

УДК 541.64:547.321;539.3

О ХОЛОДНОЙ ВЫТАЖКЕ ПЛЕНОК СОПОЛИМЕРА ВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Кочервинский В. В., Глухов В. А., Соколов В. Г.,
Островский Б. И.

Исследовали структурные характеристики двух холоднотянутых пленок сополимера винилиденфторида и тетрафторэтилена, отличающихся в изотропном состоянии конформационным составом межламелярных прослоек и видом надмолекулярной структуры. Смещение конформационного равновесия в сторону переходов $t_1tg^- \rightarrow t_3gt_3g^-$ с формированием при этом сферолитовых структур приводит к появлению в ориентированной пленке субмикротрецин микронного размера.

Открытое в последнее время сильное пьезоэлектричество в ПВДФ и его сополимерах привлекает к этим объектам многих исследователей [1, 2]. Более сильные пьезосвойства в ориентированном состоянии полимера заставляют связывать величину пьезоотклика с особенностями надмолекулярной организации одноосно-вытянутых пленок [3]. Исследования показывают [4], что заметного повышения некоторых пьезомодулей можно достичь формированием в пленке микропустот. В настоящей работе исследовали возможности формирования в указанных пленках микропористой структуры.

Исследовали промышленный сополимер ВДФ с 6 мол.% ТФЭ [5]. Изотропные пленки готовили кристаллизацией из расплава или осаждением из раствора в ДМФА. Одноосную вытяжку пленок осуществляли при 24° на машине «Instron-1122» со скоростью 10 мм/мин. ДЛП в ориентированных пленках измеряли с помощью компенсатора Берека. Измерение малоуглового рентгеновского рассеяния проводили с помощью линейного позиционно-чувствительного детектора. Расстояние образец – детектор составляло 450 мм. Исходный пучок формировался с помощью трехщелевой коллимационной системы [6]. Угловое разрешение установки составляет 0,02°. Интенсивность рассеянного излучения регистрировали поканально с помощью анализатора импульсов и выводили на графопостроитель. Пропускание света пленками изучали с помощью спектрофотометра СФ-26. Для исключения вклада рассеяния от неоднородностей поверхности измерения проводили с иммерсионной средой. Удельную мутность пленок считали по формуле

$$T = T_0 \exp(-\tau d), \quad (1)$$

где T и T_0 – интенсивности соответственно прошедшего и падающего пучков света, d – толщина пленки. Относительное изменение объема $\Delta V/V_0$ при вытяжке оценивали, как и в работе [7],

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{l_0 s - l s_0}{l_0 s_0}, \quad (2)$$

где l_0 , s_0 и l , s – длина и поперечное сечение пленки соответственно до и после вытяжки.

Исследовали две пленки с различающейся морфологией. Пленку I получали кристаллизацией из расплава при его быстром охлаждении. Пленку II кристаллизовали из раствора в ДМФА с последующей сушкой под вакуумом.

Картинны H_v -дифрактограмм (при скрещенных поляризаторах) обоих образцов приведены на рис. 1. Как видно, картина рассеяния света пленкой I имеет вид «+» в области малых углов и вид «Х» в области больших углов. Такие картины характерны для рассеяния или на агрегатах стержней, где надо учитывать эффекты межчастичной интерференции [8], или

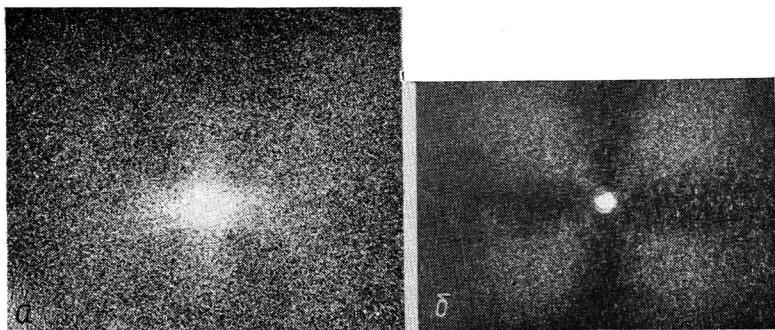


Рис. 1. H_v -дифрактограммы пленок I (a) и II (b)

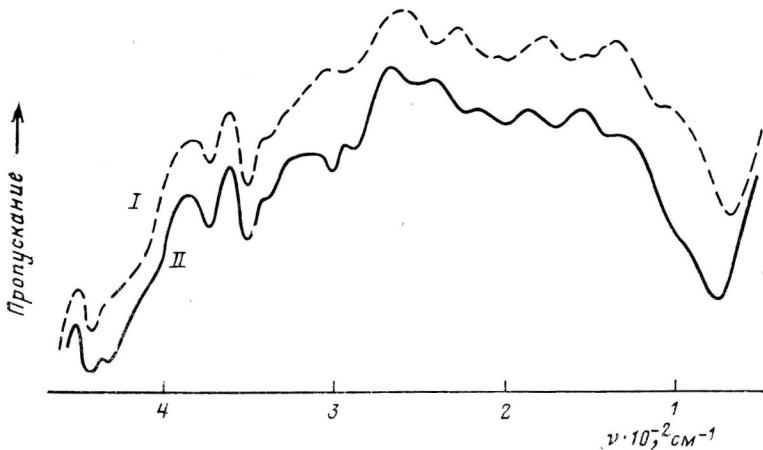


Рис. 2. Спектры в дальней ИК-области изотропных пленок I и II

на стержнеобразных частицах с изменяющимся эллипсоидом поляризумости вдоль их длинной оси [9]. Типичная четырехлепестковая картина рассеяния образца II указывает на образование в ней сферолитов со средним размером 2,6 мкм. Столь отличные для обеих пленок морфологии характеризуются и заметной разницей в их микроструктуре.

На рис. 2 приведены спектры в дальней ИК-области. Как отмечено ранее [5, 10], в изучаемом сополимере наряду с основными изомерами $(-tt-)_n$, которые характеризуются полосами 442 и 70 см^{-1} , присутствуют конформеры $tgtg^-$ (полосы $411, 354, 287, 214, 100\text{ см}^{-1}$) и $t_3gt_3g^-$ (полосы $431, 300, 90\text{ см}^{-1}$). Последние два конформера принимали за дефектные, и их долю оценивали по величине D/d (D — оптическая плотность).

В таблице приведены некоторые характеристики образцов I и II из представленных спектров.

Закаленные образцы с морфологией анизотропных стержней содержат меньшую долю цепей в конформации плоского зигзага. В образце II таких конформеров уже больше. Увеличение D/d для полос 300 и 431 см^{-1} свидетельствует об увеличении концентрации конформеров $t_3gt_3g^-$. Снижение отношения D_{411}/D_{442} указывает на конформационные переходы $tgtg^- \rightarrow (-tt-)_n$. Уменьшение отношения D_{287}/D_{300} означает, что кристаллизация

Характеристики исследованных пленок по ИК-спектрам

Пленка	$D/d, \text{ см}^{-1}$ на частотах					D_{287}/D_{300}	D_{411}/D_{442}	$c(\gamma)$	$\rho, \text{ г/см}^3$	$X, \%$
	70	300	411	431	442					
I	89	4	50	62	88	2,3	0,56	0,56	1,193	49
II	106	19	41	112	129	0,9	0,31	0,73	1,805	52

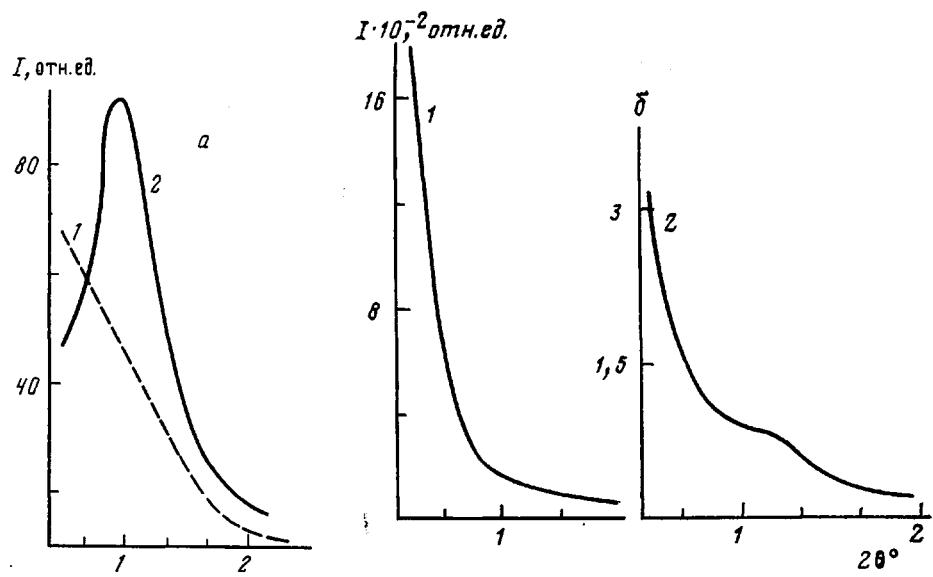


Рис. 3. Интенсивность малоуглового рентгеновского экваториального (1) и меридионального (2) рассеяния ориентированных пленок типа I (а) и II (б). Степень вытяжки 500%, $\tau=51,2$ с, $d=240$ мкм

ция из ДМФА сопровождается переходами $tgtg^- \rightarrow t_3gt_3g^-$. Увеличение концентрации последних конформеров в образце II можно видеть также из повышения величины $c(\gamma)$, которая характеризует долю γ -в их смеси с α -конформерами [5, 10, 11].

Отмеченные конформационные изменения сопровождаются некоторым увеличением плотности: 1,793 и 1,805 г/см³ для образцов I и II соответственно. Усилия при холодной одноосной вытяжке, когда заморожена подвижность в кристаллической фазе, могут генерировать возникновение микропор, как это отмечено ранее для ПВДФ [12, 13]. Поэтому представляло интерес проследить как конформационный состав и морфология изотропных пленок скажутся на этом процессе. Образцы I и II одноосно вытягивали при одинаковых указанных выше условиях вытяжки до кратности (по меткам), равной шести, после чего пленки разгружали.

На рис. 3 представлены кривые малоуглового рентгеновского рассеяния в меридиональном и экваториальном направлениях ориентированных пленок I и II. Толщины пленок и время экспозиции были одинаковыми. В пленке I в меридиональном направлении наблюдается максимум, указывающий на появление большого периода с $L=88$ Å. Экваториальное рассеяние характеризуется монотонным спаданием, причем максимальные интенсивности (при малых углах) сопоставимы с интенсивностями рассеяния в меридиональном направлении.

Для пленки II ситуация иная. В экваториальном направлении интенсивность существенно более высокая, чем для пленки I. В меридиональном направлении она несколько ниже, хотя вполне достаточна, чтобы практически полностью замаскировать слабо интенсивный максимум от большого периода. В совокупности с данными фотометрии полученный результат означает, что в пленке II присутствует заметное число микропустот. Большая их часть имеет форму эллипсоидов, ориентированных длинной осью вдоль вытяжки.

При таких предположениях о природе рассеивающих центров интенсивность рассеяния I имеет вид [6]

$$I = I_0 e^{\frac{-S^2 R g^2}{3}}, \quad (3)$$

где I_0 — интенсивность падающего пучка; $S = \frac{2\pi}{\lambda} (2\theta)$ — вектор рассеяния;

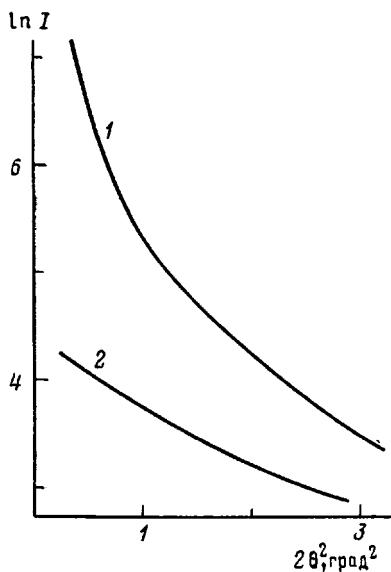


Рис. 4

Рис. 4. Интенсивность малоуглового рентгеновского экваториального рассеяния ориентированных пленок I (1) и II (2) в координатах Гинье

Рис. 5. Зависимости удельной мутности τ от длины волны в пленках I и II

R_g — радиус инерции рассеивающей частицы, который в приближении ее сферичности (радиуса R) имеет вид $R_g^2 = \frac{3}{5}R^2$.

На рис. 4 представлены экспериментальные данные для обеих пленок в полулогарифмических координатах. Как видно, зависимости криволинейны, что при выполнении формулы (3) означает непрерывное распределение микротрешин по размерам ($R \sim 50-100 \text{ \AA}$). Из рис. 4 видно, что в пленке I интенсивность рассеяния во всей области углов заметно ниже, чем в пленке II. При отсутствии интерференции $I(S) \approx N \langle F^2(S) \rangle$, где N — концентрация частиц, а $\langle F^2(S) \rangle$ — среднеквадратичное значение рассеивающей способности частицы. Поэтому из рис. 3, 4 следует, что в пленке II концентрация пор с отмеченными характерными размерами выше, чем в пленке I.

В тех же пленках оценивали рассеивающую способность и для области видимого света. Для этого из величины светопропускания T по формуле (1) вычислили удельную мутность τ , зависимости которой от длины волны для обеих пленок представлены на рис. 5. Из него видно, что величина τ , которая для неокрашенных пленок характеризует их рассеивающую способность, в пленке II на 1,5–2 порядка выше, чем в пленке I. Оценки на основе зависимостей τ от λ показывают, что данным методом выявляются частицы, средний размер которых соизмерим с длиной волны света, причем в случае пленки II надо учитывать еще и интерференционные эффекты.

Анализ формы индикатрисы рассеяния света показывает, что в пленке II рассеяние существенно анизотропное и локализуется преимущественно в направлении, перпендикулярном оси вытяжки, что коррелирует с данными малоуглового рентгеновского рассеяния (рис. 3). В пленке I такая анизотропия существенно слабее. Фоторентгенограммы, снятые в больших углах, показывают в обеих пленках с-текстуру с малым углом разориентации кристаллитов. Поэтому более существенную анизотропию рассеяния света в пленке II не следует связывать с анизотропным расположением элементов надмолекулярных структур (деформированные сферолиты, фибрillы). Более реально объяснить отмеченные эффекты наличием в объеме субмикротрешин микронного размера, которые располагаются преимущественно в направлении вытяжки.

Если исходить из концентрации N сферических субмикротрешин с радиусом R и показателем преломления n , то $\tau \sim N(n - n_c)^2 R^6$, где n_c — пока-

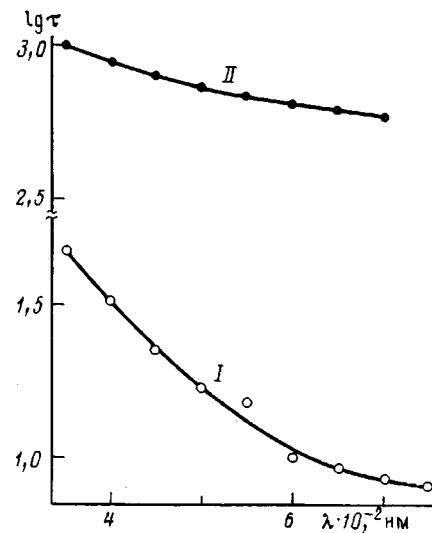


Рис. 5

затель преломления среды, куда погружены сферы [14]. Учитывая сильную зависимость τ от R , существенную разницу в прозрачности пленок I и II можно отнести более высокому радиусу субмикротрещин в пленке II по сравнению с пленкой I.

Различие в показателях преломления n и n_c в последней пленке должно быть также менее существенным, т. е. в пленке II преимущественно возникают «чистые» крейзы, в то время как в пленке I они частично заполнены макромолекулами. Этот вывод подтверждает изменение плотности обеих пленок после холодной вытяжки: в пленке I плотность не изменяется ($\rho=1,793 \text{ г/см}^3$), а в пленке II ρ снижается с 1,805 до 1,700 г/см^3 . Последнее означает, что при неизменности степени кристалличности в пленке II при холодной вытяжке возникает 5% «чистых» крейзов.

Деформация пленки I протекает неоднородно. Это можно видеть из картин интерференции в белом поляризованном свете. Кроме того, в пленке I отмечается более сильный разброс величин ДЛП при усреднении Δn на площади одного размера. Действительно, если в пленке II после холодной вытяжки $\Delta n=(32,5\pm 0,5)\cdot 10^{-3}$, то для пленки I $\Delta n=(30,5\pm 2,5)\cdot 10^{-3}$. Относительное изменение объема, оцененное по формуле (2), для обеих пленок при вытяжке примерно одинаково (0,25). Однако все рассмотренные данные свидетельствуют о том, что избыточный свободный объем в рассмотренных оценках реализуется по-разному. Если в пленке I вдоль фибриллы он проявляется главным образом в неплотных межламеллярных прослойках, то в пленке II это нарушения сплошности (крейзы), гетерогенность которых на оптическом уровне существенно выше. Причиной этого при одинаковых условиях вытяжки могут служить отмеченные выше различия конформационного состава и морфологии.

Ранее [10] показано, что эти различия могут проявлять себя уже на стадии образования пленки. Для образцов с более совершенной и крупносферолитной морфологией наблюдается более высокий предел текучести [10], что, по-видимому, «неблагоприятно» оказывается на структуре в ориентированном состоянии как в нашем случае, так и в других сферолитобразующих полимерах [15]. Отмеченные обстоятельства могут усугубляться тем, что в пленке II, приготовленной кристаллизацией из раствора в ДМФА, наблюдается более высокая концентрация групп $C=C$, идентификацию которых осуществляли по полосам 1620 и 1715 см^{-1} [16].

Пользуемся случаем выразить благодарность Б. В. Локшину за проведение съемок в дальней ИК-области.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kawai H. // Japan J. Appl. Phys. 1969. V. 8. № 7. P. 975.
2. Murayama N., Nakamura K., Obara H., Segawa M. // Ultrasonics. 1976. V. 14. № 1. P. 15.
3. Yamada K., Oie M., Takayanagi M. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1983. V. 21. № 7. P. 1063.
4. McGrath J. C., Holt L., Jones D. M., Ward I. M. // Ferroelectrics. 1983. V. 50. № 1–4. P. 339.
5. Кочервинский В. В., Глухов В. А., Соколов В. Г., Ромадин В. Ф., Мурашова Е. М., Овчинников Ю. К., Трофимов Н. А., Локшин Б. В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1969.
6. Свергун Д. И., Фейгин Л. А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М., 1986. С. 280.
7. Ефимов А. О., Лапшин В. П., Фартунин В. Н., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 588.
8. Hashimoto T., Ebisu S., Kawai H. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1981. V. 19. № 1. P. 59.
9. Морозов Н. В., Ханчик О. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 9. С. 337.
10. Кочервинский В. В., Глухов В. А., Ромадин В. Ф., Соколов В. Г., Локшин Б. В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1916.
11. Servet B., Broussoux D., Micherou F., Bisaro R., Ries S., Merenda P. // Rev. Technol. Thomson-CSF. 1980. V. 12. № 4. P. 761.
12. Касымгин Б. П., Гальперин Е. Л., Цванкин Д. Я. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 6. С. 1365.
13. Andrews G. W., Piercy A. R. // J. Mater. Sci. Letters. 1986. V. 5. № 10. P. 969.
14. Stein R. S., Wilson P. R., Stidham S. N. // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. № 1. P. 46.

15. Durcova O., Hurt V., Diacikova A., Marcian V., Mitterpacchova M. // Chem. Vlakna. 1986. V. 36. № 1/2. P. 57.
16. Пирожная Л. Н., Максимов В. Я., Тарутина Л. И., Мадорская Л. Я. // Журн. прикл. химии. 1982. Т. 55. № 12. С. 2758.

Московский текстильный
институт им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию
15.VII.1987

ON THE COLD STRETCHING OF VINYLIDENE
FLUORIDE — TETRAFLUOROETHYLENE COPOLYMER FILMS

Kochervinskii V. V., Glukhov V. A., Sokolov V. G.,
Ostrovsckii B. I.

S u m m a r y

Structural characteristics of two cold-stretched films of the vinylidene fluoride - tetrafluoroethylene copolymer having in the isotropic state the different conformational compositions of interlamellar layers and different types of the supermolecular structure have been studied. Displacement of the conformational equilibrium in the direction of $tgtg^- \rightarrow tsgt;g^-$ transitions accompanied by formation of the spherulite structures results in appearance of subcrazes of the micron size in the oriented film.