

**ВЛИЯНИЕ ПЛОСКО-РАДИАЛЬНОГО РАСТЯЖЕНИЯ  
НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ  
ПОЛИЭТИЛЕНА**

*A. M. Арьев*

Вопросу о влиянии механических деформаций на диэлектрические свойства и структуру полимеров и, в частности, полиэтилена посвящено большое число работ, которые и позволили установить ряд важных закономерностей. Среди них особенно интересны работы Каргина и его сотрудников [1—3].

Общим для всех этих работ является то, что деформации, которым подвергался полимер, осуществлялись односторонним растяжением образцов.

Интересно выяснить влияние плоско-радиального растяжения на структуру, а следовательно, и на свойства полимера.

**Методика эксперимента**

В качестве образцов для испытания пользовались полиэтиленовой пленкой (толщина 0,06 мм). Электроды применяли фольговые, приклеенные вазелиновым маслом, и серебряные, нанесенные испарением в вакууме.

Верхний подводящий электрод 1 (рис. 1, а) имел полированную поверхность и вместе с дополнительным грузом весил 1,5 кг. Нижним электродом служило само растягивающее устройство. Последнее состояло из стойки 2 (рис. 1, а, б), на которой укреплено неподвижно нижнее зажим-

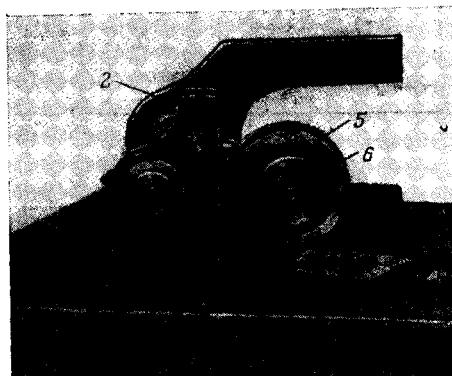
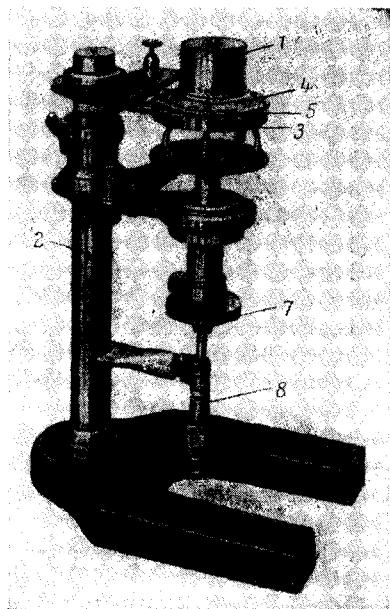


Рис. 1.а,б. Растягивающее устройство

ное кольцо 3 с внутренним диаметром 57,4 мм; на кольцо накладывали образец 4. Сверху образца расположено верхнее зажимное кольцо 5, которое четырьмя винтами жестко соединено с нижним. Винты проходили сквозь образец, который оказывался прочно зажатым между кольцами. Снизу к центру образца подходил плоский полированный диск 6 диаметром 42 мм (рис. 1, б). Этот диск посредством микрометрического винта 7 можно было поднимать на ту или иную высоту, которая фиксировалась по нониусу 8. Такая конструкция растягивающего устройства позволяла осуществлять плоско-радиальное растяжение образца, обеспечивая одновременно возможность непрерывного контроля за изменением его диэлектрических свойств.

Диэлектрическую проницаемость (ДП) образца определяли на двух частотах. На частоте  $2 \cdot 10^6$  Гц ДП образца измеряли диэлькометром. Чувствительность этого прибора 0,01 пикофарады, а точность 1 %. Перед каждым измерением прибор прогревали 6–8 час., чтобы избежать ошибки, вызванной изменением параметров схемы вследствие ее нагревания.

На частоте 50 Гц ДП образца и тангенс угла диэлектрических потерь ( $\operatorname{tg} \delta$ ) измеряли при помощи моста МДП-1. Рентгенографировали в стандартной дебаевской камере (диаметр 57,3 мм) при помощи рентгеновской трубки типа БСВ с медным анодом (напряжение 28 кв, ток 10 ма, экспозиция 5 час.). По рентгенограммам при помощи микрофотометра МФ 4 в масштабе 2 : 1 получались микрофотограммы. Кроме того, были получены рентгенограммы, снятые на плоскую пленку.

### Результаты измерений

Типичные кривые зависимости диэлектрической проницаемости испытуемого образца полиэтилена от его растяжения на частоте  $2 \cdot 10^6$  Гц представлены на рис. 2. Здесь по оси абсцисс отложено растяжение образ-

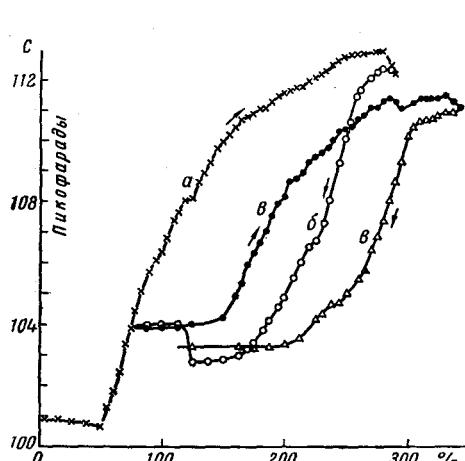


Рис. 2

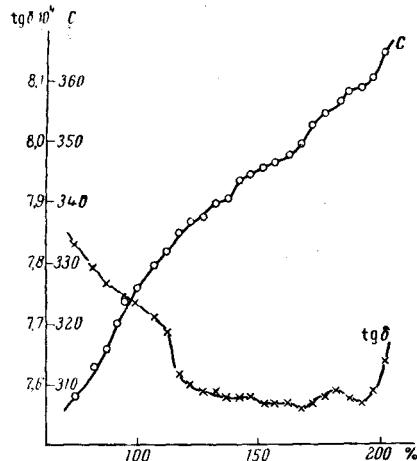


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость ДП образца полиэтилена от его растяжения (частота  $2 \cdot 10^6$  Гц):  
а — прямой ход; б — обратный ход; в — повторное растяжение

Рис. 3. Зависимость ДП и  $\operatorname{tg} \delta$  полиэтилена от его растяжения (частота 50 Гц)

да в процентах, а по оси ординат ДП в пикофарадах. Измерения производили при  $17^\circ$ .

Как показывает рис. 2, вначале, при малых растяжениях, ДП образца изменяется очень мало (или не изменяется совсем). Дальнейшее растягивание приводит к более быстрому изменению, которое завершается

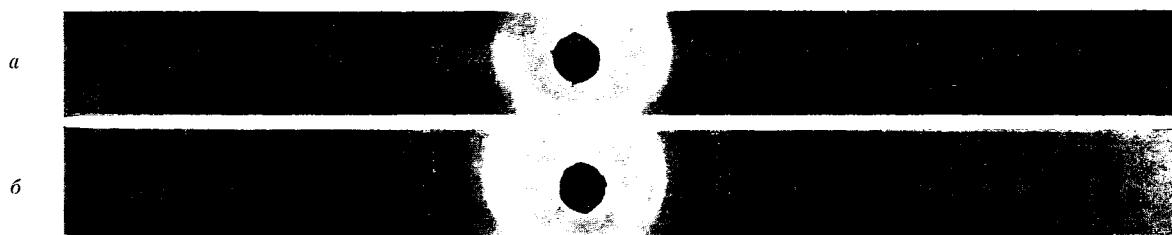


Рис. 4. Рентгенограмма исходного (а) и растянутого (б) полиэтилена

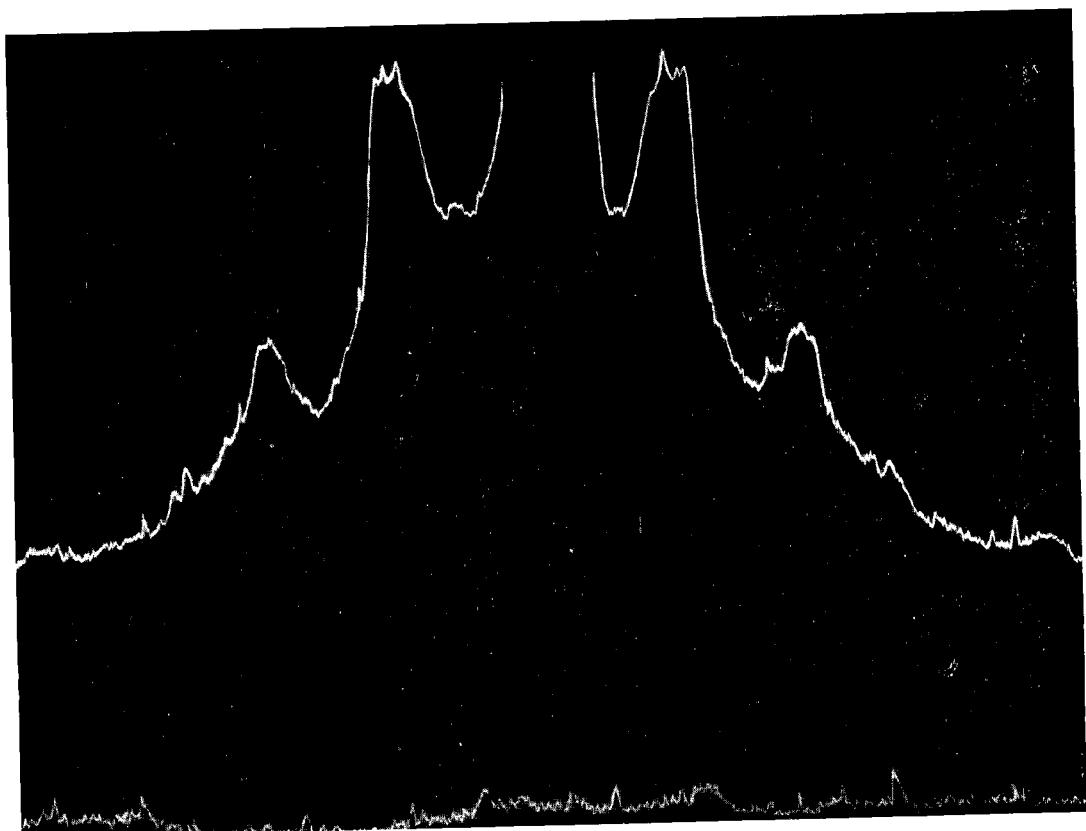
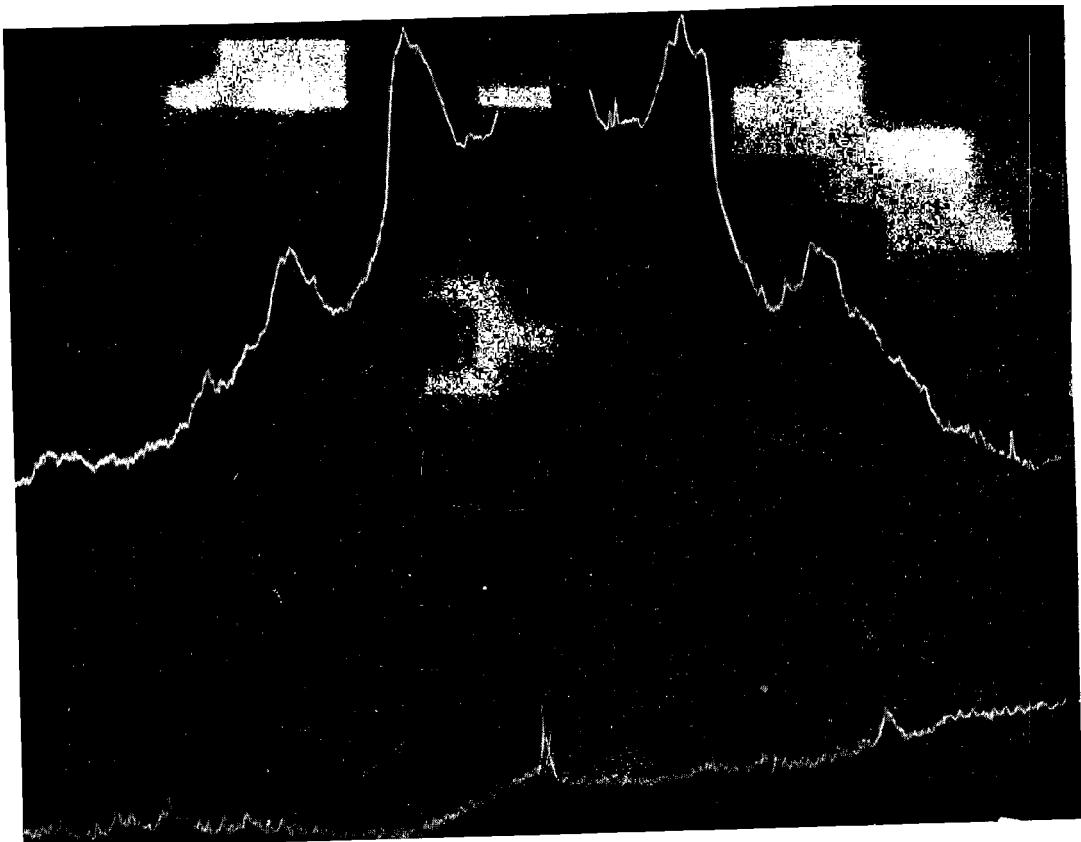


Рис. 5. Микрофотограмма исходного (вверху) и растянутого (внизу) полиэтилена

относительной стабилизацией ДП. Возрастание ДП не носит устойчивого, моноотонного характера. На кривых отчетливо видны небольшие максимумы и минимумы, далеко выходящие за пределы точности измерений.

На частоте 50 гц (рис. 3), общий ход кривой остается таким же, как при  $2 \cdot 10^6$  гц, но кривая оказывается более гладкой. Тангенс угла диэлектрических потерь вначале, при малых растяжениях, довольно быстро убывает, затем следует участок почти полной независимости  $\operatorname{tg} \delta$  от растяжения образца, и при деформациях, приближающихся к пределу прочности образца, наблюдается новое возрастание этой величины.

Интересно отметить, что, начиная с некоторого определенного уровня растяжения, значения ДП и  $\operatorname{tg} \delta$  образца быстро изменялись в процессе измерения при неизменной деформации, т. е. при фиксированном положении растягивающего центрального электрода. Это обстоятельство заставляло производить замеры с известной выдержкой времени, чтобы дать развитию процессам формирования образца, которые, по-видимому, обусловливаются механизмом энтропийной упругости [4], и соответствуют образованию шейки [1, 2]. Деформации, возникшие в процессе растягивания, необратимы.

Действительно, если, постепенно растягивая образец, измерять значения его ДП на разных стадиях растяжения, а затем, дойдя до некоторого предела, начать уменьшать растяжение, постепенно опуская нижний электрод по отношению к неподвижному кольцу, то полученная кривая не совпадет с кривой растяжения (рис. 2, б).

С другой стороны, при повторном растяжении образца (рис. 2, в), общий вид зависимости ДП от растяжения образца отличается от наблюдавшейся при первичном растяжении. Численное значение ДП нерастянутого образца зависит от того, подвергался ли он ранее растяжению.

### Рентгеноструктурные характеристики

На рис. 4, а, б представлены образцы рентгенограмм исходного полиэтилена и полиэтилена после растяжения. Рис. 5 показывает микрографии этих рентгенограмм, полученные при помощи МФ-4. Как видно из этих рисунков, в процессе растяжения рентгенограмма исследуемого вещества претерпевает существенные изменения, заключающиеся прежде всего в некотором увеличении интегральной интенсивности большинства линий на рентгенограмме, что характеризуется приведенными ниже данными.

#### Интегральная интенсивность трех наиболее сильных линий

Исходный	Растянутый
44	68,5
50	66,0
69	108

Таблица

#### Рентгенографическая характеристика полиэтилена

Исходный		Растянутый		Исходный		Растянутый	
$\sin \theta$	$d_A$						
0,159	4,83	0,165	4,66	—	—	0,399	1,93
0,179	4,30	0,180	4,27	—	—	0,454	1,69
0,199	3,86	0,206	3,73	0,473	1,63	0,474	1,63
—	—	0,252	3,05	0,533	1,44	0,527	1,46
0,281	2,74	0,287	2,68	0,548	1,41	0,545	1,41
0,306	2,51	0,309	2,49	—	—	0,554	1,39
—	—	0,397	2,35	—	—	0,603	1,28
0,334	2,30	0,327	2,28	0,616	1,25	—	—
0,378	2,04	0,378	2,04	—	—	0,633	1,22

Кроме того, на рентгенограмме растянутого полиэтилена появляются такие линии, которых не было на рентгенограмме исходного образца.

В таблице приведены значения синусов брэгговских углов наиболее интенсивных линий и межплоскостных расстояний для исходного и растянутого полиэтилена, вычисленные как средние по четырем рентгенограммам каждое.

Из данных таблицы следует, что в результате плоско-радиального растяжения изменяются не только брэгговские углы, но и межплоскостные расстояния, а также интенсивность дифракционных линий. Таким образом, плоско-радиальное растяжение полиэтиленовой пленки вызывает существенные структурные изменения в этом материале.

### Обсуждение результатов

Физически отнесенное изменение структуры полимера можно, по-видимому, объяснить следующим образом.

В результате растяжения энтропия полиэтилена уменьшается. С другой стороны, под воздействием внешних сил, как известно, изменяется сама функция распределения. Максвелловское распределение уступает место максвелл-больцмановскому.

Каждый сегмент полимерной цепи стремится ориентироваться вдоль направления растягивающей силы. Создается новая — плоская ориентация сегментов. Все сказанное и приводит к перераспределению плоскостей отражения, что проявляется в изменении расположения и распределения интенсивности дифракционных полос на рентгенограмме.

Каждая молекула полимера, подвергшегося растяжению, находится под действием некоторой упругой силы, величину которой можно подсчитать, пользуясь методом, основанным на теории Куна [4].

Действительно, энтропия нерастянутой цепочки

$$s_0 = C - \frac{3k}{2mb^2} (x^2 + y^2 + z^2), \quad (1)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;  $m$  — число сегментов в цепи;  $b$  — длина сегмента;  $C$  — константа, не зависящая от  $x$  и  $y$ .

Полная энтропия единицы объема в нерастянутом состоянии:

$$S_0 = \int s_0 dN_1 = N_1 \left( C - \frac{3k}{2} \right), \quad (2)$$

где  $N_1$  — общее число цепочек в единице объема.

Если растяжение происходит в плоскости  $x, y$  и притом в  $\gamma$  раз, то энтропия растянутой таким образом цепочки равна

$$s = C - \frac{3k}{2mb^2} \left( \gamma^2 x^2 + \gamma^2 y^2 + \frac{m^2}{\gamma} \right). \quad (3)$$

Полная энтропия единицы объема будет равна

$$S = \int s dN_1 = N_1 \left\{ C - \frac{k}{2} \left( 2\gamma^2 + \frac{1}{\gamma} \right) \right\}. \quad (4)$$

Изменение энтропии единицы объема образца вследствие растяжения:

$$S - S_0 = -\frac{1}{2} N_1 k \left( 2\gamma^2 + \frac{1}{\gamma} - 3 \right). \quad (5)$$

Работа растяжения

$$A = -T(S - S_0) = \frac{1}{2} N_1 k T \left( 2\gamma^2 + \frac{1}{\gamma} - 3 \right) \quad (6)$$

### Упругая сила

$$f = \frac{dA}{d\gamma} = \frac{1}{2} N_1 kT \left( 4\gamma - \frac{1}{\gamma^2} \right). \quad (7)$$

С другой стороны, при одностороннем растяжении на полимерные цепочки действует сила [4], равная

$$f' = N_1 kT \left( \gamma - \frac{1}{\gamma^2} \right). \quad (8)$$

Вычитая (8) из (7), видим, что при двустороннем растяжении на каждую молекулу полимера действует сила, большая, чем при линейном растяжении на величину:

$$f - f' = N_1 kT \left( \gamma - \frac{3}{2} \frac{1}{\gamma^2} \right) \quad (9)$$

Таким образом, процессы рекристаллизации и перекристаллизации [1] при плоско-радиальном растяжении должны происходить более интенсивно, чем при одностороннем растяжении.

От аналогичных процессов, происходящих при одностороннем растяжении полиэтилена, они отличаются тем, что здесь имеет место плоская ориентация кристалла.

Известно [2], что течение кристаллического материала может быть осуществлено только при разрушении его решетки. Наблюдавшееся при наших опытах течение образцов говорит, следовательно, о существовании и в этом случае процессов рекристаллизации.

Разрушение решетки и новая кристаллизация в присутствии растягивающей силы могут привести к образованию новой решетки, и далее к появлению новых линий на рентгенограмме растянутого полиэтилена по сравнению с нерастянутым. С другой стороны, кристаллы, оси которых составляют с направлением растягивающей силы малые углы, ориентируются полем без разрушения [1].

Переориентация кристаллов без их разрушения может проявиться только в увеличении интегральной интенсивности дифракционных линий вследствие увеличения числа параллельно расположенных плоскостей отражения. Поскольку полиэтиленовая пленка, очевидно, содержит больше плоскоориентированных кристаллов, чем кристаллов, ориентированных линейно, то в случае плоского растяжения процессы переориентации должны превалировать над процессами рекристаллизации.

Естественно, что изменение расположения сегментов полимерных цепочек, связанных с процессами рекристаллизации и переориентации, неизбежно сказывается на поляризуемости полимера, что и приводит к изменению его диэлектрической проницаемости. Такое изменение должно проявляться в общем тем больше, чем больше растяжение образца, но так как зависимость силы от растяжения, согласно (7), носит нелинейный характер, то и зависимость ДП от растяжения нелинейна.

При малых растяжениях, т. е. до начала пластической текучести материала, когда процесс рекристаллизации еще не успел развиться, ДП мало зависит от растяжения. Развитие процесса рекристаллизации приводит к увеличению этой зависимости.

Возможно, что при некоторых определенных значениях растяжения группы  $\text{CH}_3$  отдельных цепочек, а также карбонильные группы  $\text{CO}$  оказываются расположеными так, что это создает условия либо наибольшей, либо наименьшей поляризуемости, чем и можно, видимо, объяснить наличие максимумов и минимумов на кривых рис. 2. Так как эти максимумы и минимумы невелики, то их не удалось четко выявить при измерениях на мосте МДП, обладающем меньшей чувствительностью, чем дилектрометр.

Как показали Михайлов с сотрудниками [5], низкочастотные потери в полиэтилене связаны с его кристаллической фазой. Зависимость диэлектрических потерь от растяжения образца, по видимому, объясняется тем, что происходящие при этом структурные изменения в полимере сказываются и на спектре времен релаксации, характерном для данного полимера, и, в частности, на времени релаксации низкочастотных потерь.

Таким образом, происходящие при двустороннем растяжении процессы рекристаллизации и перекристаллизации полиэтилена и приводят к изменению  $\operatorname{tg} \delta$ .

Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность доценту Ф. Л. Локшину за ряд ценных замечаний при обсуждении работы и старшему лаборанту А. Ф. Лапину за помощь в ее экспериментальной части.

### Выводы

1. При плоско-радиальном растяжении полиэтилена, как и при одностороннем его растяжении, происходят процессы переориентации и рекристаллизации, приводящие к изменению структуры полимера.

2. Относительная роль процесса переориентации при плоском растяжении больше, чем при линейном.

3. Диэлектрические свойства полиэтилена существенно изменяются в процессе его плоского растяжения.

Новочеркасский политехнический  
институт

Поступила в редакцию  
30 VI 1958

### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Е. Рылов, В. Л. Карпов, В. А. Каргин, Ж. физ. химии, **27**, 4, 1953.
2. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, **23**, 7, 1953.
3. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, **23**, 8, 1953.
4. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, Изд. АН СССР, М.—Л., 1955.
5. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, Б. И. Сажин, Ж. техн. физики, **24**, 1553, 1954.

### THE EFFECT OF PLANE-RADIAL STRETCHING ON THE DIELECTRIC PROPERTIES AND STRUCTURE OF POLYETHYLENE

*A. M. Arev*

S u m m a r y

The capacitance of polyethylene at 50 Hz and  $2 \cdot 10^6$  Hz frequencies and  $\operatorname{tg} \delta$  at 50 Hz have been determined in the plane-radial stretching process of polyethylene. In addition X-ray diagrams have been obtained of the initial and stretched polymer.

The investigations carried out have shown that the plane-radial stretching of polyethylene causes the occurrence of recrystallization and reorientation processes. As a result the structure and dielectric properties of the polymer undergo change.

It has been observed that the relatively part played by reorientation is more important during plane-radial than during linear stretching.