

УДК 541.64:539.2:547.321

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ
ХОЛОДНОВЫТАНУТЫХ ПЛЕНОК СОПОЛИМЕРА
ВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА**

Кочервинский В. В., Глухов В. А., Соколов В. Г.,
Локшин Б. В.

Изучено влияние изометрического и свободного отжига на структуру холодновытятых пленок сополимера винилиденфторида и тетрафторэтилена. Показано, что отжиг приводит к снижению числа субмикротрещин. Спектроскопическим методом оценены конформационные изменения в межламелярных прослоек при отжиге. Обсуждаются вопросы снижения акустического модуля в результате отжига пленки.

Поливинилиденфторид и его сополимеры широко используются в качестве материалов для полимерных пьезопреобразователей. Пьезоконстанты материалов существенно зависят от молекулярной структуры и морфологии ориентированных пленок. Поэтому стоит проблема поиска оптимальных условий формирования в них ориентированного состояния, обеспечивающих высокие и стабильные пьезокоэффициенты. Одним из способов повышения некоторых пьезоконстант является создание в объеме пленки микропористой структуры [1]. Ранее [2] было показано, что холодная вытяжка сферолитсодержащих пленок с определенным конформационным составом межламелярных прослоек приводит к генерации в объеме заметного количества субмикротрещин микронного размера. Дальнейшая подготовка материала и изготовление из него пьезопреобразователей требуют повышенных температур. Можно думать, что стабильность электрофизических параметров пленок будет определяться отсутствием в них остаточных напряжений. Для их снятия обычно используют отжиг, который способствует быстрому протеканию релаксационных процессов и стабилизации структуры.

В настоящей работе проверялось влияние изометрического и свободного отжига (140° , 1 ч) на структурные и конформационные характеристики холодновытятых пленок промышленного сополимера винилиденфторида и тетрафторэтилена, охарактеризованного в работе [3].

Изотропные пленки готовили кристаллизацией из расплава или осаждением из раствора в ДМФА. Одноосную вытяжку пленок осуществляли при $T_v=24^\circ$ на машине «Instron-1122» со скоростью $v_v=10$ мм/мин до относительных деформаций $\varepsilon \sim 500\%$. Двойное лучепреломление в ориентированных пленках измеряли с помощью компенсатора Берека. Продольную скорость звука C на частоте 200 кГц определяли по методике [4]. Рентгеновскую дифракцию в больших и малых углах изучали фотометодом. ИК-спектры в дальней области регистрировали с помощью фурье-спектрометра IFS-113V с разрешением 2 см^{-1} . Спектры в средней области ($400-1000 \text{ см}^{-1}$) снимали на спектрометре ИКС-29. В первом случае использовали поляризаторы в виде дифракционной решетки, нанесенной на полиэтиленовую пленку, во втором — стандартные поляризаторы из AgCl. Расчет оптической плотности D проводили по формуле $D=(D_{||}+2D_{\perp})/3$, где $D_{||}$ и D_{\perp} — оптические плотности полосы при направлении поляризации вдоль или поперек направления вытяжки. Пропускание света пленками изучали на спектрофотометре СФ-26. В случае неокрашенных пленок интенсивность прошедшего света I связывали с эффектами рассеяния, которые характеризовали удельной мутностью τ

$$I=I_0 \exp(-\tau d), \quad (1)$$

где I_0 — интенсивность падающего света, d — толщина пленки. Для оценки вклада эффектов рассеяния от неоднородностей поверхности измерения проводили при размещении пленки как на воздухе, так и в иммерсионной среде.

Таблица 1

Физические характеристики изотропного и ориентированных пленок сополимера винилиденфторида и тетрафторэтилена

Образец	$\Delta n \cdot 10^{-3}$	$C, \text{ м/с}$	$E, \text{ ГПа}$	$C, \text{ м/с}$	$E, \text{ ГПа}$	n/N	$\rho, \text{ г/см}^3$
		+20°	-160°				
Изотропный (1)	-	1300	2,36	2430	-	-	1,805
Холодновытянутый (2)	32,5	1550	4,35	4600	38,3	0,088	1,700
Изометрический отжиг (3)	38,1	1410	3,6	4700	40,0	0,092	-
Свободный отжиг (4)	21,4	1220	2,7	3800	26,2	0,058	-

В табл. 1 представлены некоторые характеристики исследуемых пленок. По номенклатуре, принятой в работе [2], образец 2, полученный холодной вытяжкой, имеет существенно более низкую плотность, чем образец, находящийся в изотропном состоянии. Малоугловое рентгеновское рассеяние характеризуется экваториальной ромбовидной фигурой рассеяния, указывающей на образование вытянутых по направлению растяжения эллипсоидных пор. Большой период практически не обнаруживается [2], что скорее всего вызвано наличием в межкристаллитных пролистах, проходных напряженных цепей (ПНЦ). Именно их присутствие можно объяснить существенное увеличение скорости звука и модуля в образце 2, в объеме которого есть заметное количество микропор с широким спектром распределения по размерам [2].

Ранее при исследовании процессов ориентации в изучаемых пленках [4] было обнаружено снижение продольной скорости звука в ориентированной пленке при ее изометрической выдержке. Было высказано предположение, что это связано с релаксацией части ПНЦ аморфной фазы за счет микроброуновской сегментальной подвижности. Изометрический отжиг при температуре, близкой к $T_{\text{пл}}$ (150°), как видно из табл. 1, также приводит к снижению C и модуля E . Данное явление многократно отмечалось и для других полимеров [5–10] и по общему мнению связывается с релаксацией ПНЦ в межкристаллитных мостиках.

Для ПЭ с высокой кратностью вытяжки это проявляет себя в изменении соотношения продольных размеров кристаллитов и большого периода [7–9]. Считаем, что отмеченное снижение E при изометрическом отжиге наших пленок также надо связывать с релаксацией ПНЦ. Отжиг образцов приводит к возникновению меридионального штрихового рефлекса при малоугловом рентгеновском рассеянии, отвечающего появлению больших периодов фибрillлярного типа [11], т. е. в сравнении с холодновытянутым образцом интенсивность меридионального рефлекса существенно возрастает. Ранее такой результат получен для ПВДФ [12], а по данным низковольтной электронной микроскопии и для сополимера ВДФ и ТФЭ [13]. Обобщение результатов отжига в кристаллизующихся полимерах проведено в работе [14], а наиболее реалистичная, с нашей точки зрения, модель, объясняющая увеличение меридионального максимума при отжиге, описана в работе [15].

Учитывая, что пленка перед отжигом содержала большое количество субмикротрещин, интересно проследить кинетику их изменения при указанном отжиге. На рис. 1 представлены зависимости удельной мутности τ от длины волны для исходной и изометрически отожженной пленок. Небольшая разница в кривых 1, 2 при съемке с имерсией и без имерсии указывает, что субмикротрещины располагаются преимущественно в объеме. Изометрический отжиг, как видно, заметно снижает рассеяние в пленке, указывая на уменьшение концентрации субмикротрещин. Разли-

¹ Степень этого снижения при прочих равных условиях зависит от напряжения, которым нагружается отжигаемый полимер.

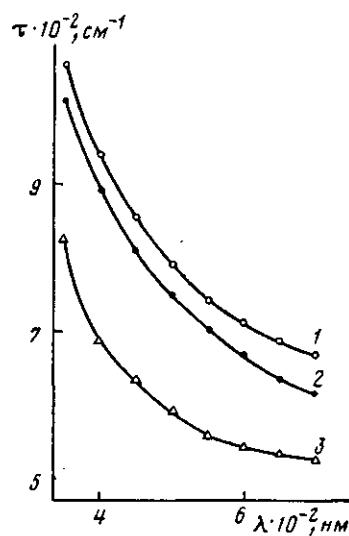


Рис. 1

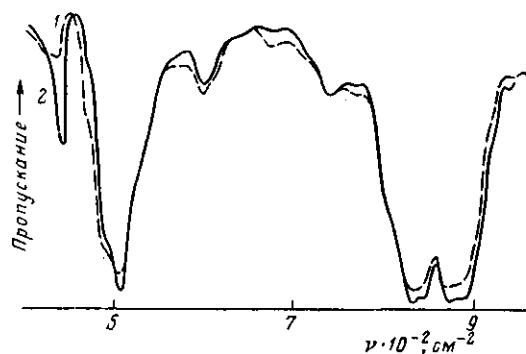


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость удельной мутности от длины волны для исходной (1, 2) и изометрически отожженной пленок (3). 1, 3 – съемка без иммерсии, 2 – съемка с иммерсией

Рис. 2. ИК-спектры в перпендикулярно поляризованном свете холодновытянутых (1) и изометрически отожженных пленок (2)

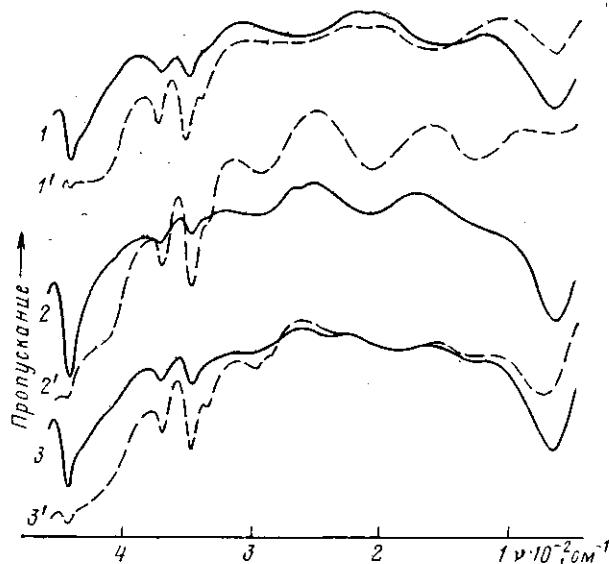


Рис. 3. Спектры поглощения в дальней ИК-области для холодновытянутых (1), изометрически отожженных (2) и свободно отожженных пленок (3). 1–3 – перпендикулярное направление поляризации, 1'–3' – параллельное

чие форм кривых 1 и 3 одновременно свидетельствует и об изменении формы распределения среднего размера указанных рассеивающих частиц.

Таким образом, формирование большого периода при изометрическом отжиге в нашем случае характеризуется перераспределением свободного объема из неплотностей упаковки в виде субмикротрещин во внутрифибрillярные прослойки. На рис. 2 представлены данные ИК-спектров для тех же пленок, что и на рис. 1. При неизменности толщины пленки после отжига отчетливо видно возрастание поглощения при $442, 508, 840 \text{ см}^{-1}$. Первые две частоты характеризуют расположение соседних связей в конформации TT , а последняя указывает на наличие последовательностей $T_{m>3}$ [16].

Более подробные данные получены при снятии спектров в дальней ИК-области. Из рис. 3 и табл. 2 следует, что в исходной (холодновытянутой) пленке дихроизм для большинства наблюдаемых полос невысок, хотя пленка и вытягивалась до полного перехода в шейку, за которой следовал разрыв. Слабый дихроизм характерной для β -кристаллитов полосы 70 см^{-1} [17] означает, по-видимому, что формирующиеся субмикротрещины при вытяжке не обеспечивают строгой ориентации кристаллитов вдоль вытяжки. Действительно, из рис. 3 видно, что после изометрического отжига, когда концентрация субмикротрещин уменьшается, дихроизм полосы 70 см^{-1} заметно возрастает. Из табл. 2 следует, что после изометрического отжига заметно увеличивается доля TT -конформеров, о чем можно судить по росту D/d полос 442 и 508 см^{-1} , хотя дихроизм первой полосы понижается. Отношение D/d для полос 411 и 431 см^{-1} снижается незначительно, т. е. концентрация соответствующих конформеров изменяется слабо.

Отмеченное в табл. 1 уменьшение акустического модуля после изометрического отжига можно связать с появлением $TGTG$ -конформеров с характерной полосой 214 см^{-1} , со снижением дихроизма полосы 442 см^{-1} и с некоторым увеличением доли $g\alpha\gamma$ -конформеров в аморфной фазе, характеризуемых полосой 490 см^{-1} [18]. Другие факторы, например увеличение доли TT -конформеров или рост дихроизма большинства полос (см. ИК-спектры) должны были бы приводить к повышению модуля. То, что экспериментальный акустический модуль оказывается все же более низким (табл. 1) заставляет считать, что определяющим для него будет не только концентрация дефектных конформеров, но и характер расположения их вдоль микрофибриллы. В холодновытянутой пленке дефектные конформеры располагаются вдоль вытяжки нерегулярно, чередуясь с ПНЦ, о чем судили по слабо выраженному уширенному меридиональному максимуму [2]. При отжиге выше температур обеих областей подвижности [19] возможна диффузия локальных дефектов вдоль фибриллы. Формирование большого периода можно представить в виде агрегации

Таблица 2

Спектральные характеристики полос поглощения ИК-спектров в холодновытянутых и отожженных пленках

Предыстория	$(D_{\parallel}/D_{\perp})_{442}$	$(D_{\parallel}/d)_{442}$, см^{-1}	$(D_{\parallel}/D_{\perp})_{470}$	$(D_{\parallel}/d)_{470}$, см^{-1}	$(D_{\parallel}/D_{\perp})_{508}$	$(D_{\parallel}/d)_{508}$, см^{-1}	$(D_{\parallel}/D_{\perp})_{540}$	$(D_{\parallel}/d)_{540}$, см^{-1}	$(D_{\parallel}/D_{\perp})_{601}$	$(D_{\parallel}/d)_{601}$, см^{-1}
	$TGTG-$						T_2GT_2G-			
Холодная вытяжка + изометрический отжиг	2,4	29	4,3	3,8	3,5	146	2,4	45		
Холодная вытяжка + свободный отжиг	1,0	11	2,2	30	—	—	1,5	53		
Холодная вытяжка	—	—	3	37	3,7	121	1,2	54		
Предыстория	$(D_{\parallel}/D_{\perp})_{442}$	$(D_{\parallel}/d)_{442}$, см^{-1}	$(D_{\parallel}/D_{\perp})_{470}$	$(D_{\parallel}/d)_{470}$, см^{-1}	$(D_{\parallel}/D_{\perp})_{508}$	$(D_{\parallel}/d)_{508}$, см^{-1}	$(D_{\parallel}/D_{\perp})_{540}$	$(D_{\parallel}/d)_{540}$, см^{-1}	$(D_{\parallel}/D_{\perp})_{601}$	$(D_{\parallel}/d)_{601}$, см^{-1}
	TT						аморфная			
Холодная вытяжка + изометрический отжиг	2,4	142	8,5	240	3,2	528	1,1	530	2,2	93
Холодная вытяжка + свободный отжиг	1,4	92	—	—	1	—	—	—	—	—
Холодная вытяжка	5,5	51	4,5	225	2,6	428	0,8	490	1,6	94

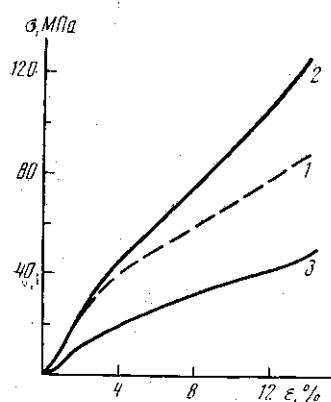


Рис. 4

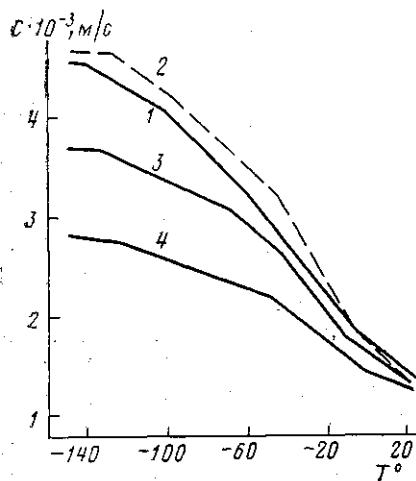


Рис. 5

Рис. 4. Диаграммы $\sigma - \epsilon$ для холодновытянутого образца (1), а также для образцов с изометрическим (2) и со свободным отжигом (3)

Рис. 5. Температурные зависимости продольной скорости звука (в направлении оси растяжения) для холодновытянутой (1), изометрически отожженной (2), свободно отожженной (3) и изотропной пленок (4)

таких дефектов с образованием кластерных областей [15]. Именно формированием таких протяженных областей с повышенным содержанием дефектов и можно объяснить снижение акустического модуля после изометрического отжига.

Как видно из табл. 1, в противоположность акустическому модулю величина двойного лучепреломления после изометрического отжига повышается. Обычно считается, что обе величины характеризуют среднюю ориентацию [20] и тогда при отжиге следовало бы ожидать их одинакового изменения. Такое «противоречие» отмечалось и ранее [10, 21]; причина его может скрываться в несоответствии модельных представлений с реальной микроструктурой ориентированных полимеров [22]. Из наших данных следует, что для акустического модуля существенна доля ПНЦ в межламелярных прослойках. Изучение влияния микроструктуры прослоек на величину двойного лучепреломления требует модельного подхода [23]. Изометрический отжиг вблизи $T_{\text{пл}}$ должен сопровождаться разрушением малых дефектных кристаллитов с их последующей рекристаллизацией [14]. На примере ПЭ это прямо показано анализом функции распределения кристаллитов по размерам [24]. Отмеченное увеличение Δn после изометрического отжига может происходить по причине роста функции ориентации кристаллитов, что отмечалось по данным ИК-спектроскопии. Собственное двулучепреломление кристаллитов может при этом возрастать и скорее по механизму диффузационного вытеснения [25] дефектов конформационной и химической природы. К последним, в нашем случае, следует отнести дефекты «голова к голове» в блоках ВДФ и звенья ТФЭ [3]. Кроме того, отмеченное выше снижение концентрации субмикротрешин должно приводить к уменьшению вклада в двулучепреломление эффектов ДЛП-формы [26].

Следует отметить, что свободный отжиг пленок (табл. 1, образец 4) приводит к образованию на меридиане «капельных» рефлексов, указывающих на появление большого периода ламелярного типа [11]. Скорость звука и акустический модуль в направлении вытяжки заметно снижаются. Анализ фоторентгенограмм показывает, что средний угол разориентации кристаллитов при этом возрастает. Из данных ИК-спектроскопии (табл. 2) видно, что дихроизм всех отмеченных полос в свободноотожженном образце ниже, а доля TT -конформеров (полоса 442 см^{-1}) по сравнению с изометрическим отжигом снижается. Все отмеченное обуславливает снижение как упругих, так и оптических (Δn) характеристик. Диаграммы рас-

тяжения для всех трех образцов представлены на рис. 4 и качественно согласуются с данными для ПЭТФ [10]. Как видно, для холодновытянутых пленок при деформациях $\varepsilon > 4\%$ величина напряжения ниже, чем в изометрически отожженной пленке. Это можно объяснить частичной релаксацией напряжения при нагружении за счет разрывов ПНЦ в холодновытянутой пленке, в которой их доля выше. С большой вероятностью при этом могут образовываться новые функциональные группы [27].

На рис. 5 приведены температурные зависимости продольной скорости звука (в направлении вытяжки) в изотропной и ориентированных пленках. Видны три области релаксации: β – ($\sim -20^\circ$), γ – ($-40 \dots -120^\circ$) и δ – ($< -140^\circ$). В отличие от ПЭ [8], где в изометрически отожженном образце значения модуля оказываются более низкими, чем в вытянутом, во всей области температур в нашем случае наблюдается несколько иная картина. В области стеклования происходит инверсия скорости звука: для образцов 1 и 2 и далее везде для изометрически отожженного образца скорость звука выше. Более низкие значения C в холодновытянутом образце при температурах ниже T_c может быть связано с особенностями поведения ПНЦ, число которых здесь выше. В области T_c , где происходит существенное уменьшение свободного объема, возможен разрыв перенапряженных связей [28]. В пользу такой гипотезы свидетельствуют необратимые изменения C и Δp после первого цикла охлаждения. Из рис. 5 видно, что интенсивность β -процесса в ориентированных образцах заметно выше, чем в изотропных, что указывает на существенное изменение характера упаковки цепей в аморфной фазе при ориентации. Можно также отметить, что переход от образца с фибрillярным большим периодом (кривая 2) к ламелярному (кривая 3) существенно снижает интенсивность γ -релаксационного процесса. Из значений скорости звука при -160° и значений степени кристалличности X , которое было принято равным 0,5, мы оценили в соответствии с работой [29] долю среднего числа несущих нагрузку цепей в межкристаллитных областях по отношению к числу цепей в кристаллите того же сечения (n/N)

$$n/N = \frac{E_{-160}(1-X)}{E_k - E_{-160}X},$$

где E_k – модуль кристалла β -фазы вдоль оси c был взят равным 238 ГПа [30].

Из табл. 1 видно, что если в холодновытянутом и изометрически отожженном образцах эти величины близки, то в свободноотожженном образце данное отношение существенно ниже. По-видимому, увеличение попечерных размеров кристаллитов при образовании ламелярного большого периода осуществляется за счет достройки на боковую поверхность кристаллита части бывших проходных цепей из межкристаллитных прослоек. Из всего сказанного следует, что стабилизация структуры холодновытянутых пленок путем отжига приводит к заметному изменению морфологии в сторону снижения доли субмикротрецин, что должно отрицательно влиять на пьезосвойства. Действительно, изометрический отжиг ПВДФ заметно снижает как пьезомодуль e_{31} [31], так и d_{33} [32]. Причина, на наш взгляд, кроется в отмеченных перестройках межламелярных прослоек, тонкие структурные особенности которых могут сказываться на макроскопических пьезокоэффициентах.

Выражаем глубокую признательность Я. В. Генину за проведение рентгеновских съемок и Д. Я. Цванкину за обсуждение полученных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. McGrath J. C., Holt L., Jones D. M., Ward I. M. // Ferroelectrics. 1983. V. 50. № 1–4. P. 339.
2. Кочервинский В. В., Глухов В. А., Соколов В. Г., Островский Б. И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С.
3. 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.

4. Кочервинский В. В., Глухов В. А., Кузнецова С. Ю. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1530.
5. Sawatari C., Matsuo M. // Text. Res. J. 1985. V. 55. № 9. P. 547.
6. Arridge R. G. C., Barham P. J., Keller A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1977. V. 15. № 3. P. 389.
7. Clements J., Jakeways J., Ward I. M., Longman G. W. // Polymer. 1979. V. 20. № 3. P. 295.
8. Capaccio G., Clements J., Hine P. J., Ward I. M. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1981. V. 19. № 9. P. 1435.
9. Clements J., Jaward S. A., Davies G. R., Ward I. M., Capaccio G. // Polymer. 1986. V. 27. № 3. P. 363.
10. Gupta V. B., Kumar S. // J. Appl. Polymer Sci. 1981. V. 26. P. 1865, 1877.
11. Герасимов В. И., Цвянкин Д. Я. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 12. С. 2652.
12. Касмынин Б. П., Гальперин Е. Л., Цвянкин Д. Я. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 6. С. 1365.
13. Гальперин Е. Л., Штегнез Ю. Ф., Верцинер В. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 1. С. 38.
14. Yeh G. S. Y., Hosemann R., Loboda-Cackovich J. // Polymer. 1976. V. 17. № 4. P. 309.
15. Petermann J., Gohil R. M., Schultz J. M., Hendricks R. W., Lih J. S. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1982. V. 20. № 3. P. 523.
16. Tashiro K., Kobayashi M., Tadokoro H. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 6. P. 1757.
17. Latour M., Montaue A., Gattier M., Geneves G. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1981. V. 19. № 7. P. 1121.
18. Kobayashi M., Tashiro K., Tadokoro T. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 2. P. 158.
19. Вен Д. Х., Такаматсу Т. // Кобунси Ромбунсю. 1983. Т. 40. № 3. С. 135.
20. Ward I. M. // Text. Res. J. 1964. V. 34. № 9. P. 806.
21. Забашта Ю. Ф., Коченюк Н. Я. // Акуст. журн. 1983. Т. 29. № 3. С. 347.
22. Генина М. А., Забашта Ю. Ф., Юнусов Б. Х. // Акуст. журн. 1987. Т. 33. № 1. С. 110.
23. Pietralla M., Grossmann H. P., Kruger J. K. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1982. V. 20. № 7. P. 1193.
24. Чевалун С. Н., Озерин А. И., Селихова В. И., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 1385.
25. Balta-Colleja F. J., Rueda D. R., Lopez C. E. // Colloid and Polymer Sci. 1986. V. 264. № 2. P. 123.
26. Samuels R. J. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1979. V. 17. № 4. P. 535.
27. Пахомов П. М., Пшибыгин М. В., Щобкальо Е. С., Чеголя А. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 558.
28. Кузьмин Н. Н., Овчинников Ю. К., Федотов В. Д., Абдрамитова П. А., Маркова Г. С., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 20. № 7. С. 548.
29. Сирога А. Г., Верховец А. П., Утевский Л. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 8. С. 661.
30. Tashiro K., Tadokoro H., Kobayashi M. // Ferroelectrics. 1981. V. 32. № 1-4. P. 167.
31. Yamada K., Oie M., Takayanagi M. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1983. V. 21. № 7. P. 1063.
32. De Mattei R. C., Route R. K., Feigelson R. S. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. № 11. P. 7615.

Московский текстильный институт
им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию
15.VII.1987

**INFLUENCE OF CONDITIONS OF THERMAL TREATMENT
ON THE STRUCTURE OF COLD-STRETCHED FILMS
OF THE COPOLYMER OF VINYLIDENE FLUORIDE
AND TETRAFLUOROETHYLENE**

Kochervinskii V. V., Glukhov V. A., Sokolov V. G.,
Lokshin B. V.

Summary

Influence of isometric and free annealing on the structure of cold-stretched films of the copolymer of vinylidene fluoride and tetrafluoroethylene has been studied. Annealing is shown to result in decrease of the number of micro-crazes. The conformational changes in the interlamellar layers after annealing are evaluated by the spectroscopic method. The problems of decreasing of the acoustic modulus after annealing of a film are discussed.