

УДК 541.64.539.3:534.8

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНООСНОЙ ВЫТЯЖКИ ПЛЕНОК СОПОЛИМЕРА
ВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА
АКУСТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Кочервинский В. В., Глухов В. А., Кузнецова С. Ю.

В области образования шейки отмечено аномальное снижение скорости звука, относимое к процессам разрыхления аморфной фазы. Изометрическая выдержка материала сопровождается залечиванием отмеченных дефектов. При формировании фибрillлярной структуры модуль упругости и средняя ориентация существенно зависят от появления под действием приложенного напряжения участков предельно вытянутых проходных цепей. Изометрический отжиг материала при больших деформациях сопровождается релаксацией части предельно напряженных проходных цепей аморфной фазы.

В последнее время ПВДФ и его сополимеры привлекают внимание большого числа исследователей по причине обнаружения заметных пьезоэлектрических свойств этих материалов [1]. Как показывают последние работы, существенное значение для пьезоэлектрических констант играют условия проведения одноосной вытяжки [2, 3]. В этой связи исследования процессов одноосной вытяжки сополимеров винилиденфторида (ВДФ) и тетрафторэтилена (ТФЭ) представляются важными. В настоящей работе предлагается сравнительно новый метод изучения деформации полимера — акустический, который позволяет измерять скорость звука C в процессе деформации пленочного материала [4].

Объектом исследования служил промышленный сополимер ВДФ и ТФЭ, полученный сuspензионной полимеризацией. Содержание ТФЭ — 5 мол. %. Пленки для исследования готовили кристаллизацией из расплава под давлением 200 атм и закалкой в воде. Морфология полученных пленок характеризовалась наличием агрегатов оптически анизотропных стержней. Данные ИК-спектроскопии указывали на кристаллизацию в β -фазе. Скорость звука C измеряли импульсным методом на частоте 200 кГц [4] на приставке, включающей в себя системы деформирования, слежения прохождения акустического сигнала в образце и систему контроля деформации и времени. Система деформирования позволяет перемещать одновременно акустические преобразователи вместе с элементами крепления образца со скоростью растяжения 0,5–120 мм/мин. Величину C вычисляли по формуле

$$C = \frac{l}{\tau - \tau_0}, \quad (1)$$

где l — длина образца (база), τ — время распространения импульса в акустическом и электрическом трактах с образцом, τ_0 — время распространения импульса без образца. Исходная акустическая база составляла 30–50 мм и погрешность измерения C при этом не превышала 0,5–0,8 %. Диаграммы растяжения σ — ϵ и кривые релаксации напряжения сняты на приборе «Инстрон-1122». Измерения плотности проводили флотационным методом с использованием водных растворов NaI и KI.

Типичные кривые изменения C в зависимости от ϵ (рис. 1, 2) характеризуются наличием двух участков: в области от 0 до $\sim 10\%$ C падает, а затем отмечается ее рост. Область минимума C (рис. 2, 3) на образцах может существенно зависеть от температуры и скорости вытяжки. Из рис. 1, 2, где сопоставлены акустические кривые и данные по σ — ϵ , видно, что область снижения C приходится примерно на упругую (или квазиупругую) область деформации. Положение минимума на кривых C — ϵ при 20° практически совпадает с максимумом на кривой σ — ϵ . Последний, как известно, относят к моменту образования шейки.

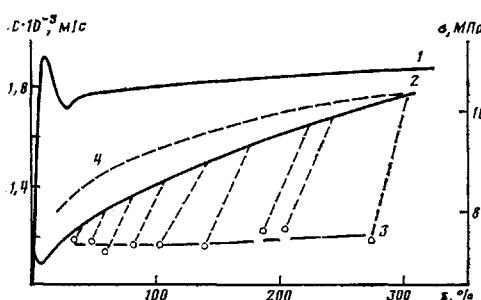


Рис. 1

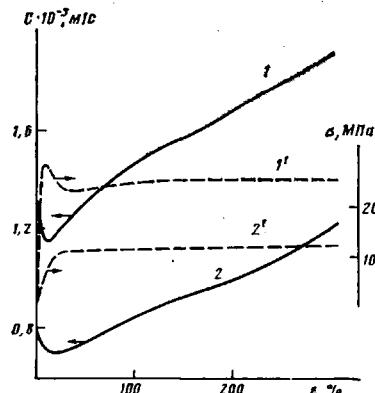


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости напряжения (1) и скорости звука (2–4) от относительной деформации ε сополимера ВДФ – ТФЭ для пленок, находящихся в нагруженном (2) и разгруженном состояниях (3), а также в ориентированной части нагруженной пленки (4). $T_b=24^\circ$, $v_b=0,5$ мм/мин

Рис. 2. Деформационные кривые скорости звука (1, 2) и диаграммы растяжения ($1'$, $2'$) пленок ВДФ – ТФЭ. $v_b=0,5$ мм/мин, $T_b=24$ (1, $1'$) и 70° (2, $2'$)

Если исходить из формулы $C=\sqrt{E/\rho}$ (где E – модуль упругости), то снижение C при малых деформациях следует связать с уменьшением E . Для неориентированного образца двухфазная модель дает [5]

$$\frac{3}{2E} = \frac{x}{E_{tk}^0} + \frac{1-x}{E_{ta}^0}, \quad (2)$$

где x – объемная доля кристаллической фазы, а E_{tk}^0 и E_{ta}^0 – соответственно поперечные модули кристаллитов и аморфной фазы. В случае исследуемого сополимера вытяжка проводилась при $T > T_c$, т. е. когда податливость аморфной фазы заметно выше кристаллической. Поэтому при малых деформациях более вероятным является процесс разрыхления аморфной фазы, который должен сопровождаться некоторым снижением E_{ta}^0 и приводить к падению C , что видно на опыте.

Снижение скорости звука (модуля) при небольших деформациях кристаллизующихся полимеров отмечалось и ранее [6–9]. Однако значения ε , при которых модуль (или C) принимал минимальное значение, составляли $\sim 100\%$ [6, 7] или 50 – 60% [8, 9]. Такие различия могут быть следствием как химической природы полимера (что, главным образом, должно проявляться в разнице между температурой вытяжки T_b с одной стороны, и T_c и T_{pl} – с другой), так и условиями вытяжки. Последнее обстоятельство качественно иллюстрируется данными рис. 2 и 3, откуда видно, что увеличение температуры (снижение скорости вытяжки) приводит к смещению положения минимума C к более высоким ε с одновременным понижением его глубины. Различия могут быть связаны также с разницей в методе измерения C . В нашем случае полимер при измерении находится под действием напряжения (рис. 1, 2), в то время как в работах [6–9] измерения проводили после формования материала.

Подробное исследование поведения ПЭ в момент образования шейки методами ДСК и сканирующей электронной микроскопии показало [10], что отмечаемое при этом понижение плотности следует однозначно связывать с образованием микропор. Увеличением их количества при деформациях $\varepsilon \approx 5$ – 10% , зарегистрированного методом малоуглового рентгеновского рассеяния, объясняется снижение скорости гиперзвука [11], причем как и в нашем случае (рис. 3), изменения C составляют 1–5%.

Значительный вклад в измеренное значение ДЛП формы при малых деформациях ПП обусловлен образованием микропор [9], причем механизм их образования связывается с вращением кристаллов вокруг их

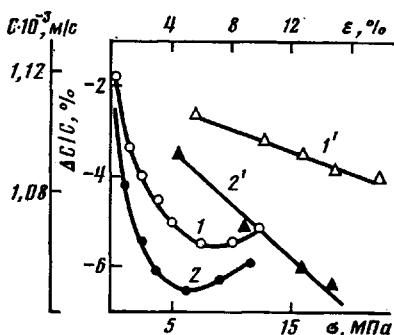


Рис. 3

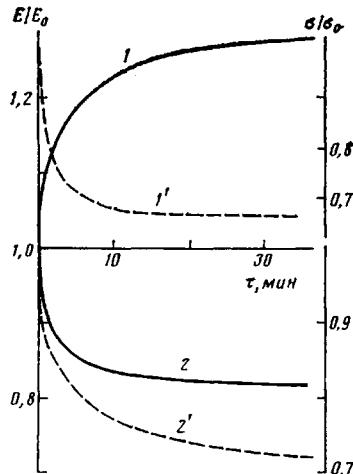


Рис. 4

Рис. 3. Изменение скорости звука при деформации (1, 2) и относительное изменение скорости звука с напряжением (1', 2') в области образования шейки в ВДФ - ТФЭ. $T_b=24^\circ$, $v_b=0,5$ (1, 1') или 5 мм/мин (2, 2')

Рис. 4. Кинетические кривые относительного изменения модуля (1, 2) и действующего напряжения (1', 2') в ВДФ - ТФЭ. $T_b=70^\circ$, $v_b=5$ мм/мин; $\epsilon=8$ (1, 1') и 400% (2, 2')

b-оси, что сопровождается расположением части цепей аморфной фазы перпендикулярно оси вытяжки. Такое расположение цепей аморфной фазы должно приводить к нарушению плотности упаковки в аморфных областях. Подтверждением этому служат, по-видимому, данные малоуглового рентгеновского рассеяния для ПЭ [12], когда при $\epsilon \approx 10\%$ отмечается заметное увеличение интенсивности меридионального малоуглового рефлекса, величина которого пропорциональна квадрату разности плотностей кристалла и аморфной фазы. Сходный механизм разрыхления аморфной фазы, по всей вероятности, отмечается и в работе [13], где регистрируется увеличение подвижности парамагнитного зонда при небольших $\epsilon \approx 6-8\%$ в слабоориентированных ПЭ-пленках.

Акустическим методом исследовали изменение поведения материала в области формирования шейки. На рис. 4 представлены кинетические кривые релаксации напряжения σ и динамического модуля упругости E в момент образования шейки ($\epsilon=8\%$). Значения E_0 , σ_0 отвечают начальному моменту времени при $\epsilon=8\%$, причем при расчете E/E_0 пренебрегали изменением плотности. Из сопоставления кривых 1 и 2 видно, что релаксация напряжения в момент образования шейки в образце осуществляется за счет структурных изменений, при которых повышается E (или C). Если исходить из концепции возникновения микротрецчин при формировании шейки, следует считать, что выдержка под нагрузкой материала, переходящего в шейку, сопровождается залечиванием (рассасыванием) такого рода дефектов.

Из сопоставления рис. 1 и 4 следует, что при выдержке в течение 40 мин скорость звука принимает значение даже несколько более высокое, чем в исходной пленке. Кинетическая природа процессов, ответственных за изменение E (и C) при таких деформациях проявляется и на рис. 3, где при деформации с более низкой скоростью величина C , как видно, изменяется менее существенно. Далее можно остановиться на сопоставлении полученных данных с результатами работы [14], где выдержка материала в момент образования шейки приводила к заметному увеличению предела вынужденной эластичности (текучести). Указанное явление наблюдается и в наших опытах.

Ниже представлены данные по связи минимального значения скорости сдвига C_{min} и предела текучести σ_t для образцов различной морфологии

и фазового состава при одинаковых условиях вытяжки (температура 70°, скорость 0,5 мм/мин).

C_{\min} , м/с	700	740	815	880	1000
σ_t , МПа	7,2	10	12,3	14,0	18,8

Видно, что между C_{\min} и σ_t существует прямая связь. Качественно она проявляется и на пленках одной морфологии при изменении температуры вытяжки (рис. 2). Если при выдержке C_{\min} нарастает, это должно приводить к повышению предела текучести. После образования шейки¹ по мере роста ε доля материала в шейке φ увеличивается. Скорость звука в ориентированной части образца C_o можно оценить по соотношению

$$C_o = \frac{l_0}{\tau - l_n/C_n}, \quad (3)$$

где τ — время прохождения звука по всей пленке, C_n — скорость звука в неориентированной части образца, l_0 и l_n соответственно длины участков пленок в ориентированном и неориентированном состояниях.

Изменение C и C_o после образования шейки представлено на рис. 1. Видно, что C (кривая 2) непрерывно растет с увеличением ε . Рост C можно было бы связать с увеличением доли материала, переходящего в шейку, скорость в котором предположительно должна быть выше. Однако C_o (кривая 4) также монотонно растет с повышением ε , что указывает на другую причину роста C с увеличением ε . Кривая 3, которая получена разгрузкой образца в различные моменты деформации, показывает, что существенную роль в значениях C (C_o) в данных экспериментах играет величина механического напряжения. Как видно, его уменьшение до нуля приводит к сильному снижению значений C . Сопоставление кривых 1 и 2 показывает, что увеличение σ на стадии вынужденно-эластической деформации на 15% приводит к росту C на 50%. Это свидетельствует о том, что при больших деформациях пленки скорость звука все в большей степени будет определяться величиной приложенного к ней механического напряжения.

Сходные данные по разгрузке ориентируемой пленки получены и методом ДЛП, который, как и акустический метод, дает информацию о средней ориентации цепей в полимере [15, 16]. На рис. 5 представлены зависимости ДЛП Δn от доли материала в шейке φ . Величина Δn заметно нарастает по мере перехода материала в шейку, в то время как после разгрузки изменения оптической анизотропии менее значительны. По формуле $\alpha=1-C_o^2/C_n^2$ [17] был расчитан средний фактор ориентации α . Кривая 3 показывает его изменение с φ . К моменту перехода всего материала в шейку ($\varphi=1$) средняя ориентация оказывается достаточно высокой ($\alpha=0,8$). Однако с учетом данных по разгрузке (рис. 1, кривая 3) можно утверждать, что она инициируется в основном приложенным механическим напряжением.

Анализ данных, относящихся к механизму ориентации ПЭ [18, 19] указывает на формирование в межкристаллитном пространстве участков цепей в аморфной фазе, находящихся в вытянутом состоянии (тяжей). Их наличие дополняет двухфазную модель с учетом существования части цепей в аморфной фазе, имеющих модуль упругости кристалла [20], хотя данные работы [18] указывают, что тяжи нельзя считать абсолютно жесткими. Так как в нашем случае величина C (и C_o) существенно зависит от приложенного напряжения, модель, предложенная в работе [20], должна учитывать наличие тяжей двух типов: статических и динамических. Первые должны проявлять себя и в отсутствие напряжения, тогда как вторые — только при нагружении.

¹ Момент перехода в шейку сопровождается изменением поперечных размеров пленки. Проверка показала, что уменьшение ширины растягиваемой полоски не оказывается на измеряемой скорости звука. Снижение толщины пленки при переходе в шейку в соответствии с данными работы [8] также не должно оказываться на корректности измеренных значений C .

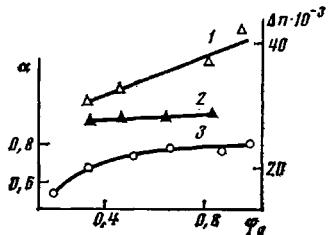


Рис. 5

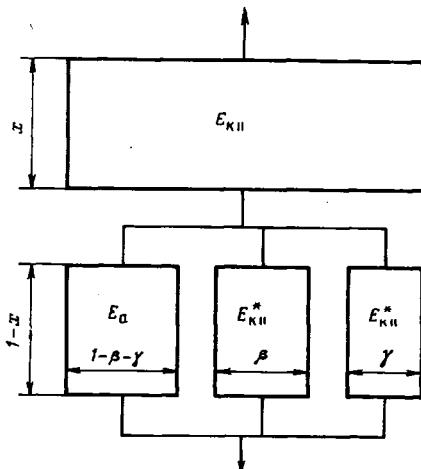


Рис. 6

Рис. 5. Зависимости величин двойного лучепреломления (1, 2) и среднего фактора ориентации (3) от доли полимера, находящегося в шейке в нагруженном (1, 3) и разгруженном состояниях (2)

Рис. 6. Структурная модель ориентированного полимера, находящегося под напряжением

О наличии тяжей второго типа можно судить по повышению динамической степени кристалличности [21] или скорости ультразвука [22] при нагружении ориентированных полимеров. Модель ориентированного полимера с учетом тяжей двух типов приведена на рис. 6. Для нее модуль упругости ориентированной части полимера E_o имеет вид

$$\frac{1}{E_o} = \frac{x}{E_{K||}} + \frac{1-x}{(1-\beta-\gamma)E_a + \beta E_{K||}^* + \gamma E_{K||}^*}, \quad (4)$$

где x — степень кристалличности; $E_{K||}$ — продольный модуль упругости кристаллита; β и γ — доля цепей аморфной фазы, образующих межкристаллитные тяжи соответственно статической и динамической природы; их эффективный модуль упругости $E_{K||}^*$ в терминах рассматриваемой модели, например, для ПЭ, составляет $0,5E_{K||}$. Показано, что степень кристалличности при ориентации практически не меняется, поэтому для $\epsilon > 100\%$, когда все кристаллиты ориентированы по направлению вытяжки [23], рост C (и C_o) (рис. 1, кривые 2, 4) может быть обусловлен изменением β , γ и $E_{K||}^*$. Если учесть, что в разгруженном состоянии C меняется с деформацией слабо (кривая 3), ее изменение в нагруженном состоянии следует относить к изменению γ и $E_{K||}^*$.

Учитывая, что проходные цепи аморфной фазы материала, находящиеся в шейке, имеют распределение по длинам, по мере развития процесса деформации все большее число проходных цепей будет переходить из свернутой формы в вытянутую. Модуль упругости таких участков будет выше, поэтому увеличение разницы между значениями C для кривых 2, 3 (при $\epsilon > 100\%$) следует относить к нарастанию числа проходных цепей в вытянутой транс-форме. Этим же можно объяснить и различие между значениями Δn пленки в нагруженном и разгруженном состояниях (рис. 1, 5). Слабая зависимость Δn и C от ϵ в разгруженном состоянии (рис. 1, 5) определяется, по-видимому, одинаковыми причинами. Данные малоуглового рентгеновского рассеяния указывают на образования при таких условиях деформации микротрещин. Если их количество растет с деформацией, это приведет к более слабой зависимости $C(\epsilon)$. Микротрещины, давая вклад в величину ДЛП формы [9], будут также понижать измеряемое Δn .

Другая причина слабого изменения C и Δn в зависимости от ϵ (в разгруженном состоянии) может заключаться в низкой T_c сополимера

(-40°). Как показано в работе [24], именно для полимеров с низкой T_c характерна малая концентрация цепей в кристаллических тяжах статической природы. На рис. 4 представлены кинетические кривые относительного изменения динамического модуля упругости и напряжения в пленке сополимера ВДФ – ТФЭ, нагруженной в начальный момент напряжением $\sigma=15,8$ МПа при $\varepsilon=400\%$. Как видно, релаксация напряжения осуществляется вследствие молекулярной перестройки, приводящей к снижению динамического модуля упругости. На наш взгляд, кинетическую кривую относительного изменения модуля в условиях изометрической выдержки при 70° следует рассматривать с позиций представлений о процессах, протекающих при изометрическом отжиге в частично кристаллических ориентированных полимерах.

Предварительные данные по дифракции рентгеновых лучей в больших углах показывают, что кристаллиты после отжига с фиксированными концами становятся более совершенными. Это должно бы приводить к увеличению E_0 , в то время как эксперимент дает обратную картину (рис. 4). Причина такого несоответствия кроется в существовании кристаллических тяжей, в том числе генерируемых внешним напряжением. Поскольку их модуль упругости должен быть ниже модуля упругости кристалла [18], под действием приложенного напряжения часть наиболее коротких проходных цепей в тяжах будет «выдергиваться» из кристалла. За счет этого такие цепи будут принимать свернутые конформации, что должно привести к уменьшению γ , а в соответствии с формулой (4) и E_0 , что видно экспериментально. Если релаксируют в первую очередь наиболее короткие проходные цепи, после отжига следует ожидать увеличения размера аморфных прослоек, что наблюдали при высокотемпературном изометрическом отжиге ориентированного ПЭ [25]. «Выдергивание» из кристалла части проходных цепей и перевод их в свернутую форму должен нарушать плотную упаковку тяжей [19]. Это должно сказываться на интенсивности малоуглового рефлекса, характеризующего разность плотностей кристаллической и аморфной фаз. Предварительные данные показывают, что если после ориентации большой период не наблюдается, после отжига он проявляется вполне отчетливо.

Как видно из рис. 4, количественного соответствия между относительным изменением E и σ в процессе отжига не наблюдается: снижение E менее значительное, чем для σ . Причина такого несоответствия кроется, на наш взгляд, в том, что изменение E в процессе отжига контролируется двумя процессами: с одной стороны, это процессы «выдергивания» (релаксации) части предельно напряженных цепей аморфной фазы, приводящие как к снижению E , так и σ , а с другой – это процессы совершенствования упорядоченной фазы, которые снижают макроскопическое напряжение, но на значения модуля они оказывают противоположное влияние.

В заключение пользуемся случаем выразить признательность Я. В. Генину за проведение рентгеновских исследований, а О. Ф. Беляеву – за полезные замечания при просмотре рукописи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kawai H. // J. Appl. Phys. Japan. 1969. № 7. Р. 975.
2. Nix E. L., Holt L., McGrath J. C., Ward I. M. // Ferroelectrics. 1981. V. 32. № 1–4. Р. 103.
3. Yamada K., Oie M., Takayanagi M. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1983. V. 21. № 7. Р. 1063.
4. Зеленев Ю. В., Глухов В. А. // Завод. лаб. 1981. № 9. С. 71.
5. Samuels R. J. // J. Polymer Sci. A. 1965. V. 3. № 5. Р. 1741.
6. Гойхман А. Ш., Носов М. П., Бычковский Н. И., Мацбора Н. П., Егоров Б. А., Юдин А. В. // Хим. волокна. 1968. № 4. С. 69.
7. Кучинка М. Ю., Гржималовский А. С., Егоров Б. А., Твердохлеб В. С., Бояр О. А., Анохин В. В. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 1. С. 111.
8. Рысюк Б. Д., Носов М. П. Механическая анизотропия полимеров. Киев, 1978. 230 с.
9. Samuels R. J. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1979. V. 17. № 4. Р. 535.
10. Gedde U. W., Terselius B., Jansson J. F. // Polymer Engng Sci. 1980. V. 20. № 11. Р. 732.

11. Shichijo S., Nisimura K., Shirouzu S., Matsushige K., Takemura T. // J. Appl. Phys. Japan. 1984. V. 23, № 7. P. 846.
12. Young P., Kyn T., Suehiro S., Lin J. S., Stein R. S. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1983. V. 21, № 6. P. 881.
13. Нарнова С. Г., Чевалун С. Н., Попов А. А., Зайков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 327.
14. Кечекян А. С., Орлов Е. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 1. С. 5.
15. Ward J. M. // Text. Res. J. 1964. V. 34. № 9. P. 806.
16. Кудрина М. // Тез. докл. III Междунар. семинара по хим. волокнам. Т. 1. Калинин, 1981. С. 131.
17. Mosley W. W. // J. Appl. Polymer Sci. 1960. V. 3. № 9. P. 266.
18. Gibson A. G., Davies G. R., Ward I. M. // Polymer Engng Sci. 1980. V. 20. № 14. P. 941.
19. Зубов Ю. А., Чевалун С. И., Озерин А. И., Щирец В. С., Селихова В. И., Озерина Л. А., Чичагов А. Е., Аулов В. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1766.
20. Takayagyu M., Imada T., Kajiyama T. J. // Polymer Sci. C. 1966. № 15. P. 263.
21. Егоров Е. А., Жиженков В. В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24, № 1. С. 67.
22. Перепечко И. И., Вербиев В., Кадыров Т. К. // Докл АН СССР. 1984. Т. 275. № 6. С. 1459.
23. Tasaka S., Miyata S. // Ferroelectrics. 1981. V. 32. № 1-4. P. 17.
24. Угевский Л. Е., Верховец А. П. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 3. С. 196.
25. Озерин А. И., Селихова В. И., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф., Баулин А. А., Иванчев С. С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 8. С. 1808.

Московский текстильный институт
им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию
24.II.1986

**STUDY OF UNIAXIAL STRETCHING OF VINYLIDENE
FLUORIDE — TETRAFLUOROETHYLENE COPOLYMER FILMS
BY ACOUSTIC METHOD**

Kochervinskii V. V., Glukhov V. A., Kuznetsova S. Yu.

S u m m a r y

In the necking region the anomalous decrease of the sound rate is observed related with loosening of the amorphous phase. The isometric holding of a material is accompanied by «healing» of these defects. During the formation of the fibrillar structure the modulus of elasticity and average orientation depend essentially on appearance of maximally extended communicating chains under the action of applied stress. Isometric annealing of a material at high strains is accompanied by relaxation of some of the maximally stressed communicating chains of the amorphous phase.