

УДК 541.64:539.199

© 1989 В. В. Кочервинский, В. О. Глухов, В. Г. Соколов,
Л. Я. Мадорская, Е. В. Локшин

О КОНФОРМАЦИОННЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ИЗОТРОПНЫХ И ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДОВ

Исследованы процессы высокоэластической и упругой деформации изотропных и одноосновно вытянутых пленок ПВДФ. Отмечено влияние конформационного состава межламелярных прослоек в изотропной пленке на процессы их одноосной вытяжки. При упругом нагружении одноосно вытянутых пленок, содержащих смесь α - и β -кристаллитов, отклик сводится к процессам доориентации главным образом длинных *транс*-последовательностей.

ПВДФ и его сополимеры привлекают внимание исследователей по причине сочетания ценных физико-химических свойств. Обнаруженное в этих соединениях сильное пьезоэлектричество инициировало их использование в качестве материала для преобразователей энергии. Повышение величин пьезоконстант указанных материалов требует выяснения молекулярных механизмов пьезоэффекта. Поэтому в данной работе анализируются некоторые особенности конформационной структуры в изотропных и ориентированных ПВДФ.

Исследовали гомополимер, полученный эмульсионным способом. Изотропные пленки готовили кристаллизацией из расплава при варировании температурно-временных условий или выпариванием из 10%-ного раствора в ацетоне с последующей сушкой под вакуумом при 50° до постоянного веса. Исследовали также экструдированные пленки (температура головки 280°, кратность вытяжки $\lambda=1.5$).

Ориентацию пленок осуществляли при $T_b=80^\circ$ со скоростью 10 мм/мин до кратности вытяжки $\lambda=2.5-2.7$. Плотность пленок измеряли флотационным методом. Скорость звука на частоте 200 кГц измеряли импульсным методом [1].

ИК-спектры в средней области сняты на спектрометре ИКС-29, а в дальней области — на фурье-спектрометре «Bruker IFS-113V» с разрешением 2 см^{-1} . Малоугловое рассеяние поляризованного света (МРПС) получено для $\lambda=632.8 \text{ нм}$ с регистрацией индикаторы рассеяния на фотопленку.

В первой части работы изучено деформационное поведение двух изотропных пленок ПВДФ. Пленка 1 кристаллизовалась из низкокипящего растворителя ацетона, а пленка 2 кристаллизовалась по режиму, включающему изотермическую (150° , 1 ч) и неизотермическую (медленное охлаждение от 150° до 20°) кристаллизацию.

Ультразвуковым методом изучали ориентационное поведение пленок в области перехода их в шейку и в области формирования фибрillлярной структуры.

На рис. 1 представлены зависимости скорости звука вдоль оси вытяжки V от относительной деформации. Прежде всего следует отметить существенную разницу в значениях V исходных пленок. Анализ индикаторы МРПС и картин поляризованной микроскопии показывает, что в обеих пленках надмолекулярная структура реализуется в виде сферолитов. Однако их характеристики в обеих пленках существенно различаются. В пленке 1 объемная доля сферолитов $<100\%$, а их средний размер на порядок ниже, чем в пленке 2. Отмеченные различия в морфологии сопровождаются и конформационными изменениями.

На рис. 2 представлены спектры в дальней ИК-области обеих пленок. В соответствии с литературными данными пленки преимущественно кристаллизуются, образуя α -фазу. Об этом свидетельствует наличие интенсивных полос, характерных для конформации $TGTG^-$ [2]: 530, 411, 354, 287, 214, 100 см^{-1} . Для пленки 2 вследствие малой полуширины полосы 411 см^{-1} отчетливо видны полосы 431 и 442 см^{-1} , характерные для

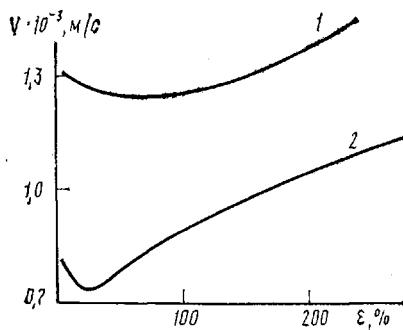


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости скорости звука в пленках 1 и 2 от относительной деформации ϵ

Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектры изотропных пленок 1 и 2

конформаций $T_3GT_3G^-$ и TT соответственно. Появление первых может быть следствием частичного полиморфного превращения $\alpha \rightarrow \gamma$ на неизотермической стадии кристаллизации [3]. Для пленки 1 наряду с отмеченными полосами видны еще две полосы, характерные для конформации плоского зигзага: 510 и 470 cm^{-1} .

Осаждение ПВДФ из низкокипящего растворителя характеризуется высокой скоростью кристаллизации, и процесс может быть уподоблен кристаллизации в условиях быстрой закалки расплава. Недавно [4–6] получено сообщение о том, что при быстрой закалке ПВДФ из расплава возможна частичная кристаллизация с образованием β -фазы. Появление в пленке 1 полос 510, 470 и 442 cm^{-1} также свидетельствует о возможности частичной кристаллизации в полярной β -фазе. Ее долю можно оценить по соотношению оптических плотностей D полос 510 и 530 cm^{-1}

$$F(\beta) = \frac{D_{510}}{0,81D_{530} + D_{510}} \quad (1)$$

Оценка $F(\beta)$ по формуле (1) дает значение доли β -фазы в пленке 1, составляющее 0,15.

Как отмечалось выше, наличие в пленках 1 и 2 полосы 431 cm^{-1} подтверждает возможность образования в них изомеров $T_3GT_3G^-$. Долю изомеров $T_3GT_3G^-$ в смеси с $TGTG^-$ можно оценить, согласно работе [7], как

$$c(\gamma) = \frac{D_{431}}{D_{411} + D_{431}} \quad (2)$$

Эти результаты наряду с другими характеристиками обеих пленок представлены в таблице. Из нее видно, что в пленке 1 доля γ -изомеров существенно выше. Коэффициенты поглощения D/d полосы 442 cm^{-1} для обеих пленок свидетельствуют о том, что в пленке 1 выше и доля конформеров TT . Существенно более низкое значение D/d для полос 214 и 411 cm^{-1} означает, что условия кристаллизации изотропной пленки 1 способствуют обогащению конформерами TT и $T_3GT_3G^-$ за счет обеднения конформерами $TGTG^-$.

Согласно данным ЯМР ^{19}F , количество дефектов «голова к голове» в продукте эмульсионной полимеризации составляет 5 %, что выше, чем в полимере, полученном по суспензионному способу полимеризации. Более высокая доля указанных дефектов создает при прочих равных условиях предпосылки к кристаллизации в полярной β -фазе [8]. Кристаллизация из полярного растворителя, где особую роль могут играть ионогенные примеси [9], может реализовать такие предпосылки в форме повышенной концентрации участков цепи в конформациях TT и

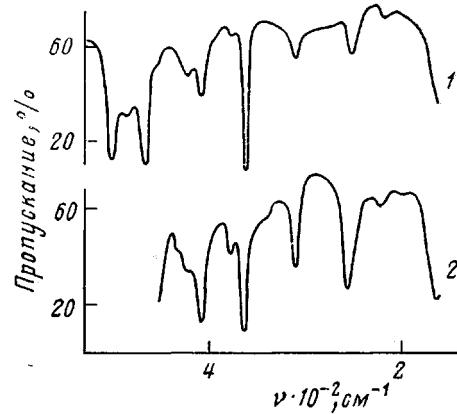


Рис. 2

Характеристика пленок из гомополимера

Способ получения	$\varepsilon, \%$	D/d (см ⁻¹) при частотах, см ⁻¹					$F(\beta)$	$c(V)$	$\rho_0, \text{г/см}^3$	R при частотах, см ⁻¹					
		442	431	411	211	100				485	510	8.0	530	765	855
Изотропная кристаллизация из ацетона	—	32	65	127	70	182	0,15	0,34	1,776	—	—	—	—	—	—
Изотропная кристаллизация из расплава	—	19	49	227	114	179	—	0,18	—	—	—	—	—	—	—
Экструдирование	—	—	—	—	—	—	0,45	—	1,765	0,45	1,8	—	—	—	—
Ориентирование	0	—	—	—	—	—	0,44	—	1,782	2,8	5,1	7,0	17	18,4	26,4
	3,4	—	—	—	—	—	0,44	—	—	3,0	5,5	7,7	10,2	15,3	21,7
	7,4	—	—	—	—	—	0,46	—	—	3,2	5,4	8,9	—	15,2	—

$T_3GT_3G^-$. Более высокое значение скорости звука (динамического модуля) в исходной пленке (рис. 1) может быть следствием указанной особенности¹. Из того же рисунка видно, что различия в конформационном составе изотропных пленок проявляются и в процессах одноосной вытяжки.

В частности, видно, что во всем диапазоне ε значения V для пленки 1 выше, чем для пленки 2. Средние напряжения в области высокоэластичности в пленке 1 также выше. Такая связь σ , и конформационным состоянием изотропной пленки нами была уже отмечена для сополимера ВДФ и ТФЭ [10]. Здесь же было обращено внимание и на связь конформационного состава межламелярных прослоек с характером изменения скорости звука в области формирования шейки. Ранее было показано [1], что ее образованию предшествует аномальное снижение V , связываемое с разрыхлением упаковки макромолекул, которое может иметь место в процессах плавление – рекристаллизация при формировании шейки [11, 12]. Как видно из рис. 1, в пленке 1, где отмечается повышенное содержание межламелярных участков цепей в конформации TT и $T_3GT_3G^-$, область характерного минимума V выявлена не столь резко, как в пленке 2, и простирается до $\varepsilon \approx 70\text{--}80\%$. Таким образом, обогащение изотропных пленок конформерами TT и $T_3GT_3G^-$ вследствие снижения числа $TGTG^-$ приводит к более «мягким» условиям перехода в фибрillлярную морфологию.

На рис. 3 представлены кривые анизотропии динамического механического модуля E для трех исследуемых пленок. При комнатных температурах модуль упругости изотропной пленки максимален. Модуль упругости ориентированных пленок существенно анизотрен (с минимумом при $\phi=45^\circ$) и заметно ниже. Подобный результат был получен ранее и для фторопластовых пленок [13]. Для экструдированной пленки с не-высокой кратностью вытяжки модуль в направлении $\phi=0^\circ$ ниже, чем в направлении $\phi=90^\circ$. Из таблицы следует, что даже при таких кратностях вытяжки доля β -фазы достигает значений 0,45. Однако дихроизм полосы 530 см⁻¹ мал, а дихроизм полосы 510 см⁻¹ оказался <1 . Последнее обстоятельство означает, что конформеры, поглощающие в данной области, имеют тенденцию к расположению перпендикулярно оси вытяжки ($\phi=0$). Это может объяснять более низкое значение модуля упругости в направлении $\phi=0$ по сравнению с $\phi=90^\circ$.

Увеличение кратности вытяжки до $\lambda=2,7$ (кривая 3) приводит к существенному росту E_{90° и слабому изменению E_{0° . Первое коррелирует с

¹ Данные о соотношении конформеров в обеих пленках из ИК-спектров получены при $\sim 30^\circ$, в то время как значения V представлены при 80° . Однако температурные зависимости V показывают, что соотношение скоростей звука в пленках 1 и 2 остается таким же и при $20\text{--}30^\circ$.

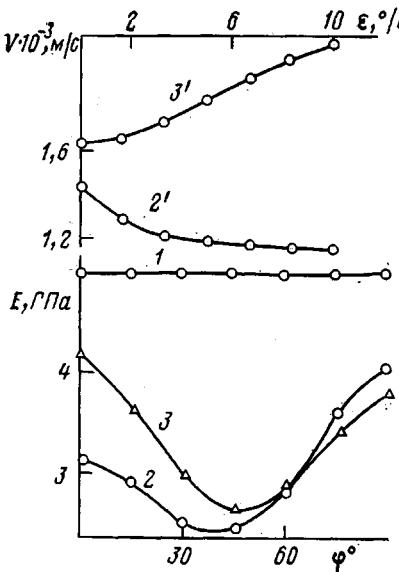


Рис. 3

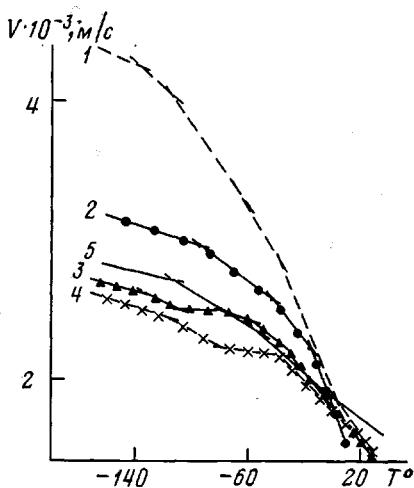


Рис. 4

Рис. 3. Кривые, показывающие анизотропию динамического модуля упругости (1–3) и изменение скорости звука (2', 3') при упругом нагружении экструдированной (2') и ориентированной пленок (3') при 22°

Рис. 4. Температурные зависимости скорости звука в ориентированных пленках при измерении под углом $\phi=0$ (1, 2) и 90° (3, 4) для $\lambda=2,7$ (1, 4) и $1,5$ (2, 3). Показаны также данные для изотропной пленки (5)

существенным увеличением дихроизма полос 510 и 530 cm^{-1} , однако доля β -фазы остается практически неизменной (таблица). Температурные зависимости скорости звука (рис. 4) в области $<0^\circ$ характеризуются наличием трех релаксационных процессов с температурами $\beta=(\sim -40^\circ)$, $\gamma=(\sim -120^\circ)$ и δ =переходов ($<-120^\circ$). Как и в пленках фторопласта [14], низкотемпературные значения скорости наибольшие для ориентированного состояния ($\phi=0^\circ$). Таким образом, переход к ориентированному состоянию порождает структуру, способствующую интенсивной термической генерации конформационных дефектов путем возникновения интенсивных форм подвижности в β -, γ - и δ -областях релаксации. Как следствие, модуль упругости при комнатной температуре для ориентированных пленок может быть существенно ниже, чем в изотропной (рис. 3).

На рис. 5 представлены H_v -дифрактограммы в видимом свете некоторых ориентированных пленок. Экструдированная пленка в отличие от изотропных, кристаллизованных из расплава, характеризуется, как видно, наличием частиц в виде оптически анизотропных стержней [14]. Если изотропная пленка содержит сферолиты малых размеров, то после вытяжки индикаториса рассеяния имеет характерный вид (рис. 5, б). Картина рассеяния похожа на описанную авторами работ [15, 16] и соответствует рассеянию на надмолекулярных структурах двух различных типов. По предположению авторов работы [16], одним из центров рассеяния являются частично остающиеся исходные сферолиты. В них следует ожидать наличие кристаллов α -фазы.

На рис. 6 (кривая 1) представлены спектры в дальней ИК-области такой пленки. Действительно, наличие полос $100, 214, 287, 355, 411\text{ cm}^{-1}$ подтверждает присутствие конформеров $TGTG^-$, характерных для α -фазы. Однако заметный дихроизм отмеченных полос говорит о хорошей ориентированности таких конформеров. Участки сильно сдеформированных сферолитов (экваториальная область рассеяния) могут содержать кристаллы β -фазы. Об их наличии можно судить по полосам 442 и 70 cm^{-1} .

На рис. 5 в представлена H_v -дифрактограмма для ориентированной пленки из изотропной с большим размером сферолитов (типа 2). Такой вид индикаторисы рассеяния с учетом данных по виду V_v -дифрактограмм

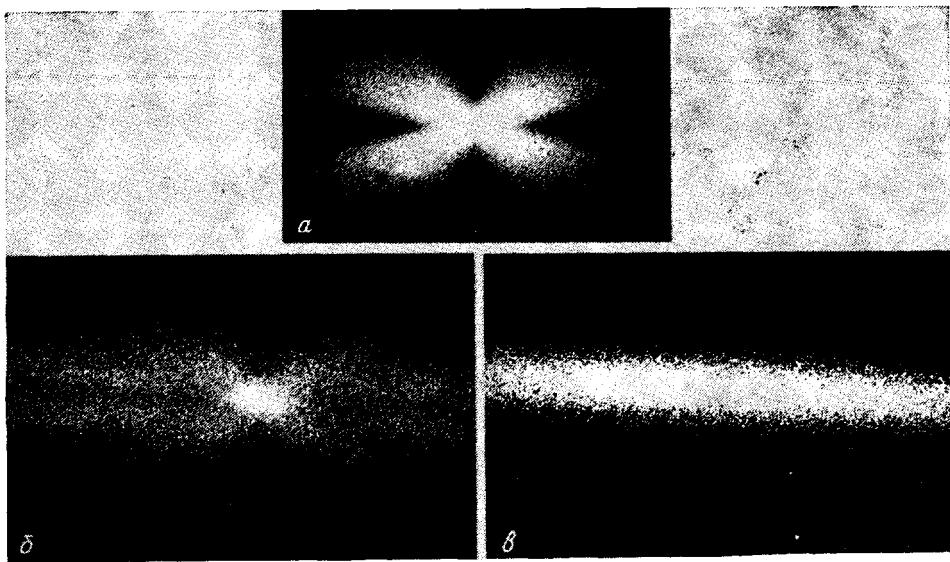


Рис. 5. H_v -дифрактограммы в видимом свете для экструдированной (а) и ориентированных пленок при $\lambda=4$ со сферолитами в изотропном состоянии малых (б) и больших размеров (в)

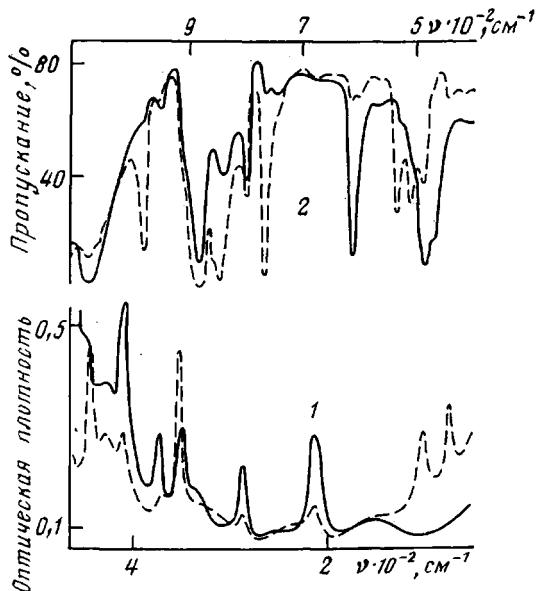


Рис. 6. ИК-спектры в дальней (1) и средней областях (2) для пленки, полученной вытяжкой до $\lambda=4$ при 80° и содержащей в изотропном состоянии сферолиты малого размера (1), а также ориентированные пленки с $\lambda=2.7$ (2). Сплошные линии — направление вектора E параллельно, штриховые — перпендикулярно оси вытяжки

и значениям удельной мутности пленок позволяет считать, что рассеяние происходит на микропустотах, имеющих вид эллипсоидов с длинной осью, расположенной вдоль направления вытяжки. Такая морфология характеризуется низкой прочностью в поперечном направлении. Предпосылками для формирования такой морфологии может служить большой размер исходных сферолитов совместно с обсуждавшимся выше конформационным составом в пленках типа 2.

В последней части работы изучали конформационные изменения в ориентированной пленке при ее упругом нагружении в направлении вытяжки. Экспериментальные данные (рис. 6) для исходной пленки показывают, что кристаллы присутствуют в α - и β -модификациях. О первой

говорят полосы 530, 612, 765, 795, 855, 975 см^{-1} , о второй — полосы 442, 470, 510 и 840 см^{-1} . Как было отмечено, доля β -фазы составляла 0,44. При упругом нагружении можно было ожидать обратимого превращения $\alpha \rightarrow \beta$, что могло бы помочь в понимании молекулярных механизмов пьезоэлектричества в этих соединениях. В таблице представлены значения доли β -фазы при упругом нагружении, рассчитанной по соотношению оптических плотностей полос 530 и 510 см^{-1} . Видно, что при $\epsilon=7,4\%$ $F(\beta)$ увеличивается всего лишь на 0,02. В то же время, как следует из рис. 3, скорость звука для той же пленки в направлении $\varphi=0$ при этом возрастает весьма заметно (кривая 3'). Из таблицы видно, что при этом заметно изменяются и дихроичные отношения полос ИК-спектров. Полоса 510 см^{-1} отвечает конформерам TT , а полоса 840 см^{-1} — конформерам $T_m \geq 3$ [17].

Значение R полосы 840 меняется при нагружении более существенно, чем полосы 510 см^{-1} . Это означает, что более длинные *транс*-последовательности доориентируются в поле внешних сил более эффективно. Некоторый рост R полосы 485 см^{-1} свидетельствует о некоторой доориентации участков цепей в аморфной фазе. Наоборот, ориентация конформеров $TGTG^-$ (полосы 530, 765, 855 см^{-1}) с нагружением уменьшается. Сходный характер изменения ориентации участков цепей в конформации плоского зигзага при упругом нагружении отмечен нами и в сополимере ВДФ и ТФЭ [18]. В этой связи отклик на механическое воздействие ориентированных ПВДФ и его сополимеров может сводиться к процессам доориентации главным образом длинных последовательностей в конформации плоского зигзага. Это согласуется с моделью 60%-ных доменных стенок, развивающейся в работе [19].

Из рис. 3 также следует, что процессы доориентации при упругом нагружении протекают эффективно только тогда, когда исходная пленка характеризуется высокой степенью ориентации кристаллов. Действительно, для экструдированной пленки (с малой λ и низким значением функции ориентации кристаллитов) упругое нагружение приводит к снижению скорости звука (кривая 2). Это означает, что средняя ориентация цепей при этом понижается. Здесь отмечаются такие же явления, как при образовании шейки из изотропного сополимера ВДФ и ТФЭ [1, 10] и гомополимера (рис. 1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочервинский В. В., Глухов В. А., Кузнецова С. Ю. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1530.
2. Latour M., Montauer A., Galtier M., Geneves G. // J. Polymer. Sci. Polymer Phys. Ed. 1981. V. 19. № 7. P. 1121.
3. Кочервинский В. В., Данилюк Т. Е., Мадорская Л. Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 619.
4. Oka Y., Koizumi N. // Bull. Just. Chem. Res. Kyoto Univ. 1985. V. 65. № 3. P. 192.
5. Yang D., Chen Ye. // J. Mater. Sci. Letters. 1987. V. 6. № 5. P. 599.
6. Hsu C. C., Geil P. H. // Polymer Commun. 1986. V. 27. № 4. P. 105.
7. Servet B., Broussoix D., Micheron F., Bisaro R., Ries S., Merenda P. // Rev. Techn-Thomson-CSF. 1980. V. 12. № 14. P. 761.
8. Lando J. B., Doll W. W. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1968. V. 2. № 2. P. 205.
9. Grubb D. T., Cebbe P., Choi K. W. // Ferroelectrics. 1984. V. 57. № 1-4. P. 121.
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. Wignal G. D., Wu W. // Polymer Commun. 1983. V. 24. № 12. P. 354.
12. Phillips P. J., Philpot R. J. // Polymer Commun. 1986. V. 27. № 10. P. 307.
13. Кочервинский В. В., Глухов В. А., Локшин Б. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1825.
14. Sawatari C., Iida M., Matsuo M. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 9. P. 1765.
15. Das-Gupta D. K., Shier D. B. // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. № 11. P. 5685.
16. Servet B., Broussoix D., Micheron F. // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. № 10. P. 5926.
17. Tashiro K., Kobayashi M., Tadokoro H. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 6. P. 1757.
18. Кочервинский В. В., Глухов В. А., Соколов В. Г., Овчинников Ю. К., Трофимов Н. А., Локшин Б. В. Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9.
19. Tashiro K., Kobayashi M. // Polymer. 1986. V. 27. № 5. P. 667.

V. V. Kochervinskii, V. O. Glukhov, V. G. Sokolov,
L. Ya. Madorskaya, B. V. Lokshin

ON CONFORMATIONAL FEATURES OF ISOTROPIC
AND ORIENTED POLYVINYLDENE FLUORIDES

S u m m a r y

Rubber-like and elastic strain processes of isotropic and uniaxially stretched PVDF films have been studied. The effect of the conformational composition of the interlamellar layers in the isotropic film on the processes of their uniaxial stretching is mentioned. For elastic loading of uniaxially stretched films containing the blend of α - and β -crystallites the response includes the deorientation processes mainly of long *trans*-sequences.