МРНТИ 29.19.21

Купчишин А.И.*, Ниязов М.Н., Таипова Б.Г., Ходарина Н.Н., Шаханов К.Ш., Тронин Б.А.

Казахский национальный педагогический университет имени Абая, Казахстан, г. Алматы, *e-mail: ankupchishin@mail.ru

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ, СТАТИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ И ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ДЕФОРМАЦИЮ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Проведены экспериментальные исследования по влиянию температуры, статической нагрузки и электронного облучения на деформацию политетрафторэтилена. До 35 °С воздействие нагрузки и температуры приводит к резкому удлинению образцов, что вызвано выпрямлением закрученных комплексов макромолекул и жестко связанных цепей. Катастрофическое разрушение слабых цепей, в том числе связанных с наличием фазовых переходов, происходит при росте температуры до 45 °С. Кривая $\varepsilon(t)$ имеет тенденцию постепенного выхода на насыщение при t > 40 °С, что связано с разрывом жестких, более прочных цепей. Максимальная деформация 500 % достигается при t = 85 °С и σ = 13 МПа. Исследованы зависимости возвратной деформации от времени при различных значениях статической нагрузке и комнатной температуре. С ростом дозы облучения возвратная деформация уменьшается, а предел прочности полимера принимает значение равное 6 – 9 МПа. Электронное воздействие на политетрафторэтилен приводит к уменьшению пластичности и к существенному уменьшению возвратной деформации, что связано с деструкцией полимера. Удовлетворительное согласие экспериментальных данных с расчетом показывают кривые, описывающиеся в рамках экспоненциальной модели.

Ключевые слова: температура, деформация, прочность, линейные полимеры, статическая нагрузка, облучение, поглощенная доза, математическая модель.

Kupchishin A.I.*, Niyazov M.N., Taipova B.G., Khodarina N.N., Shakhanov K.S., Tronin B.A. Abay Kazakh National Pedagogical University, Kazakhstan, Almaty, *e-mail: ankupchishin@mail.ru

The effect of temperature, static load, and electron irradiation on the deformation of linear polymeric films

Experimental studies on the effect of temperature, static load and electron irradiation on the deformation of polytetrafluoroethylene were carried out. Up to 35 °C the influence of load and temperature leads to a sharp elongation of the samples, which is caused by the rectification of swirling complexes of macromolecules and rigidly connected chains. A catastrophic failure of weak circuits, including those associated with the presence of phase transitions occurs with increasing temperature to 45 °C. Curve (t) has a trend of a gradual recovery in the saturation at t > 40 °C, which is associated with rupture of the hard, more durable chains. The maximum deformation of 500 % is achieved at t = 85 °C and σ = 13 MPa. Dependences of the return deformation on time at static load and room temperature are investigated. With increasing radiation dose, the return deformation decreases, and the strength limit of the polymer takes the value equal to 6 – 9 MPa. Electronic effects on literature the leads to a decrease in ductility and a significant decrease in recurrent strain that is associated with the destruction of the polymer. The curves described in the exponential model show satisfactory agreement of the experimental data with the calculation.

Key words: temperature, deformation, strength, linear polymers, static load, irradiation, absorbed dose, mathematical model.

Купчишин А.И.*, Ниязов М.Н., Таипова Б.Г., Ходарина Н.Н., Шаханов К.Ш., Тронин Б.А.

Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Қазақстан, Алматы қ., *e-mail: ankupchishin@mail.ru

Температураның, статикалық жүктеменің және электронды сәулеленудің сызықтық полимерлі пленкалардың деформациясына әсері

Политетрафторэтиленнің деформациясына температура, статикалық жүктеме және электронды сәулеленудің әсері бойынша эксперименттік зерттеулер жүргізілді. 35 градусқа дейінгі жүктеме мен температураның әсер етуі макромолекулалардың және қатаң байланыстырылған тізбектердің айналмалы комплекстерінің түзілуінен туындаған үлгілердің ұзаруына әкеледі. Әлсіз тізбектердің апаттық бұзылуы, соның ішінде фазалық өтулердің болуы, температураның 45 градусқа дейін көтерілуіне байланысты. (t) қисығы t > 40 °С болғанда, қатаң әрі күшті тізбектердің үзілуіне байланысты, бірте-бірте қанықтыра алады. Максималды деформация t = 85 °С және σ = 13 МПа болғанда, 500% жетеді. Қайталанатын деформацияның әр түрлі мәндерінде статистикалық жүктемесі мен бөлме температурасына тәуелділігі зерттелді. Сәулеленген дозаны жоғарылату кезінде қайталанатын деформация заяды, ал полимердің беріктілігі 6-9 МПа-ға тең болады. Политетрафторэтиленге электронды әсер пластиканың төмендеуіне және полимердің жойылуына байланысты кері деформацияның айтарлықтай төмендеуіне әкеледі. Эксперименттік деректерді есептеумен қанағаттанарлық келісім экспоненталық модельде сипатталған қисықтарды көрсетеді.

Түйін сөздер: температура, деформация, беріктік, сызықты полимерлер, статикалық жүктеме, сәулелену, сіңірілетін доза, математикалық модель.

Введение

Прогрессирующее применение полимерных материалов и композитов на их основе в различных отраслях науки и техники объясняется наличием у них определенного комплекса свойств, которыми не обладает значительная часть традиционных материалов [1-5]. Особенной характеристикой при этом является механическая прочность при внешних воздействиях [6, 7]. Отметим, что использование полимеров в промышленности способствует выявлению противоречий между ценой и свойствами, так как конкуренция по производству качественной продукции достаточно высокая [8-10]. После того, как механика композинтых материалов нашла широкое применение и начала бурное развитие, ее основной целью стала модификация материалов и улучшение их механических свойств [11-13]. Жесткие промышленные условия использования полимеров (одновременное изменение механической нагрузки и температуры) требует от них необходимого комплекса термомеханических характеристик [14, 15]. Политетрафторэтилен обладает довольно хорошими свойствами среди большого разнообразия материалов, например, высокую точку плавления, а плотно упакованные линейные цепи придают ему жесткость при повышенных температурах [16-20].

В работе проведены экспериментальные исследования по влиянию температуры, статической нагрузки и электронного облучения на деформацию политетрафторэтилена. Исследованы зависимости возвратной деформации от времени при статической нагрузке и комнатной температуре.

Экспериментальная часть

На рисунке 1 представлена схема разработанной экспериментальной установки для проведения экспериментов, состоящей из следующих блоков: стойка, основание, экспериментальная камера, держатели, зажимы, исследуемый образец, термоэлектронный нагреватель (ТЭН), датчик температуры, статистическая нагрузка, датчик измерения длины образца. Нагреватель – это У-образная трубка из нержавеющей стали с малой теплоемкостью, внутри которой расположена проволочная спираль с большим удельным сопротивлением. ТЭН отделен от каркаса теплоизолятором, а игольчатый электронный термометр предназначен для измерения температуры (t). Специальный датчик перемещения тела, разработанный фирмой Science Cube, использовался для измерения длины образца. Все эксперименты записывались на видеокамеру.

Исследуемый материал – это промышленный политетрафторэтилен толщиной 100 мкм. Пленочные образцы нарезались с помощью специального устройства. Рабочая длина образца составляла 5 см, ширина 0,5 см. Данная пленка подвергалась одноосному растяжению при постоянной статистической нагрузке.

С помощью специальных грузов предварительно определялась предельная разрывная нагрузка испытуемого полимера, которая составила 21 МПа для исследуемых образцов. Затем рассчитывалась статическая нагрузка в зависимости от предельного напряжения. Закрепленный образец со статической нагрузкой помещался в камеру и включался термоэлектронный нагреватель. Далее определялись все необходимые параметры. На рисунке 2 представлена зависимость t от времени (τ). Видно, что при $\tau > 5$ сек – эта зависимость практически линейная.



Стойка; 2 – Основание; 3 – Экспериментальная камера;
4 – Держатели; 5 – Зажимы; 6 – Исследуемый образец;
7 – Нагреватель; 8 – Датчик температуры;
9 – Статистическая нагрузка;
10 – Датчик измерения длины образца

Рисунок 1 – Экспериментальная установка

Облучение образцов проводились на линейном ускорителе электронов ЭЛУ-6 с энергией 2 МэВ в воздушной среде. Доза составляла 5 и 10 кГр. Пленочные образцы облучались в течение трех минут на расстоянии 40 см от выходного окна ускорителя. Высота закрепления образцов во время облучения совпадала с центром выходного окна и равнялась 30 см. В начальный момент при проведении работ температура образцов равнялась 23 0 C, а относительная влажность – 55 %.



Рисунок 2 – Температурнно-временная зависимость в экспериментальной камере

Результаты и обсуждение

Исследованы зависимости деформации от температуры при различных значениях напряжения: $\sigma_1 = 9$; $\sigma_2 = 11$ и $\sigma_3 = 13$ МПа при температурах в интервале 23 - 120 ⁰C.

Обнаружено, что фторопласт ведет себя поразному на разных этапах нагревания (Рисунок 3). При больших напряжениях происходят стадийные разрушающие процессы:

I. при T = 23 ⁰C – выпрямление под нагрузкой свободных полимерных цепей;

II. при $T = 23 - 35^{\circ}C$ – выпрямление связанных цепей;

III. при T = 35 - 45 ⁰C – катастрофическое разрушение;

IV. при T = 45 - 120 ⁰C – разрушение цепей с сильными связями.

При воздействии нагрузки и температуры происходит резкое удлинение исследуемых образцов, что вызвано выпрямлением макромолекул, которые представляют собой закрученные комплексы. При росте температуры до 35 °С также наблюдается небольшое увеличение относительного удлинения, связанного с выпрямлением жестко связанных цепей. При дальнейшем росте температуры до 45 °С происходит катастрофическое разрушение слабых цепей, в том числе связанных с наличием фазовых переходов. Кривая ε (*t*) имеет тенденцию постепенного выхода на насыщение при t > 40 °C, что обусловлено с разрывом жестких, более прочных цепей. Максимальная деформация 500 % достигается при t = $85 \ ^{\circ}$ C и σ = 13 МПа.



Рисунок 3 – Термомеханические кривые политетрафторэтилена при различных статических нагрузках

На рисунке 4 показана экспериментальная зависимость ε от σ для необлученного (кривая 1), облученного (кривая 2) фторопласта дозой 5 кГр и приведена расчетная кривая в рамках каскадно-вероятностной модели [14], найденная по формуле: $\varepsilon = \exp(\sigma/\sigma_0) - 1$. Для необлученного $\sigma_0 = 28$ МПа, а для облученного фторопласта $\sigma_0 = 20$ МПа. Видно, что с ростом напряжения деформация сначала медленно увеличивается до σ ~ 18 МПа, а затем резко растет по экспоненциальному закону. Облучение дозой 5 кГр приводит к уменьшению пластичности в 7 раз по сравнению с необлученным материалом, а прочность при этом не претерпевает значительных изменений. Зависимость деформации от температуры для политетрафторэтилена, облученного дозой 5 кГр, при различных статических нагрузках представлена на рисунке 5.

Видно, что при статической нагрузке 5 МПа характер зависимости є(t) линейный, при 7 МПа по-стадийный в 2 этапа: 1 – мгновенное удлинение при подвешивании нагрузки, а затем наблюдается монотонный линейный рост с увеличением температуры. Увеличение статической нагрузки облученного политетрафторэтилена приводит к росту относительного удлинения на 40% от исходного значения при температуре нагрева 53 °C.

При дозе 10 кГр образец разрушается без удлинения. Как следует из полученных результатов, электронное облучение значительно изменяет ε . Зависимость параметров ε_0 и t_0 от D приведена в таблице 1. С увеличением D ε_0 и t_0 убывает.



1 – неоолученный, левая и нижняя ось;
2 –облученный, правая и верхняя ось

Рисунок 4 – Зависимость деформации от напряжения для политетрафторэтиленового материала



$$1 - \sigma = 5$$
; $2 - \sigma = 7$ MIIa

Рисунок 5 – Деформационо-температурная зависимость облученного (D = 5 кГр) политетрафторэтилена при различных постоянных нагрузках

Таблица 1 – Зависимость параметров ε_0 и to от дозы облучения

D, кГр	0	5	10
٤٥, %	28	25	17
to, c	10	9	7

Далее проведены исследования зависимости возвратной деформации от времени для необлученного- и облученного материала (рисунки 6, 7).

Возвратной называется деформация, составляющая некоторую часть от относительного удлинения, которая появляется после прекращения воздействия силы и ведет к уменьшению длины образца. Данный вид деформации частично исчезает после прекращения воздействия. Она рассчитывается по формуле: $\varepsilon_{\rm B} = (\Delta l_{\rm B}/\Delta l) \cdot 100\%$, где $\Delta l_{\rm B}$ – возвратное удлинение. Из рисунка 6 следует, что с ростом дозы облучения возвратная деформация уменьшается, а предел прочности полимера принимает меньшое значение, равное 6 – 9 МПа. Удовлетворительное согласие экспериментальных данных с расчетом показывают кривые, полученные в рамках экспоненциальной модели.



1, 2, 3, 4 – расчеты при σ = 9, 11, 13, 15 МПа (точки – эксперимент)

Рисунок 6 – Зависимость возвратной деформации от времени для необлученного политетрафторэтилена при разных статических нагрузках

Образцы, облученные дозами 5 и 10 кГр существенно теряют пластичность и разрываются при меньших напряжениях, чем до облучения. Наблюдается уменьшение предела прочности в четыре раза по сравнению с необлученным материалом, что объясняется радиационной нестойкостью политетрафторэтилена. Тефлоновые пленки характеризуются определенной, частично обратимой упругостью, связанной с регулярно расположенными полярными группами, функцией которых является усиление межмолекулярных взаимодействий и формирование жесткости материала. Результаты экспериментальных исследований удовлетворительно описываются в рамках линейной и экспоненциальной моделей [15]. Уменьшение прочности материала и относительного удлинения говорит о существенном влиянии радиационных дефектов на структуру и механические свойства ПТФЭ.

Заключение

1. Проведены экспериментальные исследования по комплексному воздействию температуры, статической нагрузки и элек-



1 – D = 10; 2 – D = 5 кГр; 3 – необлученный образец; точки – эксперимент; сплошная – расчет



тронного облучения на деформацию политетрафторэтилена. Обнаружено, что фторопласт ведет себя по-разному на разных этапах нагревания.

2. Облучение дозой 5 кГр приводит к уменьшению пластичности, т.е. наблюдается уменьшение относительного удлинения в 7 раз по сравнению с необлученным материалом. При этом прочность не претерпевает значительных изменений.

 Исследование зависимости деформации от времени при различных значениях доз облучения (5, 10 кГр) и статического напряжения (σ1 = 9; 11; 13; 15 МПа) показало, что деформация материала сильно зависит от времени и статической нагрузки.

4. Получено, что электронное облучение образцов ПТФЭ приводит к существенному уменьшению возвратной деформации (более чем на 10 % по сравнению с необлученным материалом), что связано с деструкцией всех цепей полимера.

5. Экспериментальная зависимость є от t для необлученного и облученного материала удовлетворительно описываются в рамках экспоненциальной и линейной моделей.

Литература

1 Логинов Б.А. Удивительный мир фторполимеров. – М.: Дом печати «Вятка», 2009. – 128 с.

2 Баронин Г.С.и др. Переработка полимеров в твердой фазе: учеб. пособие. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. тех. ун-та, 2009. - 140 c.

3 Tlebaev K.B., Kupchishin A.A., Kupchishin A.I. Accumulation of free radicals in irradiated Polytetrafluoroethylene and study of its properties// Materials Science and Engineering 81 (2015) 012005. - P. 1-4. (81 011002).

4 Fox-Rabinovich G, Kovalev A., Aguirre M.H., Yamamoto K., Veldhuis S., Gershman I., RashkovskiyA., Endrino J.L., Beake B., Dosbaeva G., Wainstein D., JunifengYuan, Bunting J. W. Evolution of self-organization in nano-structured PVD coatings under extreme tribo-logical conditions// Appl. Surf. Sci. - 2014. - Vol. 297. - P. 22 - 32.

5 Veprek S. Recent search for new super hard materials: Go nano! // J. of Vacuum Sci. & Technology A. - 2013. - Vol. 31. – P. 050822.

6 Пугачёв Д.В., Бузник В.М., Столин А.М., Вопилов Ю.Е., Баронин Г.С. Влияние структурных факторов на кинетику уплотнения фторопластов различных марок// ISSN 0136-5835. Вестник ТГТУ. – 2011. – Т.17, № 2 Transactions TSTU. с сайта vestnik.tstu.ru

7 Ivchenko V.A. Atomic structure of cascades of atomic displacements in metals and alloys after different types of radiation// Materials Science and Engineering 110 012003. - 2016. - P.1 - 5.

8 Voronova N.A., Kupchishin A.I., Taipova B.G. «Nanoclusters and Electron Irradiation Effect on Mechanical Properties of Polyimide-Based Composite»// Key Engineering Materials. - 2018. - Vol. 769. - P. 72 - 77.

9 Voronova N.A., Kupchishin A.I., Niyazov M.N., Lisitsyn V.M. «Uniaxial Stress and Electron Irradiation Effects on Nanochains Straightening in Film Polymer Materials»// Key Engineering Materials. - 2018. - Vol. 769. - PP. 78 - 83.

10 Kupchishin A.I., Lisitsyn V.M., Niyazov M.N., Voronova N.A. Study of deformation dependence from time in polyethyleneterephthalate for different static loads and irradiation doses // Journal of Physics 012141 - 2017. - P. 1 - 4.

11 Kupchishin A.I., Taipova B.G., Lisitsyn V.M., Kupchishin A.A., Voronova N.A., Kirdiashkin V.I. Investigation of mechanical properties of polyimide-polyethyleneterephthalate system// 12th International Conference on Gas Discharge Plasmas and Their Applications. Journal of Physics. – 2015. – P. 1 – 4. 12 Surzhikov A.P., Galtseva O.V., Vasendina E.A., Vlasov V.A., Nikolaev E.V. Processing line for industrial radiation-

thermal synthesis of doped lithium ferrite powders// Materials Science and Engineering 110 012002. - 2016. - P. 1-4.

13 Вильдеман В.Э. Экспериментальные исследования свойств материалов при сложных термомеханических воздействиях. - М.: Физматлит, 2012. - 203 с.

14 Kupchishin A.I., Taipova B.G., Kupchishin A.A., Voronova N.A., Kirdyashkin V.I., Fursa T.V. Catastrophic models of materials destruction// Material Science and Engineering. 110 012037. - 2016. - P. 1 - 5.

15 Kupchishin A.I., Kupchishin A.A., Voronova N.A., Kirdyashkin V.I., Gyngazov V.A. Computer simulation radiation damages in condensed matters// Material Science and Engineering 110. 012039. - 2016. - P. 1-4.

16 Зуев В.В., Успенская М.В., Олехнович А.О. Физика и химия полимеров/Учеб. пособие. - СПб.: СПбГУ ИТМО, 2010. – 45 c.

17 Мухаметрахимов М.Х. Применение наноструктурных материалов для изготовления трехслойных композитов с различными структурами из листового титанового сплава BT₆// Фундаментальные проблемы современного материаловедения. - 2013. - Т. 10, № 1. - С. 82 - 86.

18 Машков Ю.К., Овчар З.Н., Суриков В.И., Калистратова Л.Ф. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. - М.: Машиностроение, 2005. - 239 с.

19 Surface Engineering for Enhanced Performance against Wear/ by ed. M. Roy. Springer-Verlag Wien. - 2013. - 319 p.

20 Koltunowich T.N., Zhukowski P., Bondariev V., FedotivaJ.A., Fedotov A.K. Annealing of (CoFeZr)x(CaF2)ioo-Ananocomposites produced by the ion-beam sputtering in the Ar and O₂ ambient// Acta Physica Polonica A. - 2013. - Vol. 123, No 5. – P. 932 – 934.

References

1 B.A. Loginov The Wonderful world of fluoropolymers (M.: house of printing "Vyatka», 2009) 128 p. (in Russ).

2 G.S. Baronin at al, Processing of polymers in the solid phase: studies, Manual (Tambov: publ. state technical University, 2009), 140 p. (in Russ).

3 K.B. Tlebaev, A.A. Kupchishin, and Kupchishin A.I., Materials Science and Engineering 81 012005, 1-4. (81 011002) (2015).

4 G. Fox-Rabinovich, A. Kovalev, M.H. Aguirre, K. Yamamoto, S. Veldhuis, I. Gershman, A. Rashkovskiy, J.L. Endrino, B. Beake, G. Dosbaeva, D. Wainstein, JunifengYuan and Bunting J. W., Appl. Surf. Sci., 297. 22-32 (2014).

5 S. Veprek, J. of Vacuum Sci. & Technology A. 31, 050822 (2013).

6 D.V. Pugachev, V.M. Buznik, A.M. Stolin, J.E. Vopilov, and G.S. Baronin, Bulletin of TSTU, 17, 2 (2011). Transactions TSTU. с сайта vestnik.tstu.ru

7 V.A. Ivchenko, Materials Science and Engineering 110, 012003, 1-5 (2016) doi: 10.1088/1757-899X/110/1/012003.

8 N.A. Voronova, A.I. Kupchishin and B.G. Taipova, Key Engineering Materials, 769, 72-77 (2018)doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.769.72.

9 N.A. Voronova, A.I. Kupchishin, Niyazov M.N. and Lisitsyn V.M., Key Engineering Materials, 769, 78-83 (2018) doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.769.78.

10 A.I. Kupchishin, V.M. Lisitsyn, M.N. Niyazov and N.A. Voronova, Journal of Physics 012141, 1-4 (2017).

11 A.I. Kupchishin, B.G. Taipova, V.M. Lisitsyn, A.A. Kupchishin, N.A. Voronova and V.I. Kirdiashkin, 12th Intern. Conf. on Gas Discharge Plasmas and Their Applications (Journal of Physics, 2015), p. 1-4.

12 A.P. Surzhikov, O.V. Galtseva, E.A. Vasendina, V.A. Vlasov and E.V. Nikolaev, Materials Science and Engineering, 110 012002, 1-4 (2016).

13 V.E.Wildeman, Experimental studies of the properties of materials under complex thermomechanical effects (M.: Fizmatlit, 2012), 203 c. (in Russ).

14 A.I. Kupchishin, B.G. Taipova, A.A. Kupchishin, N.A. Voronova, V.I. Kirdyashkin and T.V. Fursa, Material Science and Engineering 110 012037, 1-5 (2016) doi: 10.1088/1757-899X/110/1/012037.

15 A.I. Kupchishin, A.A. Kupchishin, N.A. Voronova, V.I. Kirdyashkin, and V.A. Gyngazov, Material Science and Engineering 110 012039, 1-4 (2016) doi: 10.1088/1757-899X/110/1/012039.

16 V.V. Zuev, M.V. Uspenskaya and A.O. Olekhnovich Physics and chemistry of polymers: Studies. Allowance (St. Petersburg.: SPbSU ITMO, 2010), 45 p. (in Russ).

17 M.H. Mukhametrakhimov, Fundamental problems of modern materials science, 10, 1, 82-86 (2013).

18 Yu.K. Mashkov, Z.N. Ovchar, V.I. Surikov, and L.F. Kalistratova, Composite materials based on polytetrafluoroethylene (Moscow: Mashinostroenie, 2005), 239 c. (in Russ).

19 Surface Engineering for Enhanced Performance against Wear/ by ed. M. Roy. (Springer-Verlag Wien., 2013), 319 p.

20 T.N. Koltunowich, P. Zhukowski, V. Bondariev, J.A. Fedotiva, and A.K. Fedotov, Acta Physica Polonica A, 123, 5, 932-934 (2013).