

УДК 541.64:539.3

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ С ПОМОЩЬЮ
ПЕРЕДАТОЧНЫХ ФУНКЦИЙ

Царев П. К., Липатов Ю. С.

С помощью передаточных функций ультразвуковых колебаний проведена оценка механических свойств покрытия из водостойкого акрилатного клея на стеклянной подложке. Установлено, что механические свойства покрытия отличаются от свойств свободной пленки из того же материала и зависят от толщины покрытия. При этом минимальные значения механических характеристик имеют место при толщинах 220–270 мкм. В самом покрытии выделен слой, прилегающий к поверхности подложки, который имеет пониженный модуль упругости и повышенную вязкость.

В настоящее время хорошо известно, что под влиянием поверхности твердого тела в тонких слоях полимеров, нанесенных на эту поверхность, происходят изменения их основных физических и механических свойств — молекулярной подвижности, теплопемкости, модуля и др. [1]. Причиной этого являются конформационные ограничения, налагаемые поверхностью на макромолекулы, и адсорбционное взаимодействие. Ранее [2] нами было описано применение передаточных функций ультразвуковых колебаний для нахождения механических моделей поверхностных слоев полимеров. В настоящей работе этот метод применен для исследования механических свойств полимерных покрытий. Определение свойств тонких пленок полимеров, находящихся в свободном состоянии и на подложке, позволяет оценить свойства слоя, находящегося в непосредственном контакте с поверхностью подложки и, таким образом, оценить тот вклад, который вносится в свойства полимерного покрытия.

Для оценки свойств полимерных покрытий и свободных тонких пленок были определены передаточные функции ультразвуковых колебаний методом, описанным ранее [2]. Находили передаточные функции для свободной пленки, покрытия равной толщины и для материала подложки. При этом полимерное покрытие рассматривали как состоящее из двух элементов — полимера, удаленного с подложки и находящегося с нею в непосредственном контакте. Используя свойство передаточной функции, заключающееся в том, что для последовательного соединения элементов, она равна произведению передаточных функций элементов, были рассчитаны передаточные функции пленки, находящейся на подложке и включающей добавочный элемент, моделирующий непосредственно контактирующий с поверхностью слой (табл. 1). Искусственное введение в схему добавочного элемента позволяет определить его передаточную функцию как частное от деления передаточной функции пленки, находящейся на подложке, и свободной пленки. Синтез передаточных функций дает возможность определить величины электрических элементов схемы, а по ним с помощью электромеханических аналогий составить механические модели свободной пленки и пленки на подложке, включая также модель поверхностного слоя.

Таблица 1

Перечень передаточных функций полимерного покрытия на подложке и способы их получения

Функция	Измеряемая система	Исследуемый объект	Обозначение	Расчетная формула
Полученные из опыта	Подложка с покрытием и излучатель с приемником	—	$F(p)_1$	—
	Подложка без покрытия и излучатель с приемником	—	$F(p)_2$	—
	Свободная пленка покрытия и излучатель с приемником	—	$F(p)_3$	—
	Излучатель с приемником	—	$F(p)_4$	—
Полученные расчетом	—	Пленка покрытия, находящаяся на подложке	$F(p)_I$	$F(p)_1/F(p)_2$
	—	Свободная пленка	$F(p)_{II}$	$F(p)_3/F(p)_4$

По переходным функциям свободной пленки и пленки покрытия находили величины информации, передаваемой ультразвуковыми импульсами, на основании которой проводили расчеты энтропии. При этом энтропия поверхностного слоя принималась равной разности энтропий свободной пленки и покрытия. Образцы для исследований представляли собой пленки и покрытия на стеклянной поверхности из водостойкого акрилатного клея. Приемник и излучатель устанавливали на расстоянии 50 мм, частота возбуждения колебаний составляла 275 кГц, ширина импульса 10 мсек, частота импульсов 50 сек⁻¹.

В процессе эксперимента были сняты кривые переходных функций, которые аппроксимировали в соответствии с методом, изложенным в работе [2]. В результате такой обработки были получены аналитические выражения для переходных функций систем, состоящих из стеклянной пластинки с покрытием $F(t)_1$, стеклянной пластинки $F(t)_2$, свободной пленки $F(t)_3$ и излучателя и приемника $F(t)_4$

$$\begin{aligned} F(t)_1 &= 1 - e^{-0.86 \cdot 10^4 t} + 0.388e^{-1.62 \cdot 10^4 t} - 0.388e^{-0.86 \cdot 10^4 t} \\ F(t)_2 &= 1 - e^{-1.86 \cdot 10^4 t} + 0.591e^{-1.86 \cdot 10^4 t} - 0.591e^{-0.58 \cdot 10^4 t} \\ F(t)_3 &= 1 - e^{-4.25 \cdot 10^4 t} - 1.25e^{-4.6 \cdot 10^4 t} + 1.25e^{-4.25 \cdot 10^4 t} \\ F(t)_4 &= 1 - e^{-1.28 \cdot 10^4 t} - 0.229e^{-0.051 \cdot 10^4 t} + 0.229e^{-1.28 \cdot 10^4 t} \end{aligned}$$

По переходным функциям получены передаточные функции соответствующих систем

$$\begin{aligned} F(p)_1 &= \frac{0.565 \cdot 10^4 p + 1.39 \cdot 10^8}{p^2 + 2.48 \cdot 10^4 p + 1.39 \cdot 10^8} \\ F(p)_2 &= \frac{1.09 \cdot 10^4 p + 1.09 \cdot 10^8}{p^2 + 2.42 \cdot 10^4 p + 1.09 \cdot 10^8} \\ F(p)_3 &= \frac{4.7 \cdot 10^4 p + 19.5 \cdot 10^8}{p^2 + 8.85 \cdot 10^4 p + 19.5 \cdot 10^8} \\ F(p)_4 &= \frac{1.01 \cdot 10^4 p + 0.0655 \cdot 10^8}{p^2 + 1.335 \cdot 10^4 p + 0.0655 \cdot 10^8} \end{aligned} \tag{2}$$

Из экспериментально найденных передаточных функций рассчитаны передаточные функции покрытия на стеклянной поверхности

$$F(p)_1 = \frac{F(p)_1}{F(p)_2} = \frac{0,518p^3 + 2,53 \cdot 10^4 p^2 + 3,67 \cdot 10^8 p + 1,40 \cdot 10^{12}}{p^3 + 3,43 \cdot 10^4 p^2 + 3,75 \cdot 10^8 p + 1,32 \cdot 10^{12}} \quad (3)$$

и свободной пленки

$$F(p)_{II} = \frac{F(p)_3}{F(p)_4} = \frac{0,314p^3 + 1,72 \cdot 10^4 p^2 + 1,65 \cdot 10^8 p + 0,07 \cdot 10^{12}}{p^3 + 8,92 \cdot 10^4 p^2 + 20,07 \cdot 10^8 p + 1,27 \cdot 10^{12}} \quad (4)$$

В результате синтеза передаточных функций $F(p)_I$ и $F(p)_{II}$ получены электрические схемы, на основании которых построены механические модели покрытия на стеклянной подложке (рис. 1) и свободной пленки (рис. 2).

Величины механических характеристик получаются из электрических умножением последних на электромеханический коэффициент, вычис-

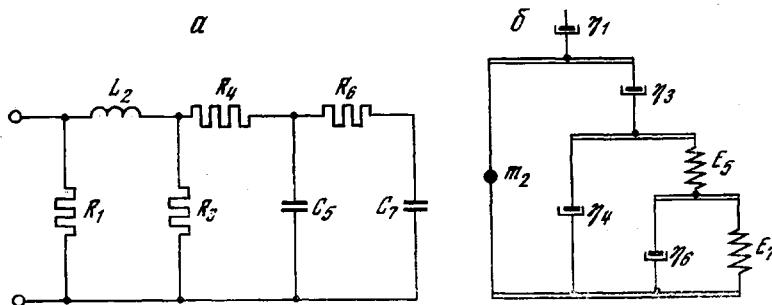


Рис. 1. Электрическая схема (a) и механическая модель пленки водостойкого акрилатного клея, находящейся на стекле (б)

a: $R_1=1,93$, $L_2=1,28 \cdot 10^{-4}$, $R_3=1,83$, $R_4=11,20$, $C_5=1,35 \cdot 10^{-5}$, $R_6=2,73$, $C_7=2,27 \cdot 10^{-7}$
б: $\eta_1=k \cdot 1,93$, $m_2=k \cdot 1,28 \cdot 10^{-4}$, $\eta_3=k \cdot 1,83$, $\eta_4=k \cdot 11,2$, $E_5=k \cdot 7,45 \cdot 10^4$, $\eta_6=k \cdot 2,73$, $E_7=k \cdot 4,4 \cdot 10^6$

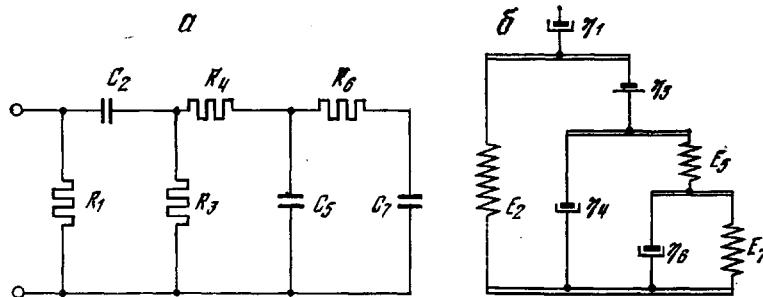


Рис. 2. Электрическая схема (a) и механическая модель свободной пленки водостойкого акрилатного клея (б)

a: $R_1=16,2$, $C_2=3,47 \cdot 10^{-5}$, $R_3=38$, $R_4=4,4$, $C_5=522 \cdot 10^{-6}$, $R_6=79,3$, $C_7=3,0 \cdot 10^{-8}$; б:
 $\eta_1=k \cdot 16,2$, $E_2=k \cdot 289 \cdot 10^4$, $\eta_3=k \cdot 38$, $\eta_4=k \cdot 4,4$, $E_5=k \cdot 1,92 \cdot 10^4$, $\eta_6=k \cdot 79,3$, $E_7=k \cdot 3,33 \cdot 10^7$

ляемый теоретически из молекулярных характеристик. Вычисление этого коэффициента представляет значительные трудности, поэтому мы пользовались относительными величинами механических характеристик, принимая за единицу характеристики свободной пленки.

Из сравнения механических моделей свободной пленки и покрытия на стекле видно, что вязкость покрытия толщиной 500 мкм на стеклянной подложке на порядок больше величины вязкости свободной пленки, а модуль упругости больше в 1,14 раза. В то же время параметры элементов схемы, составляющих модель, для свободной пленки выше, чем для покрытия.

По передаточным функциям $F(p)_I$ и $F(p)_{II}$, полученным из расчета по правилам обратного преобразования операционных изображений,

найдены их оригиналы. Это временные, т. е. переходные, функции (в предыдущих работах мы находили передаточные функции по временным функциям с помощью прямого преобразования (2)). Эти функции имеют следующий вид.

Для пленки на стекле

$$F(t)_1 = 0,518 + 14,2e^{-0,95 \cdot 10^4 t} - 0,81e^{-1,62 \cdot 10^4 t} - 13,84e^{-0,86 \cdot 10^4 t} \quad (5)$$

Для свободной пленки

$$F(t)_{II} = 0,314 - 0,221e^{-4,6 \cdot 10^4 t} + 0,233e^{-4,25 \cdot 10^4 t} - 0,181e^{-0,05 \cdot 10^4 t} \quad (6)$$

Методом, описанным в работе [3], по переходным функциям пленок определены величины информации $I = \int_0^\infty f(t) \ln f(t) dt$, а по ним и изменения энтропии исследуемых свободной пленки и пленки на подложке при прохождении ультразвуковых колебаний.

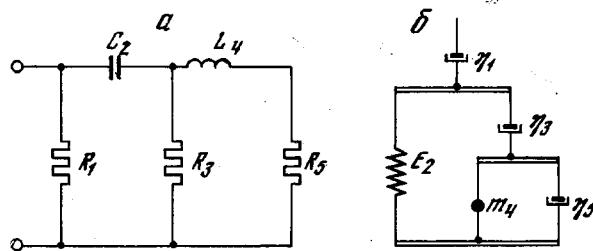


Рис. 3. Электрическая схема (а) и механическая модель поверхностного слоя между стеклянной подложкой и пленкой ВАК (б)

$$a: R_1=6,3, C_2=6,75 \cdot 10^{-4}, R_3=14,3, L_4=0,129 \cdot 10^{-4}, R_5=0,278; b: \eta_1=k \cdot 6,3, E_2=k_3 \cdot 0,148 \cdot 10^4, \eta_3=k \cdot 14,3, m_4=k \cdot 0,129 \cdot 10^{-4}, \eta_5=k \cdot 0,278$$

Изменение энтропии пленки, находящейся на стекле: $\Delta S_1 = 1,205 \text{ Вт} \cdot \text{сек}/\text{моль} \cdot \text{град}$; свободной пленки: $\Delta S_{II} = 1,313 \text{ Вт} \cdot \text{сек}/\text{моль} \cdot \text{град}$.

Меньшие значения ΔS_1 по сравнению с ΔS_{II} указывают на то, что стеклянная подложка влияет на конформацию и упаковку макромолекул, которые в свою очередь оказывают влияние на модуль упругости этих пленок.

Как указывалось ранее, передаточная функция элемента, который добавляется к схеме и модели свободной пленки для моделирования поверхностного слоя, получена как частное от деления передаточных функций покрытия и свободной пленки

$$F(p) = \frac{F(p)_1}{F(p)_{II}} = \frac{(p+2,96 \cdot 10^4)(p+0,86 \cdot 10^4)(p+1,86 \cdot 10^4) \dots}{(p+0,955 \cdot 10^4)(p+0,62 \cdot 10^4)(p+0,86 \cdot 10^4) \dots} \quad (7)$$

Эта передаточная функция синтезируется достаточно сложно, ее каноническая схема состоит из 13 элементов, некоторые из них, коэффициенты которых разнятся не более чем на 10%, могут быть сокращены без большой погрешности. В результате получаем более простую передаточную функцию поверхностного слоя

$$F(p) = \frac{1,65p^2 + 11,63 \cdot 10^4 p + 18,6 \cdot 10^8}{p^2 + 2,23 \cdot 10^4 p + 12,2 \cdot 10^8} \quad (8)$$

Ее синтез дает возможность построить электрическую схему и механическую модель поверхностного слоя, непосредственно контактирующего со стеклянной подложкой (рис. 3).

Рассчитанные значения модуля упругости и коэффициента вязкости свободной пленки, покрытия и поверхностного слоя приведены в табл. 2.

Как видно, модуль упругости поверхностного слоя составляет 1,8% от модуля свободной пленки и не равен разности модулей свободной пленки и покрытия вследствие различия их структур. Вязкость поверхностного слоя в 29 раз больше, чем вязкость свободной пленки.

Структуру поверхностного слоя можно охарактеризовать разностью энтропий свободной пленки и пленки на подложке. $\Delta S = \Delta S_{II} - \Delta S_I = 1,313 - 1,205 = 0,108 \text{ Bt}\cdot\text{сек}/\text{моль}\cdot\text{град}$.

Таблица 2

Относительные величины модуля упругости и коэффициента вязкости чистой пленки и пленки на стекле и промежуточного слоя между пленками и подложкой

Вид пленки	Модуль упругости	Коэффициент вязкости
Свободная пленка	1,00	1,0
Покрытие	1,14	12,5
Поверхностный слой	0,018	29,0

Таблица 3

Относительные величины модуля упругости и коэффициента вязкости покрытий на стеклянной подложке при разных толщинах

Толщина покрытия, мкм	Модуль упругости на частоте (кГц)		Коэффициент вязкости на частоте (кГц)	
	275	430	275	430
10	1,000	1,00	1,000	1,000
250	0,186	0,25	0,025	0,043
500	0,262	0,30	0,360	1,950

Чем меньше энтропия системы, тем большее степень упорядоченности в расположении составляющих ее элементов. Исходя из этого положения и из сравнения значений энтропии, можно сказать, что наиболее упорядоченную структуру имеет поверхностный слой, менее упорядоченную — основной объем покрытия и еще менее упорядоченную — свободная пленка. Таким образом, эти данные подтверждают представления о существовании градиента свойств покрытия нормально к поверхности.

Известно, что изменение механических свойств пленки и степень влияния подложки на эти свойства зависят от толщины покрытия. Методом, подобным описанному, с помощью передаточных функций были определены относительные величины модулей упругости и коэффициентов вязкости для покрытий на стекле толщиной 10, 250, 500 мкм на частоте 275 и 430 кГц. Результаты приведены в табл. 3.

Как видно, пленка, находящаяся на стекле, имеет наименьшие модуль упругости и коэффициент вязкости при толщине 200–270 мкм. Проверкой установлено, что эта величина не является результатом резонанса системы при указанной толщине, так как измерения производили на двух разных частотах, не имеющих общих гармоник. На обоих частотах минимальные величины упругости и вязкости получены при одинаковых толщинах пленки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Физическая химия наполненных полимеров, «Химия», 1977.
 2. П. К. Царев, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А12, 282, 1970.
 3. П. К. Царев, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А17, 717, 1975.
-

THE STUDY OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF COATING USING TRANSFER FUNCTIONS

Tsarev P. K., Lipatov Yu. S.

Summary

Mechanical properties of a coating of water-resistant acrylate adhesive on a glass substrate are estimated using the transfer functions of ultrasonic oscillations. It has been found that the mechanical properties of the coating differ from those of the free film of the same material and depend on a coating thickness. At the same time, the minimum values of mechanical characteristics take place at the thicknesses of 220–270 mcm. A layer is separated in the very coating which has the reduced elasticity modulus and increased viscosity.
