

УДК 539.16.04

РАЗЛИЧНЫЕ МОДЕЛИ РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И КОМПОЗИТОВ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКАМИ

^{1,2)} Купчишин А.И., ¹⁾ Таипова Б.Г.

¹⁾ *Казахский национальный педагогический университет им. Абая, Алматы, Казахстан*

²⁾ *Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

Работа посвящена изучению влияния различных наполнителей и электронного облучения на физико-механические свойства ряда композиционных пленок, предложены модели разрушения. Исследован композиционный материал на основе полиимида (ПИ) с различными концентрациями второго компонента: полиэтилентерефталат, поликарбонат, монтмориллонит, высокотемпературный сверхпроводник и рассмотрена металлизированная с двух сторон полиимидная пленка. Образцы получены методом механического смешения на основе полиимидного лака и растворов второго компонента. Облучение производилось на воздухе при 25 °С на электронном линейном ускорителе типа ЭЛУ-6 с энергией 4 МэВ. Установлено, что введение наполнителей ПЭТФ, ПК, ММ и ВТСП позволяет получать материалы с заданными свойствами. Концентрация добавки, особенности её внутреннего строения, а также технология синтеза определяют особенности физико-механических свойств получаемых композиционных материалов.

Электронное облучение у одних композитов вызывает улучшение механических свойств, а у других – ухудшение. Предложены различные модели при одноосном нагружении материалов и наилучшее согласие с экспериментом дает экспоненциальная модель.

ВВЕДЕНИЕ

Одно из приоритетных направлений современной физики конденсированного состояния – это изучение закономерностей изменения физико-механических свойств композиционных полимерных материалов в результате различных физических воздействий. Измерение зависимости относительного удлинения от напряжения при растяжении вплоть до предела прочности материалов обладает большой информативностью ввиду высокой чувствительности этой характеристики к структурным переходам в полимерах как облученных, так и необлученных. Систематическое изучение действий различных интенсивностей, доз облучения на полимерные композиты, позволяет проследить эволюцию структуры материала [1, 2]. Особо привлекательно изучение нелинейных эффектов при структурных переходах, связанных с особенностями взаимодействия молекул, при комплексном воздействии механической нагрузки, температуры и облучения на полимеры.

Существуют различные методы модификации новых композитных и гибридных функциональных материалов и систем (варьирование, интегрирование и комбинирование объектов различной природы, оптимизация их пространственной организации и т.д.) [3]. Композиты отличаются широким спектром полезных и уникальных свойств. С помощью их рационального сочетания возможно получение эффективных конструкций с высокой степенью весового совершенства и заданной анизотропией физико-механических характеристик материала. Но не стоит забывать, что заданный характер свойств композитов означает, что наряду с высокими характеристиками в одних направлениях они обладают низкими в других [4].

Особо важную роль в композиционных материалах отводят к матрице, обеспечивающей монолитность, форму изделия и взаимное расположение наполнителя. Наиболее широкое распространение получили полимерные и металлические матрицы.

В зависимости от химического строения, структуры и длины макромолекул полимеров их механические и другие свойства варьируются в широких пределах [5]. Вводимые наполнители тоже весьма разнообразны: волокна, растворы, порошки и т.д., но не все термодинамически совместимы с матрицей. В связи с этим большую роль играет выбор и концентрация второго компонента.

Воздействие различных видов радиации на твердое тело приводит к образованию радиационных дефектов, и воздействие на них особенно в сочетании с другими воздействиями позволяет направленно регулировать свойства твердотельных и других материалов. Отметим, что при облучении в полимерах идут одновременно процессы сшивания и деструкции, т.е. происходит пространственное превращение вещества, которое формирует свойства модифицированного материала. Процесс структурообразование в полимерах достаточно сложен и многообразен и размеры структурных элементов существенно влияют на механические свойства полимеров (чем они крупнее, тем больше напряжение рекристаллизации, хрупкость и меньше пластичность) [10, 11].

Накопленный экспериментально-теоретический материал по радиационным превращениям в полимерах широко применяется в современной науке и технике, а общая теория, описывающая закономерности и механизмы происходящих процессов под действием ионизирующего излучения и прогнозирования их поведения еще не создана. В данной работе изучено

влияние различных наполнителей и электронного облучения на физико-механические свойства ряда композиционных пленок, предложены модели разрушения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования выбран композитный материал на основе полиимида (ПИ) с различными концентрациями второго компонента: полиэтилентерефталат (ПЭТФ, лавсан), поликарбонат (ПКАР), монтмориллонит (ММ), высокотемпературный сверхпроводник (ВТСП, иттриевая керамика) и рассмотрена металлизированная с двух сторон полиимидная пленка. Исследуемые образцы изготавливались методом механического смешения на основе полиимидного лака и растворов второго компонента. Рабочая область образцов в виде пленок составляла 50 мм (длина) на 5 мм (ширина). Толщина у полиимида – 35 мкм, у композитных материалов – 70÷140 мкм.

Композиционные материалы предварительно были облучены, затем подвергались механическим испытаниям. Исследуемые образцы облучали на электронном линейном ускорителе типа ЭЛУ-6 на воздухе при 25 °С с энергией 4 МэВ. Средняя плотность тока

пучка составляла на образце 0,5 мкА/см². Длительность импульсов была равна 5 мкс, частота их повторения – 200 Гц. Доза облучения рассчитывалась по стандартной методике. Одноосное растяжение материалов исследовались на разрывной машине типа РМУ-0,05-1 со скоростью раздвижения зажимов 36,09±0,05 мм/мин. Перемещение захвата, связанного с измерителем, не превышало 0,1 мм. Компьютеризованная установка имела соответствующее программное обеспечение в виде стандартного Windows-приложения. Измерялась зависимость относительного удлинения ϵ от напряжения σ (вплоть до предела прочности материала).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В таблице представлены данные по влиянию наполнителя и облучения на механические свойства полученных композитов. Установлено, что введение наполнителя ПЭТФ и двухсторонняя металлизация полиимида приводит к улучшению механических свойств и термических показателей композита, а добавки ПКАР и ВТСП увеличивают прочностные, но ухудшают пластические свойства.

Таблица. Влияния концентрации наполнителей и облучения на механические свойства

Наполнитель	Механические свойства	Объяснение
ПЭТФ до 5 масс. %	Добавка ПЭТФ приводит к увеличению относительного удлинения в 6 раз, а разрывного напряжения – в 1,5 раза по сравнению с исходным полиимидом	При перемешивании полиимида с полиэтилентерефталатом наполнитель заполняет поры в матрице, тем самым фиксирует молекулы лавсана и полиимида, т.е. происходит структурирование цепей полиимида пластичным каркасом полиэтилентерефталата.
0,1 мас.% ВТСП	Введение наполнителя ведет к резкому увеличению прочности на 28 % (необлученный) и 45 % (облученный 250 кГр); уменьшению пластичности в 4,5 раза для необлученного образца, для облученного в ~6 раз.	Увеличение предела прочности композитных пленок системы ПИ+ВТСП после облучения связано с усилением взаимодействия граничных слоев матрицы с поверхностью наполнителя.
ММ	Увеличивает относительное удлинение на 18 % и уменьшает прочность на 22 %.	В наполнителе содержится межслоевая вода. По технологии приготовления КМ осуществляется перемешивание полиимида с монтмориллонитом при 170 °С, что способствует выделению радикала –НОН– из наполнителя в матрицу. Данный режим ведет к процессу сшивания данного радикала с макромолекулами полиимида. Наполнитель с концентрацией ~0,25 мас.% выделяет малое количество данного радикала, которое успевает полностью прореагировать с макромолекулами полиимида, вызывая их сшивку. Поэтому улучшение механических свойств КМ, при концентрации 0,25 мас.%, связано с вышеуказанными процессами. Уменьшение прочности материала связано с гидролитической деструкцией материала.
0,25 мас.% ММ	Резкое возрастание пластичности и прочности как для необлученного, так и для облученного. Электронное облучение вызывает резкое возрастание пластичности: в 2 раза по сравнению с облученным чистым полиимидом, а по сравнению с необлученным чистым полиимидом это возрастание составляет не более 18 %. Увеличение концентрации ММ-наполнителя до 1 мас.% к падению σ на 30 % по сравнению с полиимидом	
ПКАР	Увеличение процента поликарбоната в полиимиде повышает прочность материала, а при малых процентах эти материалы более эластичны.	Это связано с особенностью сетчатой матрицы полиимида с одной стороны и с другой – с высокой жесткостью цепи для поликарбонатов.
Двухсторонняя металлизация серебром	Увеличивается относительное удлинение до 120 %, а прилагаемое разрывное напряжение достигает ~175 МПа.	Это связано с методом получения этих пленок – химического травления металла (серебра). Морфология поверхностного слоя металлизированных образцов является наноструктурированной, но неоднородной по объему поверхностного слоя. Внешний вид представляет собой плотноупакованные зерна металла размером около 50 нм. В поверхностном слое зерна имеют размер 8–10 нм. Существует определенный градиент распределения металла по объему пленки с максимальным содержанием металла на внешнем слое, убывающем по глубине материала.
Металлизация + облучение	Увеличение дозы электронного облучения приводит к уменьшению разрывного относительного удлинения и, соответственно, к уменьшению прочности материала.	Электронное облучение и одноосное механическое растяжение металлизированной полиимидной пленки нарушает упорядоченную структуру материала, в виде разрыва звеньев макромолекул и образованием новых фаз.

Концентрация вводимого наполнителя оказывает существенное влияние. Воздействие электронного облучения на композит приводит к значительному улучшению механических свойств для композита с ПЭТФ и ВТСП, для ММ наполнителя – это проявляется незначительно по сравнению с чистым полиимидом, а для металлизированных образцов наблюдается ухудшение этих свойств, но увеличивается поверхностное электросопротивление.

Поскольку функцией процесса является деформация, а аргументом – напряжение, то с точки зрения физического смысла наиболее корректным является установление зависимости ε от σ . Ведь зависимость σ от ε не имеет физического смысла [13, 14].

Были предложены несколько моделей:

Экспоненциальная

$$\varepsilon = \exp\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right) - 1,$$

причем σ_0 – это величина напряжения, при котором $\varepsilon+1$ увеличивается в e раз.

Экспоненциально-квадратичная

$$\varepsilon = \exp\left(\frac{\sigma^2}{E_1^2}\right) - 1,$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Мухаметрахимов М.Х. Применение наноструктурных материалов для изготовления трехслойных композитов с различными структурами из листового титанового сплава ВТ6 // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2013. – Т. 10, № 1. – С. 82–86.
2. Герасин В.А., Бахов Ф.Н., Мерекалова Н.Д., Королев Ю.М., Fischer H.R., Антипов Е.М. Структура формирующихся на NA^+ -монтмориллоните слоев поверхностно-активных веществ и совместимость модифицированной глины с полиолефинами // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 2005. – Т. 47, № 9. – С. 1635–1651.
3. Под ред. Вильдемана В.Э. Экспериментальные исследования свойств материалов при сложных термомеханических воздействиях. – М.: Физматлит, 2012. – 203 с.
4. Kupchishin A.I., Taipova B.G., Voronova N.A. Study of the influence of filler on the mechanical properties of composites based on polyimide // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 168 012015. – 2017. – P. 1–4.
5. Kozhamkuioy B.A., Kupchishin A.I., Bitibaeva Zh.M., Tamuzs V.P. Radiation-induced defect formation in composite materials and their destruction under electron irradiation // *Mechanics of Composite Materials*. – 2017. – Vol. 53, №1. – P. 59–64.
6. Сорокин С.В., Терентьев А.В., Кротов Е.А. Введение в механику деформируемого твердого тела. – СПб: СПбГМТУ, 2014. – 128 с.
7. Зуев В.В., Успенская М.В., Олехнович А.О. Физика и химия полимеров / Учеб. пособие. – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2010. – 45 с.
8. Глебовский П.А., Петров Ю.В. Кинетическая трактовка структурно-временного критерия разрушения // *ФТТ*. – 2004. – Т. 46, вып. 6. – С. 1021–1029.
9. Герасименко Н.Н., Воронова Н.А., Ковтунец В.А., Таипова Б.Г. и др. Исследование механических свойств полимерных пленок при воздействии на них статической нагрузки и температуры // *Известия вузов. Материалы электронной техники*. – 2003. – С. 6–12.
10. Кудайкулова С.К., Исакаев Р.М., Кравцова В.Д., Умерзакова М.Б., Abadie M., Жубанов Б.А. и др. Полимеры специального назначения. – Алматы, 2006. – 310 с.
11. Zheng Hai Bin, Wang Zhi Yuan. Polyimides derived from novel unsymmetrical dianhydride // *Macromolecules*. – 2000. – Vol. 33, № 12. – P. 4310–4312.
12. Хатилов С.А. и др. Радиационно-модифицированный политетрафторэтилен: структура и свойства // *Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*. – 2008. – Т. LII, № 5. – С. 64–72.
13. Kupchishin A.I., Taipova B.G., Kupchishin A.A. at all. Catastrophic models of materials destruction // *IOP Conf. Series: Material Science and Engineering* 110 012037. – 2016. – P. 1–5.
14. 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 // *Mechanics of composite materials*. – 2015. – Vol. 51, № 1. – P. 115–118.

Параболическая

$$\varepsilon = \frac{\sigma^2}{E_2^2}.$$

Расчетные зависимости ε от σ для различных моделей и композитов, полученные по формулам для различных концентраций второго компонента для необлученных и облученных композитных материалов показывают, что лучшее согласие с экспериментальными данными дает экспоненциальная и параболическая модели.

Выводы

На основании проведенных исследований установлено, что введение наполнителей ПЭТФ, ПК, ММ и ВТСП позволяет получать материалы с заданными свойствами. Концентрация наполнителя и особенности его внутреннего строения, а также технология синтеза определяют особенности физико-механических свойств получаемых материалов.

Воздействие электронного облучения приводит к улучшению механических свойств у одних композитов, а у других – к их ухудшению. Предложены различные модели при одноосном нагружении материалов. Наилучшее согласие с экспериментом дает экспоненциальная модель.

**ЭЛЕКТРОНДЫҚ БУМАЛАРМЕН ПОЛИМЕРЛІК МАТЕРИАЛДАРДЫҢ
ЖӘНЕ КОМПОЗИТТЕРДЫҢ ТҮРЛІ БҰЗУДЫҢ ҮЛГІЛЕРІ**^{1,2)} А.И. Құпчишин, ¹⁾ Б.Г. Таипова¹⁾ *Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан*²⁾ *ал-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан*

Мақалы әртүрлі толтырғыштар мен электронды сәулеленудің бірқатар композициялық пленкалардың физикомеханикалық қасиеттеріне әсерін зерттеуге арналған, сыну модельдері ұсынылған. Екінші компоненттің әртүрлі концентрациясы бар полиимидті (ПИ) негізіндегі композициялық материал зерттелді: полиэтилентерефталат, поликарбонат, монтмориллонит, жоғары температуралы өткізгіш және екі жағында металданған полиимидті пленка. Полиимидті лак және екінші компоненттің ерітінділеріне негізделген механикалық араластыру әдісімен алынған үлгілер. Сәулелендіру ЭЛУ-6 үлгісіндегі электронды сызықтық үдеткіште 4 МэВ энергиясымен 25 °С температурада ауада өткізілді. ПЭТФ, ПК, ММ және ВТСП толтырғыштарын енгізу қажетті қасиеттері бар материалдарды алуға мүмкіндік береді деп анықталды. Қоспаның концентрациясы, оның ішкі құрылымының ерекшеліктері, сондай-ақ синтез технологиясы алынған композитивті материалдардың физикалық-механикалық қасиеттерінің ерекшеліктерін анықтайды.

Электрондық сәулелену кейбір композиттардың механикалық қасиеттерін жақсартуға, ал басқаларында олардың нашарлауына алып келеді. Материалдарды бір жақсырақ жүктеу үшін әртүрлі модельдер ұсынылды және экспериментпен экспоненталық үлгі жақсы келісімді береді.

**VARIOUS MODELS OF DESTRUCTION OF POLYMERIC MATERIALS
AND COMPOSITES BY ELECTRON BEAMS**^{1,2)} A.I. Kupchishin, ¹⁾ B.G. Taipova¹⁾ *Kazakh National Pedagogical University named after Abai, Almaty, Kazakhstan*²⁾ *Kazakh National University named after al-Farabi, Almaty, Kazakhstan*

The work is devoted to the study of the effect of various fillers and electron irradiation on the physico-mechanical properties of a number of composite films; fracture models are proposed. A composite material based on polyimide (PI) with various concentrations of the second component: polyethyleneterephthalate, polycarbonate, montmorillonite, high-temperature superconductor, and a polyimide film metallized on both sides was investigated. Samples obtained by the method of mechanical mixing based on polyimide varnish and solutions of the second component. The irradiation was carried out on an electron linear accelerator of the type ELU-6 in air at 25 °C with an energy of 4 MeV. It has been established that the introduction of PET, PC, MM and HTSC fillers makes it possible to obtain materials with desired properties. The concentration of the additive, the features of its internal structure, as well as the technology of synthesis determine the features of the physic mechanical properties of the resulting composite materials.

Electron irradiation causes an improvement in the mechanical properties of some composites, while in others, their deterioration. Various models have been proposed for uniaxial loading of materials and an exponential model gives the best agreement with experiment.