает, а второй (соответствующий рефлексу шарообразной формы, рис. 1, з) несколько смещается в сторону больших углов.

Значения большого периода, рассчитанные по малоугловым кривым, часть которых представлена на рис. 5, приведены в таблице. Там же приведены и другие параметры, полученные обработкой малоугловых кривых, а также данные о размерах α - и β -кристаллитов в направлении растяжения, вычисленные из размытия рентгеновских рефлексов в больших углах. Значения c , k и a приведены лишь для тех образцов, форма малоуглового рефлекса которых не искажена наложением другого рефлекса со стороны больших углов 2θ (рис. 5).

Из таблицы видно, что большой период в растянутых образцах ПВФ₂

с ростом T_p увеличивается более чем в два раза, достигая максимального значения 220 Å при T_p , близкой к $T_{пл}$ неориентированных кристаллитов. В том же образце имеется и другой большой период меньшего размера (175 Å), ориентированный так же, как и первый. При T_p выше $T_{пл}$ этот период уменьшается (~до 140 Å) и вплоть до $T_p = 220^\circ$ не изменяется, совпадая практически с величиной d для неориентированного образца.

Приведенные в таблице значения кристалличности не зависят от T_p и на 5—10% завышены по сравнению с соответствующими величинами, рассчитанными из измерения плотности растянутых образцов ПВФ₂.

Некоторые характеристики надмолекулярной структуры образцов ПВФ₂, растянутых на 300% при различных температурах

T_p , °C	d , Å	c , Å	h , %	a , Å	$L_\alpha^{\text{эф}}$, Å	$L_\beta^{\text{эф}}$, Å	L_β , Å
Неориентированный	~140	—	—	—	—	—	—
20	—	—	—	—	—	46	48
60	97	85	59	50	—	55	55
80	108	95	58	55	—	57	58
100	120	105	57	60	60	63	64
120	130	120	58	70	68	66	67
130	147	128	57	73	74	68	68
140	160	140	57	80	78	70	70
150	172	152	58	88	87	74	—
160	190	—	—	—	93	77	—
170	220, 175	—	—	—	98	83	—
180	~140	—	—	—	—	—	—
220	~140	—	—	—	—	—	—

Продольные размеры β -кристаллитов L_β , вычисленные по размытию двух порядков рефлексов (001) и $L_\beta^{\text{эф}}$ — одного порядка, совпадают между собой в пределах погрешностей. Это указывает на то, что искажения β -кристаллитов ε в направлении растяжения малы (<1%) и поэтому в таблице не приведены. Аналогичный результат был получен ранее для растянутых при определенных условиях образцов ПВФ₂ различного молекулярного веса [3], а также для растянутых образцов полиэтилена [17]. Из таблицы видно, что размеры кристаллитов, вычисленные по данным малоугловых измерений a и по размытию рефлексов в больших углах L , близки между собой. С повышением T_p кристаллиты α -формы растут быстрее, чем β -формы, и содержание их в образцах увеличивается.

При $T_p > 140^\circ$, когда различие в значениях L_α и L_β становится заметным, кристаллиты α -формы, преобладающие в этих образцах, по-видимому, вносят основной вклад в малоугловое рассеяние, и поэтому a ближе к L_α , чем к L_β .

Продольные размеры кристаллитов и величина большого периода почти не зависят от степени растяжения. Лишь при максимальных степенях растяжения в образцах, растянутых при $T_p < T_{пл}$, d и L увеличиваются на 3—5%. Малоугловой рефлекс при этом размывается вдоль слоевой и приближается к четырехточке (рис. 1, δ и 2, a). Это связано, по-видимому, с уменьшением поперечных размеров кристаллитов при $\alpha \rightarrow \beta$ -переходе, что подтверждается также данными о размытии экваториальных рефлексов. К сожалению, из-за перекрытия основных экваториальных рефлексов α - и β -форм количественно оценить поперечные размеры кристаллитов с достаточной точностью не представляется возможным.

С изменением скорости растяжения от 10 до 1000 мм/мин при $T_p > 120^\circ$ величина большого периода и большеугловые рентгеновские картины практически не отличались друг от друга.

Обсуждение результатов

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет заключить, что имеется существенное различие как в механизме деформации, так и в структуре образцов ПВФ₂, растянутых при низких температурах (комнатная и ниже) и высоких, близких к $T_{\text{пл}}$ неориентированного ПВФ₂.

При низких T_p уже на начальных стадиях растяжения образуется макроскопическая шейка с резкими границами, состоящая из хорошо ориентированных, но сильно дефектных и мелких β -криSTALLитов, исходных, почти неориентированных α -криSTALLитов и значительного количества продольных микротреции. О последнем свидетельствует сильное диффузное рассеяние на малых углах в направлении экватора (рис. 1, б) и низкая плотность образцов ($1,73-1,74 \text{ г}/\text{см}^3$). Переход из неориентированного состояния в ориентированное, сопровождающий $\alpha \rightarrow \beta$ -переходом, происходит скачком и прежде всего в тех участках, в которых кристаллиты благоприятно ориентированы относительно направления действия силы [18]. При достижении какого-то определенного напряжения $\sigma_{\text{кр}}$, величина которого зависит от T_p , становится возможным поворот вокруг С—С-связей, и в этих участках цепи полимера наряду с ориентацией их в направлении растяжения переходят из свернутой конформации II в плоскую I [8], что и приводит к $\alpha \rightarrow \beta$ -переходу. В остальных участках сохраняется исходная структура, и поэтому в шейке наряду с хорошо ориентированными β -криSTALLитами имеются неориентированные α -криSTALLиты, содержание которых уменьшается с увеличением $\Delta l / l$. Отсутствие отчетливо дискретного рефлекса на малоугловых рентгенограммах образцов свидетельствует о незначительных неоднородностях плотности вдоль оси фибрилл.

При высоких T_p ($> 140^\circ$) возникновение шейки начинается при больших $\Delta l / l$, и образующаяся шейка не имеет резких границ. За счет уменьшения сцепления между элементами надмолекулярной структуры и цепями внутри кристаллитов становится возможным скольжение и повороты структурных элементов (например ламелей) друг относительно друга как целиком, так и путем раскальвания их на более мелкие блоки [18], в результате чего α -криSTALLиты не остаются неизменными; величина их в направлении растяжения растет как с увеличением T_p , так и (в меньшей степени) с увеличением $\Delta l / l$. С возрастанием T_p при данном удлинении ориентация α -криSTALLитов ухудшается. Это, а также и рост кристаллитов, по-видимому, связано со все большей ролью отжига в процессе самого растяжения. После того как α -криSTALLиты сравнительно хорошо ориентируются, в тех участках, в которых благодаря неоднородностям деформации и распределения напряжений последние достигнут значения $\sigma_{\text{кр}}$, происходит $\alpha \rightarrow \beta$ -переход. Продольные размеры β -криSTALLитов при этом ниже, чем у ориентированных α -криSTALLитов. Количество микротреции, судя по малоугловым рентгенограммам рис. 1, невелико и становится заметным лишь при больших степенях растяжения, когда на рентгенограммах отчетливо проявляется $\alpha \rightarrow \beta$ -переход. Неоднородности в направлении растяжения, вызванные чередованием кристаллических и аморфных областей, выражены достаточно четко.

При промежуточных T_p деформация ПВФ₂ происходит по обоим механизмам. Приближенно можно считать, что низкотемпературный механизм преобладает при T_p ниже $80-90^\circ$, высокотемпературный — выше $90-100^\circ$. Максимальная ориентация α - и β -криSTALLитов при растяжении на 300% наблюдается как раз в этой области при $120-140^\circ$, когда влияние отжига в процессе деформации еще не сказывается.

Полученные в работе данные позволяют сделать выводы о связи между кристаллической и надмолекулярной структурами ПВФ₂. Так, четырехточечный малоугловой рефлекс характерен лишь для высокоориентированных образцов, растянутых при различных T_p и содержащих целиком

или преимущественно β -кристаллиты. При меньших степенях растяжения, когда в образце содержатся кристаллиты обеих форм, малоугловой рефлекс имеет вид штриха. В то же время в образце, состоящем лишь из одних α -кристаллитов, можно получить на малоугловой рентгенограмме два рефлекса (штриховой и шарообразный, рис. 1, ж). Рефлекс шарообразной формы дают образцы, растянутые при $T_p > T_{pl}$ и состоящие целиком из α -кристаллитов. Этот рефлекс не изменяется и при больших степенях растяжения, когда в образце появляются β -кристаллиты. Таким образом, хотя рефлексам в виде четырехточки и шара соответствуют определенные кристаллические структуры, прямой связи между надмолекулярной и кристаллической структурами во всех случаях все же нет. Можно полагать, однако, что кристаллиты каждой формы образуют последовательности вдоль оси растяжения, включающие значительное количество кристаллитов, необходимое для образования своего большого периода.

Выводы

1. Изучены структурные изменения, происходящие при растяжении образцов ПВФ₂ в зависимости от температуры и степени растяжения.

2. Обнаружено различие в механизме деформации и структуре образцов, растянутых при низких температурах и при температурах вблизи T_{pl} . При низких T_p переход из неориентированного состояния в ориентированное происходит скачком и сопровождается $\alpha \rightarrow \beta$ -переходом. При высоких T_p происходит постепенная ориентация α -кристаллитов; $\alpha \rightarrow \beta$ -переход осуществляется после заметной ориентации α -кристаллитов. Содержание кристаллитов обеих форм в ориентированных образцах в зависимости от T_p и $\Delta l / l$ может быть описано диаграммой, состоящей из трех областей.

3. С повышением температуры деформации увеличивается большой период и продольные размеры кристаллитов при сохранении постоянной степени кристалличности.

4. Показано, что форма малоуглового рефлекса зависит от температуры и степени деформации, и установлена некоторая связь между кристаллической и надмолекулярной структурами растянутых образцов ПВФ₂.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
7 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Сб. Свойства и применение фторуглеродных пластиков, под ред. А. М. Ельяшевича и Д. Д. Чегодаева, изд-во «Химия», 1967.
- Е. Л. Гальперин, С. С. Дубов, Е. В. Волкова, М. П. Мленик, Л. А. Булыгина, Высокомолек. соед., 8, 2033, 1966.
- Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, Л. А. Асланян, Н. П. Мленик, В. К. Смирнов, Высокомолек. соед., А12, № 7, 1970.
- Н. И. Макаревич, Ж. прикл. спектроскопии, 2, 341, 1965.
- Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, Высокомолек. соед., А11, 1432, 1969.
- K. Okuda, T. Yoshida, M. Sugita, M. Asahina, J. Polymer Sci., B5, 465, 1967.
- W. W. Doll, I. B. Lando, Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints, 9, 182, 1968.
- Е. Л. Гальперин, Ю. В. Строгалин, М. П. Мленик, Высокомолек. соед., 7, 933, 1965.
- I. B. Lando, H. G. Olf, A. Peterlin, J. Polymer Sci., 4, A-1, 941, 1966.
- G. Cortili, G. Zerbini, Spectrochim. acta, 23A, 285, 1967.
- Л. А. Булыгина, Е. В. Волкова, Сб. Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 122.
- Д. Я. Цвакин, Высокомолек. соед., 6, 2978, 2083, 1964.
- Д. Я. Цвакин, Диссертация, 1970.
- K. Kobayashi, T. Nagasawa, J. Polymer Sci., C15, 163, 1966.
- K. Katayama, T. Amano, K. Nakamura, International Symposium of Macromolecular Chemistry, Tokyo, Preprints, VII, 1966, p. 179.

16. Д. Я. Цванин, Высокомолек. соед., А9, 2668, 1967.
 17. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. А. Кагин, Высокомолек. соед., А9, 353, 1967.
 18. A. Peterlin, J. Polymer Sci., C18, 123, 1967.
-

STRUCTURE CHANGES AT DEFORMATION OF POLYVINYLDENEFLUORIDE

B. P. Kosmyntn E. L. Gal'perin, D. Ya. Tsvankin

Summary

Structural changes in polyvinylidenefluoride have been studied in dependence on temperature and degree of tension. Differences in mechanism of deformation and structure of the samples drawn at low and high temperatures and correlation between crystalline and supermolecular structure in the oriented samples have been observed.
