ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАПРЯЖЕНИЯ, ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ДЕФОРМАЦИЮ ПЛЕНОЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Н.А. Воронова¹⁾, А.И. Купчишин^{1, 2)}, М.Н. Ниязов¹⁾

¹⁾Казахский национальный педагогический университет имени Абая,
Достык 13, Алматы, Казахстан

²⁾Казахский национальный университет имени аль-Фараби,
пр. аль-Фараби 71, Алматы, Казахстан, ankupchishin@mail.ru

Проведены комплексные исследования по воздействию напряжения, электронного облучения и температуры на деформацию пленочных полимерных материалов (фторопласта и лавсана). На кривых зависимости деформации (ϵ) от одноосного напряжения (σ) обнаружены существенные изменения поведения материала после облучения.

Введение

Использование полимерных наноматериалов является важным в тех областях промышленности, где требуются высокие удельные значения механических и других характеристик вещества. Механические свойства материала определяются как структурой наночастиц, так и характером их взаимодействия [1]. К примеру, рафторэтилен (ПТФЭ, фторопласт, тефлон), который является наиболее распространенным видом фторопласта, устойчив к действию разбавленных кислот, масел, спиртов, минеральных солей и органических соединений за исключением сильных щелочей и некоторых растворителей [2]. Он устойчив также к механическому воздействию и температуре и обладает хорошими фрикционными характеристиками, но радиационно неустойчив [4]. Полиэтилентерефталат (ПЭТ, ПЭТФ, лавсан) обладает хорошей термостойкостью. Небольшое водопоглощение обусловливает ему высокую стабильность свойств и размеров приборов. Изделия из ПЭТФ имеют хорошие механические свойства, он устойчив к удару [3].

Свойства полимерных материалов можно изменять различными способами. Одним из наиболее перспективных методов модифицирования свойств материалов, в том числе полимерных, является обработка их воздействием ускоренных электронов [4]. Преимуществами данного подхода являются возможность направленного изменения структуры поверхностного слоя (химические превращения на нано уровне могут протекать без применения химических реагентов), прецизионного регулирования степени, направленности функционально-химических и структурных превращений за счет подбора параметров процесса. В работах [5, 6] нами обнаружено явление распрямление цепей в полимерах при действии на них механической нагрузки, однако это явление до конца не изучено. В настоящей работе рассмотрено воздействие напряжения, электронного облучения и температуры на деформацию полимерных материалов на основе политетрафторэтилена и полиэтилентерефталата.

Методика эксперимента

В качестве исследуемого материала были выбраны промышленные пленки политетрафторэтилена толщиной 100 мкм и полиэтилен-

терефталата толщиной 90 мкм. Образцы нарезались с помощью специального устройства. Длина испытываемого материала составляла 7 см, рабочая часть 5 см ширина 0.5 см. Исследования зависимости деформации от напряжения проводились на модернизированной разрывной установке на основе РУ-50 со скоростью движения траверсы 12 см/мин. Она имеет предельное усилие 50 кН. На данный момент на ней испытываются полимеры и композиты. РУ-50 состоит из следующих частей: виброопоры, кожух, направляющая штанга, передаточный винтовой механизм, стол, захват, образец, подвижная траверса, датчик силоизмерителя, ограждения для винтов, неподвижная траверса, блок измерителя силы, блок индикации, блок задания модулей, блок автоматики, кнопочная станция, ограничитель хода, графопостроитель, блок питания, каркас, устройства соединителя, блок защиты, дисплей данных, датчик силы, измеритель относительного удлинения, пост модернизированной установки, блок управления. Облучение пленочных образцов велось на линейном ускорителе электронов ЭЛУ-6 с энергией 2 МэВ в воздушной среде. Доза облучения была равна 5, 10 кГр для фторопласта и 50, 100 кГр для лавсана. Образцы пленок помещались на расстоянии 40 см от выходного окна ускорителя. Температура материала равнялась 23°C, а относительная влажность – 55 %.

Результаты и их обсуждение

Были проведены экспериментальные исследования зависимости деформации от напряжения для политетрафторэтилена и полиэтилентерефталата. На рисунке 1 показана зависимость ϵ от σ как для необлученного (кривая 1), так и для облученного дозой 5 кГр (кривая 2), 10 кГр (кривая 3) фторопласта. Из рисунка следует, что с ростом напряжения деформация сначала медленно увеличивается до $\sigma \sim$ 18 МПа, а затем резко растет по экспоненциальному закону [5]. После облучения дозами 5 и 10 кГр, образцы материала теряют пластичность и начинают рваться при меньшей деформации, чем до облучения [7]. При этом наблюдается существенное уменьшение относительного удлинения по сравнению с необлученным материалом.

Ранее в работах [5, 7] нами было показано, что представление результатов в виде зависимо-

сти напряжения от деформации является некорректным и фактически не имеет физического смысла, поскольку σ является аргументом, а ϵ – функцией. Необходимо рассматривать зависимость ϵ от σ , которая согласно [5] для наших материалов хорошо описывается экспоненциальной моделью:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp\left(\frac{\sigma - \sigma_1}{\sigma_0}\right) - 1. \tag{1}$$

В (1) σ_0 — это модуль прочности, т.е. значение напряжения, при котором параметр $(\varepsilon/\varepsilon_0)+1$ увеличивается в е раз; σ_1 = 0.5 σ_0 . В интервале напряжений 0 — σ_1 зависимость ε от σ имеет вид линейной функции. Расчеты для кривой 1 дают σ_0 = 29 МПа, для кривых 2 и 3 — 14 и 13 МПа соответственно. При этом с ростом дозы облучения как максимальное значение напряжения, при котором происходит разрыв материала, так и максимальная деформация существенно уменьшается. Причем для D = 0 σ_{max} = 32 МПа, ε_{max} = 240%; для D = 5 кГр σ_{max} = 17 МПа, ε_{max} = 100%; для D = 10 кГр σ_{max} = 15 МПа, ε_{max} = 70%.

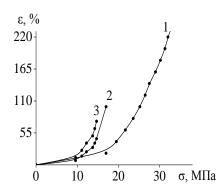


Рис. 1. Зависимость деформации от напряжения для необлученного и облученного политетрафторэтилена: 1 - необлученный образец; 2 - 5; 3 - 10 кГр; (точки); линии – расчет по формуле (1)

На рисунке 2 показана зависимость деформации от напряжения для необлученного и облученного лавсана. После облучения дозами 50 и 100 кГр пластичность материала меняется, и образцы начинают рваться при большем напряжении, чем до облучения. При этом наблюдается увеличение предела прочности по сравнению с необлученным материалом (рис. 2, кривые 3, 4).

В интервале напряжений 13-16 МПа электронное облучение приводит к существенному уменьшению деформации (до 80 %). Как следует из рисунка 2, экспериментальные кривые удовлетворительно описываются в рамках линейной модели [6]. При этом в интервале значений $\sigma = 0 - 13$ МПа экспериментальные данные для необлученного и облученных образцов (кривая 1) совпадают.

Расчетные зависимости деформации от одноосного напряжения для лавсана описываются формулами:

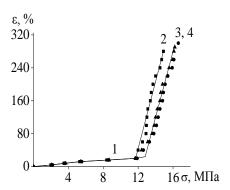


Рис. 2. Зависимость деформации от механического напряжения необлученного и облученного лавсана: 1 — необлученный образец; $\blacksquare - 50$; $\bullet - 100$ кГр, $\blacktriangle -$ эксперимент; сплошные линии — расчет

$$\varepsilon = \alpha \sigma$$
 (2)

для интервала напряжений 0 – 13 МПа,

$$\varepsilon = \sigma_1 + \alpha \gamma \tag{3}$$

для интервала 12-16 МПа.

Здесь α и γ – тангенсы углов наклона. В диапазоне 0 – 13 МПа α = 2.5. В интервале 13-16 МПа γ = 60; σ_1 = 13 МПа. Изменение угла наклона кривой в точке σ = 13 МПа связано с переходом деформации из интервала распрямления наноцепей в область катастрофического разрушения материала. Уменьшение прочности вещества и увеличение относительного удлинения говорит о существенном влиянии радиационных дефектов на структуру и механические свойства лавсана и фторопласта. Относительное удлинение у обоих материалов падает после облучения в несколько раз. У фторопласта прочность уменьшается значительней, в отличие от полиэтилентерефталата. Распрямление цепей ярко выражено у лавсанового полимера. Сравнивая свойства фторопласта с лавсаном, можно сказать, что фторопласт является значительно чувствительней к облучению, чем лавсан. Полученные кривые зависимости ε от σ как для необлученного, так и для облученного материала удовлетворительно описываются в рамках экспоненциальной и линейной моделей.

В результате проведения ряда экспериментов (рис. 3), было обнаружено, что фторопласт ведет себя по-разному на разных этапах нагревания. При приложении большого напряжения происходят разрушающие процессы нескольких стадиях: І. Выпрямление свободных полимерных цепей (23°C); ІІ. Выпрямление связанных цепей (23-35°C); ІІІ. Катастрофическое разрушение (35-45°C); ІV. Разрушение цепей с сильными связями (45-120°C) (рис. 3).

При приложении нагрузки и комнатной температуры происходит резкое удлинение исследуемых образцов. Причиной такого поведения материала является выпрямление макромолекул, которые представляют собой закрученные

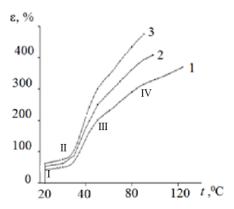


Рис. 3. Термомеханические кривые для политетрафторэтилена при различных постоянных нагрузках: 1 — σ = 9; 2 — σ = 11; 3 — σ = 13 МПа

комплексы. Далее в интервале 23-35°С наблюдается небольшое увеличение относительного удлинения, что связано с выпрямлением жестких связанных цепей. В интервале 35-45°С происходит катастрофическое разрушение слабых цепей, в том числе, связанное с наличием фазовых переходов. При t > 40°С кривая $\epsilon(t)$ имеет тенденцию постепенного выхода на насыщение. Это связано с разрывом жестких, более прочных цепей. Максимальная деформация при t = 85°С и $\sigma = 13$ МПа достигает ~ 500 %.

Заключение

Проведены комплексные исследования по воздействию напряжения, электронного облучения и температуры на деформацию полимерных материалов (фторопласта и лавсана). Увеличение напряжения как для фторопласта, так и для лавсана ведет к возрастанию деформации. Причем в ПТФЭ во всем интервале напряжений идет монотонный рост деформации.

Облучение фторопласта приводит к заметному изменению деформационно-прочностных характеристик материала, проявляющиеся в уменьшении прочности материала. Уменьшение σ сопровождается уменьшением величины ϵ . Облучение образцов ПЭТ приводит к значительному улучшению пластичности и существенному увеличению деформации, что связано с деструкцией

всех цепей полимера. При этом прочность изменяется не очень сильно. Для фторопласта экспериментальные данные удовлетворительно описываются экспоненциальной зависимостью, а для полиэтилентерефталата — линейной моделью.

Проведены экспериментальные исследования зависимости деформации от температуры при различных напряжениях в политетрафторэтилене. Наибольшая деформация составляет 500% при $t=85\,^{\circ}\text{C}$ и $\sigma=13$ МПа.

Радиационное и термическое воздействие на политетрафторэтилен приводит к потере пластичности, существенному уменьшению деформации полимера. При этом прочность практически уменьшается до нуля.

Список литературы

- 1. Шевченко Т.В. К вопросу о свойствах, получении и применении сверхвысокомолекулярных флокулянтов в процессах обогащения угля // Техника и технология разработки месторождений полезных ископаемых: международный научно-технический сборник. Новокузнецк. 2003. Вып. 6. С. 209–216.
- Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д., Костюков Н.С. Диэлектрики и радиация: Кн. 5: Диэлектрические свойства полимеров в полях ионизирующих излучений. М.: Наука, 2005. 453 с.
- 3. *Криничный В.И.*, *Шувалов В. Ф.*, *Гринберг О. Я.*, *Лебедев Я. С.* Кинетика и механизм процессов образования и модификации полимеров // Химическая физика. 1983. № 5. С. 621-627.
- 4. Golden J.H. The degradation of polytetrafluoeroethylene by ionizing radiation // J. Polymer Sci. 1960. V. 45. № 146. P. 534-536.
- Kupchishin A. I., Taipova B. G., Kupchishin A.A., Voronova N.A., Kirdyashkin V.I., Fursa T.V. Catastrophic models of materials destruction // IOP Conf. Series: Material Science and Engineering. 2016. V. 110. P. 012037 (1-5).
- 6. Боос Э.Г. Купчишин А.И., Купчишин А.А., Шмыгалев Е.В., Шмыгалева Т.А. Каскадно-вероятностный метод. Решение радиационно-физических задач, уравнений Больцмана. Связь с цепями Маркова. Алматы: КазНПУ им. Абая, НИИНХТиМ КазНУ им. аль-Фараби, ТОО «КАМА», 2015. 388 с.
- 7. Kupchishin A.I., Taipova B.G., Kupchishin A.A., Kozhamkulov B.A. Study on the physical and mechanical properties of composites based on polyimide and polycarbonate. Mekhanika of compozitnykh materialov. V. 51. № 1. 2015. P. 115-118.

RESEARCH OF INFLUENCE OF TENSION, ELECTRONIC RADIATION AND TEMPERATURE ON DEFORMATION OF SHEET POLYMERIC MATERIALS

N.A. Voronova¹⁾, A.I. Kupchishin^{1, 2)}, M.N. Niyazov¹⁾

¹⁾ Kazakh national pedagogical university of Abay, 13 Dostyk, Almaty, Kazakhstan

²⁾ Al-Farabi Kazakh National University, 71 al-Farabi ave., Almaty, Kazakhstan, ankupchishin@mail.ru

Complex researches on influence of tension, electronic radiation and temperature on deformation of sheet polymeric materials (fluoroplastic and lavsan) are conducted. On graphs of deformation (ϵ) from the monoaxial tension (σ) essential changes of behavior of material after radiation are found.