

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1974

УДК 541.64:539(2+3)

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ОДНООСНОМ СЖАТИИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

А. Н. Озерин, М. Б. Константинопольская, Ю. А. Зубов

Установлен пластический характер деформации ориентированных пленок поливинилиденфторида (ПВФ) при одноосном сжатии. Показано, что деформация β -фазы ПВФ сопровождается скольжением частей кристаллита друг относительно друга по плоскостям ($h00$), образованием полос сброса и двойникованием. Проведена аналогия между деформацией низкомолекулярных веществ и полимеров.

В работах [1, 2] проведено детальное исследование изменения структуры в пленках поливинилиденфторида (ПВФ) при одноосном растяжении. Цель данной работы — изучение характера структурных превращений, происходящих при одноосном сжатии растянутых пленок ПВФ.

Экспериментальная часть

Использовали ПВФ молекулярного веса $>2 \cdot 10^6$, полученный методом радиационной полимеризации в газовой фазе мономера [3]. Из порошка горячим прессованием при 210° и давлении 100 атм готовили пленки. Растяжение проводили в воде при 95° со скоростью перемещения зажимов 10 мм/мин. Кратность растяжения составляла в среднем 250%. Растигнутую пленку помещали в лабораторный пресс с нагревательным элементом. Режим обработки был следующий: образцы подвергали заданному давлению, затем повышали температуру до выбранного значения при неизменном давлении и выдерживали в течение 1 часа, после чего образцы постепенно охлаждали до комнатной температуры и снимали давление. Прикладываемое давление было направлено перпендикулярно плоскости пленки. Деформацию образцов при одноосном сжатии характеризовали степенью деформации $\varepsilon = (h_0 - h)/h_0$, где h_0 и h — начальная и конечная толщина образца соответственно.

Рентгенографическое исследование под большими углами проводили фотографическим методом в плоскокассетной камере на установке с разборной острофокусной трубкой с использованием Cu K_α -излучения. Исследование под малыми углами проводили фотографическим методом на малоугловый установке с точечной коллимацией пучка и на установке КРМ-1 с регистрацией сцинтилляционным счетчиком.

Для определения пространственной ориентации кристаллографических осей делали три взаимно перпендикулярные съемки каждого образца: «в лоб» — перпендикулярно поверхности пленки, «в бок» — вдоль плоскости пленки перпендикулярно направлению первоначальной вытяжки, «в торец» — вдоль направления первоначального растяжения (рис. 1). Морфологию образцов изучали методом угольно-пальладиевых реплик на электронном микроскопе марки JEM-7. Реплики снимали с поверхности раздира образцов, охлажденных в жидком азоте, вдоль направления ориентации. Напыление проводили вдоль направления вытяжки под углом 60° к поверхности пленки.

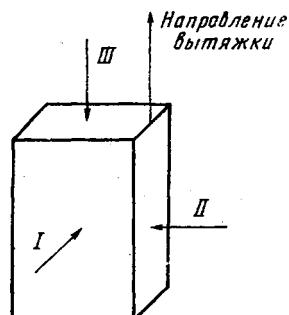


Рис. 1. Схема расположения направлений первичного рентгеновского пучка при съемке «в лоб» (I); «в бок» (II) и «в торец» (III)

Результаты и их обсуждение

Кристаллиты ПВФ могут существовать в трех полиморфных формах: α , β и γ [4–8].

Рентгенограмма, приведенная на рис. 2, *a*, представляет собой рентгенограмму, снятую при направлении первичного пучка «в бок» растянутого образца ПВФ, являющегося в данном эксперименте исходным. Появление на меридиане рентгенограммы рефлекса 001β , наличие экваториальных рефлексов 200β , 110β , 020β , а также полная идентичность рис. 2, *a* и соответствующей рентгенограммы «в лоб» указывают на то, что неориентированный образец в процессе вытяжки переходит в образец, состоящий преимущественно из β -фазы с ориентацией молекулярных цепей в направлении вытяжки (*c*-осевая текстура). На наличие в ориентированном образце малого количества α -фазы указывает, в частности, слабый рефлекс 201α .

Для создания плоскостной текстуры образцы деформировали одноосным сжатием при $T_{\text{деф}} < T_{\text{пл}}$. После деформации в течение 1 часа при 160° практически весь образец состоит из β -фазы.

Рентгенограмма «в торец» (рис. 2, *b*) образца, деформированного при $T_{\text{деф}} = 160^\circ$ ($\varepsilon = 70\%$), показывает, что при одноосном сжатии ориентированной пленки ПВФ образуется плоскостная текстура. Меридиональный рефлекс 020β , экваториальный 200β , а также положение рефлексов 110β и 310β на этой рентгенограмме указывают на то, что ось *b* орторомбической решетки β -фазы ПВФ ложится в плоскость пленки, тогда как ось *a* — перпендикулярно плоскости пленки. В целом эта рентгенограмма представляет собой искаженное сферой Эвальда изображение участка плоскости $(hk0)$ обратной решетки β -фазы.

На рис. 2, *c* представлена рентгенограмма «в бок» того же образца. Меридиональный рефлекс 001β свидетельствует о том, что кристаллографическое направление $[001]$ в решетке β -фазы ПВФ по-прежнему совпадает с направлением первоначального растяжения. Таким образом, в плоскость пленки ложится плоскость $(100)\beta$ -фазы ПВФ. Резкая разница в интенсивности рефлекса 001β при съемке «в бок» (рис. 2, *c*) и «в лоб» (рис. 2, *a*) указывает на то, что одноосное сжатие ориентированной пленки приводит к сильной дезориентации молекулярных цепей в плоскости пленки и почти не затрагивает, или даже улучшает, их первоначальную ориентацию в направлении, перпендикулярном плоскости пленки, т. е. рассеяние текстуры носит неоднородный характер.

На рис. 2, *c* видно появление четырехточечного рефлекса, отвечающего межплоскостному расстоянию $d_{110\beta}$.

Как уже отмечалось выше, воздействие одноосного сжатия на ориентированные пленки ПВФ выражается прежде всего в том, что плоскости $(h00)$ кристаллической решетки β -фазы ПВФ ложатся в плоскость пленки, причем направление $[001]$ по-прежнему совпадает с направлением первоначального растяжения, так что образуется плоскостная $(h00)$ -текстура. Можно считать, что эти плоскости являются плоскостями скольжения для β -фазы ПВФ. Этот факт согласуется с известным результатом для полиэтилена (ПЭ), имеющего аналогичную с β -фазой ПВФ конформацию цепи (плоский зигзаг) и близкие с ней параметры элементарной ячейки, у которого плоскостями скольжения на первом этапе деформации при прокатке [9] и одноосном сжатии [10] являются плоскости (100) . Добавим, что как в ПЭ, так и в ПВФ плоскости (100) наряду с (110) являются плоскостями плотнейшей упаковки с максимальными межплоскостными расстояниями, по которым в большинстве случаев должно происходить скольжение при деформации кристаллических областей [11]. Можно предполагать, что принцип плотнейшей упаковки плоскостей скольжения, справедливый для процесса пластической деформации монокристаллов и поликристаллических веществ, остается верным и для кристаллитов в полимерах.

Анализ рентгенограммы 2, *c* показывает, что она является суммой рент-

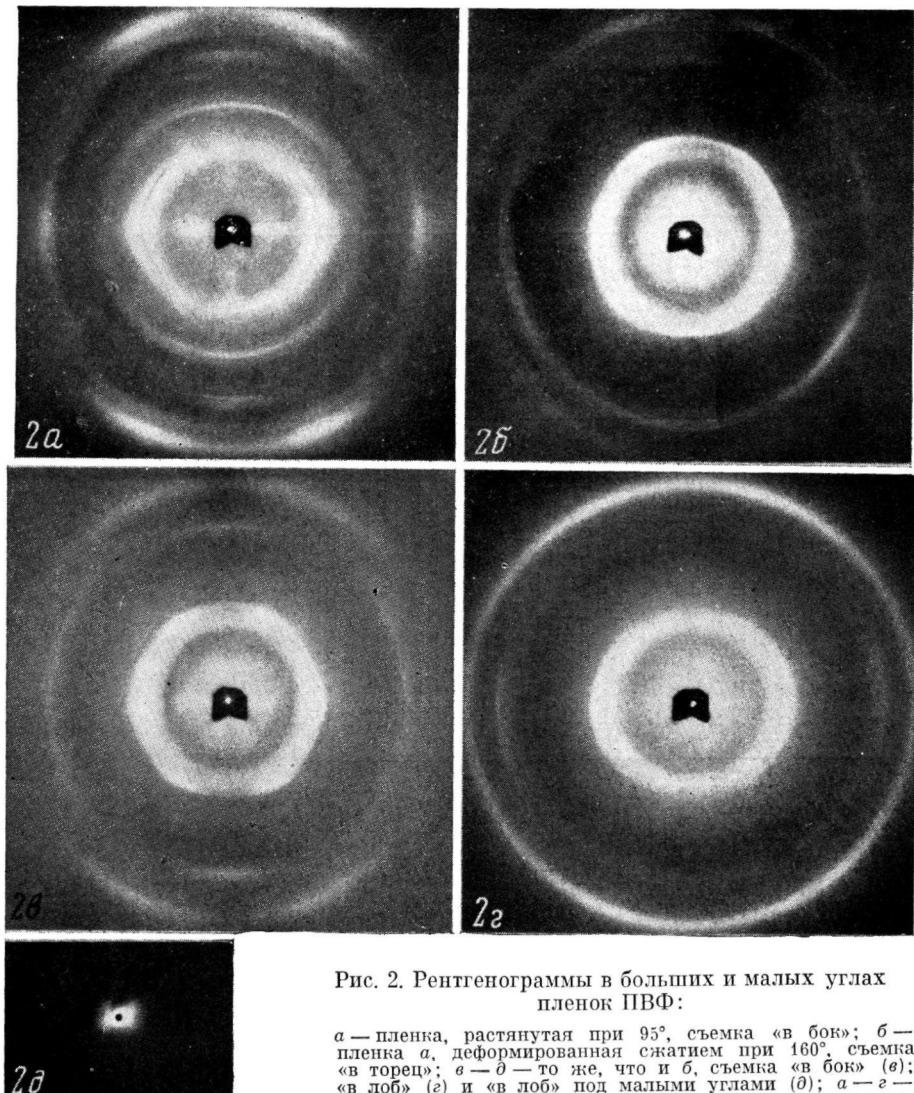


Рис. 2. Рентгенограммы в больших и малых углах
пленок ПВФ:

а — пленка, растянутая при 95° , съемка «в бок»; б — пленка а, деформированная сжатием при 160° , съемка «в торец»; в — д — то же, что и б, съемка «в бок» (в); «в лоб» (з) и «в лоб» под малыми углами (д); а — з — ось вытяжки — вертикальна, з — горизонтальна; направления съемки указаны на рис. 1

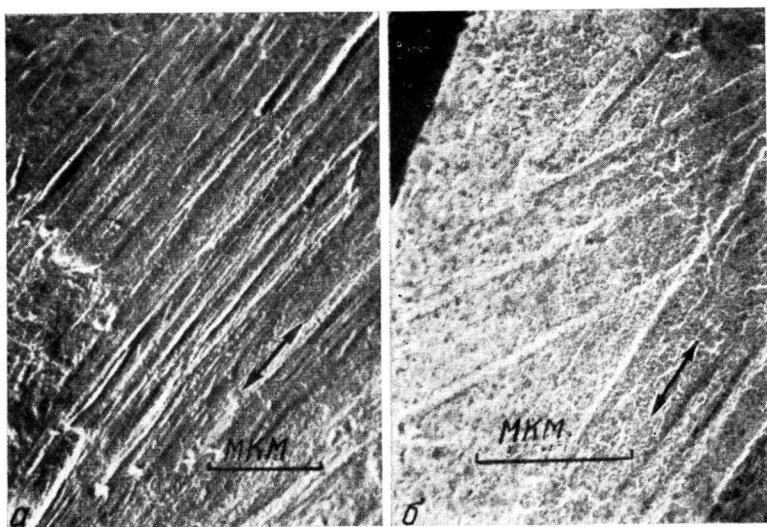


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки исходного (а) и деформированного одноосным сжатием (б) образцов ПВФ; ось растяжения показана стрелкой

генограмм от двух независимых плоскостных текстур: T_{\parallel} и T_{\perp} . Первая совпадает с той, что была обсуждена выше, а T_{\perp} отличается от T_{\parallel} тем, что ось c , совпадающая по направлению с осью макромолекул, ориентирована перпендикулярно направлению первоначального растяжения (рис. 3). Ось a элементарной решетки остается при этом ориентирована перпендикулярно плоскости пленки. Дополнительные съемки «в бок» с наклоном показали, что четырехточечный рефлекс 110 достигает максимальной интенсивности при съемках «в торец» и «в бок». Если же ось вытяжки составляет с направлением первичного пучка угол 45° , то интенсивность этого рефлекса минимальна. Это служит еще одним доказательством того, что оси c в текстурах T_{\parallel} и T_{\perp} взаимно перпендикулярны.

Появление четырехточечного рефлекса 110β и его ослабление при съемках «в бок» с наклоном было прослежено вплоть до малых степеней деформации ($\varepsilon=16\%$). Результаты съемок показывают, что переход от текстуры T_{\parallel} к T_{\perp} (с поворотом молекулярных цепей на 90°) происходит не постепенно, а резко.

Малоугловой рефлекс в форме штриха на фоторентгенограмме показал, что растянутый образец характеризуется фибрillлярной структурой.

Аналогичный характер структуры наблюдали для деформированного одноосным сжатием образца (рис. 2, δ). Отсутствие большого периода на экваторе этой малоугловой фоторентгенограммы показывает, что протяженность областей кристаллитов вдоль оси c в текстуре T_{\perp} мала. Следовательно, принимая во внимание результаты съемок «в бок» с наклоном, протяженность области перехода от T_{\parallel} к T_{\perp} в направлении молекулярных цепей должна быть еще меньше. Можно ожидать, что эта область имеет размер порядка поперечного размера фибрillы ($\sim 100-150$ Å, что следует из длины малоуглового штриха на рис. 2, δ).

Все перечисленные выше результаты могут быть объяснены, если ввести в рассмотрение полосы сброса («kink bands») [11, 12]. На основании электронно-микроскопических снимков деформированного образца ПВФ структурные образования (рис. 4, b), идущие под углом к направлению вытяжки, по аналогии с [12], отнесены к полосам сброса. Полосы сброса — частый результат деформации ориентированных полимеров. Они наблюдались и были детально изучены в различных ориентированных образцах найлона [13, 14], ориентированном ПЭ [12, 14-16] и ориентированном полипропилене [14]. Они появляются независимо от того, связано ли деформирующее напряжение с одноосным сжатием, растяжением или «ножничным» сдвигом. Их отличительными чертами являются резко очерченные изломы фибрill и симметрия относительно боковых границ полос [12]. Схема полосы сброса представлена на рис. 5. Принимая во внимание резкий поворот молекулярных осей на 90° при сжатии ориентированных пленок ПВФ, что установлено рентгенографически, можно полагать, что и в этом полимере имеет место образование полос сброса с одновременным возникновением в основных фибрillах и их участках, попадающих в полосы сброса, плоскостной текстуры.

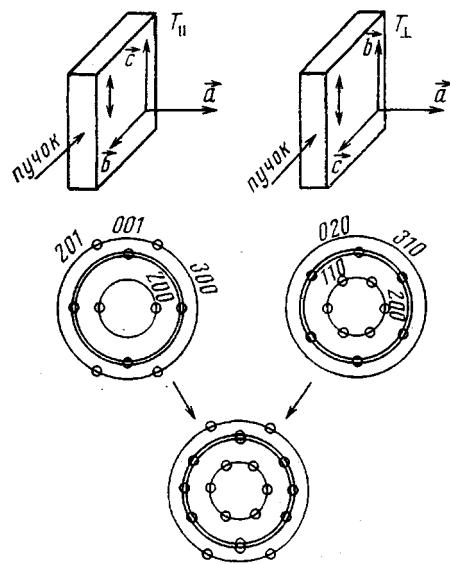


Рис. 3. Схема рентгенограммы 2, ε . Стрелка указывает направление первоначального растяжения. T_{\parallel} и T_{\perp} — плоскостные текстуры, ось c ориентирована вдоль (T_{\parallel}) и перпендикулярно (T_{\perp}) направлению растяжения

Неизменность угла между осями c в текстурах T_{\parallel} и T_{\perp} при изменении в широких пределах степени деформации (16–70%) и температуры обработки при одноосном сжатии (20–160°) позволяет предположить, что в ПВФ имеет место двойникование по плоскости (021) или близкой к ней, пересекающей молекулярные цепи, в кристаллитах, испытывающих на границах полосы сброса максимальные напряжения. Аналогичное предположение для ПЭ было высказано в работе [12].

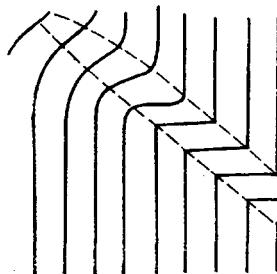


Рис. 5. Схемы полосы сброса: сплошные линии – направление молекулярных цепей, область сброса выделена пунктиром

Таким образом, деформация ориентированных пленок ПВФ при одноосном сжатии происходит следующими способами: 1) постепенным скольжением одних частей кристаллита относительно других его частей по плоскостям скольжения; 2) переориентацией отдельных структурных образований (фибрилл) внутри образца с поворотом решетки на определенные углы – образование полос сброса; 3) двойникованием, т. е. симметричной переориентацией частей кристаллитов на границах полос сброса.

Отметим, что все эти пути протекания деформации описывают также пластическую деформацию зерен и монокристаллов низкомолекулярных соединений и металлов [17].

Результаты данного исследования показывают, что деформация при одноосном сжатии ориентированных пленок ПВФ носит пластический характер.

Авторы приносят благодарность Е. Л. Гальперину за обсуждение результатов.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
22 V 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Космынин, Е. Л. Гальперин, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., *A12*, 1254, 1970.
2. Е. Л. Гальперин, В. Ф. Миндрул, В. К. Смирнов, Высокомолек. соед., *A12*, 1949, 1970.
3. Л. А. Булыгина, Е. В. Волкова, Сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1966, стр. 122.
4. Е. Л. Гальперин, Ю. В. Строгалин, М. П. Мленик, Высокомолек. соед., *7*, 933, 1965.
5. J. B. Lando, W. W. Doll, J. Macromolec. Sci., *B4*, 309, 1970.
6. J. B. Lando, H. G. Olf, A. Peterlin, J. Polymer Sci., *4*, A-2, 941, 1966.
7. K. Sakaoku, A. Peterlin, J. Macromolek. Sci., *B1*, 401, 1967.
8. Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, Р. А. Бычков, Высокомолек. соед., *B12*, 555, 1970.
9. F. C. Frank, A. Keller, A. O'Conner, Philos. Mag., *3*, 64, 1958.
10. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., *A12*, 2136, 1970.
11. А. Коттред, Теория дислокаций, «Мир», 1969.
12. R. Robertson, J. Polymer Sci., *7*, A-2, 1315, 1969.
13. D. A. Zaukelies, J. Appl. Phys., *33*, 2797, 1962.
14. T. Seto, Y. Tajima, Japan J. Appl. Phys., *5*, 534, 1966.
15. M. Kurokawa, T. Ban, J. Appl. Polymer Sci., *8*, 971, 1964.
16. A. Keller, J. G. Rider, J. Mater. Sci., *1*, 389, 1966.
17. М. В. Классен-Неклюдова, Механическое двойникование кристаллов, Изд-во АН СССР, 1960.