

УДК 541.64:539(2+3)

ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПЛЕНКАХ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА ПОД ВЛИЯНИЕМ ОРИЕНТИРУЮЩИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ¹

© 2006 г. И. Ю. Дмитриев, В. К. Лаврентьев, Г. К. Ельяшевич

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 04.05.2005 г.

Принята в печать 29.09.2005 г.

Исследовано влияние одноосной ориентационной вытяжки и изометрического отжига на соотношение полиморфных модификаций в кристаллической фазе поливинилиденфторида. Изучена роль температуры и степени вытяжки в происходящих при деформации полимера структурных изменениях. Определены условия, позволяющие достичь максимального содержания полярной кристаллической фазы в полимере. Исследованы механические свойства пленок, вытянутых при разных температурах.

ВВЕДЕНИЕ

Поливинилиденфторид обладает уникальными физико-химическими и электрическими свойствами, что делает его объектом пристального внимания исследователей. С обнаружением в данном полимере выраженных сегнето- и пьезоэлектрических свойств появился интерес к механизму этих явлений и открылись перспективы практического применения ПВДФ для создания на его основе преобразователей энергии [1]. Установлено, что кристаллическая фаза ПВДФ характеризуется наличием как минимум четырех полиморфных модификаций (α , β , γ , и α_p), которые различаются конформационной структурой цепи и упаковкой макромолекул в элементарной ячейке кристаллитов [2]. Известно, что пьезоактивность проявляют только обладающие существенной полярностью кристаллиты β -формы. Однако кристаллизация из расплава в обычных условиях приводит к образованию неполярной α -формы, а появление β -фазы наблюдается в результате до-

полнительных воздействий (вытяжка, высокое давление, поляризация), даже при наличии которых не всегда удается достичь ее значительного содержания [3]. Процессам, инициированным в полимере с целью образования β -фазы, часто сопутствует появление некоторого количества таких кристаллических модификаций, как γ и α_p . Последние обладают некоторым дипольным моментом, но его величина все же недостаточна для достижения существенных пьезоконстант [4], и проблема получения кристаллических форм γ и α_p не имеет прикладного значения. В связи с этим актуальной задачей является разработка эффективного метода получения пленок ПВДФ, содержащих кристаллиты β -формы.

Полиморфное $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение сопровождается переходом макромолекул из свернутой конформации ($TGTG'$) в конформацию плоского зигзага ($TTTT$). С практической точки зрения наиболее перспективным способом инициирования полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода является ориентационная вытяжка пленок. Такой процесс позволяет получить структуру с высоким процентным содержанием хорошо ориентированных кристаллитов β -формы. Важно отметить, что высокая ориентация кристаллитов существенно увеличивает электрические и механические характеристики пленок. В работе [5] показано, что соотношение полиморфных модификаций в пленках ПВДФ сильно зависит от

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32229) и Программы фундаментальных исследований Российской академии наук, Отделения химии и наук о материалах на 2003–2005 гг. “Синтез и исследование новых полимерных систем, содержащих полисопряженные полимеры и обладающих полупроводниковыми и электропроводящими свойствами”, направление “Электропроводящие и электроактивные полимеры”.

E-mail: elya@hq.macro.ru (Ельяшевич Галина Казимировна).

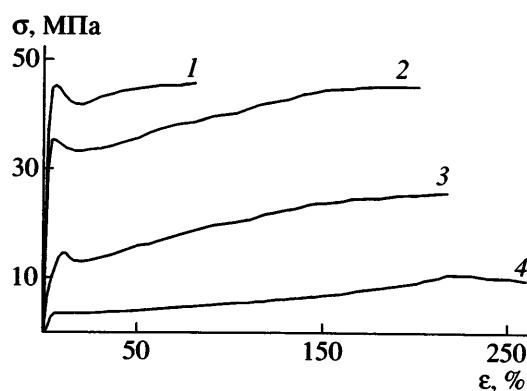


Рис. 1. Кривые напряжение–деформация для пленок ПВДФ, вытянутых при 24 (1), 50 (2), 100 (3) и 140°C (4).

температуры и степени ориентационной вытяжки. В указанной работе отмечается также, что вытяжка пленок ПВДФ при определенных условиях сопровождается образованием разрывов сплошности – микропустот, наличие которых может повлиять на величины некоторых пьезоконстант [6].

При дальнейшем использовании ориентированного полимерного материала весьма вероятно воздействие на него повышенных температур, поэтому стабильность электрических и механических параметров пленок будет определяться отсутствием в них остаточных напряжений. Для стабилизации структуры ориентированные пленки подвергают изометрическому отжигу, который также может привести к конформационным изменениям.

Цель настоящего исследования заключается в установлении условий, позволяющих достигнуть наибольшего содержания кристаллитов β -формы в ПВДФ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты и методы исследования

Использовали ПВДФ промышленной марки с $M_w = 4.5 \times 10^5$ и температурой плавления 177°C. Пленки получали экструзией расплава полимера через плоскощелевую фильтру. Такие образцы имеют ориентированную структуру, степень ориентации которой определяется величиной кратности фильтрной вытяжки, равной отношению площади поперечного сечения пленки к площади поперечного сечения фильтры. Для эксперимен-

та использовали пленку толщиной 40 мкм, полученную при кратности фильтрной вытяжки, равной 15.

Образцы вытягивали в направлении ориентации в диапазоне 24–140°C со скоростью 50%/мин. Исследовали ориентированные пленки и те же образцы, подвергнутые дополнительно изометрическому отжигу при 140°C в течение 30 мин. Механические характеристики ориентированных образцов измеряли на разрывной машине Р-5 (Иваново, Россия).

Плотность образцов и долю микропустот в их объеме определяли гравиметрическим методом, а соотношение полиморфных модификаций кристаллической фазы и степень ориентации кристаллитов – методом рентгеновского рассеяния в больших углах на приборе ДРОН-2.0 с использованием CuK_{α} -излучения. Процентное содержание α - и β -форм рассчитывали из соотношения интенсивностей соответствующих меридиональных рефлексов. Степень ориентации оценивали путем вычисления фактора ориентации по уравнению [7]

$$f_{\phi} = \frac{3(\cos^2 \phi)_{cp} - 1}{2},$$

где ϕ – угол между направлением экструзии и осью кристаллитов.

Степень кристалличности определяли, используя методику [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно термодинамическим расчетам [2], вероятности образования кристаллитов α - и β -фазы близки. Однако для образования β -формы в полимере необходимо обеспечить переход молекул в вытянутую конформацию и реализовать межмолекулярные взаимодействия, необходимые для стабилизации кристаллитов. В данной работе этот переход инициировался приложением к полимерной системе деформационных воздействий.

На рис. 1 представлены кривые напряжение–деформация, полученные при разных температурах вытяжки T_b . На всех кривых предел текучести, соответствующий переходу к пластической деформации, наблюдается при удлинении не бо-

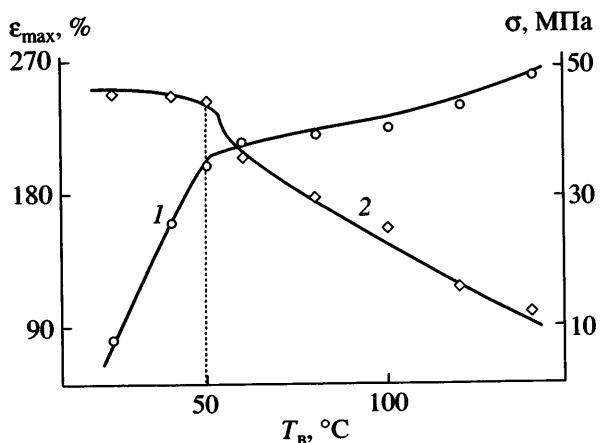


Рис. 2. Зависимость максимальной степени деформации (1) и напряжения при максимальном удлинении (2) от температуры вытяжки пленок ПВДФ.

лее 10%. Влияние температуры проведения процесса ориентации на напряжение при максимальном удлинении и максимальную степень вытяжки показано на рис. 2. Видно, что до 50°C напряжение при разрыве не зависит от температуры, а затем монотонно убывает. В то же время максимальное удлинение быстро увеличивается до температуры 50°C, после чего его рост резко замедляется.

Анализ рентгенограмм образцов, ориентированных в интервале 24–140°C, выявил четкий максимум на зависимости содержания β -фазы от T_v в области 50°C (рис. 3). Учитывая, что кристаллическая фаза исходных экструдированных образцов состоит на 100% из кристаллитов α -модификации, можно сказать, что полиморфный $\alpha \rightarrow \beta$ -переход наиболее эффективно происходит именно при этой температуре. Сопоставление данных, приведенных на рис. 2 и 3, свидетельствует о том, что температура вытяжки 50°C является тем значением, при котором резко изменяется характер структурных превращений при деформации пленок ПВДФ.

Существенные различия в низко- и высокотемпературной деформации ПВДФ отмечаются и авторами работ [3, 5]. При повышении T_v в области $T_v < 50^\circ\text{C}$ возрастает подвижность цепей, что позволяет осуществить их разворачивание и последующую укладку в β -форму. Снижение содержания β -фазы в области $T_v > 50^\circ\text{C}$ связано с изменением механизма полиморфного перехода в ре-

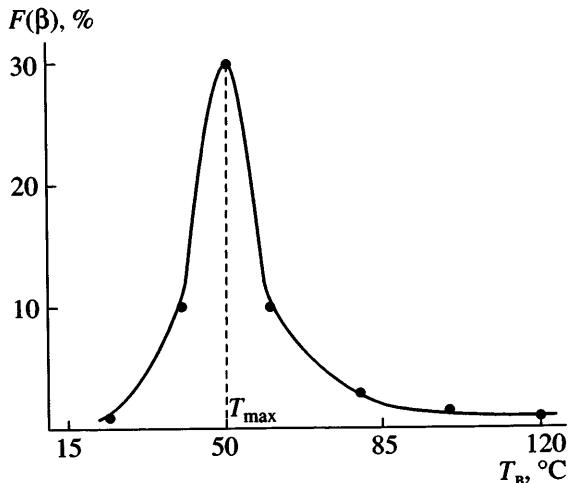


Рис. 3. Зависимость доли β -фазы от температуры вытяжки при степени вытяжки 50%.

зультате увеличения подвижности элементов надмолекулярной структуры α -формы [5]. Высокая T_v приводит к тому, что полиморфное превращение происходит только после предварительной ориентации кристаллитов α -фазы, т.е. при достижении больших степеней вытяжки. При низких значениях T_v содержание кристаллитов β -формы невелико, что обусловлено недостаточной подвижностью макромолекул, препятствующей осуществлению $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода и вызывающей в этих условиях возникновение микропустот. О появлении последних свидетельствует визуально наблюдаемое помутнение образцов, ориентированных при $T_v < 60^\circ\text{C}$. Расчет доли микродефектов при разных температурах вытяжки (рис. 4) показывает, что при $T > 60^\circ\text{C}$ они полностью исчезают. Отметим, что процесс снижения количества дефектов с ростом температуры вытяжки заметно ускоряется при $T_v > 50^\circ\text{C}$.

Факторы, определяющие величину температуры вытяжки, оптимальную для образования β -фазы

В работе [3] температуру, при которой достигается максимальное содержание β -фазы (T_{\max}) связывают с температурой, соответствующей появлению сегментальной подвижности цепей (α_c -переход при $\sim 80^\circ\text{C}$) в самых неупорядоченных кристаллических областях и на поверхности ламелей. Благодаря появлению подвижности в малоупорядоченных зонах создаются эффективные условия для перестройки кристаллических струк-

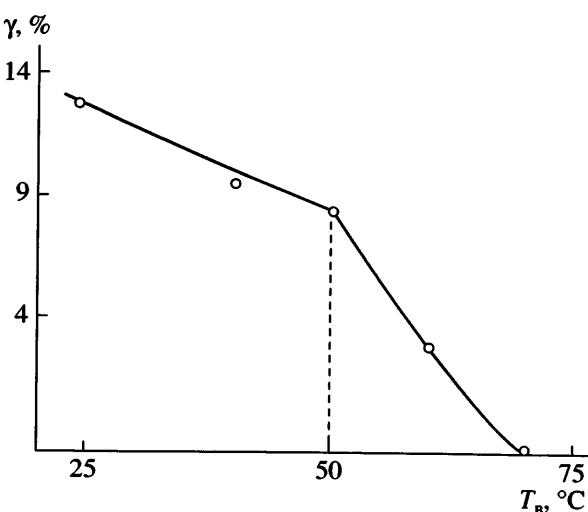


Рис. 4. Зависимость объемной доли дефектов в ориентированных пленках ПВДФ от температуры ориентационной вытяжки.

тур более совершенных кристаллитов под влиянием растягивающих напряжений. В литературе, посвященной технологии ориентированных пленок ПВДФ [8], отмечается, что уменьшение вязкости расплава полимера сопровождается понижением T_{max} . Поскольку вязкость расплава зависит от ММ, а полимер с пониженной ММ образует более дефектные кристаллиты (по причине повышения в них концентрации концевых групп), вполне понятно, что ММ влияет на величину T_{max} . В работе [3] для образцов с $M_w = 3.2 \times 10^5$ и 4.0×10^5 T_{max} обнаруживаются при $87^\circ C$. Однако в настоящей работе сравнительно невысокое значение T_{max} было получено для полимера с аналогичной ММ, что свидетельствует о наличии других факторов, влияющих на T_{max} .

Известно [5], что полиморфный переход происходит в областях, где растягивающее напряжение достигло определенного эффективного для данного перехода значения, зависящего от расположения таких областей по отношению к направлению действующей силы. В связи с этим можно предположить, что значительное влияние на величину T_{max} оказывает распределение растягивающих напряжений по элементам структуры полимера, которое в свою очередь определяется морфологическими особенностями исходных образцов. В работах [3] и [5], как и у большинства других авторов, используются изотропные образцы, полученные прессованием. Для кристаллической структуры таких пленок характерно на-

личие сферолитных образований с размерами, зависящими от температурных условий приготовления образцов. Используемые в данной работе экструдированные пленки ПВДФ получали при значительных фильтерных вытяжках, поэтому их структура анизотропна. Согласно представлениям, развитым в работе [5], $\alpha \rightarrow \beta$ -переходу предшествует переход α -кристаллитов из неориентированного состояния в ориентированное. Наличие предварительной ориентации элементов структуры у образцов, полученных экструзией, позволяет предположить, что их T_{max} ниже, чем у изотропных образцов, поскольку увеличение T_v вызывает уменьшение сцеплений, осложняющих движения кристаллитов. В работе [9], где исследуется ориентационная вытяжка экструдированных пленок ПВДФ, $T_{max} = 64^\circ C$, тогда как при ориентационной вытяжке изотропных пленок значения $T_{max} = 80\text{--}90^\circ C$ [3, 10, 11]. Таким образом, величина T_{max} определяется не только ММ, но и исходной структурой образца.

Отметим, что величины максимального содержания β -фазы в кристаллической части полимера для пленок, полученных как из анизотропного, так и из изотропного состояния, сопоставимы. Вероятно, морфологические особенности исходных пленок не оказывают принципиального влияния на конечное содержание β -фазы, скорее всего, по той причине, что вытяжка изотропных и анизотропных образцов приводит в итоге к формированию фибрillлярной ориентированной структуры. Во всех случаях содержание β -фазы не превышает 80% при наибольших степенях вытяжки.

Влияние степени вытяжки на структуру пленок ПВДФ

Поскольку в данном эксперименте максимальное содержание β -фазы было достигнуто при температуре вытяжки $50^\circ C$, все дальнейшие исследования проводили для образцов, вытянутых при этой температуре. Процесс $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода при вытяжке пленок ПВДФ представлен зависимостью доли кристаллитов β -фазы от степени вытяжки на рис. 5 (кривая I). Как видно, увеличение доли β -фазы носит нелинейный характер. На начальном этапе наблюдается резкий рост доли кристаллитов, что, как указано в работе [12], соответствует переходу материала в "шейку". Далее, в области деформаций 50–150% заметного

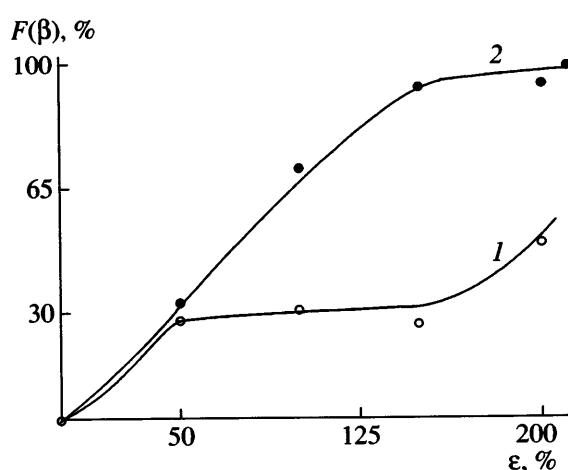


Рис. 5. Зависимость доли β -фазы от степени растяжения для пленок ПВДФ, вытянутых при 50°C (1), и для тех же образцов после изометрического отжига при 140°C (2).

изменения соотношения полиморфных модификаций не наблюдается. Однако при удлинениях, близких к разрывным, доля β -фазы опять растет и достигает 50%. Ранее уже подчеркивался факт существования высоко- и низкотемпературного механизма деформации ПВДФ. Предположим, что в области T_{\max} реализуется смешанный тип $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения. Тогда часть кристаллитов α -фазы, деформируясь по низкотемпературному механизму, практически сразу обращается в β -фазу. Другая часть α -кристаллитов находится в условиях, при которых они вначале трансформируются в микрофибриллы, а затем (по достижении критических напряжений) в них начинается полиморфный переход.

Отметим, что полного обращения $\alpha \rightarrow \beta$ при вытяжке достичь не удается. Возможно, что часть α -кристаллитов недостаточно ориентирована, чтобы включиться в процесс полиморфного превращения в таких температурных условиях. Это предположение подтверждают данные по исследованию степени ориентации кристаллитов α - и β -форм. Кривая азимутального рассеяния (рис. 6) для кристаллитов α -фазы имеет вид, характерный для систем с двуосной ориентацией. Отметим, что кристаллиты α -фазы сохраняют двуосный тип ориентации вплоть до максимальных значений степени вытяжки. Для кристаллитов β -формы наблюдается одноосная ориента-

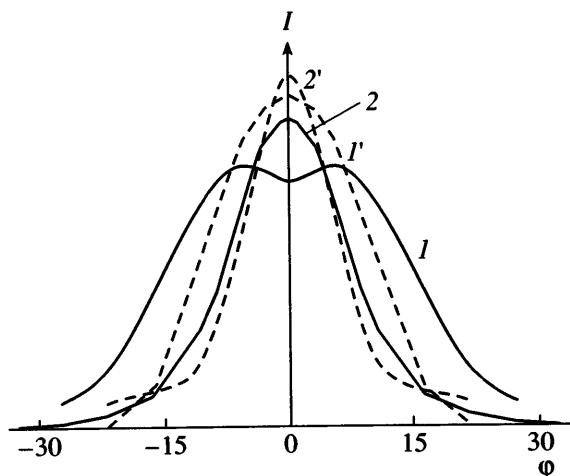


Рис. 6. Кривые азимутального распределения интенсивности рентгеновского рассеяния для кристаллитов α - (1, 1') и β -фазы (2, 2') после вытяжки пленок ПВДФ до 50% при 50°C (1, 2) и последующего изометрического отжига при 140°C (1', 2').

ции, при этом фактор ориентации возрастает с увеличением степени вытяжки (таблица).

Не исключено, что слабо ориентированную часть кристаллитов α -фазы можно вовлечь в полиморфный переход, подбирая температурно-скоростные условия вытяжки. Вероятно, выбранная в данном эксперименте, скорость вытяжки не является оптимальной и не позволяет осуществить $\alpha \rightarrow \beta$ -переход в большей мере. Возможность воздействия на степень полиморфного превращения путем варьирования скорости вытяжки показана в работе [3].

Влияние изометрического отжига на структуру пленок ПВДФ

Влияние изометрического отжига на соотношение полиморфных модификаций в вытянутых

Фактор ориентации для кристаллитов α - и β -модификаций в зависимости от степени вытяжки

Тип кристаллита	Значения фактора ориентации при ϵ , %		
	50	100	200
α-Форма	0.63	—	0.65
α-Форма, после отжига	0.71	0.64	0.63
β-Форма	0.69	0.79	0.84
β-Форма, после отжига	0.81	0.87	0.94

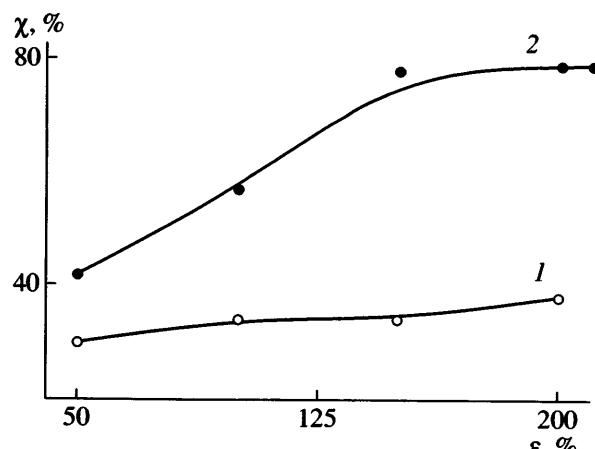


Рис. 7. Зависимость степени кристалличности от степени вытяжки для пленок ПВДФ, вытянутых при 50°C (1), и для тех же образцов после изометрического отжига при 140°C (2).

образцах представлено на рис. 5. Видно, что после термообработки образцов повышается содержание β -фазы, причем вид кривых свидетельствует о том, что увеличение степени ориентации способствует эффективности воздействия температуры на $\alpha \rightarrow \beta$ -переход. Известно [13], что изометрический отжиг вызывает в ориентированном полимере усадочные напряжения, приводящие к увеличению ориентации кристаллитов, а также к ориентационным процессам в проходных цепях аморфной фазы. На рис. 6 показано, что после термообработки кристаллиты α -фазы приобретают одноосную ориентацию и, поскольку их доля при этом уменьшается (рис. 5), можно сказать, что плохо ориентированные кристаллиты “запаздывают” при полиморфной перестройке, тогда как хорошо ориентированная часть уже перестроилась в β -форму. После термообработки происходит также увеличение фактора ориентации кристаллитов β -фазы (таблица). Таким образом, кристаллиты α -фазы, не претерпевшие полиморфного превращения при вытяжке, но накопившие достаточную степень ориентации, совершают переход в β -фазу под влиянием ориентационных воздействий при изометрическом отжиге.

После термообработки в образцах восстанавливалась прозрачность, что свидетельствует об исчезновении в них микродефектов. Это явление наблюдалось в работе [14], где отмечалось, что залечивание микродефектов при изометрическом отжиге ориентированных аморфно-кристаллических пленок сопровождается доориентацией

макромолекул под действием внутренних напряжений.

Ориентационные и тепловые воздействия неизбежно вызывают изменение объемного соотношения кристаллической и аморфной фаз. На рис. 7 показано, что в данном случае значительных изменений степени кристалличности в процессе ориентационной вытяжки нет. Однако после изометрического отжига степень кристалличности возрастает, ее величина достигает 80% для образцов, вытянутых до максимальной кратности и подвергнутых термообработке. Кристаллическая фаза таких образцов состоит на 100% из β -кристаллитов (рис. 5). Сопоставление кривых на рис. 5 и 7 позволяет сделать вывод о том, что изометрический отжиг приводит не только к полиморфному $\alpha \rightarrow \beta$ -переходу в кристаллической фазе, но и к увеличению содержания кристаллитов β -фазы за счет цепей из аморфных областей. Такой процесс связан с конформационным переходом цепей в аморфной фазе из состояния типа $TGTG'$ в состояние $TTTT$, что подтверждается данными работы [15], в которой исследовался изометрический отжиг ориентированных пленок сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом. После полного перехода проходных напряженных цепей аморфной фазы в конформацию $TTTT$ происходит их вовлечение в кристаллиты β -фазы. На возможность полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода при изотермическом отжиге указывается в работе [16], однако значительного увеличения степени кристалличности для β -кристаллитов авторы не отмечают. Причиной этого может быть более высокая, чем в нашем эксперименте, температура отжига, которая, скорее всего, имеет оптимум.

Механические характеристики ориентированных пленок ПВДФ

Исследования механических характеристик пленок, вытянутых до предельных степеней растяжения в диапазоне 24–120°C, показали, что с увеличением степени вытяжки разрывная прочность ориентированных пленок ПВДФ растет (рис. 8). Это объясняется тем, что с повышением степени и температуры вытяжки возрастает степень ориентации образцов и формируется более упорядоченная надмолекулярная структура. Одновременно с увеличением прочности снижается их разрывное удлинение (что обычно имеет мес-

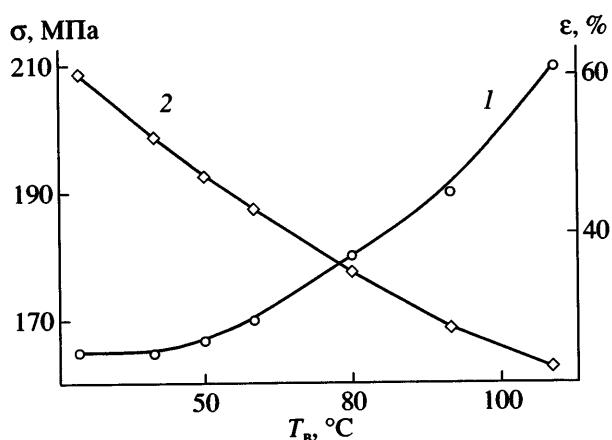


Рис. 8. Зависимости разрывной прочности (1) и разрывного удлинения (2) ориентированных пленок ПВДФ от температуры вытяжки.

то при ориентационных воздействиях), однако образцы сохраняют достаточно высокий уровень эластичности.

Таким образом, в настоящей работе выявлены условия проведения ориентационной вытяжки, которые позволяют достичь 100%-ного содержания β -фазы в кристаллической части образца. Показано, что кристаллиты β -формы характеризуются высокой степенью ориентации. Установлено, что температура и степень вытяжки являются определяющими факторами, необходимыми для реализации полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода. Обнаружено, что изометрический отжиг ориентированных пленок ПВДФ приводит к значительному увеличению содержания β -фазы и росту степени кристалличности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 4. С. 383.

2. Elyashevich G.K., Poddubny V.I., Bezprozvannykh A.V. // Acta Polymerica. 1990. V. 41. № 3. P. 147.
3. Sajkiewicz P., Wasiak A., Gocłowski Z. // Eur. Polym. J. 1999. V. 35. P. 423.
4. Лущекин Г.А. Полимерные пьезоэлектрики. М.: Химия, 1990.
5. Космынин Б.П., Гальперин Е.Л., Цванкин Д.Я. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 6. С. 1254.
6. McGrath J.C., Holt L., Jones D.M. // Ferroelectrics. 1983. V. 50. P. 13.
7. Мартынов М.А., Вылегжанина К.А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972.
8. Бенькова Л.Ф., Эйдельнант М.П., Мадорская Л.Я. Поливинилиденфторидные пленки для пьезоэлектрических преобразователей. Л.: Ленинградский дом научно-технической пропаганды, 1980.
9. Кочервинский В.В. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2106.
10. Humphreys J., Ward I.M., Nix E.L., McGrath J.C. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. P. 4069.
11. Nix E. L., Holt L., McGrath J.C. // Ferroelectrics. 1981. V. 32. P. 103.
12. Kofer U., Hirte R., Ruscher Ch. // Acta Polymerica. 1983. V. 34. № 6. P. 352.
13. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1979. Т. 2.
14. Петров А.И., Разуваева М.В., Синани А.Б., Егоров В.М., Бетехтин В.И. // Механика композит. материалов. 1990. № 2. С. 273.
15. Кочервинский В.В. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 9. С. 1518.
16. Космынин Б.П., Гальперин Е.Л., Цванкин Д.Я. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 6. С. 1365.

Polymorphic Transformations in Poly(vinylidene fluoride) Films Under Orientational Action

I. Yu. Dmitriev, V. K. Lavrent'ev, and G. K. El'yashevich

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract—The effect of uniaxial orientational drawing and isometric annealing on the ratio of polymorphic modifications in the crystalline phase of poly(vinylidene fluoride) is studied. The role of the drawing temperature and the draw ratio in the structural rearrangements during polymer deformation is analyzed. The conditions providing the highest content of the polar crystalline phase in the polymer are determined. The mechanical properties of the films stretched at different temperatures are investigated.