

## ВЛИЯНИЕ ОДНООСНОГО РАСТЯЖЕНИЯ НА ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЛЕНОК ИЗ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

П.С. Семочкин, В.П. Андрейчук, Л.А. Песин, С.Е. Евсюков,  
О.В. Корякова, Е.А. Беленков, И.В. Шахова

Рассмотрены изменения рентгеновских дифракционных и ИК-спектров пленок поливинилиденфторида при одноосном механическом удлинении. Показано, что при одноосном растяжении ПВДФ происходит аморфизация образца, уменьшение содержания  $\alpha$ - и увеличение  $\beta$ -фазы, при этом площадь СН полосы может выполнять роль нормировочного параметра при количественном анализе ИК-спектров образцов, отличающихся по площади исследуемой поверхности

*Ключевые слова:* одноосное растяжение пленок поливинилиденфторид (ПВДФ), дегидрофторирование (ДГФ), ИК-спектроскопия

### Введение

Исследование модификации поливинилиденфторида (ПВДФ) представляет научный интерес, поскольку этот полимер широко используется в современных технологиях [1-7]. Не менее важным является изучение возможности синтеза одномерных углеродных структур (карбиноидов) на основе ПВДФ. Равное количество атомов фтора и водорода в основной цепи исходного полимера дает перспективу достижения значительной степени карбонизации за счет их элиминирования в виде молекул фтористого водорода. Одним из наиболее доступных методов синтеза карбиноидов в настоящее время представляется химическое дегидрофторирование (ДГФ) ПВДФ [8].

Дегидрофторирующая смесь проникает внутрь пленки постепенно. Поэтому степень карбонизации ПВДФ максимальна на поверхности пленки и уменьшается с глубиной проникновения в результате уменьшения фактического времени взаимодействия более глубоких слоев образца со смесью и ослаблением эффективности последней вследствие уменьшения содержания в ней активных веществ. Следовательно, значительная часть пленки при ДГФ, как правило, остается в исходном состоянии [9]. Глубина реакции обычно зависит от ее продолжительности и от степени кристалличности исходного полимерного материала.

При одноосном растяжении происходит уменьшение толщины пленки, что позволяет уменьшить долю непрореагировавшего ПВДФ, не увеличивая времени ДГФ и глубины проникновения дегидрофторирующей смеси. Возникающие при растяжении пленки механические напряжения могут изменить степень кристалличности исходного образца, что способно оказывать влияние на эффективность карбонизации ПВДФ [10]. Фазовое превращение ПВДФ ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) при одноосном растяжении пленки [11] также может способствовать увеличению эффективности ДГФ [12].

Целью настоящей работы является изучение влияния одноосного растяжения на изменение характеристик молекулярной структуры пленки ПВДФ.

1. Синтез и подготовка образцов, методика эксперимента

Исследовались образцы исходного и одноосно растянутого ПВДФ. Образцы были приготовлены из частично кристаллического ПВДФ марки Купаг 720 (исходная толщина  $\sim 50$  мкм). Для одноосного растяжения пленок ПВДФ при комнатной температуре была создана специальная установка (рис. 1).

Установка состоит из основания, подвижного и неподвижно-го зажимов. Образец фиксируется зажимами, затем с помощью колкового механизма производится медленное натяжение прикрепленной к подвижному зажиму проволоки и растяжение образца.

Изготовление растянутых пленок проводилось дважды. Каждый раз получали три пленки с коэффициентами удлинения (отношениями конечной длины образца к первоначальной) 1,5; 2 и

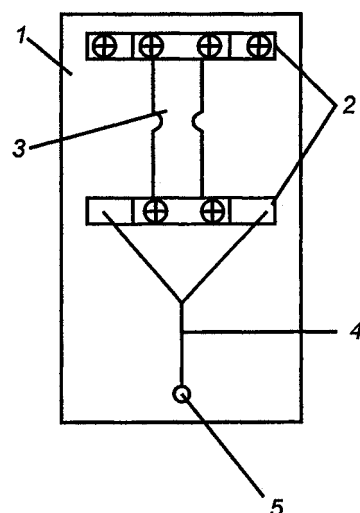


Рис. 1. Схема установки для одноосного растяжения пленок ПВДФ:

- 1 – основание; 2 – зажимы;
- 3 – пленка; 4 – проволока;
- 5 – колковый механизм

4. Образцы, приготовленные в результате первой серии растяжений, в тексте далее обозначены в соответствии с коэффициентами удлинения 1,5а; 2а и 4а. Они, а также нерастянутая исходная пленка (образец 1) использовались как для измерения спектров рентгеновской дифракции, так и для регистрации инфракрасных (ИК) спектров. Для оценки однородности растянутых пленок образцы, полученные во второй серии опытов по растяжению, разрезались на две части и в дальнейшем обозначены 1,5б; 1,5в; 2б; 2в; 4б и 4в. Эти 6 образцов растянутых пленок использовались только для измерения ИК-спектров.

Измерения рентгеноструктурных параметров проводились с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 (Cu K $\alpha$ -излучение, геометрия на отражение). Погрешность гониометра не превышала  $\pm 0,05^\circ$ . Спектроскопия ИК-излучения проводилась на спектрометре «Spectrum One В» фирмы Perkin Elmer Instrument в интервале волновых чисел 400–4000 см $^{-1}$  в двух режимах – пропускания и нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Погрешность прибора не превышала  $\pm 0,5$  см $^{-1}$ . Идентификация пиков осуществлена на основании литературных данных [13, 14].

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены спектры рентгеновской дифракции исследуемых образцов. Для исходного полимера наблюдается три явно различимых пика при углах дифракции 17,77; 18,46 и 20,02 $^\circ$ , обозначенные на рис. 2 штриховыми линиями и римскими цифрами I, II и III, соответственно, а также размытый максимум в интервале 25–29 $^\circ$ .

При одноосном растяжении пленки происходит прогрессивное увеличение ширины пиков рентгеновской дифракции (рис. 2), что свидетельствует об уменьшении степени кристалличности полимера. Из рис. 2 видно, что растяжение пленки также приводит к смещению пиков в сторону больших углов. Результаты обработки спектров рентгеновской дифракции представлены в табл. 1.

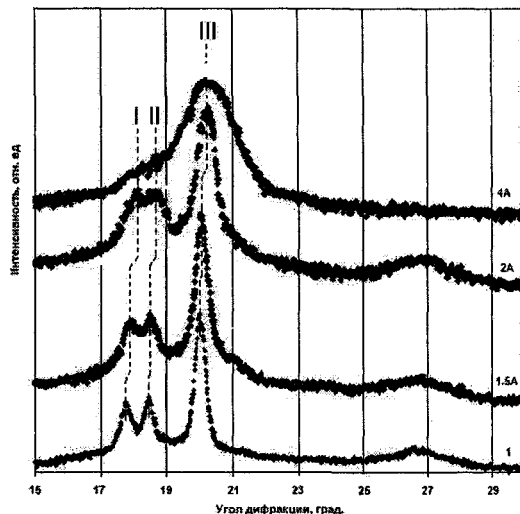


Рис. 2. Спектры рентгеновской дифракции образцов исходного ПВДФ и одноосно растянутых пленок (кривые 1; 1,5а; 2а и 4а). Здесь и далее обозначение кривых совпадает с маркировкой образцов

Таблица 1

Угловое положение и кристаллографическая идентификация пиков рентгеновской дифракции ПВДФ и одноосно растянутых пленок

Маркировка образца	Угол дифракции, град		
	Пик I (100)	Пик II (020)	Пик III (110)
1	17,77	18,46	20,02
1,5а	17,90	18,52	20,04
2а	18,10	18,62	20,23
4а			20,29
Данные из [13] для $\alpha$ -фазы	17,88	18,40	20,14
Данные из [13] для $\beta$ -фазы			20,84

Анализ данных табл. 1 показывает, что наблюдаемое при одноосном растяжении смещение пика III в сторону больших углов и уменьшение интенсивности пиков I и II, связано с фазовым превращением ПВДФ ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) [И]. Угловые положения пиков рентгеновской дифракции для ис-

ходной пленки ПВДФ удовлетворительно согласуются с характерными для  $\alpha$ -фазы. Отличия рентгеноструктурных параметров образца 4а и  $\beta$ -фазы ПВДФ, по-видимому связаны с остаточным содержанием  $\alpha$ -фазы в исследуемом образце. В пользу этого предположения косвенно свидетельствует anomalously большая ширина пика III, что может быть следствием наложения нескольких пиков с близкими угловыми положениями.

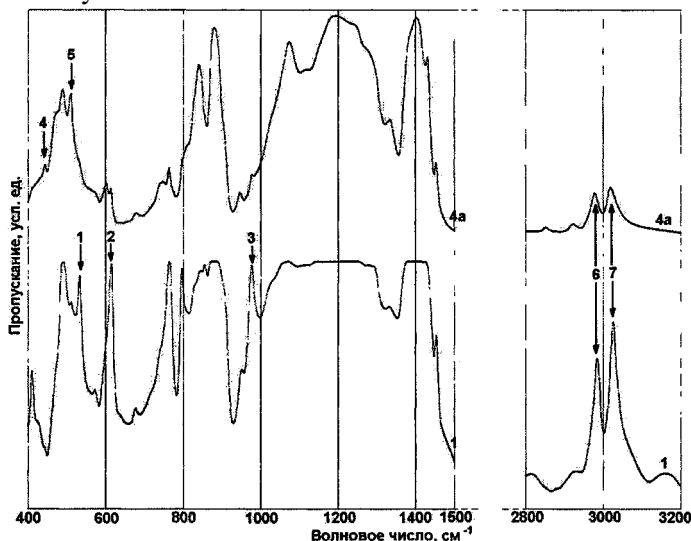


Рис. 3. ИК-спектры образцов 1 и 4а, измеренные в режиме пропускания. Стрелками и цифрами 1–7 обозначены пики, характерные для  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз ПВДФ

В ИК-спектрах образцов 1, 4а, 4б и 4в в областях слабого поглощения наблюдается интерференция ИК-излучения, возникающая вследствие плоскопараллельности поверхностей пленок. Анализ интерференционной картины позволяет оценить их оптическую толщину [12].

Результаты измерений оптической толщины по методике, описанной в [12], для исходного образца и трех образцов с коэффициентом удлинения 4 представлены в табл. 2. В ИК-спектрах всех остальных образцов интерференция отсутствует, что свидетельствует о нарушении плоскопараллельности вследствие неоднородного растяжения различных участков пленки.

Таблица 2

Образец	1	4а	4б	4в
Оптическая толщина, мкм	44	15	16	15

Из табл. 2 видно, что при одноосном растяжении происходит уменьшение оптической толщины пленки. Это, разумеется, связано с уменьшением толщины пленки и, возможно, с изменением показателя преломления.

На рис. 3 стрелками и цифрами 1–3 и 4, 5 отмечены характерные спектральные особенности соответственно  $\alpha$ - и  $\beta$ - фаз полимера: 1 –  $\delta\text{CF}_2$ , 2 –  $\delta\text{CF}_2 - \delta\text{CCC}$ , 3 –  $\text{CH}_2$ , 4 –  $\nu\text{CF}_2 + \nu\text{CH}_2$ , 5 –  $\delta\text{CF}_2$ . Пики 6 ( $\nu_s\text{CH}$ ) и 7 ( $\nu_a\text{CH}$ ) формируют полосу поглощения  $\text{CH}_2$ -групп. Изменение формы спектров качественно свидетельствует об изменении молекулярной структуры образца, связанной с фазовым превращением ПВДФ ( $\alpha \rightarrow \beta$ ).

Количественные оценки при анализе спектров пропускания затруднены тем, что проходящее через растянутую пленку ИК-излучение поглощается меньшим числом атомов вследствие уменьшения толщины пленки при растяжении. К тому же растяжение при комнатной температуре происходит сложным образом и, пленка, как правило, растягивается неоднородно. Поэтому для количественной оценки содержания  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз в растянутых образцах были использованы спектры, полученные методом НПВО, в котором глубина проникновения излучения в исследуемый полимер во всем интервале волновых чисел существенно меньше толщины образца. Тем не менее, геометрический фактор в спектрах НПВО все же играет роль: интенсивности линий зависят от площади образца [15]. Поскольку при одноосном удлинении не происходит изменения концентрации СН связей в образце, а в СН полосе присутствуют линии характерные как для  $\alpha$ -, так и  $\beta$ -фазы полимера, можно использовать площади линий поглощения СН связей в качестве внутреннего эталона для нормировки интенсивности ИК-спектров исследуемых образцов. На

рис. 4 представлены результаты вычисления площадей пиков 766 и 840  $\text{см}^{-1}$ , характерных, соответственно, для  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз [16]. Площади всех пиков нормированы на площади СН полос соответствующих образцов.

Из рис. 4 видно, что при удлинении образцов происходит фазовое превращение ПВДФ ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) [13]. Неоднородность удлинения различных участков пленки проявляется в значительном разбросе экспериментальных данных, наименьшем в случае максимального растяжения. Последний факт согласуется с наличием интерференции в образцах 4а-в, и, скорее всего, объясняется большей площадью поверхности данной растянутой пленки, что позволило вырезать из нее достаточно однородные по степени растяжения участки.

#### Выводы

1. При одноосном растяжении ПВДФ происходит аморфизация образца, уменьшение концентрации  $\alpha$ - и увеличение  $\beta$ -фазы.
2. Площадь СН полосы может выполнять роль нормировочного параметра при количественном анализе ИК-спектров (НПВО) образцов, отличающихся по площади исследуемой поверхности.

#### Литература

1. Holmes-Siedle, A.G. PVDF: An electronically-active polymer for industry / A.G. Holmes-Siedle, P.D. Wilson // *Materials & Design*. - 1984. - V. 4(6) - P. 910-918.
2. Kawai, H. The Piezoelectricity of Poly(vinylidene Fluoride) / H. Kawai // *Japan Journal of Applied Physics*. - 1969. - V. 8. - P. 975-976.
3. Zhang, Q. PVDF polymers: Imaging transducers and ultrasonic hydrophone probes / Q. Zhang, P.A. Lewin // *Ferroelectrics*. - 1995. - V. 171(1-4). - P. 381-403.
4. Smolorz, S. Focusing PVDF transducers for acoustic microscopy / S. Smolorz, W. Grill // *Research in Nondestructive Evaluation*. - 1995. - V. 7(4). - P. 195-201.
5. Chen, Q.X. Industrial Applications of Piezoelectric Polymer Transducers / Q.X. Chen, P.A. Payne // *Measurement Sciences and Technology*. - 1995. - V. 6. - P. 249-267.
6. Harsanji, G. Polymer films in Sensor Applications / G. Harsanji. - Technomic Publishing Co. Lancaster, PA, 1995.
7. Effect of poly(vinylidene fluoride) binder crystallinity and graphite structure on the mechanical strength of the composite anode in a lithium ion battery / M. Yoo, C.W. Frank, Sh. Mori, Sh. Yamaguchi // *Polymer*. - 2003. - V. 44(15). - P. 4197-4204.
8. Evsyukov, S.E. Chemical dehydrohalogenation of polymers / in: Heimann R.B., Evsyukov S.E., Kavan L. (Eds.). *Carbyne and Carbyneoid Structures*. - Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999. - P.55-74.
9. Оценка глубины и скорости проникновения дегидрофторирующей смеси в поливинилиденфторид методом ИК-спектроскопии / А.А. Волегов, Л.А. Песин, И.Г. Маргамов, и др. // *Известия Челябинского научного центра УрО РАН*, 2006. - Вып. 4(34). - С. 26-31.
- Ю.Евсюков, С.Е. Химическое дегидрогалогенирование галогенсодержащих полимеров / С.Е. Евсюков, Ю.П. Кудрявцев, Ю.В. Коршак // *Успехи химии*. - 1991. - Т. 60(4). - С. 764-798.
11. Энциклопедия полимеров / под ред. В.А. Каргина. - М. Советская энциклопедия, 1972. - Т. 1.
12. Соколова, М.Н. Влияние одноосного растяжения поливинилиденфторида на молекулярный состав продуктов его химического дегидрофторирования / М.Н. Соколова, А.А. Волегов, Л.А. Песин и др. // *Вестник ЮУрГУ, Серия «Математика, физика, химия»*. - 2008. - Вып. 10. - №7(107). - С. 99-104.
13. Кочервинский, В.В. Структура и свойства блочного поливинилиденфторида и систем на его основе / В.В. Кочервинский // *Успехи химии*. - 1996. - Т. 65(10). - С. 936-987.

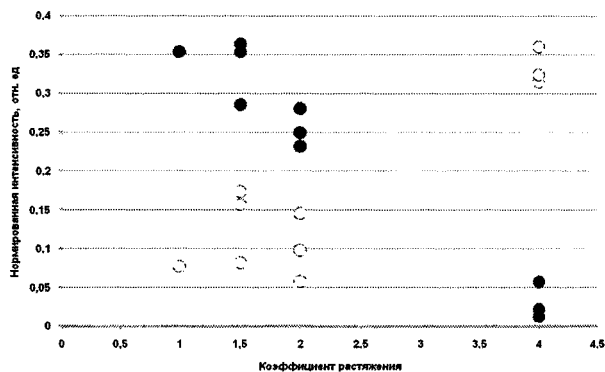


Рис. 4. Относительное изменение площади пиков поглощения, характерных для  $\alpha$ - (766  $\text{см}^{-1}$ , ●) и  $\beta$ -фазы (840  $\text{см}^{-1}$ , ○) при растяжении пленки ПВДФ

H.Kobayashi, M. Molecular vibrations of three crystal forms of poly (vinylidene fluoride) / M. Kobayashi, K. Tashiro, H. Tadokoro. // *Macromolecules*. - 1975. - V. 8(2). - P. 158-171.

15.Stuart, B. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications* / B. Stuart. - John Wiley & Sons, Ltd, 2004. - 208 p.

16.Sencadas, V.  $\alpha$ -to- $\beta$  Transformation on PVDF Films Obtained by Uniaxial Stretch. *Materials science forum* / V. Sencadas, V.M. Moreira, S. Lanceros-Mendez, A.S. Pouzada, R. Gregorio Jr. CODEN MSFOEP. - 2006 - V. 514-16 (2) - P. 872-876.

## IMPACT OF THE UNIAXIAL MECHANICAL EXTENSION ON THE PHASE TRANSMUTATIONS IN THE POLYVINYLIDENE FLUORIDE FILMS

The authors analyze the modification of the x-ray diffractive and infrared spectra of polyvinylidene fluoride films during the uniaxial mechanical extension. They prove that the sample amorphisation, delusion of the  $\alpha$ -phase and densification of the  $\beta$ -phase take place during the uniaxial tension of the PVDF while the space of the CH belt can be a normalization parameter during the quantitative analysis of the IR-spectra samples which differ in their square from the one of the analyzing surface.

*Keywords: uniaxial mechanical extension of polyvinylidene fluoride films (PVDF), dehydrofluorination (DHF), IR-spectroscopy.*

**Semochkin Pavel Sergeevich** - Post-Graduate Student, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

**Семочкин Павел Сергеевич** - аспирант, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

**Andreychuk Vladimir Petrovich** - Cand. Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

**Андрейчук Владимир Петрович** - кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

**Pesin Leonid Abramovich** - Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

**Песин Леонид Абрамович** - доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: [pesin@cspu.ru](mailto:pesin@cspu.ru)

**Evsyukov Sergey Evgenievich** - Cand. Sc. (Chemistry), Synthesis Laboratory, Evonik Technochemie GmbH, Dossenheim, Germany.

**Евсюков Сергей Евгеньевич** - кандидат химических наук, лаборатория синтеза, Evonik Technochemie GmbH, Dossenheim, Germany.

**Koryakova Olga Vasilievna** - Cand. Sc. (Chemistry), Organic Material Laboratory, Institute of Organic Synthesis of the Ural Department of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg.

**Корякова Ольга Васильевна** - кандидат химических наук, Лаборатория органических материалов, Институт органического синтеза УрО РАН, г. Екатеринбург.

**Belenkov Evgeny Anatolievich** - Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Condensed Matter Physics Department, Chelyabinsk State University.

**Беленков Евгений Анатольевич** - доктор физико-математических наук, кафедра физики конденсированного состояния, Челябинский государственный университет.

**Shakhova Irina Valerievna** - Post-Graduate Student, Condensed Matter Physics Department, Chelyabinsk State University.

**Шахова Ирина Валерьевна** - аспирант, кафедра физики конденсированного состояния, Челябинский государственный университет.