

УДК 678.743:539.37/38:539.27

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОННОГРАФИЧЕСКОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ ТОНКИХ СФЕРОЛИТНЫХ ПЛЕНОК
ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

Е. Л. Гальперин, В. Ф. Миндрул, В. К. Смирнов

Как известно [1], сферолиты являются основной и в то же время наиболее сложной структурной формой, образующейся в кристаллизующихся полимерах при кристаллизации их из раствора или расплава. Естественно поэтому тот интерес, который в последние годы проявляют исследователи к изучению строения сферолитов, механизма деформации их и структуры в ориентированном состоянии, используя для этого методы оптической и электронной микроскопии, оптической, рентгеновской и электронной дифракции (в больших и малых углах) и др.

Согласно данным одних исследователей [2—4], деформация сферолитов сопровождается разрушением исходной структуры и формированием новой фибрillярной структуры, определяемой условиями деформации. В работах Каргина с сотрудниками показано, что наряду с указанным выше механизмом, деформация сферолитов может протекать постепенно с разрушением высших структур при сохранении более простых структурных элементов [5, 6]. При некоторых условиях возможна также значительная обратимая деформация сферолитов [5].

Все это указывает на то, что в зависимости от условий деформации, химического строения полимера и его предварительной обработки механизм разрушения сферолитов может быть различным. По-видимому, из-за сложности рассматриваемого явления до настоящего времени нет еще полной ясности как в механизме деформации сферолитов [7], так и в строении ориентированных кристаллических полимеров [8].

Наиболее полно эти вопросы в последнее время рассмотрены в серии работ Петерлина с сотр. и других [9—19], в которых был исследован процесс деформации монокристаллов, тонких сферолитных пленок и блочных образцов полиэтилена (ПЭ).

Наличие периодичности вдоль фибрилл в растянутых блочных образцах и тонких пленках ПЭ Петерлин с сотр. наблюдали электронно-микроскопически, используя для усиления контраста травление поверхности блочных образцов дымящей азотной кислотой и оттенение тонких пленок и реплик. Лишь в фибрillах, вытянутых из монокристаллов ПЭ, электронно-микроскопически удалось наблюдать достаточно четкую периодичность [20]. В этих же образцах после отжига при температурах выше 120° электронографически был обнаружен большой период, соответствующий периодичности, наблюдаемой электронно-микроскопически. Впервые полученные Бассетом и Келлером [21] электронографически в электронном микроскопе большие периоды в растянутых блочных образцах ПЭ (500—5000 Å) вряд ли соответствуют реальной аморфно-кристаллической структуре полимера и, по-видимому, связаны с неправильным подбором условий травления образцов. Ранее [22] нами была показана возможность наблюдения электронно-микроскопически и электронографически в малых углах больших перио-

дов в растянутых и затем отожженных сферолитных пленках поливинилденфторида (ПВФ_2), не подвергавшихся какой-либо дополнительной обработке (оттенение, травление и т. д.) с целью усиления электронно-микроскопического контраста.

В данной работе приведены результаты исследования методами электронной микроскопии и электронографии (в малых и больших углах) структуры тонких сферолитных пленок ПВФ_2 , растянутых при различных температурах, а также подвергнутых последующему отжигу.

Экспериментальная часть

Использовали ПВФ_2 , полученный путем химической полимеризации, с характеристической вязкостью 1,9. Пленки для исследования в электронном микроскопе готовили нанесением нескольких капель доведенного до кипения 0,2%-ного раствора полимера в циклогексаноне на поверхность воды и испарением растворителя на поверхности при комнатной температуре. Образующиеся пленки вылавливали на рамку для растяжения, высушивали и затем растягивали в печи при температурах растяжения T_p 80–160°. В указанном интервале температур пленки удавалось растянуть в 5–7 раз. При комнатной температуре пленку удавалось растянуть в 2,5–3 раза. Температуру в печи поддерживали постоянной с точностью $\pm 2^\circ$. Часть пленок после растяжения переносили в сушильный шкаф и отжигали при 165° в течение 2 и 9 час. Колебания температуры за время отжига $\pm 0,5^\circ$.

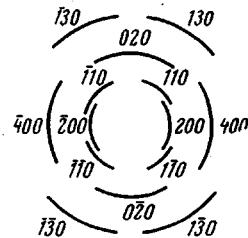
С целью усиления контраста в электронном микроскопе некоторые пленки отшлифовывали сплавом золото — палладий в направлении растяжения под углом 15–20° к поверхности пленки. Все пленки переносили с рамки на сетки-подложки. В зависимости от качества пленки с одной рамки удавалось получить 1–3 объекта для исследования в электронном микроскопе. Микродифракцию электронов в больших углах получали с участков диаметром 0,8–1,2 мк. Техника получения малоугловых электронограмм описана ранее [22].

Результаты эксперимента

На рис. 1 приведена электронная микрофотография неориентированной пленки ПВФ_2 . Пленка состоит из сферолитов радиального типа размером до 10–12 мк. Микродифракционные исследования сферолитов показали, что цепи в основном направлены нормально к плоскости пленки или под близкими к нормали углами (рис. 1 и 2). Направлению радиусов сферолитов не соответствует определенная кристаллографическая ось, как это имеет место, например, в тонких сферолитных пленках ПЭ [9]. Дискретного малоуглового рефлекса на электронограммах нерастянутых пленок ПВФ_2 получить не удалось.

Деформация. На рис. 3, а приведена электронная микрофотография пленки, растянутой в 1,5 раза при 20°. Деформация в основном идет по границам сферолитов, расположенным нормально или под большими углами к оси растяжения, однако и внутри видны участки, расщепленные приблизительно вдоль по перечным радиусам сферолитов. Границы между нерастянутыми и растянутыми участками резкие. Хорошо виден фибрillлярный характер растянутых областей между сферолитами, однако внутри сферолитов во многих растянутых участках почти не видно фибрill; наблюдаются лишь мелкие разрывы сплошности, вытянутые вдоль направления растяжения. При максимальной деформации пленки (250–300%) видны значительные растянутые области внутри сферолитов, но практически при этом еще не удается полностью вытянуть сферолит. На рис. 3, в и г приведены микродифракционные снимки участков А и Б из рис. 3, а. Рефлекс (200), а следовательно, и ось а кристаллитов исходной а-структуре и нерастянутых участках сферолитов в основном ориентируется вблизи направления растяжения (рис. 3, в). В растянутых же участках цепи вытянуты вдоль оси рас-

Рис. 2. Схема электронограммы рис. 1. Индицирование проведено по данным [23]



The diagram shows concentric rings of electron diffraction spots. The outermost ring has labels: '130' at the top, '020' at the bottom, and '130' on the right. The middle ring has labels: '110' at the top-left, '110' at the bottom-right, and '200' at the bottom. The innermost ring has labels: '400' at the top, '200' at the bottom, and '400' on the right. The labels '130', '020', '110', '200', and '400' correspond to Miller indices.

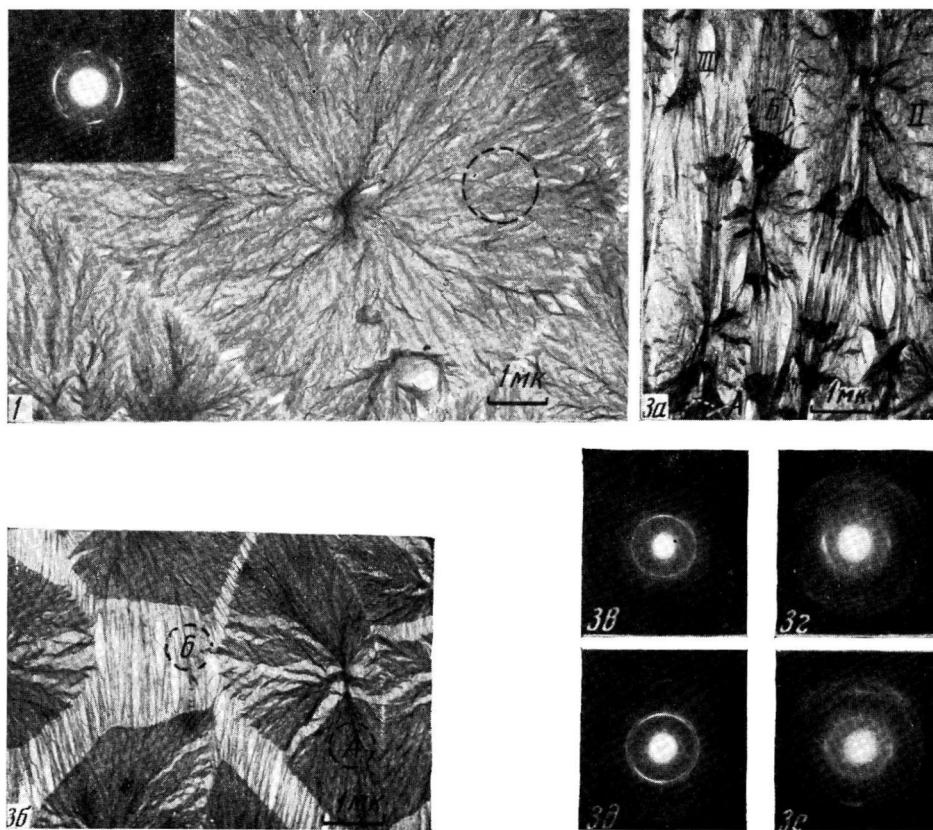


Рис. 1. Электронная микрофотография тонкой пленки ПВФ₂. В левом верхнем углу приведена электронограмма, полученная с участка пленки, отмеченного кружком. (Схема электронограммы дана на рис. 2)

Рис. 3. Электронная микрофотография (а, б) и электронограммы: в, г — нерастянутого А и г, е — растянутого Б участков пленки ПВФ₂, вытянутой в 1,5 раза при 20° (а, в, г) и в 1,5—2 раза при 90° (б, г, е). Области типа I, II и III рассмотрены в тексте. Здесь и на рис. 4—7 направление растяжения вертикальное

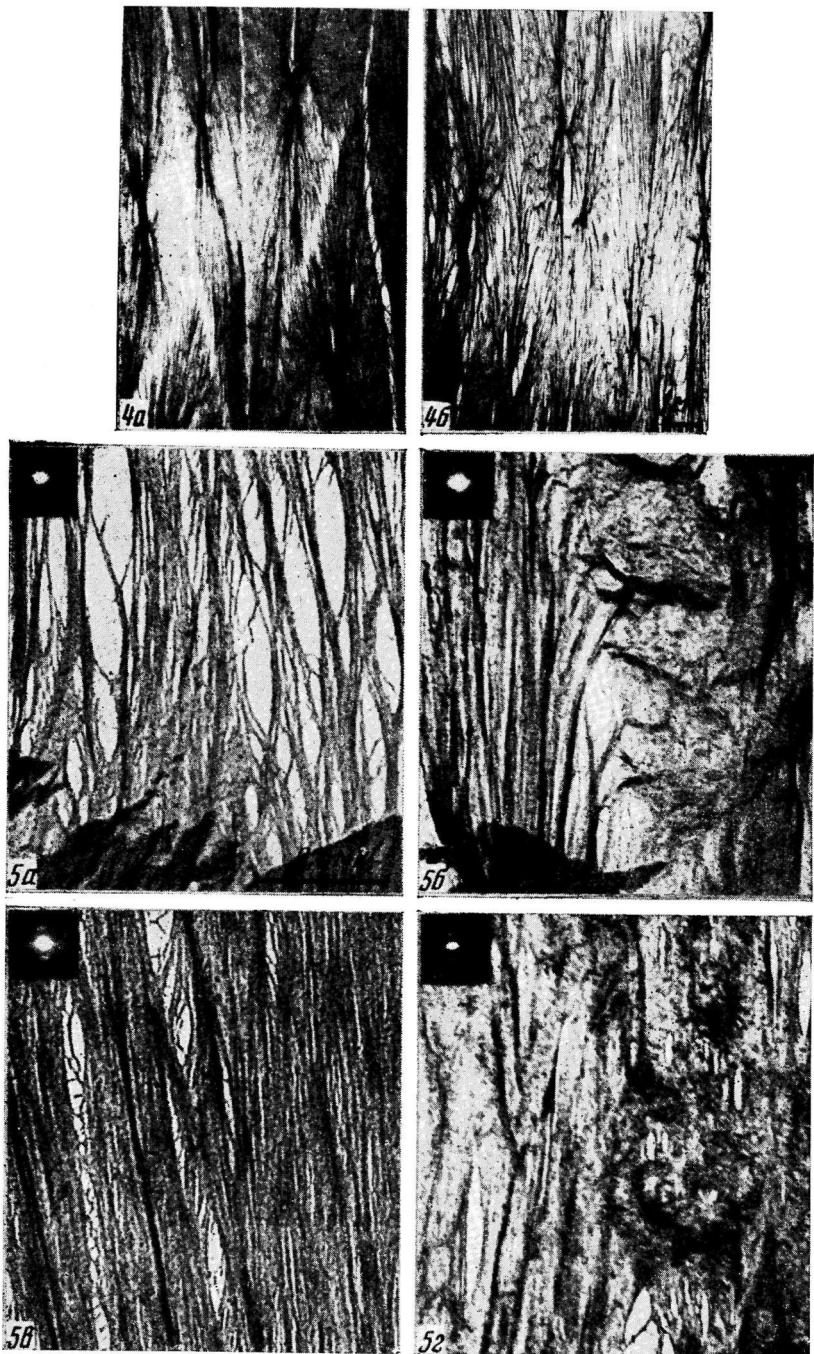


Рис. 4. Электронная микрофотография пленки ПВФ₂, растянутой на 300—350% при 90° (а), на 600% при 130° (б)

Рис. 5. Электронные микрофотографии и малоугловые электропограммы типичных растянутых участков пленок ПВФ₂, вытянутых при 20 (а), 90 (б), 130 (в) и 160° (г)

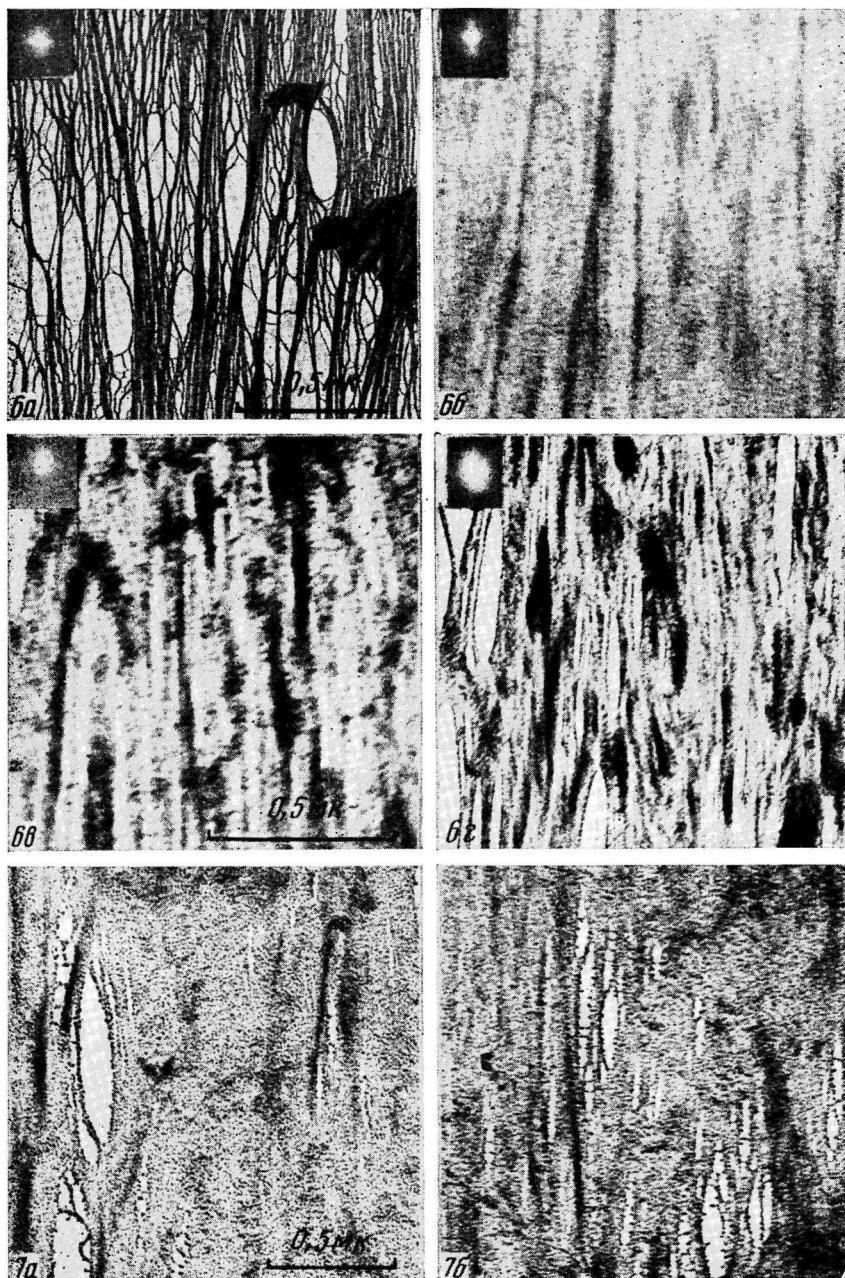


Рис. 6. Электронная микрофотография и малоугловая электронограмма участка пленки ПВФ₂, растянутой на 700% при 130° (а), и типичных участков пленок ПВФ₂, подвергнутых отжигу при 165° после вытяжки при 130 (б), 160 (в), и пленки, растянутой при 160 и отожженной при 165° (г)

Рис. 7. Электронные микрофотографии пленок ПВФ₂, растянутых при 130° до отжига (а) и после стяжки (б) (Оттенение Au — Pd, угол ~15°)

граждения (рис. 3, *г*). Наряду с поворотом цепей при переходе в ориентированное состояние происходит изменение кристаллической структуры ПВФ₂ (*α* — *β*-переход), как это имеет место и в блочных образцах ПВФ₂ при растяжении [23—25].

На рис. 3, *б* приведена электронная микрофотография пленки, растянутой в 1,5—2 раза при 90°. Видно, что в отличие от рис. 3, *а* деформация сферолитов по границам здесь невелика и в основном идет внутри их. На снимке в растянутых участках можно различить области, состоящие из фибрill (I), области, в которых фибрill почти не видно (II), и трещины, внутри которых фибрillы образуют своеобразную бисерную структуру (III). В областях II, как правило, видны небольшие остатки сферолитов и мелкие ламелли, расположенные в пределах 90 ± 30° к направлению растяжения. Границы между исходными остатками сферолитов и ориентированными участками менее резкие, чем на рис. 3, *а*, и на снимке можно различить значительное число темных «лучей», непосредственно выходящих из остатков сферолитов и продолжающихся в растянутых участках на расстояние до 1 мк и более. Указанные выше типы структур являются типичными и для пленок ПВФ₂, растянутых при более высоких *T_p*. Микродифракционные картины, полученные с остатков сферолитов этих пленок (рис. 3, *д*), показали, что оси исходной *α*-структуры в них ориентированы преимущественно вдоль или вблизи оси растяжения. В отличие от пленок, растянутых при 20°, в остатках сферолитов таких пленок имеется уже незначительное количество *β*-кристаллитов, ориентированных так же хорошо, как и в растянутых участках (рис. 3, *е*). Электронограммы растянутых участков I и II в общем одинаковы. В основном, эти участки содержат *β*-кристаллиты с осью *c* (ось цепи) в направлении растяжения. Кроме того, имеются остатки исходной структуры, в которой *α*-кристаллиты ориентированы осью *a* преимущественно в направлении растяжения или под некоторым углом к нему (рис. 3, *е*). Детальное электронно-микроскопическое и микродифракционное исследование участков I показало, что содержание исходных *α*-кристаллитов в них качественно коррелируется с густотой выходящих непрерывно из остатков сферолитов лучей, имеющих, скорее всего, пластинчатое строение. При вытягивании из сферолитов эти ламелли, по-видимому, частично разворачиваются и в них еще сохраняется исходная *α*-структура, но оси *a* уже отклоняются от направления растяжения. При общей деформации пленки на 300—350% некоторые сферолиты оказываются полностью вытянутыми (рис. 4, *а*), однако индивидуальность их в общем сохраняется. Это относится также и к пленкам, растянутым до 600% (рис. 4, *б*). Следует отметить, что почти всегда в таких пленках присутствуют все три рассмотренные выше структуры (I, II и III). Из рис. 3, *б*, *д*, *е* и 4 видно, что имеется определенная закономерность в расположении этих структур внутри растянутых сферолитов.

Анализ большого числа электронных микрофотографий пленок ПВФ₂, растянутых при температурах от 20 до 160°, показал, что с увеличением *T_p* до 130—140° в большинстве случаев фибрillлярный характер растянутых областей становится менее заметным, число и средние размеры разрывов сплошности пленки уменьшаются. При больших *T_p* вновь увеличивается число и средние размеры микротрещин.

Ориентация кристаллитов в растянутых пленках ПВФ₂ улучшается с увеличением *T_p* до 120—140°; далее она несколько ухудшается. Содержание ориентированных *α*-кристаллитов в пленках увеличивается с повышением *T_p* для данной степени растяжения. С увеличением последней при данной *T_p* растет содержание *β*-кристаллитов.

На рис. 5 приведены полученные при большом увеличении электронные микрофотографии пленок ПВФ₂, растянутых при 20, 90, 130 и 160°. В верхнем левом углу каждого снимка расположены соответствующие малоугловые электронограммы.

В ориентированных участках пленки, растянутой при 20° (рис. 5, а), заметной неоднородности в направлении растяжения не видно. На малоугловой электронограмме отсутствует дискретный рефлекс, имеется лишь размытое диффузное гало, вытянутое вдоль экватора. На электронной микрографии пленки, растянутой при 90° (рис. 5, б), уже заметна некоторая периодичность чередования темных (кристаллических) и светлых (аморфных) участков в продольном направлении. Границы между этими участками размыты и оценить размеры периодичности по снимку трудно. На малых углах такие пленки дают уже дискретный рефлекс, расположенный на меридиане или несколько смещенный с него, но, как правило, слабый и размытый (рис. 5, б). При дальнейшем повышении T_p неоднородности в направлении вытяжки пленки становятся более отчетливыми, образуя периодичность (иногда довольно четкую) порядка 100—200 Å (рис. 5, в и г). Малоугловые рефлексы от таких пленок также более резкие. В таблице приведены значения большого периода d , рассчитанные из малоугловых электронограмм. Для каждого T_p исследовано не менее трех пленок и приведенные в таблице значения

$T_p, {}^\circ\text{C}$	Большой период, Å		
	после растяжения, 300%	после отжига, 165°, 2 часа	
	электроно-графический	электроно-графический	электронно-микроскопический
20	—	115	125
90	85	125	135—140
110	105	130	140
130	120	140	145
160	140	150	150

являются, таким образом, средними. Погрешность в определении d не превышает $\pm 8\%$. Видно, что с увеличением T_p большой период растет от 85 до 140 Å.

Выше указывалось, что с увеличением T_p фибриллярный характер растянутых участков менее заметен. Однако в сильно растянутых пленках часто целые области состоят из изолированных фибрилл, шириной менее 500—600 Å (рис. 6, а). Минимальная ширина фибрилл 60—70 Å, и образуются они путем расслоения (чаще под некоторым углом к оси растяжения) более широких фибрилл, толщина которых приблизительно одинакова и, по-видимому, сохраняется при расслоении. Лишь наиболее широкие фибриллы, выходящие без резких границ из неориентированных участков сферолитов, имеют большую толщину. Находящиеся между ними тонкие фибриллы образуют упомянутую выше бисерную структуру. Из рис. 6, а видно, что тонкие изолированные фибриллы связаны между собой множеством поперечных еще более тонких (30—50 Å) фибрилл, образуя как бы сетку. Периодичность вдоль фибрилл порядка 100—150 Å лучше всего заметна на более толстых фибриллах, выходящих из неориентированных участков сферолитов, и, как правило, вблизи этих участков. В тонких фибриллах по мере удаления от нерастянутых участков периодичность становится менее четкой и нередко совсем исчезает.

Отжиг. Морфология растянутых пленок ПВФ₂ после отжига почти не изменяется при наблюдении их в электронном микроскопе под небольшим увеличением. Заметно лишь сращивание фибрилл, в результате чего число разрывов сплошности вдоль фибрилл уменьшается. При больших увеличениях различие между растянутыми (рис. 5) и отожженными пленками (рис. 6, б—г) становится заметным. Чем ниже T_p , тем более заметны изменения в структуре пленки после отжига.

В целом, отжиг приводит к следующим изменениям в морфологии и структуре растянутых пленок ПВФ₂.

1. Происходит сращивание целых фибрилл, а также и отдельных кристаллитов в направлении, перпендикулярном оси растяжения, в результате чего даже в пленках, растянутых при низких T_p , характер структуры становится скорее ламеллярным, чем фибриллярным.

2. Длина кристаллических ламелей достигает 1000 Å и более. Они могут быть как прямые, так и изогнутые и располагаться перпендикулярно оси растяжения (рис. 6, б и в) или под некоторым углом к ней (рис. 6, г). Наряду с усилением контраста на электронных микрофотографиях между ламеллями и аморфными прослойками, улучшается взаимный порядок расположения их в продольном направлении, что приводит к усилению рефлексов на малоугловых электронограммах. В тех случаях, когда ламелли располагаются в основном под определенным углом к оси растяжения ($\sim 70^\circ$ на рис. 6, г), малоугловой рефлекс смещается с меридиана. В пределах данной пленки толщина ламеллей в направлении растяжения приблизительно одинакова. После 2 час. отжига она, по-видимому, зависит от T_p , увеличиваясь с температурой растяжения (60–80 Å). Однако различие это невелико, и по электронно-микроскопическим снимкам его трудно оценить достаточно надежно. После 9 час. отжига толщина ламеллей для всех пленок порядка 80–100 Å. В то же время расстояния между ламеллями могут изменяться значительно (рис. 6, б, в и г).

3. Продольные микротрещины шириной несколько сот ангстрем часто стянуты попечными «фибрillами», которые при внимательном рассмотрении являются продолжениями ламеллей и по ширине соответствуют толщине ламеллей в направлении растяжения.

4. После 2 час. отжига величина большого периода (по данным малоуглового рассеяния электронов) зависит еще от T_p , увеличиваясь с ростом T_p приблизительно от 115 до 150 Å. Средние значения периодичности, полученные путем промера на компараторе электронных микрофотограмм, хорошо совпадают с данными малоугловых измерений (таблица). После длительного отжига (9 час.) большой период уже не зависит от T_p и равен 160 ± 8 Å. Среднее значение электронно-микроскопического большого периода — 160–170 Å.

Обсуждение результатов

Сравнительно медленная аморфизация тонких пленок ПВФ₂ под электронным пучком, возможность получения от них малоуглового рассеяния электронов и хорошее электронно-микроскопическое разрешение надмолекулярной структуры неориентированных и ориентированных пленок позволили изучить процесс деформации и структуру растянутых пленок совместно методами электронной микроскопии и электронографии. Это дало возможность обнаружить и в ряде случаев выяснить некоторые тонкие детали процесса деформации сферолитов и строения ориентированных тонких пленок ПВФ₂.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что в целом характер деформации сферолитов и надмолекулярная структура тонких пленок ПВФ₂ приблизительно такие же, как и ПЭ. Основное различие заключается лишь в том, что большой период растянутых тонких пленок ПВФ₂ зависит от T_p , причем таким же образом, как и для растянутых блочных образцов этого полимера [25]. Кроме того, в структуре пленок ПВФ₂ имеются и некоторые другие особенности, возможно, характерные для данного полимера.

Прежде всего, следует отметить, что хотя и имеются количественные различия, изменения молекулярной, кристаллической и надмолекулярной (на уровне больших периодов) структур тонких пленок и блочных образцов ПВФ₂ при растяжении качественно одинаковы [25]. Это дает основание предполагать, что (по крайней мере для данного полимера) в областях размером порядка сотен ангстрем и менее при деформации происходят одни и те же изменения структуры как в блочных образцах, так и в тонких пленках.

Так же, как и для блочных образцов ПВФ₂ [25], механизм деформации тонких сферолитных пленок можно условно разбить на два типа: низкотемпературный ($T_p < 80^\circ$) и высокотемпературный ($T_p \geq 90^\circ$).

Следующие детали процесса растяжения и строения ориентированных пленок являются общими для обоих типов деформации.

1. Деформация сферолитов начинается по границам, расположенным перпендикулярно или под большими углами к направлению приложенного усилия, и почти одновременно начинается расслоение внутри сферолитов радиусов, расположенных приблизительно перпендикулярно к направлению растяжения.

2. В неориентированных на вид участках сферолитов в действительности уже происходит некоторая перестройка за счет поворотов и скольжений ламелей, а возможно, и более крупных надмолекулярных образований, в результате чего α -кристаллиты исходной структуры ориентируются осью a преимущественно в направлении растяжения.

3. Локальная деформация сферолитов не одинакова. Сильнее деформируются участки, расположенные вдоль направления растяжения. Именно в этих участках внутри сферолитов и по границам их наиболее четко выявляется фибрillлярный характер структуры. Участки, расположенные нормально к оси растяжения (хотя разрушение исходной надмолекулярной структуры начинается в них еще на начальных стадиях деформации), вытягиваются меньше, и фибрillлярность в них почти не проявляется. Наблюдаемые в растянутых участках пленок микрофибрillы имеют приблизительно одинаковую минимальную ширину (60–80 Å) и, как правило, не вытягиваются из сферолитов при деформации, а возникают путем расслоения в плоскости пленки уже ориентированных лентообразных фибрill (рис. 5 и 6, a). Толщина образующихся при этом изолированных микрофибрill приблизительно та же, что и самих ленточных фибрill, т. е. порядка 100–200 Å. Расслоение происходит большей частью не вдоль, а под некоторым углом к оси растяжения, в результате чего часто образуется бисерная структура. При продолжении растяжения происходит дальнейшее расслоение, и фибрillы постепенно выстраиваются вдоль направления растяжения. Вследствие неоднородности деформации в различных участках пленки можно наблюдать одновременно широкие фибрillы ленточного строения, бисерную структуру и отдельные микрофибрillы, вытянутые вдоль оси растяжения.

4. Индивидуальность сферолитов сохраняется даже после полного вытягивания их, сопровождающегося образованием новой ориентированной надмолекулярной структуры, в которой цепи направлены преимущественно вдоль оси растяжения.

Основные различия в механизмах низко- и высокотемпературной деформаций тонких пленок ПВФ₂ и их конечной структуры следующие.

1. При низких T_p деформация идет скачком с образованием новой кристаллической структуры, хорошо ориентированной вдоль оси растяжения, и резких границ между нерастянутыми и растянутыми участками сферолитов. В пленках, вытянутых при высоких T_p , часто нет резких границ между растянутыми и нерастянутыми участками сферолитов за счет вытягивания исходных ламелей на значительные расстояния в область микрощели. Таким образом, при высоких T_p идет постепенная разборка сферолитов и начинается она уже (по данным микродифракции) в нерастянутых на вид участках сферолитов.

2. В пленках, деформированных при низких T_p , отсутствует большой период как на электронно-микроскопических снимках, так и на малоугловых электронограммах. В пленках, растянутых при $T_p = 90^\circ$, уже появляется некоторая периодичность, которая становится более четкой с увеличением T_p и сопровождается ростом большого периода (электронографического). Аналогичная картина наблюдается и при деформации блочных образцов ПВФ₂: рентгеновский большой период становится хорошо заметен при $T_p \approx 80^\circ$ и также растет с увеличением T_p [25]. Таким образом, как в тонких пленках, так и в блочных образцах ПВФ₂ большой период становится заметным после растяжения образцов приблизительно

при одной и той же T_p , которая еще значительно ниже $T_{\text{пл}}$ кристаллитов ПВФ₂. Отметим, что в вытянутых монокристалльных пленках ПЭ большой период электронографически становится заметным лишь после отжига их при температурах вблизи $T_{\text{пл}}$ кристаллитов ПЭ, хотя электронно-микроскопический и рентгеновский большие периоды в этих пленках обнаруживаются еще до отжига [20].

Процессы, происходящие при отжиге растянутых пленок ПВФ₂, и надмолекулярная структура отожженных пленок в общем такие же, как и в ПЭ [11, 13, 15, 17], поэтому мы не будем подробно рассматривать этот вопрос. Остановимся лишь на некоторых деталях, которые не были отмечены при изучении ПЭ.

По предварительным данным для достижения равновесного состояния растянутых пленок ПВФ₂ необходим длительный отжиг вблизи $T_{\text{пл}}$ (таблица) приблизительно такой же, как и для блочных образцов этого полимера. Толщина ламелей в отожженных пленках определяется условиями отжига и для данных условий постоянна (в пределах $\pm 10\%$). После длительного отжига она приблизительно постоянна для всех пленок и составляет 80–100 Å. Границы ламелей на электронных микрофотографиях сравнительно четкие. Все это дает основание полагать, что толщина ламелей есть период складывания цепей, который определяется условиями отжига, и в целом надмолекулярной структуре отожженных пленок (а также, по-видимому, пленок, растянутых при высоких T_p) лучше всего соответствует модель Хоземана — Бонарта [26].

Большая разница в оптической плотности ламелей и промежуточных областей на электронных микрофотографиях может быть обусловлена как значительным различием в плотности кристаллитов и аморфных прослоек, так и в толщине пленки в этих микроучастках. Разница плотности β-кристаллитов и аморфных областей в ПВФ₂ значительна и составляет 14–15% [27]. В то же время, толщина кристаллических ламелей и аморфных прослоек в исследованных пленках не одинакова. Об этом свидетельствует усиление электронно-микроскопического контраста при оттенении пленок под углом $\sim 15^\circ$ (рис. 7) и значительное снижение контраста (даже по сравнению с неоттененными пленками) при увеличении угла оттенения до 30–35°. Простой геометрический расчет показывает, что кристаллические ламелли выступают приблизительно на 10–20 Å над аморфными прослойками. Возможно, однако, что различие в толщине является кажущимся и обусловлено значительно меньшей плотностью проходных цепей в поверхностных слоях аморфных прослоек.

В пользу складчатого строения кристаллических ламелей в отожженных пленках свидетельствует наличие продольных разрывов (рис. 6, б и в), соединенных поперечными фибрillами, которые, по-видимому, отличаются от рассмотренных выше поперечных фибрill в растянутых пленках (рис. 6, а) и представляют собой изолированные ламелли, цепи в которых направлены вдоль оси растяжения. Из рис. 6, б и в видно, что образование продольных микротрещин в отожженных пленках начинается с разрывов проходных молекул, соединяющих соседние ламелли, за счет локальных перенапряжений. Далее разрушаются проходные цепи между другими ламеллями; когда число таких разорванных участков, следующих друг за другом, становится значительным, происходят разрывы самих ламеллей, и образуется продольная микротрещина.

Выводы

1. Установлено различие в механизме деформации пленок ПВФ₂ при низких ($< 80^\circ$) и высоких (90° и выше) температурах вытяжки, а также различие в кристаллической и надмолекулярной структуре их. При низких T_p наблюдается резкий переход из неориентированного состояния в ориентированное, связанный с перестройкой структуры на всех уровнях

ее организации. При высоких T_p возможна постепенная разборка сферолитов.

2. В пленках, растянутых при $T_p = 90^\circ$ и выше, электронно-микроскопически и электронографически обнаруживается большой период, величина которого растет с увеличением T_p от 85 до 140 Å.

3. Отжиг растянутых пленок приводит часто к изменению характера надмолекулярной структуры (от фибрillярной к ламеллярной), улучшению паракристаллического порядка и увеличению большого периода. Величина последнего после длительного отжига определяется $T_{отж}$ и в первом приближении не зависит от T_p , для $T_p < T_{отж}$.

4. Микрофибрillы в тонких растянутых пленках ПВФ₂ образуются не в процессе разрушения исходной сферолитной структуры, а за счет расслоения лентообразных фибрill новой ориентированной структуры. Поперечные микрофибрillы в растянутых и отожженных пленках имеют различную природу. Образование субмикротрещин в отожженных пленках связано, в первую очередь, с разрывом проходных цепей между кристаллическими ламеллями.

5. Изменения кристаллической и надмолекулярной структур (в областях размером сотни ангстрем и менее) при растяжении тонких пленок и блочных образцов ПВФ₂ одинаковы или близки.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
16 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Джейл, Полимерные монокристаллы, изд-во «Химия», 1968, 207.
2. K. Sasaguri, S. Hoshino, R. S. Stein, J. Appl. Phys., 35, 47, 1964.
3. А. Е. Громов, А. И. Слуцкер, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, 247.
4. С. Н. Журков, В. А. Марихин, Л. П. Мясникова, А. И. Слуцкер. Высокомолек. соед., 7, 1041, 1965.
5. В. А. Каргин, В. И. Селихова, Г. С. Маркова, Высокомолек. соед., 7, 1495, 1965.
6. В. А. Каргин, Г. П. Андрианова, Г. Г. Кардаш, Высокомолек. соед., А9, 267, 1967.
7. J. L. Hay, A. Keller, Kolloid-Z., 204, 43, 1965.
8. Ф. Джейл, Полимерные монокристаллы, Приложения II и III, изд-во «Химия», 1968.
9. P. Ingram, A. Peterlin, J. Polymer Sci., B2, 739, 1964.
10. A. Peterlin, J. Polymer Sci., C9, 61, 1965.
11. A. Peterlin, K. Sakaoku, Kolloid-Z., 212, 51, 1966.
12. A. Peterlin, P. Ingram, H. Kiho, Makromolek. Chem., 86, 294, 1965.
13. K. Sakaoku, A. Peterlin, Makromolek. Chem., 108, 234, 1967.
14. R. Corneliusen, A. Peterlin, Makromolek. Chem., 105, 193, 1967.
15. A. Peterlin, Kolloid-Z., 216/217, 129, 1967.
16. K. Sakaoku, A. Peterlin, J. Macromolec. Sci. B1, 103, 1967.
17. A. Peterlin, K. Sakaoku, J. Appl. Phys., 38, 4152, 1967.
18. A. Peterlin, J. Polymer Sci., C18, 123, 1967.
19. K. Kabayashi, T. Nagasawa, J. Polymer Sci., C15, 163, 1966.
20. G. S. Y. Yeh, P. H. Geil, J. Mater. Sci., 2, 457, 1967.
21. Г. А. Бассет, А. Келлер, Химия и технология полимеров, 1965, № 3, 13.
22. Е. Л. Гальперин, В. Ф. Миндрул, Высокомолек. соед., Б11, 697, 1969.
23. Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, Высокомолек. соед., А11, 1432, 1969.
24. Е. Л. Гальперин, Ю. В. Строгалин, М. П. Меник, Высокомолек. соед., 7, 933, 1965.
25. Б. П. Космынин, Е. Л. Гальперин, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., А12, 1254, 1970.
26. R. Bonart, R. Hosemann, Makromolek. Chem., 39, 105, 1960.
27. Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, В. К. Смирнов, Высокомолек. соед., А12, 1880, 1970.

ELECTRONOMICROSCOPIC AND ELECTRONOGRAPHIC STUDIES
OF DEFORMATION OF THIN SPHERULITIC FILMS
OF POLYVINYLDENEFLUORIDE

E. L. Gal'perin, V. F. Mindrul, V. K. Smirnov

S u m m a r y

Stretching of thin spherulitic films of polyvinylidenefluoride at different temperatures and structure of the oriented films have been studied by means of electron microscopy and low and wide angle electronography. Difference in mechanism of deformation of the spherulites and structure of the oriented films drawn below and above 80—90°C has been discovered. In the films drawn above 90°C long period, which value grows with the temperature of deformation, has been found. Changes in the supermolecular structure and of the long period of the drawn films at the following annealing have been discovered. Changes in the crystalline and supermolecular structures (with size up to some hundreds Å) at stretching of the thin films and of the block samples of polyvinylidenefluoride are nearly identical.
