

УДК 541.64:539.3:547.321

Б. В. Кочервинский, В. А. Глухов, В. Г. Соколов,
В. Ф. Ромадин, Б. И. Островский, С. Ю. Кузнецова

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОДНООСНУЮ ВЫТЯЖКУ ПЛЕНОК СОПОЛИМЕРА ВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Исследовано влияние температуры одноосной вытяжки на структурные и конформационные характеристики сополимера винилиденфторида и тетрафторэтилена. Увеличение температуры вытяжки сопровождается снижением плотности упаковки межкристаллитных промежутков. Молекуллярные перегруппировки $TGTG^- \rightarrow T_3GT_3G^-$ в изотропных пленках способствуют увеличению количества участков цепей в конформации плоского зигзага для ориентированного состояния.

ПВДФ и его сополимеры в ориентированном состоянии широко применяют в качестве материалов для пиро- и пьезообразователей. Пьезо- и пироэффициенты могут существенно зависеть от особенностей надмолекулярной структуры полимера. Один из способов ее варьирования — изменение температуры вытяжки. Роль этого фактора обсуждается и при исследовании процессов ориентации в волокнообразующих полимерах, к которым относится и исследуемый сополимер. Для ПВДФ роль температуры вытяжки изучена детально: понижение температуры вытяжки интенсифицирует полиморфный $\alpha \rightarrow \beta$ -переход. Для сополимера даже небольшие добавки тетрафторэтилена (ТФЭ) приводят к кристаллизации в полярной β -фазе [1, 2], поэтому представляет интерес выявить влияние температуры одноосной вытяжки на структурные изменения, не осложненные полиморфными превращениями. В свете последних данных, когда отмечается влияние исходной структуры изотропной пленки на ее свойства в ориентированном состоянии [3—5], исследовали и влияние исходной морфологии и конформационного состава пленок на их деформационные свойства.

Одноосную вытяжку осуществляли на установке «Пистрон-1122» со скоростью 10 мм/мин. Кратность вытяжки λ_m оценивали по меткам. Усадку R рассчитывали по формуле $R = [(\lambda - \lambda_m)/\lambda] \cdot 100\%$, где λ — задаваемая при вытяжке кратность. ДЛП Δn определяли с помощью компенсаторов Берека. Работу деформации на единицу объема определяли из диаграмм $\sigma - \epsilon$. Удельную мутность τ пленок в видимом диапазоне определяли с помощью спектрофотометра СФ-26. Спектры в средней ИК-области получены на спектрометре ИКС-29. Измерение малоглавового рентгеновского рассеяния проводили с помощью линейного позиционно-чувствительного детектора. Расстояние образец — детектор составляло 450 мм. Чувствительная поверхность детектора 10×50 мм. Исходный пучок формировали с помощью трехшаревой коллимационной системы [6]. Угловое разрешение установки составляло $0,02^\circ$. Интенсивность рассеянного излучения регистрировали с помощью анализатора импульсов и выводили на графопостроитель и цифропечать. В случае сравнения картин рассеяния для пленок разной толщины и плотности их приведение осуществлялось по методике, сходной с описанной в работе [7].

Изучено деформационное поведение и некоторые физические характеристики в ориентированном состоянии двух типов пленок сополимеров ВДФ и ТФЭ. Пленку 1 получали кристаллизацией из расплава при его закалке (от температуры 200°) в воду с комнатной температурой. Пленку 2 получили осаждением из 10%-ного раствора в смеси этилацетата : ДМФА = 75 : 24 вес. %. В последнем случае пленку высушивали под вакуумом до постоянного веса. Использовали промышленный сополимер ВДФ с ТФЭ с 6 мол.% последнего. Доля неправильных¹ присоединений N в иссле-

¹ Формула для расчета N , приведенная в работе [2], должна иметь вид $S_f[VDF]/2\beta$, и соответственно значения N должны быть скорректированы множителем 0,5.

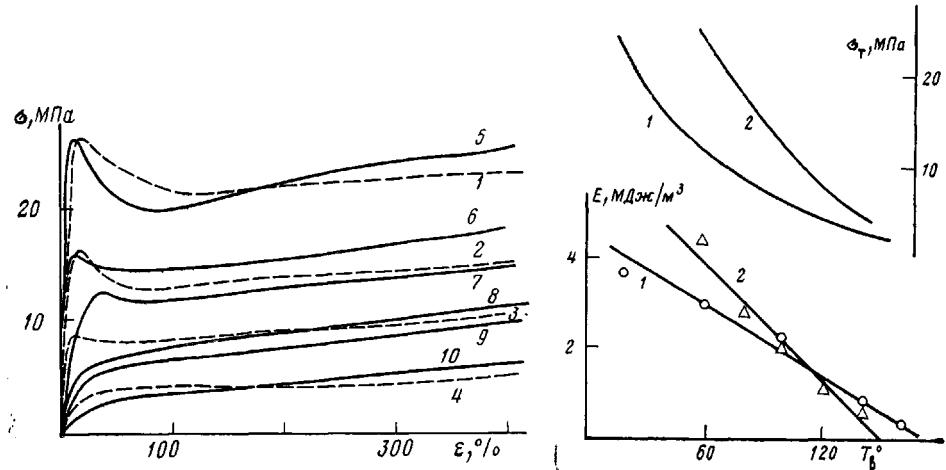


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Диаграммы растяжения для пленок 1 (5–10) и 2 (1–4). $T_b=20$ (5); 40 (6), 60 (1, 7), 100 (2, 8), 120 (3, 9) и 140° (4, 10)

Рис. 2. Зависимости предела текучести и удельной энергии деформации пленок 1 (1) и 2 (2) от температуры их одноосной вытяжки

днованных сополимерах с различным ПТР в предположении, что содержание ВДФ принято за 100%, составляло 4,2–4,5%.

На рис. 1 представлены диаграммы растяжения σ – ϵ обоих типов пленок при разных температурах. Температурные зависимости пределов текучести σ_y (рис. 2) имеют вид, сходный с аналогичными зависимостями для других кристаллизующихся полимеров [8–12]. Из рис. 2 видно, что σ_y для пленок 1 и 2 заметно различаются. Из диаграммы σ – ϵ были рассчитаны объемные плотности энергии E при деформациях, отвечающих областям до максимума σ . При высоких температурах не наблюдается максимума σ , и тогда предел текучести находили по точке диаграммы, получаемой пересечением касательных к кривой σ – ϵ со стороны упругой области и области вынужденной эластичности.

Зависимости E обеих пленок от температуры вытяжки также представлены на рис. 2. Как видно, при вытяжке обеих пленок экспериментальные точки примерно укладываются на прямые подобно тому, как это наблюдалось в работе [10]. На основе развивающихся представлений это означает, что E может быть представлено в виде

$$E = (b/b')\rho C_p(T_{пл} - T_b), \quad (1)$$

где ρ – средняя плотность образца в области температур вытяжки; C_p – средняя удельная теплоемкость; $T_{пл}$ – температура плавления; T_b – температура вытяжки; b и b' – доли вкладов тепловой и механической энергии в преодолении активационного барьера при формировании фибрillлярной структуры. Из зависимостей $E(T)$ с учетом данных по теплоемкости [13] и измеренным значениям ρ были посчитаны b/b' для обеих пленок. Они оказались равными 0,0098 и 0,0156 для пленок 1 и 2 соответственно. Это означает [8, 10], что для последней характерен более высокий вклад тепловой энергии в активацию процесса образования шейки.

Более ранние данные работ [2, 14] показывают, что обе изотропные пленки различаются по ряду характеристик. Морфология пленки 1, согласно данным малоуглового рассеяния поляризованного света [14], характеризуется присутствием частиц в виде агрегатов анизотронных стержней. Морфология пленки 2 характеризуется наличием небольшого числа мелких частиц с низким ДЛП. Некоторые характеристики обеих изотропных пленок представлены ниже в табл. 1.

Пленка 2 характеризуется меньшим размером кристаллитов и более высокой плотностью. Последнее свидетельствует о более высокой степени

кристалличности. Существенные различия в продольной скорости звука и E вряд ли можно связать только со степенью кристалличности. Представляется, что главную роль здесь играет состав конформеров в межламеллярных прослойках. Из приведенных данных видно, что при переходе от пленки 1 к пленке 2 D/d полосы 411 см^{-1} снижается, а полосы 431 см^{-1} повышается. Первая полоса отвечает конформерам $TGTG^-$, а вторая $T_3GT_3G^-$ [2, 5]. Доля последних $C(\gamma)$ можно оценить через оптические плотности отмеченных полос [2, 14]. Как видно, в пленке 2 доля конформеров $T_3GT_3G^-$ в межламеллярных прослойках заметно выше. Эти конформеры характеризуются более высокой плотностью упаковки, что и приводит к более высоким значениям ρ , v , E и к меньшей удельной мутности. Различие в конформационном составе межламеллярных прослоек, как отмечено выше, приводит и к различию механических характеристик при одноосной вытяжке. В частности, более высокий вклад в активацию процесса течения тепловой энергии для пленок 2 следует относить более высокой доле конформеров $T_3GT_3G^-$. Это может достигаться из-за более низкого активационного барьера в молекулярных перегруппировках $T_3GT_3G^- \rightarrow (TT)_n$ по сравнению с перегруппировками типа $TGTG^- \rightarrow (TT)_n$.

На рис. 3 представлены зависимости Δn и R пленок 1 от температуры их вытяжки. Видно, что Δn проходит через максимум для обеих λ_m , в то время как усадка R при тех же температурах минимальна.

Силы энтропийной природы f , обеспечивающие усадку [15], вызванную реакцией проходных цепей, равны

$$f = \frac{kT}{h_0^2} L \cdot La^{-1} \left(\frac{h}{L} \right), \quad (2)$$

где h_0 — среднеквадратичное расстояние между концами предельно напряженных цепей (ПНЦ); L — контурная длина; La^{-1} — обратная функция Ланжевена. Из формулы (2) видно, что следует ожидать монотонного характера изменения f и R с T_b . Противоречие эксперименту (рис. 3) означает, что величина усадочных напряжений определяется не только энтропийными, но и энергетическими факторами. Минимум при $T_b=100-120^\circ$ приходится на область размораживания молекулярной подвижности с высокой степенью кооперативности [14], что может оказаться на величинах f и R .

В предположении двухфазной структуры ориентированного частично кристаллического полимера

$$\Delta n = \Delta n_k^0 f_k X + \Delta n_a^0 f_a (1-X) + \Delta f, \quad (3)$$

где X — степень кристалличности; f_k и f_a — функции ориентации соответственно кристалла и аморфной фазы; Δn_k^0 и Δn_a^0 — собственные значения ДЛП кристалла и аморфной фазы. Если пренебречь ДЛП формы Δ_f , то одной из причин более низких Δn при $T_b=20-40^\circ$ может быть величина f_k . Анализ фоторентгенограмм в больших углах показал, однако, что f_k для пленок с $T_b=20$ и 120° различаются незначительно.

Некоторая информация, касающаяся вклада аморфной фазы в Δn , может быть получена из ИК-спектров. На рис. 4 представлены спектры в поляризованном свете. Можно выделить следующие характеристические

Таблица 1

Характеристики изотропных пленок

Пленка	ρ , г/см ³	v , м/с	E , ГПа	l_{110} , Å	τ_{500} , см ⁻¹	D/d , см ⁻¹		$C(\gamma)$, %
						411	431	
1	1,794	1180	2,49	74	8	49	67	58
2	1,812	1410	3,60	49	2	34	93	73

Примечание. ρ — плотность; v — продольная скорость звука; E — динамический модуль; l_{110} — размер кристаллита по рефлексу 110 β -фазы; τ_{500} — удельная мутность на длине волн 500 нм; D — оптическая плотность; d — толщина пленки; $C(\gamma)$ — процент γ -конформеров в их смеси с α -конформерами.

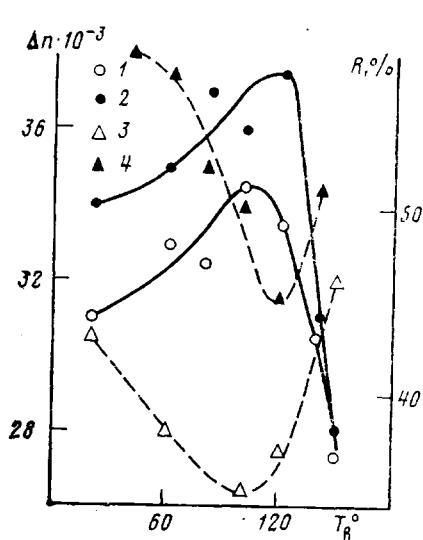


Рис. 3

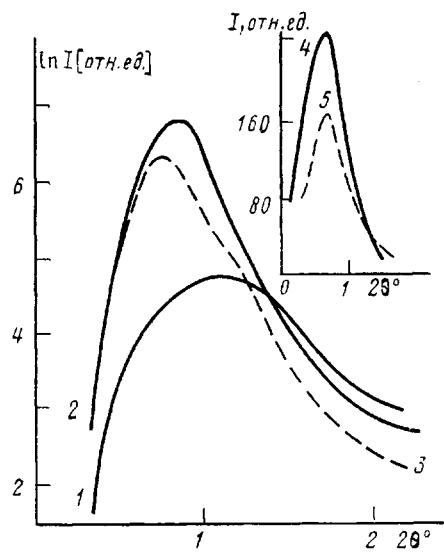


Рис. 5

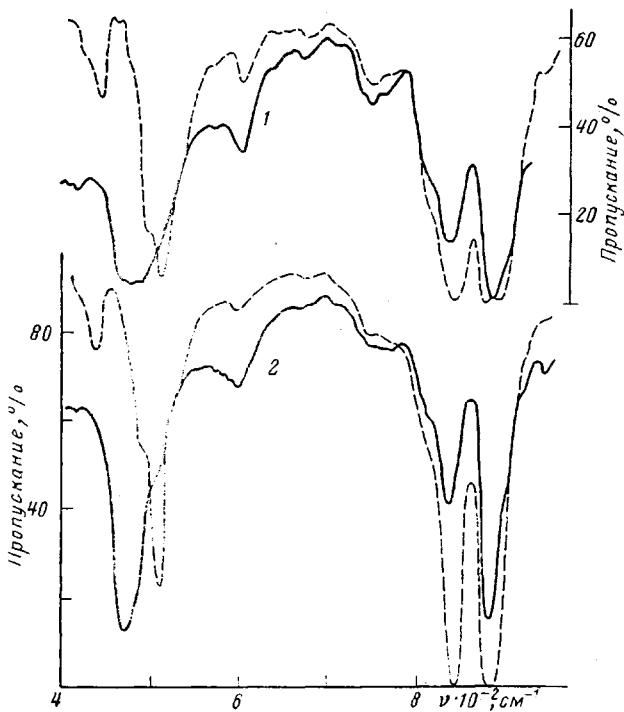


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости величин Δn (сплошные линии) и R (штриховые) в пленках от температуры их одноосной вытяжки при $\lambda_m=3$ (1) и 4 (2) и $\lambda=6$ (3) и 8 (4)

Рис. 4. ИК-спектры в области $400-1000 \text{ см}^{-1}$ для пленок 1 (1) и 2 (2) при расположении вектора E параллельно (сплошные линии) и перпендикулярно (штриховые) оси вытяжки

Рис. 5. Кривые меридионального рассеяния рентгеновских лучей от пленок 1 (1-4) и 2 (5). Условия вытяжки (в числителе — T_g , в знаменателе — λ_m): $20/3,2$ (1); $120/4,1$ (2); $150/3,2$ (3); $100/4,0$ (4) и $100/3,6$ (5)

полосы: $442, 470, 508 \text{ см}^{-1}$. Они характеризуют конформацию плоского зигзага в β -фазе сополимера [16, 17]. Полоса 530 см^{-1} , которая проявляется в виде плеча к полосе 508 см^{-1} , характерна для конформации $TGTG^-$. Полосы 490 и 600 см^{-1} , скорее, связаны с неупорядоченной фазой [16, 18].

Из спектров в поляризованном свете оценивали дихроичное отношение названных полос и считали приведенной к единичной толщине пленки d оптическую плотность D/d . Полученные данные показывают, что для пленок с $T_b=20-40^\circ$ характерно повышенное содержание конформеров $TGTG^-$, подсчитанное по полосе 530 см^{-1} . Полоса 490 см^{-1} , имеющая параллельную поляризацию [16], испытывала инверсию дихроизма: при $T_b=20^\circ D_{\parallel}/D_{\perp}=0,8$, $D/d=573 \text{ см}^{-1}$ и при $T_b=40^\circ D_{\parallel}/D_{\perp}=0,7$, $D/d=590 \text{ см}^{-1}$. Высокие значения D/d свидетельствуют о повышенной концентрации гош-конформеров в аморфной фазе [16, 19], а дихроичное отношение <1 указывает на возможность расположения части конформеров перпендикулярно направлению вытяжки. В соотношении (3) для Δn это приведет к снижению f_a вплоть до отрицательных значений ($f_a=-0,5$ соответствует перпендикулярному расположению конформеров). Это может быть одной из причин пониженного значения Δn в пленках с низкой T_b .

Резкое снижение Δn при $T_b \geq 140^\circ$ вызвано, на наш взгляд, уменьшением ДЛП в обеих фазах. Действительно из табл. 2 видно, что для пленки 1 увеличение T_b от 60 до 140° сопровождается заметным снижением дихроичного отношения полос 470 , 508 , 600 см^{-1} . Концентрация конформеров с полосой 470 см^{-1} существенно уменьшается, а доля конформеров с характерной полосой 600 см^{-1} несколько увеличивается. Отчетливо наблюдается инверсия дихроизма полосы 490 см^{-1} , что надо отнести к повышению вероятности расположения соответствующих конформеров перпендикулярно оси вытяжки. Анализ фоторентгенограмм для пленок с $T_b=150^\circ$ свидетельствует о возникновении заметной разориентации кристаллитов. Отмеченные различия находят отражение и в кривых малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (рис. 5). Увеличение T_b приводит к обычному изменению характеристик большого периода L — его росту [20–22]. Качественно ход изменения величины большого периода и интенсивности малоуглового максимума с T_b предсказывается [23] при обсуждении эффектов отжига в ориентированных кристаллизующихся полимерах. Кривые малоуглового рассеяния также характеризовали длиной области когерентного рассеяния r_c , который считали через полуширину максимума $\Delta 2\theta$ на половине высоты ($r_c \approx \lambda/\Delta 2\theta$). Данные по обеим пленкам представлены в табл. 3.

Как видно, для обеих пленок увеличение температуры вытяжки приводит к возрастанию большого периода и сужению кривой рассеяния. Последнее обстоятельство может частично объяснить увеличение интенсивности максимума в пленках 1 с различной температурой вытяжки ($I_{\max} \sim r_c^2$) [24]. Другой причиной увеличения интенсивности малоуглового максимума в пленках с более высокой температурой вытяжки является снижение плотности аморфных прослоек. Действительно, для $T_b=140^\circ$ отмечается заметное снижение D/d для полосы 470 см^{-1} , уменьшение дихроичного отношения для полос 470 , 508 , 530 , 600 см^{-1} и ярко выраженная инверсия дихроизма полосы 490 см^{-1} . Некоторое увеличение

Таблица 2

Характеристики пленок 1 и 2, полученные из ИК-спектров

T_b	λ_M	$\frac{D_{\perp}}{D_{\parallel}}$	$\frac{D}{d}$, см^{-1}	$\frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}}$	$\frac{D}{d}$, см^{-1}	$\frac{D_{\perp}}{D_{\parallel}}$	$\frac{D}{d}$, см^{-1}	$\frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}}$	$\frac{D}{d}$, см^{-1}	$\frac{D_{\perp}}{D_{\parallel}}$	$\frac{D}{d}$, см^{-1}	$\frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}}$	
		при значении v , см^{-1}											
		442		470		508		490		530		600	
60	3,7	1,5	108	11,6	279	3,8	381	1,1	430	3,7	95	2,7	58
	2,6	—	—	17,1	590	3,4	1074	1,8	736	—	—	3,0	107
140	3,1	2,0	149	5,5	182	2,4	416	0,6	390	2,6	166	1,8	86
	3,7	—	—	8,8	435	2,3	735	0,9	523	—	—	2,0	93

Примечание. Величины в числителе относятся к пленке 1, в знаменателе — к пленке 2.

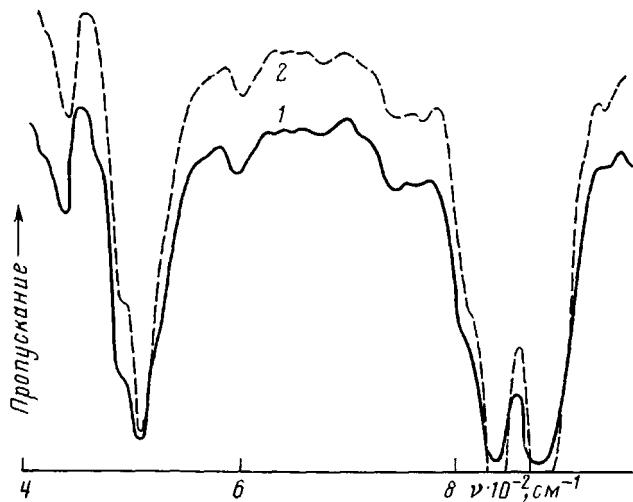


Рис. 6. ИК-спектры в перпендикулярно поляризованном свете пленок 1 (1) и 2 (2). Условия вытяжки: $T_b = 60^\circ$ (1, 2); $\lambda_m = 3,7$ (1) и $2,6$ (2); толщина пленки 24 (1) и 14 мкм (2)

D/d для полос 442 и 508 см^{-1} может соответствовать образованию в этих условиях более совершенных кристаллитов β -фазы, что увеличивает разницу плотностей кристаллической и аморфной фаз и создает дополнительные условия для увеличения интенсивности малоуглового рефлекса.

Кривые 4 и 5 на рис. 5 приведены для двух пленок 1 и 2 с одинаковой толщиной и одинаковыми условиями вытяжки. Видно, что в пленке 2 интенсивность в максимуме ниже, чем в пленке 1. Меньшая полуширина максимума в пленке 2 свидетельствует о том, что полидисперсность больших периодов может только усугублять отмеченную разницу в величинах максимумов. Данные табл. 2, где сопоставлены спектральные характеристики обеих пленок, полученных в сходных условиях, говорят о следующем: дихроизм полос 442, 470, 490 и 600 см^{-1} всегда выше в пленке 2.

Существенное возрастание D/d для полос ² 442 и 508 см^{-1} указывает на заметное увеличение количества конформеров TT . Из рис. 4 видно, что форма основных полос для пленок 1 и 2 заметно различается, причем для последней эти полосы заметно уже, и их дихроизм заметно выше. Здесь приведены пленки, ориентированные при разных температурах, поэтому

Таблица 3

Характеристики пленок 1 и 2, полученные из кривых малоуглового рентгеновского рассеяния

T_b	$L, \text{ \AA}$	$r_c, \text{ \AA}$	T_b	$L, \text{ \AA}$	$r_c, \text{ \AA}$
20	—	—	120	122 113	220 221
60	— 81	— 78	140	— 140	— 189
80	— 84	— 120	150	158 —	224 —
100	— 98	— 189			

Примечание. В числителе — значения для пленки 1, в знаменателе — для пленки 2.

² Не имеет смысла учитывать абсолютные значения D/d , поскольку они определяются способом выбора базовой линии. В работе анализируется характер изменения этой величины при одинаковом способе проведения базовой линии для пленок с различными условиями вытяжки.

для исключения последнего фактора на рис. 6 сопоставлены спектры для обеих пленок, ориентированных при одинаковых температурах. В пленках 2 полосы действительно уже, что для полос кристалличности объясняем снижением дефектности кристаллитов.

Температурный фактор на содержание тех или иных конформеров и на дихроичное отношение соответствующих полос в пленке 2 действует так же, как и в пленке 1, однако при прочих равных условиях количество групп в конформации плоского зигзага и их ориентация в пленке 2 выше. Причина такого различия кроется в особенностях молекулярного и конформационного состояний изотропных пленок. Как отмечалось, при переходе от пленки 1 к пленке 2 в межламеллярных прослойках происходит обеднение конформерами типа $TGTG^-$ вследствие их перехода в $T_3GT_3G^-$. Последние, как показано ранее [5], определяют особенности молекулярных перегруппировок при формировании микрофибриллярной структуры и обеспечивают более эффективный переход при вытяжке участков цепей в конформацию плоского зигзага, что и отмечено экспериментально.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lando J. B., Doll W. W. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1968. V. 2. № 2. P. 205.
2. 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.
3. Ito M., Tanaka K. // Polymer J. 1986. V. 18. № 7. P. 557.
4. Ганин Л. А., Марихин В. А., Мясникова Л. П., Будгов В. П., Мясников Г. Д. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 5. С. 329.
5. Кочервинский В. В., Глухов В. А., Ромадин В. Ф., Соколов В. Г., Локшин Б. В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1916.
6. Свергун Д. И., Фейгин Л. А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М., 1986. С. 280.
7. Саркисов В. Ш., Мясникова Н. В., Занегин В. Д., Смирнов В. Д., Герасимов В. И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 647.
8. Thompson A. B. // J. Roy. Inst. Chem. 1961. V. 85. № 8. P. 293.
9. Olf H. G., Peterlin A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1974. V. 12. № 11. P. 2209.
10. Hartmann B., Cole R. F. // Polymer Engng. Sci. 1983. V. 23. № 1. P. 13.
11. Kamei E., Brown N. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 4. P. 543.
12. Sawatari C., Matsuo M. // Text. Res. J. 1985. V. 55. № 9. P. 547.
13. Michron F. // Rev. Techn. Thomson CSF. 1979. V. 11. № 3. P. 513.
14. Кочервинский В. В., Лущекин Г. А., Войтешонок Л. И., Ромадин В. Ф., Соколов В. Г. // Пласт. массы. 1988. № 6. С. 20.
15. Decandia F., Russo R., Vittoria V., Peterlin A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1982. V. 20. № 7. P. 1175.
16. Kobayashi M., Tashiro K., Tadokoro H. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 2. P. 158.
17. Tashiro K., Kobayashi M., Tadokoro H. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 6. P. 1757.
18. Макаревич Н. И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1965. № 2. С. 341.
19. Oka Y., Koizumi N. // Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. 1985. V. 63. № 3. P. 192.
20. Peterlin A., Cornelliussen R. // J. Polymer Sci. A-2. 1968. V. 6. № 7. P. 1273.
21. Nakayama K., Kametsuna M. // J. Mater. Sci. 1975. V. 10. № 7. P. 1105.
22. Зверев М. П., Половикова Л. А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 11. С. 2418.
23. Yen G. S. Y., Hosemann R., Loboda-Cackovic J., Cackovic H. // Polymer. 1976. V. 17. № 4. P. 309.
24. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л., 1977. С. 288.

Московский текстильный институт
им. А. Н. Косягина

Поступила в редакцию
12.05.88

V. V. Kochervinskii, V. A. Glukhov, V. G. Sokolov, V. F. Romadin,
B. I. Ostrovskii, S. Yu. Kuznetsova

TEMPERATURE EFFECT ON UNIAXIAL STRETCHING OF FILMS OF THE COPOLYMER OF VINYLIDENE FLUORIDE AND TETRAFLUOROETHYLENE

Summary

Effect of temperature of the uniaxial stretching on structural and conformational characteristics of the copolymer of vinylidene fluoride and tetrafluoroethylene has been studied. Enhancing of stretching temperature results in decrease of the density of packing of intercrystallite parts. $TGTG^- \rightarrow T_3GT_3G^-$ molecular rearrangements lead to increase of the amount of chains fragments in the conformation of the planar zigzag for the oriented state.