

УДК 541.64 : 539(2+3)

В. В. Кочервинский, В. А. Глухов, В. Г. Соколов,  
Ю. К. Овчинников, Н. А. Трофимов, Б. В. Локшин

**СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ  
В ОДНООСНО-ОРИЕНТИРОВАННОМ СОПОЛИМЕРЕ  
ВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА  
ПРИ ДЕФОРМАЦИИ**

Рентгеновским и спектроскопическим методами оценены структурные изменения при упругом нагружении одноосно-вытянутых пленок сополимера винилиденфторида и тетрафторэтилена. Обнаруженное при этом повышение степени кристалличности связывается с процессами докристаллизации участков цепей на торцевых поверхностях  $\beta$ -кристаллитов. Высказано соображение о возможности перехода паразелектрик  $\rightarrow$  сегнетоэлектрик при указанном нагружении.

ПВДФ и его сополимеры привлекают к себе интерес исследователей по причине обнаружения у них заметных пьезоэлектрических свойств. Механизм пьезоэффекта в указанных соединениях до конца не ясен, и потому проводятся многочисленные исследования в этом направлении. В данной работе рассмотрены структурные изменения в одноосно-ориентированных пленках сополимера винилиденфторида (ВДФ) и тетрафторэтилена (ТФЭ) при упругом нагружении вдоль оси вытяжки.

Использовали промышленный сополимер ВДФ – ТФЭ с 6 мол.% ТФЭ [1]. Изотропные пленки готовили кристаллизацией из раствора в ДМФА. Одноосную вытяжку пленок при  $T_b = 22$  и  $140^\circ$  вели со скоростью 10 мм/мин. Кратность вытяжки по меткам 5–6. Для образца с  $T_b = 140^\circ$  проводили дополнительно изометрический отжиг (в течение 1 ч) при той же температуре. Структурный анализ в больших углах проведен на дифрактометре ДРОН-3 ( $\text{CuK}_\alpha$ , Ni-фильтр, режим непрерывной записи). Продольный и поперечный размеры кристаллитов считали по формуле Селякова–Шерпера.

$$L = \frac{k\lambda}{\cos \theta \sqrt{\beta_{\text{эксп}}^2 - \beta_{\text{эт}}^2}}, \quad (1)$$

где  $\beta_{\text{эксп}}$  и  $\beta_{\text{эт}}$  – полуширины анализируемой и эталонной линий. Эталоном служил уротропин. ИК-спектры в средней области ( $400\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$ ) сняты на спектрометре ИКС-29, а для дальней области ( $50\text{--}500 \text{ см}^{-1}$ ) – на фурье-спектрометре IFS-113Y с разрешением  $2 \text{ см}^{-1}$ .

При съемке в поляризованном свете оптическая плотность  $D = \frac{D_{\parallel} + 2D_{\perp}}{3}$ , где  $D_{\parallel}$  и  $D_{\perp}$  – оптические плотности полос при параллельном и перпендикулярном расположениях вектора  $E$  излучения к направлению вытяжки. Скорость звука в продольном направлении  $V_0$  измеряли импульсным методом [2]. ДЛП измеряли с помощью компенсатора Берека. Снятие нагруженных вытянутых пленок осуществляли в режиме постоянной относительной деформации  $\varepsilon$ .

Прежде чем перейти к описанию структурных изменений при упругом нагружении вытянутых пленок, рассмотрим некоторые особенности структуры холодновытянутых пленок ( $T_b = 22^\circ$ ). Ранее было показано [1], что дифракционная картина в больших углах изотропных пленок имеет вид двух перекрывающихся рефлексов ( $2\theta \approx 18$  и  $20\text{--}20,3^\circ$ ) (рис. 1, кривая 1). Рефлекс при  $2\theta = 18^\circ$  связывали с паразелектрической фазой. Подобное обнаруживается и в холодновытянутой пленке, где экваториальный рефлекс после разделения на компоненты содержит максимум, относимый

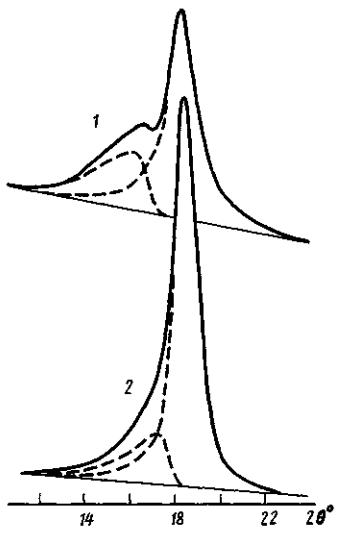


Рис. 1

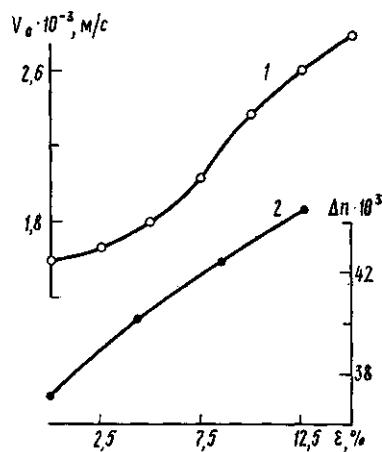


Рис. 2

Рис. 1. Дифрактограммы изотропной (1) и холодновытянутой пленок (2)  
Рис. 2. Зависимости продольной скорости звука (1) и ДЛП (2) от относительной деформации холдновытянутой пленки

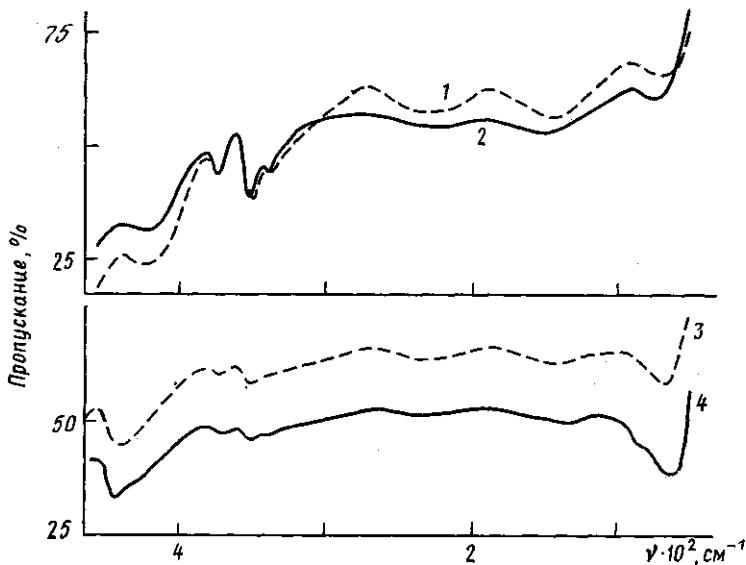


Рис. 3. Спектры в дальней ИК-области ненагруженной (1, 3) и нагруженной (2, 4) пленки. Направление вектора Е параллельно (1, 2) и перпендикулярно оси вытяжки (3, 4)

к паразелектрической фазе (рис. 1, кривая 2). Однако сопоставление кривых 1 и 2 обнаруживает заметную разницу в положении максимума и форме рефлекса в изотропном и холодновытянутом образцах. В последнем образце положение максимума смешено к  $2\theta=19^\circ$ , в сравнении с  $18^\circ$  для изотропного образца. Это означает, что в холодновытянутой пленке паразелектрическая фаза в плоскости базиса характеризуется более плотной упаковкой, чем в изотропной.

Далее при упругом нагружении холодновытянутой пленки изучали изменение средней ориентации макромолекул. Для этого измеряли продольную скорость звука  $V_0$  вдоль вытяжки и величину ДЛП  $\Delta n$  (рис. 2). Как известно, обе величины характеризуют среднюю ориентацию, которая, как видно, растет с  $\varepsilon$ . Рост  $V_0$  при нагружении в ориентированном состоя-

нии отмечали ранее [2] и связывали (в терминах феноменологической модели) с генерацией участков цепей с выпрямленной конформацией. В данной работе дается более полная интерпретация обнаруженного эффекта.

На рис. 3 представлены спектры (в дальней ИК-области) исходной и нагруженной (холодновытянутой) пленок в поляризованном свете. Анализировали характеристики четырех полос: 442, 411, 216 и 70 см<sup>-1</sup>. Известно, что полосы 442 и 70 см<sup>-1</sup> характерны для конформации плоского зигзага [3], причем последняя обусловлена цепями, входящими в кристалл [4]. Полосы 411 и 216 см<sup>-1</sup> характерны для цепей в конформации *tgtg*<sup>-</sup> [3], которыми частично образована параэлектрическая фаза [1].

Дихроизм  $R$  и  $D/d$  ( $d$  – толщина) для указанных полос представлены в таблице. Из нее видно, что дихроизм полос, характерных для цепей в конформации плоского зигзага, при нагружении существенно повышается. Наоборот, цепи в конформации *tgtg*<sup>-</sup> при нагружении испытывают некоторую разориентацию. Определенное снижение  $D/d$  для полос 411 и 216 см<sup>-1</sup> при нагружении свидетельствует об уменьшении концентрации отмеченных изомеров. Некоторое увеличение  $D/d$  для полосы 442 см<sup>-1</sup> может свидетельствовать о перегруппировка *tgtg*<sup>-</sup> → *tt* в межламеллярных прослойках. Из таблицы видно, что  $D/d$  для полосы 70 см<sup>-1</sup> меняется при нагружении весьма существенно. С учетом сделанного в работе [4] отнесения этой полосы такой факт можно связать с индуцированной внешним напряжением докристаллизацией. Этот процесс должен отразиться на среднем размере кристаллита при упругом нагружении пленки.

Продольный размер рассчитывали по рефлексу 001 ( $2\theta=35,1^\circ$ ), а поперечный – по рефлексу 110, 200 ( $2\theta=20,3^\circ$ ). В таблице приведены размеры как в ненагруженном, так и в нагруженных образцах. Поперечный размер кристаллита, как видно, практически не меняется при нагружении, в то время как продольный заметно подрастает. Анализ литературных данных показывает, что увеличение продольного размера кристаллита при упругом нагружении вытянутых кристаллизующихся полимеров не является обязательным во всех случаях. Так, например, в работе [5] для ориентированного ПЭ отмечается, наоборот, снижение продольного размера. Однако для ориентированных ПА-6 [6] и ПВДФ отмечался, как и в нашем случае, рост продольного размера кристаллита с нагружением вдоль направления вытяжки. По-видимому, в нашем случае увеличение среднего размера кристаллита в продольном направлении при нагружении может быть обусловлено двумя причинами. При наличии распределения кристаллитов по продольным размерам более мелкие (дефектные) кристаллиты могут распадаться под действием приложенной нагрузки. В этом случае средний размер кристаллита должен несколько возрастать.

Достаточно вероятным процессом при этом является снижение степени кристалличности. Однако рост  $D/d$  с нагружением (таблица) для полосы 70 см<sup>-1</sup> свидетельствует об обратном. Это позволяет считать более вероятной причиной увеличения продольного размера кристаллита процесс обратимой рекристаллизации (докристаллизации) участков торцевой поверхности кристаллитов. Такие процессы могут проявить себя и в появлении пьезоэффекта, когда пленка предварительно поляризована.

Процессы обратимых температурных изменений степени кристалличности в ПВДФ [7] при наблюдении в нем пироэлектрического эффекта могут указывать на некоторую общность молекулярных механизмов

Характеристики холодновытянутых пленок при их упругом нагружении

$\epsilon, \%$	$L_{001}, \text{ \AA}$	$L_{110, 200}, \text{ \AA}$	$\Delta\varphi_{1/2}^{\circ} (18^\circ)$	$R$	$D/d, \text{ см}^{-1}$	$R$	$D/d, \text{ см}^{-1}$	$R$	$D/d, \text{ см}^{-1}$	$R$	$D/d, \text{ см}^{-1}$
				442 см <sup>-1</sup>	411 см <sup>-1</sup>	216 см <sup>-1</sup>	70 см <sup>-1</sup>				
0	60	70	49,4	4,6	51	2,9	54	3,0	15	2,6	32
4	65	70	43,9	–	–	–	–	–	–	–	–
10	77	69	–	7,0	61	1,8	46	1,25	13	6,4	70

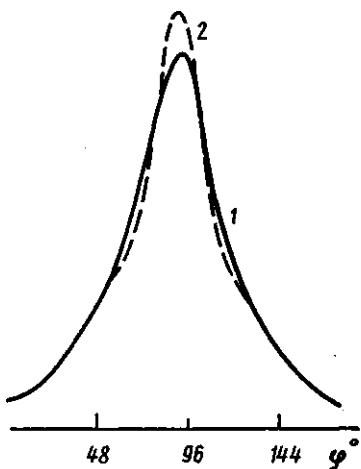


Рис. 4

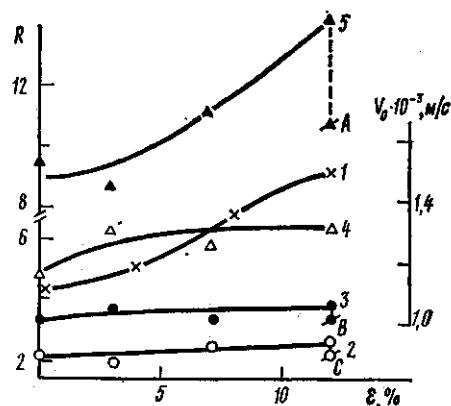


Рис. 6

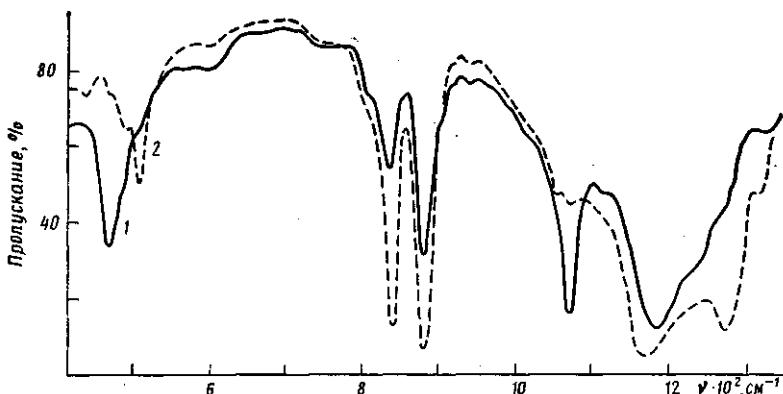


Рис. 5

Рис. 4. Азимутальные зависимости интенсивности рентгеновского рассеяния в области экватора при  $2\theta = 18^\circ$  для ненагруженной (1) и нагруженной (2) холодновытянутой пленки,  $\varepsilon = 4\%$

Рис. 5. ИК-спектр пленки сополимера ВДФ - ТФЭ, полученной из раствора в ДМФА и вытянутой при  $T_b = 140^\circ$ ,  $d = 4$  мкм; 1, 2 — вектор  $E \perp$  и  $\parallel$  оси вытяжки соответственно

Рис. 6. Зависимости продольной скорости звука (1) и дихроизма (2-5) полос поглощения 490 (2), 508 (3), 840 (4) и 1280 см<sup>-1</sup> (5) от относительной деформации пленки. A, B, C — после изотермической выдержки при  $22^\circ$  в течение 26 ч

пьезо- и пироотклика в таких системах. Участки макромолекул торцевых поверхностей кристаллитов, по-видимому, образуют фазу промежуточной упорядоченности [8], поэтому при нагружении вдоль оси вытяжки, такие участки могут терять свою подвижность и входить в кристаллит. Если в ориентированном состоянии кристаллическая фаза данного сополимера существует в сегнетоэлектрическом и паразелектрическом состояниях, то внешнее механическое напряжение может инициировать локальные обратимые переходы паразелектрик  $\rightarrow$  сегнетоэлектрик. Такой переход должен сопровождаться возрастанием продольной скорости звука, так как на примере изотропных сополимеров показано [1], что увеличение доли сегнетоэлектрической фазы в ее смеси с паразелектрической приводит к росту  $V$ .

Данные рис. 2 подтверждают такое соображение. Некоторые указания на возможность обратимого перехода паразелектрик  $\rightarrow$  сегнетоэлектрик при нагружении можно видеть из рис. 4. На нем представлены азимутальные зависимости интенсивности рентгеновского рассеяния в области эквато-

ра ( $20=18^\circ$ ) для нагруженной и ненагруженной холдиновытянутой пленок. В ненагруженном состоянии (кривая 1) форма приведенной зависимости свидетельствует о том, что суммарная кривая образована двумя компонентами — широкой и узкой. Первая характеризует собственно параэлектрическую фазу в то время как узкая компонента должна быть ответственна за сегнетоэлектрическую фазу. Причиной присутствия узкой компоненты с указанным отнесением может служить конечная (и достаточно высокая) полуширина рефлекса 110, 200. Кривая 2 (рис. 4) свидетельствует о том, что после нагружения форма зависимости заметно изменяется. Интенсивность узкой компоненты повышается, а сужение результирующей кривой в области средних величин рентгеновского рассеяния связано скорее с уменьшением интенсивности широкой компоненты. Если справедливо указанное отнесение широкой и узкой компонент, то наблюдаемый факт также указывает на возможность перехода параэлектрик  $\rightarrow$  сегнетоэлектрик при нагружении.

В данной работе ставилась также задача проследить за поведением при нагружении участков цепи с длинными транс-последовательностями. Согласно работе [3], информативными для этой цели являются полосы 840 и  $1280 \text{ см}^{-1}$ . Первая отвечает транс-последовательностям  $t_m$  при  $m \geq 3$ , а вторая —  $t_m$  при  $m \geq 4$ . Обе полосы характеризуются сильной экстинцией, и потому наблюдать за ними в проходящем свете можно только в тонких пленках. Последние получены из раствора в ДМФА и вытяжкой при  $140^\circ$ . Спектр такой пленки толщиной 4 мкм представлен на рис. 5. Для четырех полос спектра 490, 508, 840 и  $1280 \text{ см}^{-1}$  были посчитаны величины  $R$  и их изменения с нагружением в одноосно-вытянутой пленке.

Эти данные представлены на рис. 6 вместе с зависимостью продольной скорости звука  $V_0$  от  $\varepsilon$ . Как видно,  $V_0$  повышается с ростом  $\varepsilon$  по примерно такому же закону, что и в холдиновытянутой пленке (рис. 2). Дихроизм всех четырех названных полос поглощения, как видно, повышается. Однако если для полос 490 и  $508 \text{ см}^{-1}$  он растет незначительно, то для полос 840 и  $1280 \text{ см}^{-1}$  меняется более существенно. Учитывая, что полоса  $1280 \text{ см}^{-1}$  характеризует более длинные транс-последовательности [3], можно заключить, что при нагружении улучшение ориентации в большей степени отмечается для длинных транс-последовательностей. Домены сегнетоэлектрической фазы с большой вероятностью образованы именно участками, содержащими длинные транс-последовательности. Поэтому факт заметного возрастания  $R$  для полос  $1280$  и  $840 \text{ см}^{-1}$  может указывать на кооперативный характер изменения ориентации всего домена при нагружении. Это согласуется с выводами по модели сегнетоэлектрических переходов в сополимере винилиденфторида и трифтотилена [9].

Влияние изометрической выдержки в нагруженном состоянии на дихроизм отмеченных полос поглощения демонстрирует рис. 6. Для всех полос  $R$  заметно снижается, указывая, что за релаксацию напряжения ответственные процессы разориентации участков цепей в транс-конформации. Ранее [2] отмечалось при этом снижение акустического модуля и высказывалось соображение, что причиной этого служит низкая температура стеклования сополимера. Отмеченное снижение  $R$  при изометрической выдержке пленок следует учитывать, очевидно, в конструкциях преобразователей на этой пленке, где последняя часто в рабочем состоянии используется в натянутом виде. Отмеченные нами изменения могут снизить остаточную поляризацию пленки вследствие частичной деполяризации поверхностного заряда при отмеченных молекулярных перегруппировках. Сказанное подтверждается данными по снижению пьезоконстант  $e_{31}$  [10] и  $d_{33}$  [11] после изометрического отжига ориентированных пленок ПВДФ.

В заключение считаем своим долгом выразить признательность за полезное обсуждение данных Е. Л. Гальперину и М. В. Шаблыгину.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочервинский В. В., Глухов В. А., Соколов В. Г., Ромадин В. Ф., Мурашева Е. М., Овчинников Ю. К., Трофимов Н. А., Локшин Б. В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1969.

2. Коцервинский В. В., Глухов В. А., Кузнецова С. Ю. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29, № 7. С. 1530.
3. Takahashi Y., Matsubara Y., Tadokoro H. // Macromolecules. 1981. V. 14. N 16. P. 1757.
4. Latour M., Montauer A., Galtier M., Geneves G. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1981. V. 19. № 7. P. 1121.
5. Слуцкер А. И., Савицкий А. В., Исмонкулов К., Сидорович А. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 978.
6. Kaji K. // Makromolek. Chem. 1974. B. 175. № 1. S. 311.
7. Kepler R. G., Anderson R. A. // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. № 8. P. 4918.
8. Kilian H. G. // Colloid Polymer Sci. 1984. V. 262. № 5. P. 374.
9. Tashiro K., Kobayashi M. // Macromolecules. 1986. V. 27. № 5. P. 667.
10. Yamada K., Oie M., Takayanagi M. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1983. V. 21. № 7. P. 1063.
11. 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  
16.02.88

V. V. Kochervinskii, V. A. Glukhov, V. G. Sokolov,  
Yu. K. Ovchinnikov, N. A. Trofimov, B. V. Lokshin

**STRUCTURAL CHANGES IN UNIAXIALLY ORIENTED COPOLYMER  
OF VINYLIDENE FLUORIDE WITH TETRAFLUOROETHYLENE  
UNDER STRAIN**

**S u m m a r y**

Structural changes under elastic loading of uniaxially stretched films of copolymer of vinylidene fluoride with tetrafluoroethylene have been evaluated by X-ray analysis and spectroscopic methods. Observed enhancing of crystallinity can be related with postcrystallization of chain parts of the end surfaces of  $\beta$ -crystallites. The possibility of the paraelectric – segnetoelectric transition under loading is assumed.