

单向拉伸聚偏氟乙烯的取向结构*

马德柱 钱恒泽 胡克良 江建生

(中国科学技术大学近代化学系)

摘 要

本文用X射线衍射法测定了单向拉伸聚偏氟乙烯的(110)和(020)晶面的极图,拉伸温度为100℃和160℃,拉伸比从250%—420%。利用衍射强度分布数据 $I(\phi, \psi)$ 计算出晶面均方余弦 $\langle \cos^2 \phi_{hkl, \psi} \rangle$,经坐标转换并借助Wilchinsky方法,得到c轴相对拉伸方向的均方余弦 $\langle \cos^2 \phi_{c, \psi} \rangle$ 。当 $T = 100^\circ\text{C}$ 时,拉伸伴随有晶型转化,表现为晶面衍射峰强度和位置的变化,在此基础上对 α 晶型和 β 晶型的取向分别进行了分析。

聚偏氟乙烯(PVDF)是一种重要的压电材料。它结晶时,依赖于条件可以生成三种晶型,即I、II、III(或 α 、 β 、 γ)型,并在一定条件下可以互相转化。在这些晶型中, α 型晶体中分子构象为TGTG'(T为反式,G和G'为左右式)螺旋结构, β 型晶体中,分子构象为平面锯齿形结构, β 型晶胞具有极性。取向的 β 型聚偏氟乙烯是由 α 型拉伸而成^[1-7],如果再在高直流电场(几十至几百千伏)中极化,则可显示出很强的压电性,而且随拉伸比增加, α 型向 β 型转化也增加,压电性增强^[8]。因此研究拉伸聚偏氟乙烯取向结构就十分必要。文献中曾报道用小角激光光散射法^[9],X射线衍射法,红外光谱法研究拉伸取向过程中聚偏氟乙烯晶型的转化及其转化机制。本文用广角X射线衍射法在测定极图和取向度基础上,揭示了在不同温度下单向拉伸聚偏氟乙烯晶体结构量的变化和质的变化。

实 验 部 分

1. 样品的制备

聚偏氟乙烯粉末样品为上海曙光化工厂生产,经X射线衍射法测定为 α 晶型。以二甲基乙酰胺为溶剂,在25℃粘度法测定特性粘数,并根据公式 $[\eta] = 1.93 \times 10^{-4} M^{0.677}$ ^[10],计算得分子量 $M = 343000$ 。

将聚偏氟乙烯粉末均匀装入平板模内;反复加压,总压力为15吨,当压力不再下降时,去掉压力升温至195℃,熔融1—2小时,然后迅速降温至120—130℃,结晶1小时,自然冷却至室温,制成厚片尺寸为长12cm、宽10cm、厚为1—3mm,经X射线衍射分析,厚片样品为 α 晶型,如图3(a)所示。

所得厚片再用国产DL-1000B型电子拉力实验机以10mm/min的拉伸速度,分别在

* 1981年10月20日收到。

100 及 160°C 下单向拉伸, 所得样品指标列于表 1。

将上述拉伸样品分别冲成直径 $\phi = 33\text{mm}$ 的圆片, 进行极图和取向度测定。

表 1 拉伸聚偏氟乙烯样品指标

样 品	拉伸温度 (°C)	拉 伸 比 (%)	厚 度 (mm)	最大极密度值	
				(020)	(110)
1	160	250	0.95	2.03	2.23
2	160	400	1.10	3.40	2.40
3	100	260	0.95	1.90	2.56
4	100	340	0.90	2.13	3.59
5	100	390	0.90		
6	100	420	0.90	2.77	5.46
未拉伸			1.00		

2. 极图和取向度测定

(1) 极图测定^[11,12]

(hkl) 晶面极图即 (hkl) 晶面法线空间分布在样品表面所在平面的极射赤面投影。为了得到极图, 利用 B-4 型极图衍射装置在 D10-C X 射线衍射仪上测定晶面 (hkl) 衍射强度 $I(\phi, \psi)$, ϕ 为纬度, ψ 为经度。以样品表面法线为轴的半球的强度扫描透射法和反射法相结合而成。测定无规取向样品, 衍射强度不随 ϕ 和 ψ 角变化, 进而测定表 1 所列各取向样品 (110) 和 (020) 晶面的衍射强度 $I(\phi, \psi)$ 。所得强度经背底校正、非晶衍射校正、非相干散射校正、吸收校正, 再经透反射强度转换, 将透射强度均转换成反射强度。利用校正过的强度数据算出各样品 (110) 和 (020) 晶面的平均衍射强度及各 ϕ 、 ψ 角的极密度。极密度值经最小二乘法拟合。数据处理采用 TRS-80 型微型计算机, 并打印极图。

(2) 取向度测定^[13]

表征取向度的均方余弦定义为

$$\langle \cos^2\phi \rangle = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} I(\phi, \psi) \sin\phi \cos^2\phi d\phi d\psi}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} I(\phi, \psi) \sin\phi d\phi d\psi} \quad (1)$$

从 X 射线衍射实验直接得到的是晶面法线的均方余弦 $\langle \cos^2\phi_{hkl} \rangle$ 。利用 Wilchinsky 方法, 可以从晶面法线的均方余弦得到 c 轴的均方余弦 $\langle \cos^2\phi_c \rangle$ 。本工作对于 α 晶型聚偏氟乙烯, 测试了 (020) 和 (110) 晶面的衍射强度分布, 而对于 β 晶型样品, 同样得到 (200) 和 (110) 晶面的衍射强度分布。晶面法线均方余弦与 c 轴的均方余弦间的关系计算得

对于 α 晶型样品:

$$\langle \cos^2\phi_{c\alpha} \rangle = 1 - 1.2647\langle \cos^2\phi_{110,\alpha} \rangle - 0.7353\langle \cos^2\phi_{020,\alpha} \rangle \quad (2)$$

对于 β 晶型样品:

$$\langle \cos^2\phi_{c\beta} \rangle = 1 - 1.3224\langle \cos^2\phi_{110,\beta} \rangle - 0.6776\langle \cos^2\phi_{200,\beta} \rangle \quad (3)$$

此二式中的均方余弦就是 c 轴或晶面法线与样品表面法线 z 夹角的均方余弦。拉伸

方向平行于样品表面,用 ν 表示,需要得到 $\langle \cos^2 \phi_{hkl,\nu} \rangle$ 和 $\langle \cos^2 \phi_{c,\nu} \rangle$. 为此需要角坐标转换 $\phi, \psi \rightarrow \phi', \psi'$ 和强度转换 $I(\phi, \psi) \rightarrow I(\phi', \psi')$. ϕ, ψ 为相对 z 方向的经纬角,而 ϕ', ψ' 则是相对 ν 方向的经纬角. 基于样品结构的对称性和衍射强度分布的对称性,并内插强度值,利用 TRS-80 型微型计算机完成上述转换. 计算得到晶面法线和 c 轴相对三个互相垂直方向 x, y, z 的均方余弦.

结果与讨论

1. 单向拉伸极图

实际极图测试是将计数器固定在所测晶面对应的 2θ 角位置上,旋转样品,改变 ϕ 和

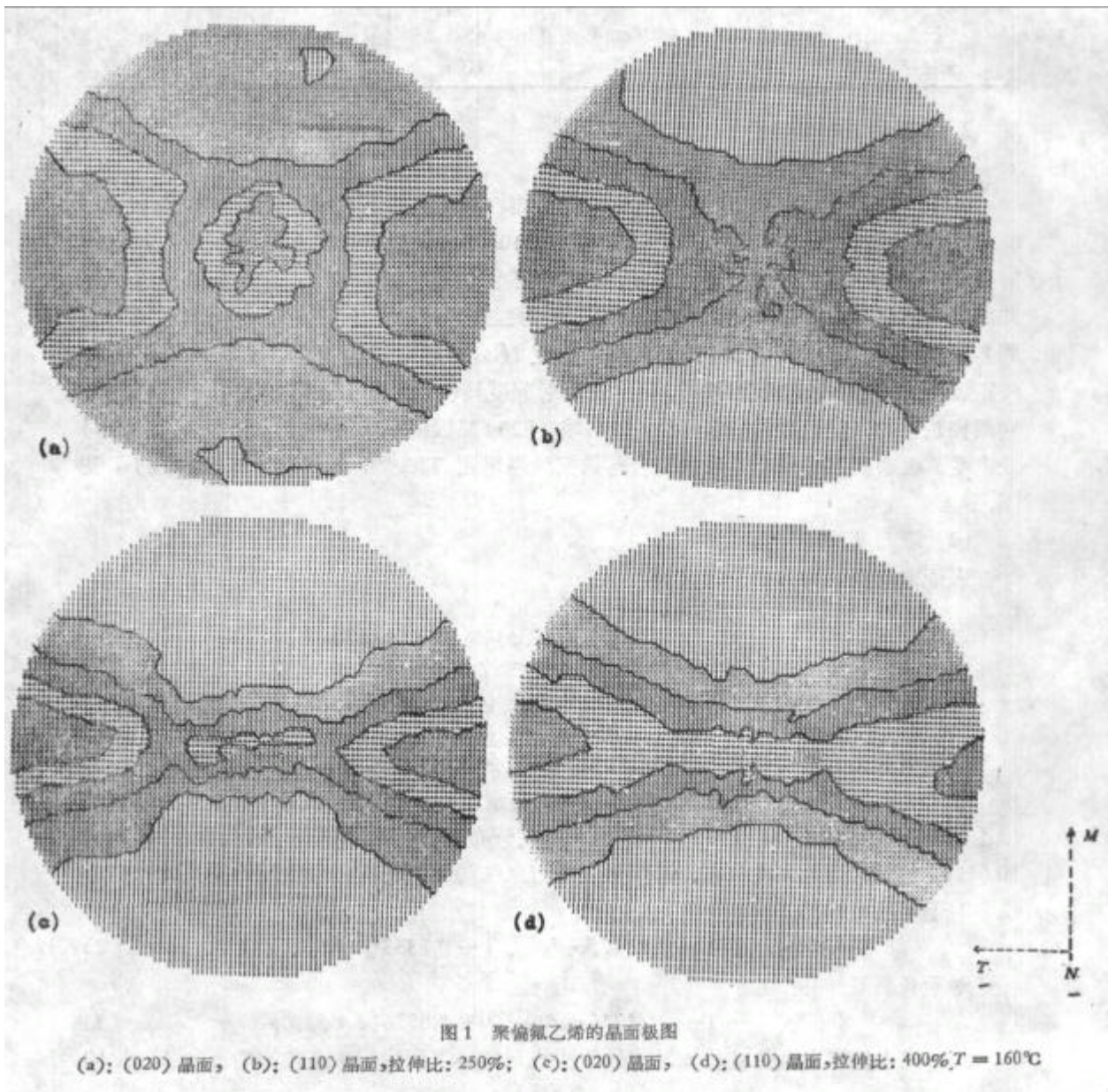


图1 聚丁二烯的晶面极图

(a): (020) 晶面, (b): (110) 晶面, 拉伸比: 250%; (c): (020) 晶面, (d): (110) 晶面, 拉伸比: 400%, $T = 160^\circ\text{C}$

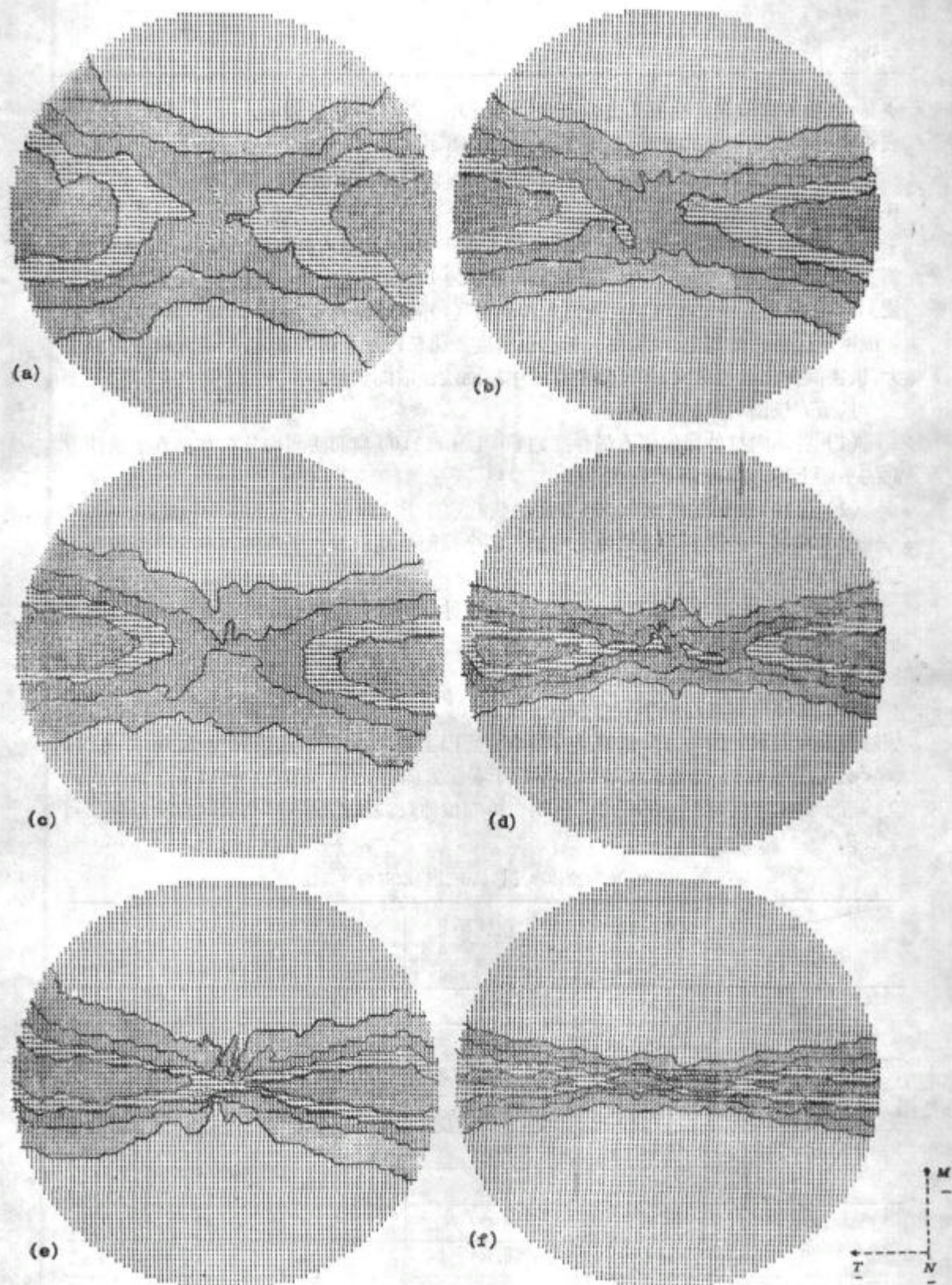


图2 聚偏氟乙烯晶面极图

(a): (020) 晶面, (b): (110) 晶面, 拉伸比: 260%; (c): (020) 晶面,
 (d): (110) 晶面, 拉伸比: 340%; (e): (020) 晶面, (f): (110) 晶面, 拉伸比: 420%; $T = 100^{\circ}\text{C}$

ϕ 角,以使不同取向的被测晶面依顺序进入衍射位置,记录衍射强度。按前述方法,所得表 1 中五个取向样品的极图,见图 1、2。

图 1、2 中 M 表示拉伸方向,即 y 轴方向, N 为样品表面法线方向,即 z 轴方向, T 为样品表面的横向 x 。

各样品的各晶面的最大极密度值也列于表 1 中,将各最大极密度值分为六个等分值,第一个等分值表示为 0,二个等分值的和表示为 1,……六个等分值的和(即最大极密度值)为 5。将所有极密度值均化为这六种极密度,并按经纬角 ϕ 、 ϕ 在极射赤面网上标出,等极密度区再用线划出。极图上标出极密度变化量就是上述等分值。最大极密度值愈大,极密度变化量也愈大,都反映出样品中晶面法线取向状态。

从所列极图可得出如下结论:

(1) 各单向拉伸聚偏氟乙烯样品的 (020) 和 (110) 晶面法线均分布在垂直于拉伸方向的平面上,并沿此平面择优取向。

(2) (110) 晶面法线比 (020) 晶面法线沿垂直于拉伸方向平面的取向程度高。

(3) 在同一温度下,随拉伸比增加,各个晶面法线沿垂直于拉伸方向的平面取向增强。

(4) 当 $T = 100^\circ\text{C}$ 比 $T = 160^\circ\text{C}$ 时,随拉伸比增加各晶面法线沿垂直于拉伸方向的平面取向增强得快。

2. 单向拉伸取向度

单向拉伸聚偏氟乙烯样品的 (020) 和 (110) 晶面法线是唯一的方向,所以它们的相对参比方向取向的均方余弦值具有简单的物理意义。当晶面法线完全无规取向时, $\langle \cos^2 \phi_{hkl,x} \rangle = 1/3$; 当晶面法线完全平行于参比方向时, $\langle \cos^2 \phi_{hkl,x} \rangle = 1$; 当晶面法线完全垂直于参比方向时, $\langle \cos^2 \phi_{hkl,x} \rangle = 0$ 。单向拉伸聚偏氟乙烯各样品取向的均方余弦列于表 2。

表 2 单向拉伸样品各晶面法线取向均方余弦

样品和晶面		均方余弦	$\langle \cos^2 \phi_x \rangle$	$\langle \cos^2 \phi_y \rangle$	$\langle \cos^2 \phi_z \rangle$
$T = 160^\circ\text{C}$ $\lambda = 250\%$	(020)	0.352	0.210	0.438	
	(110)	0.351	0.156	0.493	
$T = 160^\circ\text{C}$ $\lambda = 400\%$	(020)	0.324	0.138	0.538	
	(110)	0.381	0.150	0.469	
$T = 100^\circ\text{C}$ $\lambda = 260\%$	(020)	0.333	0.143	0.524	
	(110)	0.405	0.111	0.484	
$T = 100^\circ\text{C}$ $\lambda = 340\%$	(020)	0.399	0.104	0.497	
	(110)	0.465	0.042	0.493	
$T = 100^\circ\text{C}$ $\lambda = 420\%$	(020)	0.411	0.084	0.505	
	(110)	0.490	0.016	0.494	

从表 2 可见,均方余弦值所反映的晶面法线取向分布与极图分析结论一致.

(1) 各样品、各晶面法线的 $\langle \cos^2\phi_x \rangle$ 和 $\langle \cos^2\phi_z \rangle$ 均大于 $1/3$, 而 $\langle \cos^2\phi_y \rangle$ 明显小于 $1/3$, 说明各晶面法线沿 zx 平面择优取向.

(2) (110) 晶面的 $\langle \cos^2\phi_x \rangle$ 和 $\langle \cos^2\phi_z \rangle$ 值平均大于 (020) 晶面的相应值, 而 (110) 晶面的 $\langle \cos^2\phi_y \rangle$ 值则较小.

(3) 在同一温度,随拉伸比增加, $\langle \cos^2\phi_x \rangle$ 和 $\langle \cos^2\phi_z \rangle$ 平均值增加, $\langle \cos^2\phi_y \rangle$ 值下降.

(4) 随拉伸比增加, $T=100^\circ\text{C}$ 时, $\langle \cos^2\phi_x \rangle$ 和 $\langle \cos^2\phi_z \rangle$ 平均值增加较快, 而 $\langle \cos^2\phi_y \rangle$ 值下降明显.

实验表明,当 $T = 160^\circ\text{C}$ 时,拉伸不引起晶型转变,而 $T = 100^\circ\text{C}$ 时,拉伸过程中样品逐渐从 α 晶型转变为 β 晶型,如图 3 所示. 此结果与文献[4]报道完全一致.

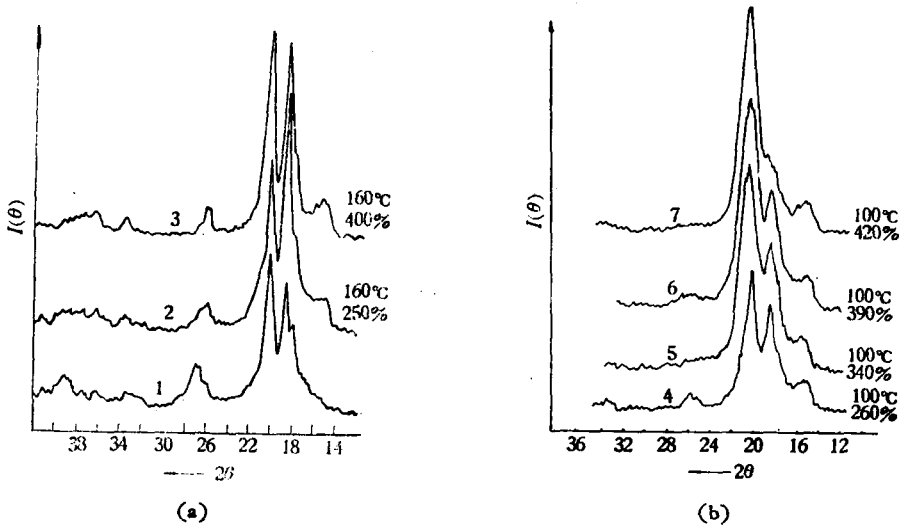


图 3 单向拉伸聚偏氟乙烯样品的 X 射线衍射图
曲线 1 为未拉伸样品; 曲线 2、3、4、5、6、7 为取向样品

$T = 100^\circ\text{C}$ 时,随拉伸 $2\theta = 18.6^\circ$ 的 (020) 晶面的衍射峰位置不变,强度明显下降,反映 α 晶型转化为 β 晶型; $2\theta = 20.1^\circ$ 的 (110) 晶面的衍射峰向更高 2θ 角移动,强度不断增强,而且衍射峰的半高宽 $\Delta(2\theta)$ 通过一极大值,如图 4 所示. (110) 晶面衍射峰较复杂的变化更明显地反映了晶型的转化,实际上此衍射峰应被看成为 α 晶型 (110) 晶面和 β 晶型的 (110) 和 (200) 晶面共同的贡献. 假定它们的衍射强度随 ϕ 和 ψ 角的变化在相对意义上讲是相同的,那么将 α 晶型 (110) 晶面法线均方余弦与 α 型 (020) 晶面法线均方余弦结合, β 晶型 (110) 晶面和 (200) 晶面法线均方余弦相结合,利用式 (2) 和式 (3) 计算得到 c 轴取

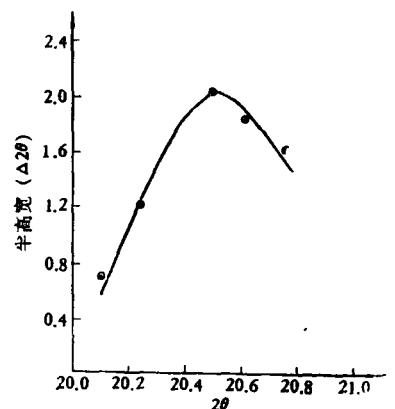


图 4 $T = 100^\circ\text{C}$ 时不同拉伸比样品衍射峰半高宽与 2θ 角的变化

向的均方余弦,并分别列于表 3.

表 3 c 轴取向的均方余弦

均方 余弦		样 品		$T = 160^{\circ}\text{C}$ $\lambda = 250\%$	$T = 160^{\circ}\text{C}$ $\lambda = 400\%$	$T = 100^{\circ}\text{C}$ $\lambda = 260\%$	$T = 100^{\circ}\text{C}$ $\lambda = 340\%$	$T = 100^{\circ}\text{C}$ $\lambda = 420\%$
		α 晶型	β 晶型					
$\langle \cos^2 \phi_{cx} \rangle$	α 晶型			0.297	0.280	0.243	0.119	0.047
	β 晶型					0.190	0.070	0.020
$\langle \cos^2 \phi_{cy} \rangle$	α 晶型			0.648	0.709	0.755	0.870	0.918
	β 晶型					0.778	0.916	0.970
$\langle \cos^2 \phi_{cz} \rangle$	α 晶型			0.054	0.011	0.003	0.011	0.036
	β 晶型					0.032	0.014	0.012

从 c 轴取向均方余弦可得下列结论

- (1) 单向拉伸样品的 c 轴沿 y 轴即拉伸方向择优取向, β 晶型取向度更高.
- (2) 随拉伸比增加, c 轴沿拉伸方向取向度增加, β 晶型增加得较快.
- (3) 对于 α 晶型, 当 $T = 100^{\circ}\text{C}$ 时比 $T = 160^{\circ}\text{C}$ 时拉伸取向程度高.

致谢 本校何攀同志, 中国科学院化学研究所徐端夫同志对本工作提出了宝贵意见, 本校周贵恩同志协助极图测试, 陈顺喜同志协助制备样品, 在此一并致谢.

参 考 文 献

- [1] Gal'Pern, Ye. L., Strogalin, Yu. V. and Mlenik, M. P., *Vysokomol. Soedin.*, 7, 993(1965).
- [2] Makarevich, N. I. and Nikitin, V. N., *Vysokomol. Soedin.*, 7, 1673(1965).
- [3] Lando, J. B., Olf, H. G. and Peterlin, A., *J. Polym. Sci.*, A-1, 4, 941(1966).
- [4] Doll, W. W. and Lando, J. B., *J. Macromol. Sci.*, B 2, 219(1968); *ibid.*, 4, 889(1970).
- [5] Hasegawa, R., Kobayashi, M. and Tadokoro, H., *Polymer J.*, 3, 591(1972).
- [6] Hasegawa, R., Takahashi, Y., Chatani, Y. and Tadokoro, H., *Polymer J.*, 3, 600(1972).
- [7] Kobayashi, M., Taahiro, K. and Tadokoro, H., *Macromolecules*, 8, 158(1975).
- [8] Shuford, R. J., Wilde, A. F., Ricca, J. J. and Thomas, G. R., *Polymer Engineering and Science*, 16, 25(1976).
- [9] Das-Gupta, D. K. and Shier, D. B., *J. Appl. Phys.*, 49(11), 5685(1978).
- [10] Welch, G. J., *Polymer*, 15, 429(1974).
- [11] Wilchinsky Z. W., *J. Appl. Phys.*, 31, 1969(1960).
- [12] Alexander, L. E., "X-ray Diffraction Methods in Polymer Science", Wiley-Interscience, New York, 1969.
- [13] Wilchinsky, Z. W., *Advances in X-ray Analysis*, 6, 231(1963).
- [14] Matsushige, K., Nagata, K., Lmada, S. and Takemura, T., *Polymer*, 21, 1391(1980).

THE ORIENTATION STRUCTURE OF UNIAXIALLY STRETCHED POLYVINYLIDENE FLUORIDE

Ma Dezhu, Xian Hengze, Hu Keliang and Jiang Jiansheng

(*Department of Modern Chemistry, University of Science and Technology of China*)

ABSTRACT

Pole figures of crystal planes (020) and (110) for uniaxially stretched polyvinylidene fluoride were measured by X-ray diffraction. Samples were drawn at 100°C and 160°C, with extension ratio from 250% to 420%.

Numerical values of the mean-square cosines $\langle \cos^2 \phi_{hkl, z} \rangle$ of the crystal planes are calculated from fully corrected intensity distribution.

The mean-square cosines $\langle \cos^2 \phi_{c, y} \rangle$ with respect to drawing direction were obtained by coordinate transformation with the use of Wilchinsky method.

When $T = 100^\circ\text{C}$, during the drawing process the crystal was transformed from α -form to β -form, and the diffraction intensity and position of diffraction peak changed.