

УДК 541.64 : 539.3 : 535

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
КОМБИНИРОВАННЫХ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ*Н. М. Дворецкая, В. А. Маркина, Ю. Т. Кислов,
Р. А. Ерохина, Т. В. Шамраевская, В. Е. Гуль*

Показано, что прочностные характеристики комбинированных пленочных материалов определяются ориентационной способностью связующих, которая в свою очередь зависит от адгезии и структуры последних, измененной по сравнению с исходной как в процессе получения комбинированного материала, так и от режимов испытания.

В данной работе рассматривается влияние адгезии и толщины связующих на оптико-механические свойства комбинированных материалов и составляющих материал слоев. Постановка такой задачи связана прежде всего с тем, что указанные параметры являются важнейшими характеристиками комбинированных пленочных материалов, определяющими их эксплуатационные свойства. Однако решение проблемы прочности гетерогенных систем вообще и комбинированных материалов в частности невозможно без выяснения причин специфического их поведения под действием механических сил по сравнению с составляющими материал компонентами. Результаты работ [1-5] свидетельствуют о том, что особенности физико-механических свойств гетерогенных систем связаны с существованием в них границы контакта между разнородными материалами, где происходит изменение подвижности, структуры и свойств граничных слоев [2, 3, 6, 7]. Установленная в работе [1] взаимосвязь адгезии между пленками и когезионной прочности их склеек позволила существенно упрочнить комбинированные пленочные материалы [8]. Однако природа упрочнения остается еще не выясненной. В работах [3, 9] упрочнение и немо-

Свойства комбинированных материалов и индивидуальных пленок связующих, выделенных из материала, в зависимости от технологических параметров

типа подложки	d , мкм	прочность связи, кГ/см	T , °C (контакта)	Свойства комбинированного материала при $v_g = 2$ см/мин, 20°		Свойства индивидуальных связующих			$C_e \cdot 10^2$ (связующее в материале)
				$K_{упр}$, %	ε_p , %	коэффициент упаковки	$C_\sigma \cdot 10^6$, см ² /кГ	$C_\varepsilon \cdot 10^2$	
Вискоза	10	2,7	130	10	—	0,6885	—	—	0,3
	40			—	—	0,6877	—	—	
	5	2,0	110	10	35	—	—	—	0,7
	10			25	50	0,6898	4,75	3,8	
	40	0,5	70	5	30	0,6882	5,5	1,7	1,33
	»			10	35	0,6914	—	—	
Тефлон	40	0,05	110	0	30	0,6883	8,0	1,5	—
	40	0,05	110	—	—	0,6883	—	—	—

иотонный характер изменения характеристик прочности от адгезии объясняется способностью материала в зоне контакта распределять перенапряжения и ориентироваться под действием механических сил.

Для выяснения природы упрочнения в работе применен поляризационно-оптический метод. Исследовали комбинированные пленочные материалы типа А – С – А (А – пленка, полученная в лабораторных условиях по технологии получения целлофана в промышленности и названная нами условно «вискозной» пленкой). Вискозная пленка в отличие от целлофана

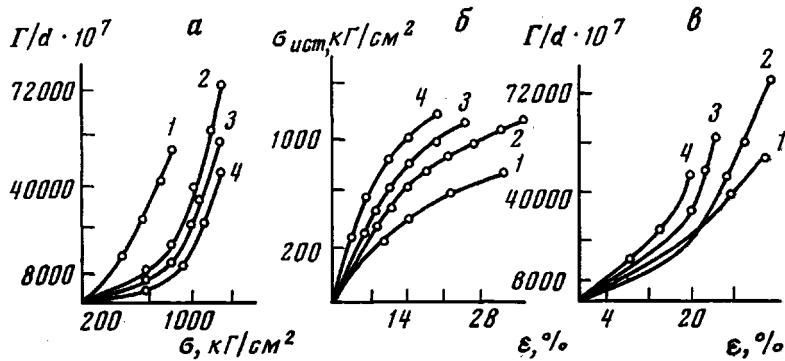


Рис. 1. Зависимости двойного лучепреломления от напряжения (а), деформации (в) и зависимость напряжение – деформация (б) для комбинированных материалов с различной толщиной связующего

1 — 40, 2 — 10, 3 — 5 мкм, 4 — зависимости Γ/d от напряжения (а), деформации (в) и $\sigma=f(\varepsilon)$ (б) для индивидуальной пленки «вискозы»

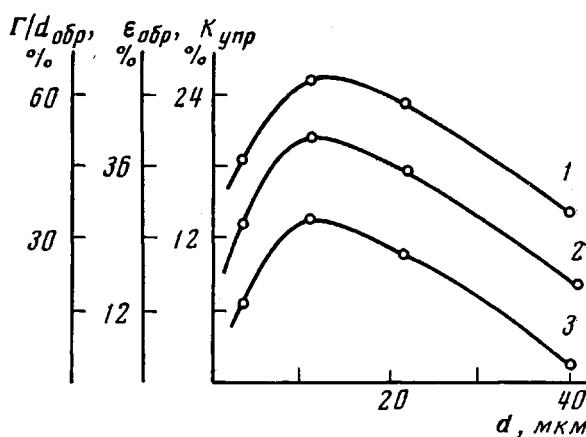


Рис. 2. Зависимости обратимого двойного лучепреломления (1), обратимой деформации (2) и коэффициента комбинационного упрочнения (3) от толщины связующего в комбинированных пленочных материалах (прочность адгезионной связи постоянна)

является изотропной по оптическим и механическим свойствам. Связующее – сополимер терефталевой кислоты с этилен- и диэтиленгликолем в соотношении 40 : 60. В таблице представлены физико-механические свойства исследованных материалов. Оптико-механические свойства изучали на координатно-синхронном поляриметре КСП-7 в режиме ступенчатого нагружения. Практически измеряемыми величинами были деформация и двойное лучепреломление Γ/d (Γ – разность фаз, определенная по методу Сенармона, d – толщина материала).

На рис. 1 представлены зависимости двойного лучепреломления от напряжения (а), деформации (в) и кривые «напряжение – деформация»

(б) для комбинированных материалов с различной толщиной связующего (адгезия постоянна). Каждая точка на указанных кривых является средней 15–20 измерений. Как следует из представленного рисунка, зависимость Γ/d от напряжения и деформации нелинейны и их положение существенно зависит от толщины связующего. При расчете двойного лучепреломления комбинированных материалов учтена суммарная толщина комбинированного материала в целом, включая и толщину связующего. Однако одно и то же значение двойного лучепреломления возникает у комбинированного материала при тем меньшем напряжении и большей деформации, чем больше толщина связующего (рис. 1, а, в). Так, напри-

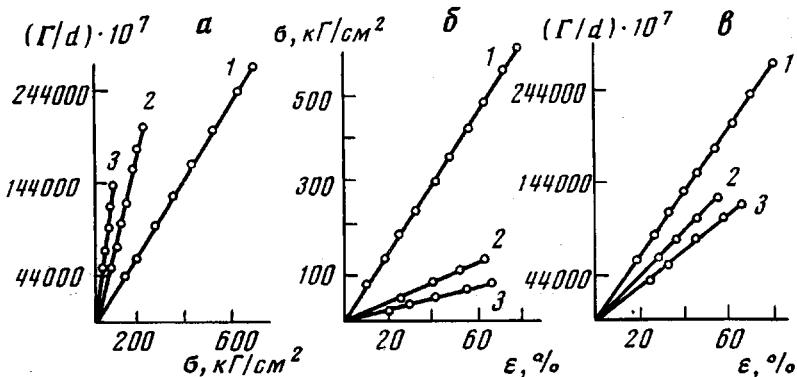


Рис. 3. Зависимость двойного лучепреломления от напряжения (а), деформации (ε) и зависимость «напряжение – деформация» (б) для индивидуальных пленок связующих, выделенных из комбинированных материалов на основе «вискозы» при толщине связующих 10 (1), 40 (2) и 3 – пленка связующего, сформированная на тefлоне

мер, двойное лучепреломление (24000×10^{-7}) возникает у комбинированного материала с толщиной связующего 40 мкм при напряжении 600 кГ/см^2 и деформации 30%, в то время как у комбинированного материала с толщиной связующего 10 мкм при $\sigma = 800 \text{ кГ/см}^2$ и $\epsilon = 15\%$. Последнее свидетельствует об увеличении общей деформируемости комбинированного материала с увеличением толщины связующего. В свою очередь увеличение деформируемости комбинированного материала при неизменности природы пленки субстрата возможно только за счет реализации большей подвижности связующего. Возрастание деформируемости комбинированных материалов, а следовательно, подвижности связующего наблюдалось и при уменьшении адгезионной прочности связи между слоями при постоянной толщине связующего. Увеличение подвижности связующего при уменьшении адгезионной прочности и увеличении толщины показано также методом диэлектрических потерь [3].

В работе был поставлен эксперимент по изучению оптического и механического гистерезиса в режиме ступенчатого нагружения и разгружения и определены значения обратимой деформации $\epsilon_{обр}$ и обратимого двойного лучепреломления $\Gamma/d_{обр}$. На рис. 2 приведены зависимости $\epsilon_{обр}$, $\Gamma/d_{обр}$ и коэффициента комбинационного упрочнения $K_{упр}$ в зависимости от толщины связующего. Как следует из результатов, представленных на рис. 2, имеет место симбатное изменение $\Gamma/d_{обр}$, $\epsilon_{обр}$, $K_{упр}$ от толщины связующего. Зависимости $\Gamma/d_{обр}$, $\epsilon_{обр}$ и $K_{упр}$ от адгезии при постоянной толщине связующего имеют аналогичный характер. Обращает внимание немонотонность приведенных выше зависимостей. Если исследуемые величины ($\Gamma/d_{обр}$, $\epsilon_{обр}$, $K_{упр}$) одинаковым образом зависят от одних и тех же параметров, то, следовательно, они взаимосвязаны. Ранее было показано, что в основе упрочнения лежит распределение перенапряжений в зоне контакта между слоями в комбинированном материале [10]. Взаимосвязь

$\Gamma/d_{\text{обр}}$, $\varepsilon_{\text{обр}}$ и $K_{\text{упр}}$ позволяет утверждать, что процесс распределения перенапряжений сопровождается ориентацией связующего за счет развития обратимых высокоэластических деформаций. А поскольку релаксационный характер высокоэластических деформаций является их спецификой, то становится понятной обнаруженная ранее релаксационная природа упрочнения комбинированных пленочных материалов.

На рис. 3 и в таблице приведены результаты по определению оптико-механических свойств индивидуальных пленок связующих, выделенных из соответствующих комбинированных материалов. Полученные результаты свидетельствуют о существенных структурных изменениях в связующем, происходящих в процессе формирования комбинированного материала. Линейность зависимости двойного лучепреломления от напряжения и деформации в режиме ступенчатого нагружения позволила определить оптические коэффициенты по напряжению C_o и деформации C_e индивидуальных пленок связующих, выделенных из комбинированных материалов. Обращает внимание, что значения оптических коэффициентов антибатны, т. е. наибольшему значению оптического коэффициента по деформации отвечает наименьшее значение оптического коэффициента по напряжению. Для толстых пленок (40 мкм) оптические коэффициенты индивидуальных пленок связующих незначительно изменяются от адгезии в материале, типа подложки, характеризующихся различным значением поверхностной энергии (целлофан, тефлон). Совместное рассмотрение значений оптических коэффициентов связующих с разным значением коэффициента упаковки и $K_{\text{упр}}$ для комбинированных материалов на основе этих связующих позволяет высказать предположение, что коэффициентами C_o и C_e в данном случае можно характеризовать способность связующих ориентироваться в материале под действием механических сил. Чем лучше связующее ориентируется в процессе растяжения (больше C_e), тем меньше оно перенапряжено, тем меньше степень развития двойного лучепреломления с ростом напряжения (меньше C_o). С этих позиций наибольшим значением C_e и наименьшим значением C_o обладает в данном случае связующее с плотностью упаковки 0,6898. Данное связующее сформировано между двумя вискозными пленками при адгезии 2 кГ/см (температура формирования зоны контакта 110°) и имеет толщину 10 мкм. Как следует из рис. 2, комбинированный материал, сформированный в этом режиме, имеет наибольшее значение коэффициента комбинированного упрочнения, обратимой высокоэластической деформации и обратимого двойного лучепреломления.

На рис. 4 представлена зависимость от деформации разности значений Γ/d комбинированных материалов и индивидуальной вискозной пленки, выдержанной в условиях, соответствующих режиму получения материала. Указанная разность, обозначенная на рис. 4 как $\Delta(\Gamma/d)$, характеризует, следовательно, зависимость двойного лучепреломления связующего, находящегося между двумя пленками субстрата, от деформации комбинированного материала. Комбинированные материалы различались адгезионной прочностью связующего к субстрату. Для сравнения на рис. 4 приведена зависимость двойного лучепреломления индивидуальной плен-

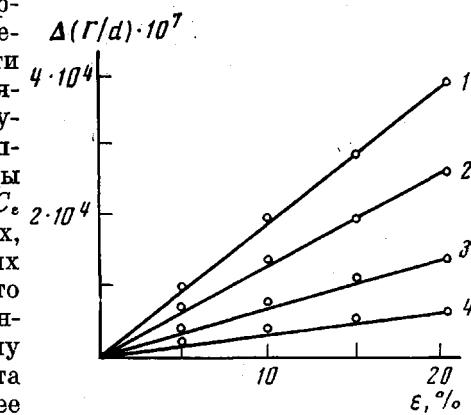


Рис. 4. Зависимость от деформации двойного лучепреломления связующего в комбинированных материалах, различающихся адгезией
2 — 0,5, 3 — 2, 4 — 3,8 кГ/см; 1 — зависимость от деформации Γ/d индивидуальной пленки связующего, сформированной на тефлоне

ки связующего, сформированной на тефлоне, адгезия связующего к которому минимальна (прямая 1). Как следует из рис. 4, с увеличением прочности адгезионной связи возрастает разница в значениях двойного лучепреломления связующего в материале и двойного лучепреломления индивидуальной пленки связующего, сформированной на тефлоне при постоянной деформации. С увеличением деформации указанная разность возрастает. Линейность зависимости Γ/d от деформации позволяет определить значение C_s связующих в материале. Из результатов, представленных в таблице, следует, что повышение прочности адгезионной связи (при постоянной толщине связующего) приводит к уменьшению оптического коэффициента по деформации связующего в материале. Последнее может свидетельствовать об уменьшении ориентационной способности связующего в материале с увеличением адгезии. Обращает внимание, что величина ориентации индивидуальной пленки связующего, выделенной из комбинированного материала и той же пленки связующего, находящейся при деформировании между двумя пленками субстрата, существенно различны. Влияние прочности адгезионной связи на степень ориентации связующего может быть проиллюстрирована сравнением оптических коэффициентов по деформации указанных связующих (таблица). Так, например, связующее толщиной 10 мкм в материале при адгезионной прочности 2 кГ/см имеет оптический коэффициент по деформации $0,7 \cdot 10^{-2}$, в то время как индивидуальная пленка связующего, выделенная из аналогичного материала, имеет оптический коэффициент по деформации $3,8 \cdot 10^{-2}$ (таблица).

Таким образом, приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что упрочнение комбинированных материалов определяется способностью связующих к ориентации под действием механических сил. Варьированием адгезионной прочности, свойств связующего и субстрата, измененных в процессе формирования зоны контакта, а также режимов испытания можно изменять степень ориентации и управлять прочностью многослойных материалов.

Московский технологический институт
мясной и молочной промышленности

Поступила в редакцию
25 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Гуль, Е. Э. Заборовская, Э. П. Донцова, Б. Г. Бубнова, Высокомолек. соед., 5, 269, 1963.
2. Н. М. Дворецкая, Диссертация, 1969.
3. В. Е. Гуль, Н. М. Дворецкая, Г. А. Иваненко, В. А. Маркина, Р. А. Ерохина, Механика полимеров, 1974, 1134.
4. В. Е. Гуль, Л. Н. Царский, С. А. Вильниц, Коллоидн. ж., 20, 318, 1958.
5. Г. Д. Андреевская, Ю. А. Горбаткина, А. В. Замотова, Р. Л. Киселева, Т. В. Однолеткова, Р. Я. Свилевицкий, Механика полимеров, 1965, № 1, 93.
6. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967.
7. Ю. М. Малинский, Успехи химии, 39, 8, 1970.
8. В. Е. Гуль, Н. М. Дворецкая, Г. Г. Попова, В. Г. Раевский, Докл. АН СССР, 172, 637, 1967.
9. Н. М. Дворецкая, Л. П. Макарова, Л. А. Вахрушина, В. Е. Гуль, Механика полимеров, 1974, 256.
10. Н. М. Дворецкая, Р. Н. Димитров, О. Н. Михайленко, В. Е. Гуль, Высокомолек. соед., A14, 299, 1972.