

УДК 547.912.4;620.179.4

## НОВЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРОЧНОСТИ АДГЕЗИОННЫХ СВЯЗЕЙ ПОЛИМЕРОВ \*

*Я. О. Бикерман*

Предлагаемый обзор написан Я. О. Бикерманом специально для «Успехов химии». Я. О. Бикерман является одним из крупнейших специалистов США в области теории и практики поверхностных явлений и адгезии в полимерах и твердых телах, и поэтому изложение его взглядов на природу и прочность адгезионных соединений представляет очень большой интерес.

Следует отметить, что взгляды, развиваемые автором, далеки от распространенных в нашей стране, почему статья представляет особый интерес для нашего читателя. Выдвигая ряд интересных и хорошо обоснованных положений реологической теории адгезии, автор статьи по существу игнорирует молекулярную природу явлений адгезии, химическую природу адгезивов как таковых, полимерную природу адгезивов, о которой в статье вообще не говорится. Игнорируются термодинамические критерии адгезии, влияние гибкости полимерной цепи и ее строения на адгезию и пр. Все это делает подход автора к адгезии в известной мере односторонним и предвзятым. Это, однако, компенсируется целеустремленным подходом к проблеме, полемичностью изложения и рядом положений, имеющих весьма большую практическую ценность для всех, кто занимается адгезией и склеиванием.

Библиография — 75 наименований.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Прочность склеек и молекулярная адгезия . . . . .	1431
II. Крючечные склейки . . . . .	1434
III. Порочные склейки . . . . .	1435
IV. Местоположение разрыва . . . . .	1444
V. Здоровые склейки . . . . .	1446
VI. Зависимость прочности от внешних и внутренних условий . . . . .	1453

### I. ПРОЧНОСТЬ СКЛЕЕК И МОЛЕКУЛЯРНАЯ АДГЕЗИЯ

В 1959 г. ценный обзор «современных взглядов на адгезию высокополимеров» был напечатан<sup>1</sup> в журнале «Успехи химии». В настоящей статье подход к вопросу совсем иной. Воззрения автора на причины прочности адгезионных соединений (или склеек, как они называются в дальнейшем для краткости) изложены в книге, вышедшей в свет в двух изданиях<sup>2</sup>; читателю, для которого этот обзор слишком сжат и неполон, придется обратиться к вышеупомянутой монографии.

Для механического разрушения склейки надо приложить к ней некоторое напряжение  $f$  ( $\text{г/см} \cdot \text{сек}^2$  или  $\text{кг/м} \cdot \text{сек}^2$ ), или некоторую силу  $F$  ( $\text{г} \cdot \text{см/сек}^2$  или  $\text{кг} \cdot \text{м/сек}^2$ ) и произвести некоторую работу  $W$  ( $\text{г} \cdot \text{см}^2/\text{сек}$  или  $\text{кг} \cdot \text{см}^2/\text{сек}^2$ ). Вопрос о том, чем предопределяются эти величины, можно выразить и в несколько ином виде. Каждое адгезионное соединение содержит несколько компонентов; в простейшем случае их два — адгезив и субстрат, а может быть и пять; первый субстрат, первый граничный слой, адгезив, второй граничный слой, второй субстрат. Требуется найти соотношение между опытными величинами  $f$ ,  $F$  или  $W$ , с одной стороны, и свойствами этих компонентов и геометрией склейки, — с другой.

\* Под ред. Ю. С. Липатова.

Вторая формулировка проблемы покажется странной неподготовленным читателям, так что ее надо сразу же оправдать. Многие годы все верили, да и теперь еще часто верят, что надо только преодолеть адгезию, чтобы разрушить адгезионное соединение. Теоретическая или молекулярная адгезия, по определению, есть сила притяжения  $A$  (на единицу площади) между атомами или молекулами вещества  $A$  и атомами и молекулами вещества  $B$  вдоль границы между фазами  $A$  и  $B$ . Предполагается, что механика разрушения довольно безразлична. Если напряжение  $f$  оказывается в повторных опытах необходимым для разрыва соединения между субстратом  $B$  и адгезивом  $A$ , это значит, по мнению некоторых теоретиков, что адгезия  $A$  между  $A$  и  $B$  равна  $f$ . Таким образом, можно получить кривые зависимости величины  $A$  от, например, химического состава  $A$  или  $B$ , если разрывное усилие  $f$  было измерено как функция этого состава. Геометрия склейки и механика опыта не принимаются во внимание, так как экспериментатор верит, что он измеряет

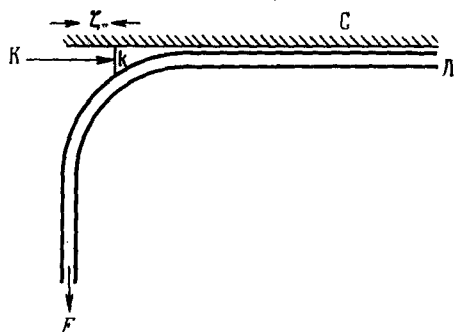


Рис. 1. Отслаивание ленты  $L$  от жесткого субстрата  $C$ .  $K$  — адгезив;  $k$  — его край

молекулярную адгезию, которая не зависит от таких внешних условий, как род и направление разрушающей силы, форма и величина адгезионного соединения и т. д.

В действительности сопротивление разрыву ( $f$ ) нигде и никогда не равно  $A$ . Можно, довольно искусственно, создать мысленную связь между  $f$  и  $A$ , как указано в разделе III, 1, но она во всяком случае несущественна. Отождествление  $f$  с  $A$  — верхушка пирамиды, составленной из нескольких пластов ошибочных допущений. Основной пласт — или

основная ошибка — представление о том, что теоретическая адгезия  $A$  может быть определена механическими измерениями на склейках. Вторая неоправданная гипотеза та, что сила, обуславливающая разрыв, равна внешней силе  $F$ , приложенной к адгезионному соединению. Третья ошибка состоит в том, что макроскопическое напряжение предполагается равным микроскопическому. Четвертый пласт: микроскопическое напряжение, необходимое для начала разрушения, приравнивается молекулярной адгезии.

Рассуждения предыдущего абзаца можно разъяснить на примере отслаивания. На рис. 1  $C$  обозначает жесткий субстрат,  $L$  — гибкую ленту и  $K$  — клеевую прослойку. Сила  $F$  приложена к свободному концу ленты. Очевидно, что эта сила не действует непосредственно на край  $k$  адгезива. Таким образом, первая задача исследователя — вычислить или измерить силу и момент, действующие на этот край и образующие в нем трещину; когда эта трещина растет, склейка постепенно распадается. Отношение между внешней силой  $F$  и местными напряжениями в адгезиве у его границы с воздухом зависит от толщины и природы ленты, от толщины и природы прослойки и т. д.; математическое выражение для этой зависимости дано в разделе V, 4. Если местные напряжения определены правильно, исключается вторая из перечисленных ошибок.

Все твердые тела неоднородны. В них есть пустоты, инородные включения, дефекты кристаллической решетки и другие изъяны. Обычно каждый изъян вызывает концентрацию напряжений по соседству. Если среднее напряжение по сечению твердого тела равно  $\sigma$  ( $г/см \cdot сек^2$  или  $кг/м \cdot сек^2$ ), то напряжение у изъяна может равняться  $100 \sigma$  или даже

1000  $\sigma$ . Истинно *местное* напряжение  $\sigma_m$ , которое следовало бы обозначить как «местное в квадрате», гораздо больше, чем  $\sigma$ ; и трещина зарождается в той точке, где  $\sigma_m$  особенно велика. Именно потому, что при данной средней величине напряжения ( $\sigma$ ),  $\sigma_m$  различно от точки к точке, твердые тела разрушаются по механизму роста трещин, а не распадаются сразу на отдельные атомы или молекулы. Пока ученый твердо помнит о коренном различии  $\sigma$  и  $\sigma_m$ , он избежит и третьей ошибки.

Если описание отслаивания, данное тут, правильно, тогда ясно, почему нельзя основываться на четвертом пласте. Ведь трещина возникает и распространяется в клеевой прослойке. Во многих системах ее расстояние от межфазной границы (адгезив — субстрат) в сотни и тысячи раз превосходит «радиус молекулярного действия»; таким образом, явления, имеющие место вдоль трещины, не могут зависеть от сил, действующих через границу.

Тут надо задать очевидный вопрос — отчего же трещина не может начаться и расти точно между двумя твердыми фазами? В этом случае можно было бы ожидать равенства или, по крайней мере, тесного соотношения между  $\sigma_m$  и  $A$ . Ответ заключается в том, что межфазный разрыв слишком мало вероятен. На рис. 2 изображена граница между двумя твердыми телами; кружочки представляют собой молекулы одного, а крестики — молекулы другого тела. Как указано черточками, трещина, распространяющаяся слева направо, может распространяться разными путями. Если вероятности всех трех путей равны, вероятность, что разрыв произойдет *между* двумя фазами, равна  $1/3$ . Вероятность, что трещина пройдет *между* двумя фазами на расстоянии в 11 молекул, равна  $(1/3)^{10}$ , т. е. приблизительно 1:59 000; иными словами, только в одной склейке из 59 000 можно ожидать межфазной трещины длиной в 11 молекул. Вероятность еще меньше, так как притяжение между адгезивом и субстратом (если субстрат — материал, обладающий сильной когезией) большей частью сильнее, чем притяжение между двумя молекулами адгезива; это вытекает из общеизвестного обобщения для ван-дер-ваальсовых постоянных  $a$ :  $a_{12} \approx \sqrt{a_1 a_2}$ ;  $a_1$  — константа для двух молекул 1,  $a_2$  — то же для двух молекул 2, а  $a_{12}$  — то же для молекулы 1 и молекулы 2. Если  $a_1 > a_2$ , тогда  $a_{12} > a_2$ . В системе металл — адгезив — металл, цифра 1 относится к металлу, а цифра 2 — к адгезиву.

Невозможность разрыва точно вдоль межфазной границы можно обосновать и другим способом. Так как вероятность найти особенно слабое место в твердом теле тем больше, чем больше образец, разрывное усилие (и  $\sigma_m$ : $\sigma$ ) обычно увеличивается, если пластина, подвергаемая разрыву, тоньше. Толщина клеевой прослойки редко спускается ниже 0,01 см, а «толщину щели» между разными молекулами на рис. 2 можно оценить, как  $10^{-9}$  см; очевидно, что при равной величине молекулярных сил меньшее усилие достаточно, чтобы разорвать более толстый слой.

Так как отделить тело А от тела Б точно по их границе почти невозможно, силы, существующие между А и Б, не принимают участия в процессе разделения; разрыв происходит далеко от границы и напряжение, необходимое для разрыва, не может дать никаких сведений об истинной адгезии между А и Б. Таким образом первый постулат, на котором покоится верхняя часть пирамиды ошибок, так же обманчив, как и другие. Более подробное рассмотрение вопроса о значении  $A$  для прочности склеек можно найти в книге<sup>2</sup>.

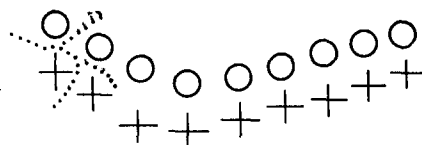


Рис. 2. Рост трещины (пунктир) между двумя твердыми телами

## II. КРЮЧЕЧНЫЕ СКЛЕЙКИ

Главный вывод первого раздела этого обзора тот, что опытные величины  $f$ ,  $F$  и  $W$  независимы от молекулярной адгезии  $A$  и не могут быть использованы для ее определения. Разрывное усилие определяется механическими (а не химическими) свойствами компонентов склейки и геометрией системы. Значение этого общего правила удобнее рассматривать отдельно для каждого класса адгезионных соединений. С точки зрения механизма прочности существует три таких класса. Простейший для понимания и, вероятно, древнейший класс, это — крючечные склейки, существующие вследствие «механической адгезии». Их субстраты — волокнистые или пористые твердые тела (ткани, бумага, некрашеное дерево и т. д.). Во время их приготовления, жидкий адгезив обтекает волокна или нити субстрата и, после затвердевания, образует крючки или петли вокруг каждого волокна. Когда, скажем, почтовая марка приклеена к конверту, механизм сцепления очень мало отличается от механизма, сохраняющего связь между двумя сшитыми тканями. Как в шитье, молекулярный контакт между субстратом и адгезивом не нужен в крючечных склейках, это — чрезвычайно благоприятное обстоятельство, так как глубокая очистка таких материалов, как бумага, картон или дерево, почти невозможна даже в лаборатории, не говоря уже о промышленности.

Когда разрывная сила приложена к крючечной склейке, один из двух компонентов (волокна субстрата или нити клея) рвется, потому что иначе их нельзя отделить друг от друга; в некоторых системах разрыв происходит частью по одному и частью по другому материалу. Во всяком случае,  $f$ ,  $F$  и  $W$  вполне определяются механической прочностью тех волокон, которые сами по себе слабее или на которых сосредоточилась внешняя сила; к сожалению, математической формулировки прочности крючечных склеек пока еще не существует.

Вообще говоря, чтобы получить удовлетворительные крючечные склейки, достаточно обеспечить проникновение клея в пространство между волокнами субстрата и его затвердевание там. Таким образом, внедрение адгезива в субстрат является самым существенным процессом в жизни крючечной склейки. Этот процесс был исследован несколько лет назад<sup>3, 4</sup>. Два вопроса подлежали изучению: 1) на какую глубину клей должен проникнуть в волокнистое тело, чтобы прочность склейки достигла наивысшего значения, возможного для данной системы, и 2) сколько времени необходимо для этого внедрения? Разные виды бумаги и картона служили субстратами и огорчительная неоднородность этих материалов оказалась главным источником неточности и плохой воспроизводимости количественных результатов.

Ясный ответ на первый вопрос был получен для фильтровальной бумаги, которая гораздо однороднее, чем многие другие сорта. Ее приклеивали с одной стороны к толстой металлической пластинке и с другой, — к алюминиевой фольге; фольгу отслаивали после затвердевания адгезива. При малых количествах клея ( $m$ , г/м<sup>2</sup>) сопротивление расслаиванию росло с  $m$ , но, когда  $m$  превосходило 15 или 20, сопротивление не зависело от  $m$ . Для данной бумаги, 20 г на 1 м<sup>2</sup> соответствовало толщине проникновения приблизительно в 30 мк. Средний диаметр волокон в бумаге был равен 8—10 мк. Таким образом, достаточно было зацепить клеевыми крючками два или три волокна в глубину, чтобы достичь наивысшего сопротивления, возможного для данной бумаги.

В этих опытах применяемый адгезив был расплавом (поливинилацетата). Когда вместо него употребляли водный раствор (декстрина),

жидкость проникала в субстрат на значительную глубину, но оставляла менее частые крючки по удалении растворителя, так что отслаивание от бумаги, приклеенной декстрином, при всех величинах  $m$  было легче, чем при применении расплава.

Когда фольгу отрывали от слоистого картона, результаты зависели от того, была ли фольга приклеена к краю или к середине картонного прямоугольника. В первом случае сопротивление было меньше, так как внешняя сила сразу передавалась на самый рыхлый из слоев и трещина проходила по этому слою. Во втором случае расщеплению следовало начаться в наружном слое, который обычно плотнее и крепче других; поэтому значительно большая сила оказалась необходимой, чтобы начать отслаивание. Пока экспериментатор верит, что он измеряет молекулярную адгезию между клеем и картоном, ему и в голову не придет менять место приклейки от края к середине и наоборот.

Чтобы ответить на этот вопрос, полиэтиленовый сосудик, содержащий измеренное количество клея, переворачивали отверстием вниз на бумагу и протягивали вдоль бумаги с постоянной скоростью ( $u$ , см/сек). Глубину внедрения клея ( $\tau$ , см) измеряли затем с помощью микроскопа. Если диаметр отверстия равняется  $b$  см, то каждая точка поверхности бумаги соприкасалась с клеем в течение  $b/u$  секунд. За это время клей проник в субстрат на  $\tau$  см, так что средняя скорость пропитки равнялась  $\tau u/b$  см/сек. Измеренные величины подтвердили простое гидродинамическое описание процесса для простых жидкостей.

### III. ПОРОЧНЫЕ СКЛЕЙКИ

Второй класс адгезионных соединений тоже почтенной древности, но его природа была понята только несколько лет назад.

Порочные склейки содержат слабые граничные слои. Представление о слабых граничных слоях так же существенно для современной («реологической») теории адгезионных соединений, как отрицание разрыва точно по межфазной границе, о котором говорилось в первом разделе. Субстраты порочных склеек либо вообще не содержат пор и пустот, в ко-

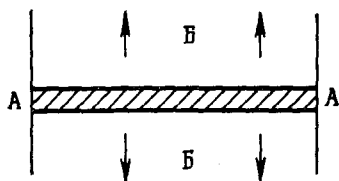


Рис. 3. Здоровая склейка встык.  
А — адгезив, Б, Б — субстраты

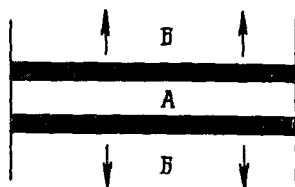


Рис. 4. Порочная склейка встык.  
А — адгезив, Б, Б — субстраты  
черные полосы — слабые граничные слои

торые может втечь адгезив, либо обладают по крайней мере плотным поверхностным слоем; например бумага, покрытая лаком, или покрашенная деревянная пластинка могут быть неспособны к впитыванию клея; обычные металлы, стекла и пластмассы также не могут образовывать крючковых склеек. Отсутствие пустот общее для субстратов порочных и здоровых склеек.

Когда говорят, что два цилиндра из вещества Б склеены адгезивом А, упоминаются только два материала. На схеме такой склейки, см. рис. 3, указаны только два материала. В порочных склейках присутствует по крайней мере еще одно вещество и находится оно на границе, или вдоль обеих границ, между Б и А, см. рис. 4. Когда разрывающая сила прило-

жена к адгезионному соединению, изображенному на рис. 4, трещина возникает в граничном слое, если его прочность уступает прочности материалов А и Б. Таким образом, разрушение склейки происходит в веществе и определяется свойствами вещества, которое даже не упоминается при описании системы.

По их происхождению слабые граничные слои можно разделить на семь групп, так как в образовании адгезионного соединения участвуют три фазы: среда (обычно воздух), адгезив и субстрат. Вещество слабого слоя может вступить в склейку (а) из среды (воздуха), (б) из адгезива, (в) из субстрата, (г) из воздуха и адгезива, (д) из воздуха и субстрата, (е) из адгезива и субстрата и (ж) из всех трех фаз. Некоторые примеры всех этих видов описаны в настоящем разделе.

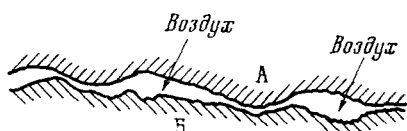


Рис. 5. Пузырьки воздуха между субстратом Б и адгезивом А, который не достиг полного контакта с подложкой

1. Слабые граничные слои *первой группы* встречаются часто. Когда жидкий адгезив распространяется по поверхности субстрата, ему нужно вытеснить воздух из каждого углубления на шероховатой поверхности. Если вытеснение не полно, пузырьки воздуха остаются между субстратом и затвердевшим адгезивом, как схематически указано на рис. 5. Каждый пузырек

концентрирует напряжение в близлежащих областях твердого тела; этот эффект уже упомянут в первом разделе и выражен уравнением (4) в пятом.

Воздух остается между адгезивом и субстратом либо оттого, что жидкий адгезив плохо смачивает субстрат, либо оттого, что адгезионное соединение приготовили второпях и не дали жидкости достаточно времени, чтобы залить все ямы и рытвины. Смачивание определяется краевым углом  $\theta$ , или, точнее говоря, краевым углом натекания  $\theta_n$ . Современные сведения о краевых углах недавно были изложены в книге<sup>5</sup>; в этой статье для них нет места. Необходимо только указать, что, когда равновесный краевой угол равен нулю, и угол натекания ничтожно мал. Надо по возможности употреблять только адгезивы, дающие  $\theta=0$  на поверхности субстрата.

Иной раз встречается мнение, что требование  $\theta=0$  существует потому, что жидкость, смачивающая твердое тело, обладает сильным сродством к нему; считают, что жидкость А вытесняет воздух с поверхности субстрата Б оттого, что молекулярная адгезия между А и Б велика. Этот подход не убедителен. Величина краевого угла зависит не только от притяжения Б к А, но и от притяжения воздуха (или, говоря вообще, третьей фазы) к А и к Б. Если, скажем, вода плохо смачивает твердую поверхность, нельзя заключить, что силы притяжения между этими двумя фазами малы; если твердое тело нагреть в ртути, пока все газы не улетучатся, и потом налить воду на него, вода может легко вытеснить ртуть, так что впечатление будет, что притяжение воды к субстрату очень велико. Тут не мешает припомнить механизм паяния. Если каплю жидкого припоя опустить на то, что кажется металлом, капля не растечется. Сторонники молекулярной адгезии решат в таком случае, что притяжение между металлом и припоем так мало, что никакого адгезионного соединения тут не получится. В действительности жидкий припой не вытесняет воздух с поверхности окисла, но он легко вытесняет расплавленную канифоль с поверхности металла.

Пример, напоминающий паяние, исследовали Николас и Пуль<sup>6</sup>. Медь, свободная от кислорода, давала при  $1200^\circ$   $\theta=20^\circ$  на вольфраме и  $f$  со-

единений между вольфрамом и медью равнялось приблизительно 1900 барам ( $1 \text{ бар} = 10^6 \text{ г/см} \cdot \text{сек}^2$ ). Когда 251 часть кислорода присутствовала на миллион частей меди, тогда  $\theta$  доходила до  $70^\circ$  и  $f$  не поднималось выше 320 баров. В этой системе на границе меди и вольфрама можно было заметить (при увеличении в 450 раз) темный слой, состав которого, по-видимому, соответствовал окислу  $\text{WO}_3$ . Этот окисел сам не являлся слабым граничным слоем, но медь не смачивала его; таким образом, пустоты оставались между медью и окислом после застытия.

По всей вероятности, несмачиваемость политетрафторэтилена — главная причина того, что ничего не клеится к этому полимеру. Существует еще другая возможность: что в нем содержатся примеси, действующие подобно примесям в полиэтилене (см. раздел III, 2), но ее трудно согласовать с наблюдением, что сополимеры фторопласта, расплавленные и охлажденные на чистой поверхности металла (в воздухе) образуют с ним очень прочные адгезионные соединения.

Вытеснение воздуха жидким адгезивом всегда требует некоторого времени и во многих системах это время весьма значительно. Углубления на твердых поверхностях обычно обладают неправильной формой, не поддающейся математической обработке. Приходится поэтому применять модели. На рис. 6 представлен ров, глубиной в  $z_0$  см и шириною наверху в  $\delta_0$  см; жидкость заполняет его сверху и образует со стенками угол натекания  $\theta_n$ ; тонкая сплошная линия указывает положение мениска через  $t$  сек., после начала опыта. Кратчайшее расстояние между этой линией и верхом рва обозначается буквой  $z$ . Если поверхностное натяжение жидкости равно  $\gamma$  г/сек<sup>2</sup>, а  $\eta$  — ее вязкость (г/см·сек), то действительна приближенная формула

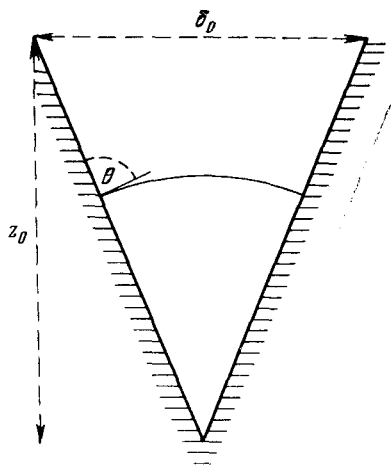


Рис. 6. Вытеснение воздуха из царапины адгезивом, текущим вниз. Наибольшая ширина царапины —  $\delta_0$ , глубина —  $z_0$ . Краевой угол (в жидком адгезиве) —  $\theta$

$$z_0 \ln \frac{z_0}{z_0 - z} - z = \frac{\delta_0 \gamma \cos \theta_n}{6 \eta z_0} t \quad (1)$$

Легко видеть, что  $z = z_0$ , т. е. жидкость достигнет дна, только когда время  $t$  равно бесконечности, каковы бы ни были величины  $\gamma$  и  $\eta$ . Этот результат получается потому, что стенки рва предполагаются повсюду идеально прямыми; так как в действительности они закругляются около дна,  $z_0 - z$  доходит до нуля при конечных величинах  $t$ ; во всяком случае ясно, что спешка при приготвлении склеек может обусловить в них появление слабых граничных слоев первой группы.

Течение жидкости можно ускорить внешним давлением<sup>7</sup>, но это давление  $P$  должно быть больше произведения  $2\gamma \cos \theta_n / \delta_0$ , г/см·сек<sup>2</sup>, чтобы оказать серьезное влияние на скорость вытеснения; когда  $\delta_0$  мало, т. е. ров представляет собой трещину, необходимое  $P$  слишком велико для практических целей. Обычные адгезивы — неньютоновские жидкости, т. е. их вязкость зависит от скорости течения; оценку этой поправки можно найти в статьях<sup>7</sup> и<sup>8</sup>. Вязкость адгезива очень часто увеличивается во время его внедрения в долины субстрата по причине испарения раство-

рителя, охлаждения расплава, или химической реакции; если скорость этого увеличения сравнима со скоростью течения, адгезив может отвердеть, не достигнув еще дна рва, так что пузырьки воздуха останутся между клеем и субстратом<sup>9</sup>.

2. Слабые граничные слои *второй группы* состоят из вещества, раньше находившегося в адгезиве. Промышленные полиэтилены — наиболее полно исследованный представитель этой группы. Как известно, если расплавить обычный полиэтилен на очищенной подложке из металла, стекла и т. д. и дать ему остыть, затвердевшую каплю легко сколупнуть ногтем. Печатная краска прилипает к полиэтилену, но легко отлупливается от него после удаления растворителя. Эту неспособность полиэтилена к «адгезии» раньше объясняли — да и теперь еще объясняют<sup>10</sup> — тем, что силовое поле, излучаемое парафиновой цепью  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , мало интенсивно; притяжение метиленовых групп к твердым телам так слабо, что его легко преодолеть ничтожной внешней силой.

Миф о недостаточности молекулярной адгезии полиэтилена был рассеян и истинная причина слабости полиэтиленовых склеек была обнаружена в целом цикле работ<sup>11-15</sup>.

Во-первых, технический полиэтилен очистили растворением в кипящем толуоле или ксилоле и осаждением ацетоном или бутаном. Осадок, в который обычно переходило больше, чем 95% исходного полимера, не содержал полярных групп (например, карбонильных), которые почти всегда можно найти, рассматривая ИК-спектры неочищенных полиэтиленов. Содержание разветвленных цепей (например, изопропильных групп) в нем было меньше, чем в исходном материале. Таким образом, после очистки полиэтилен по своему составу был ближе к идеальному соединению  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , чем до очистки; тем не менее он оказался прекрасным адгезивом и успешно служил для склеивания металлов с металлами, стекол со стеклами и стекол с металлами<sup>11</sup>. Все адгезионные соединения с очищенным полиэтиленом приготавливали в атмосфере азота, чтобы избежать окисления.

Очистка в некоторых случаях увеличивала прочность на разрыв раз в пятьдесят. Это громадное увеличение «адгезионной способности» невозможно было объяснить физическим изменением материала, так как плотность, смачиваемость и другие измеренные свойства не изменились заметно в результате очистки. Автор пришел к заключению, что сырой полиэтилен содержит примеси, растворимые в жидком полимере, но выделяющиеся из него во время затвердевания и кристаллизации. Часть их накапливается в поверхностном слое. Если они почти жидки при температуре опыта или обладают пониженной прочностью, поверхностный слой в целом характеризуется малым сопротивлением разрыву. Адгезионные соединения, приготовленные с сырым полиэтиленом, надо изобразить рис. 4, а не рис. 3; если приложить осевую раздирающую силу (стрелки на рис. 4), слабый граничный слой расщепляется надвое и только прочность этого слоя (не самого полиэтилена) определяет опытную прочность склейки. Очищенный полиэтилен почти не содержит нерастворимых примесей, не образует слабых граничных слоев и дает прочные адгезионные соединения.

Во-вторых, сравнили<sup>12</sup> сопротивление разрыву только что упомянутых соединений с прочностью самого полиэтилена. Если слабые граничные слои отсутствуют, система состоит только из двух компонентов: субстрата и адгезива, и разрыв, естественно, имеет место в менее прочной фазе. Ею во всех случаях был очищенный полиэтилен, так как субстратами служили только металлы (сталь, медь, алюминий) и стекла. Так как трещина возникала и распространялась в полиэтилене, разрушение



системы субстрат — полиэтилен — субстрат было в основном аналогично разрушению самого полиэтилена. Рис. 7, на коем представлены некоторые результаты работ<sup>12, 15</sup>, действительно показывает, что прочность полиэтиленных адгезионных соединений (встык) почти равна прочности полиэтиленных палочек (пунктир у правой стороны диаграммы), когда клеевой шов достаточно толст (например, 150 мк). Почему разрывное усилие  $f$  (выраженное в барах на рис. 8) увеличивается, когда толщина  $\delta$  адгезива уменьшается, объяснено в разделе V, 1. Ясно во всяком случае, что величина  $f$  обусловлена прочностью адгезива и не имеет ничего

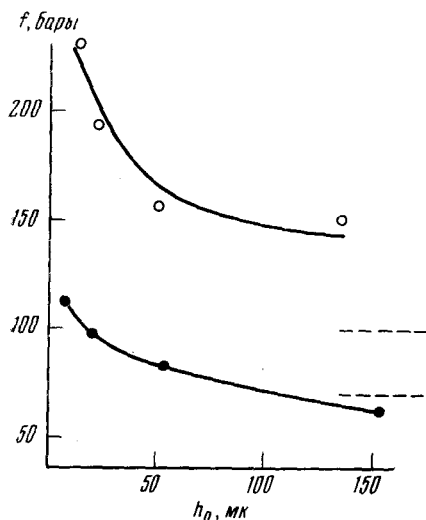


Рис. 7

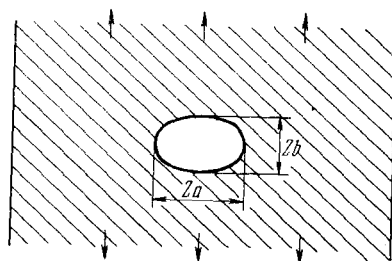


Рис. 8

Рис. 7. Сопротивление отрыву склеек «стекло — очищенный полиэтилен — стекло» (верхняя кривая) и «сталь — очищенный полиэтиленовый воск — сталь» (нижняя кривая). Абсцисса — толщина клеевого шва в микронах. Ордината — разрывное усилие в барах. Пунктир показывает разрывную прочность свободных полиэтиленов.

Рис. 8. Концентрация напряжений у эллиптического отверстия в пленке. Оси эллипса —  $2a$  и  $2b$

общего с молекулярной адгезией между адгезивом и субстратом. Полиэтилен можно было видеть невооруженным глазом или при помощи микроскопа на обеих поверхностях разрыва.

В-третьих, вещество низкого молекулярного веса примешали к очищенному полиэтилену, чтобы перевести его опять в «анти-адгезионное» или неклеющее состояние<sup>13</sup>. Олеиновая кислота оказалась подходящей для этой цели. Она — типичное полярное соединение. По молекулярной теории адгезии олеиновой кислоте полагалось бы повысить «адгезионную способность» неполярного полиэтилена. В действительности примесь 1 мг кислоты к 1 г очищенного полиэтилена снижала уже сопротивление ( $\Gamma \text{ г/сек}^2$ ) отслаиванию (алюминиевой фольги, приклеенной к стеклу полиэтиленом), а когда концентрация кислоты дошла до 1%,  $\Gamma$  спустилась до 10 килодин/см с 65 килодин/см для незагрязненного полимера.

В-четвертых, накопление олеиновой кислоты в поверхностном слое подтвердили электрическими измерениями<sup>14</sup>. Очищенный полиэтилен и его смеси с 0,1, 0,2% и т. д. олеиновой кислоты помещали в атмосферу влажного аммиака и измеряли поверхностную электропроводность полимера. Кривая поверхностного сопротивления  $1/\chi$  в зависимости

от концентрации *c* олеиновой кислоты оказалась очень похожей на кривую  $\Gamma = f(c)$ , упомянутую в предыдущем абзаце; когда концентрация поднялась с 0,1 на 0,4,  $1/\chi$  уменьшилась в шесть раз. По-видимому, предел растворимости олеиновой кислоты в изученном (твердом) полиэтилене приблизительно равен 0,1 %; когда *c* больше этого минимума, избыток кислоты накапливается около поверхности, реагирует там с аммиаком и образует ионы, обуславливающие повышенную электропроводность.

В-пятых, накопление примеси вблизи поверхности и, следовательно, образование слабого граничного слоя устранили, повысив растворяющую способность твердого полиэтилена<sup>15</sup>. Бензин и вода почти не смешиваются, но полного смешения можно добиться, если прибавить к ним достаточно ацетона. По аналогии, если примешать к полиэтилену вещество, растворимое в твердом полиэтилене и растворяющее олеиновую кислоту, кислота перестанет скопляться в поверхностном слое и понижать прочность адгезионного соединения. Этилпальмитат  $C_{15}H_{31}COOEt$  оказался таким веществом. Сопротивление отрыву образцов «грибкового типа» было меньше, чем 1 бар, когда адгезивом была смесь 99 частей полиэтилена и 1 части олеиновой кислоты, а адгезив, состоящий из 94 частей полиэтилена, 1 части олеиновой кислоты и 5 частей пальмитата, разрывался при напряжении в 75—95 баров, т. е. почти равному сопротивлению очищенного полимера.

Этот пример особенно поучителен, если его сравнить с предсказаниями молекулярной теории адгезии. По этой теории полярные молекулы повышают адгезию. В действительности, полярная олеиновая кислота катастрофически понижает *f*; этилпальмитат, дипольный момент которого равен дипольному моменту олеиновой кислоты, не изменяет *f* при сравнимых концентрациях в очищенном полиэтилене; и примесь пальмитата к полиэтилену, загрязненному олеиновой кислотой, резко увеличивает *f*. Сопротивление разрыву зависит от растворимостей, а не от полярностей.

При разрушении систем, содержащих слабые граничные слои второго рода, часть этого слоя остается на адгезиве, а другая часть — на подложке. Это разделение доказано простым взвешиванием<sup>13</sup> и электронномикроскопическими наблюдениями<sup>16</sup>.

Как ясно из предыдущего, образование слабых граничных слоев второго рода можно предотвратить либо удаляя вредные примеси из адгезива, либо увеличивая их растворимость в твердом полимере. Третий способ широко применяют в промышленности: примеси разрушают окислением или какой-либо другой химической реакцией. В четвертом способе их полимеризуют. Полиэтилен подвергают электрическому разряду в гелии или другом инертном газе<sup>17</sup>. При этом происходит сшивание коротких молекул в поверхностном слое и этот слой становится иной раз еще прочнее, чем главная масса адгезива. Адгезионные соединения с таким полиэтиленом разрываются по полиэтилену и их *f* предопределено прочностью полимера.

Другие примеры слабых граничных слоев второй группы наблюдали, по-видимому, Буйко и Зинченко<sup>18</sup>, Фостер и Винн<sup>19</sup> и т. д.

3. Слабые граничные слои на субстрате — тоже обычное явление. Очистка металлических поверхностей перед лакировкой, эмалировкой и т. д.<sup>20</sup> имеет целью удаление таких слоев. Поскольку химическое загрязнение поверхности не ухудшает ее механических показателей, очистка не нужна: адгезионные соединения с алюминием производят ежедневно и держат они неопределенно долго, хотя поверхность металла от края до края покрыта сплошной пленкой окиси.

Влияние неожиданного загрязнения металлической поверхности на прочность склеек описано в книге Бюкена<sup>21</sup>. Крепление резины к латуни

часто производится в промышленности, но иной раз оказывается неуспешным. Бюкен исследовал поверхность тех образцов электролитической латуни, к которым трудно было прикрепить резину. На некоторых образцах обнаруживалась комплексная соль  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6] \{\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\}$ , которая, по-видимому, и образовывала слабую зону. Цианидный электролит, из которого осаждали латунь, теоретически не содержал железа, но достаточное количество железных ионов поступало в ванну из труб и инструментов, употребляемых в производстве, чтобы сделать синтез вышеупомянутой соли возможным.

Прочность склеек встык типа «сталь — эпоксидная смола — краска — жестяная пластинка — эпоксидная смола — сталь» исследовалась в зависимости от чистоты жести<sup>22</sup>. Стеариновая кислота, осажденная на жечь в количестве 0,004 мг на 1 см<sup>2</sup>, снизила сопротивление отрыву ( $f$ ) на 30—40%; когда поверхностную концентрацию кислоты подняли до 0,04 мг/см<sup>2</sup>,  $f$  было на 50% ниже, чем для чистой жести. В присутствии загрязнений поверхность разрыва проходила вдоль границы между краевой и жостью, т. е. в слабом граничном слое.

Пример не-металлической поверхности упомянут Каменским<sup>8</sup>. Крепление невулканизированной резиновой смеси к старому вулканизату дает склейки с малыми значениями  $\Gamma$ . Если хрупкий и окисленный поверхностный слой вулканизата удалить шероховкой с помощью проволочной щетки, сопротивление расслаиванию возрастает, скажем, в 6 раз.

Более поздний пример относится к полипропилену<sup>23</sup>. Двустороннее адгезионное соединение внахлестку, составленное из металлической пластинки — эпоксидной смолы — полипропиленовой пленки — эпоксидной смолы — металла, разрывалось легко, и поверхность разрыва ничем не отличалась от исходной поверхности полипропилена. Но достаточно было обработать пленку парами трихлорэтилена в течение нескольких секунд, чтобы поднять сопротивление разрыву вшестеро и сдвинуть плоскость разрыва с поверхности в толщу пленки.

Промышленный поликапролактam, по-видимому, представляет собой еще более яркий пример слабых граничных слоев, чем полипропилен или полиэтилен. Он содержит до 12% мономера<sup>24</sup>, который на некоторых пленках виден как кристаллический налет. Пока мономер присутствует на поверхности полимера, ни полихлоропрен, ни полиизобутилен (нанесенные на ленту ткани) не дают прочных склеек с поликапролактамом; но сопротивление ( $\Gamma$ ) расслаиванию увеличивается в несколько раз после извлечения мономера водой<sup>25</sup>. К сожалению, авторы не сравнили опытные величины  $\Gamma$  с теоретическими, так что читателю трудно судить о том, насколько полно удалась очистка поликапролактама. Различные эластомеры дают с неочищенным поликапролактамом адгезионные соединения, обладающие различными сопротивлениями  $\Gamma$ . Было бы поучительно сравнить порядок этих эластомеров по возрастающему  $\Gamma$  с их порядком по возрастающей способности растворять мономер; возможно, что оба ряда окажутся сходными.

4. Слабый граничный слой, образованный при взаимодействии адгезива и среды, наблюдали при использовании очищенного полиэтилена в качестве адгезива. Как уже сказано, все полиэтиленовые склейки, описанные в разделе III, 2, формировались в атмосфере азота. Если готовить сходные склейки на воздухе, полиэтилен окисляется (желтеет) при высокой температуре и продукты окисления образуют слабый граничный слой, так что прочность склеек падает.

5. Слабые граничные слои пятой группы образуются чаще всего, когда адгезионное соединение, приготовленное в инертной среде, попадает потом в разъедающее окружение. Силикатные стекла набухают в воде.

Стеклянные нити в стеклопластах тоже набухают, если доступ воды к ним не предотвращен. Набухшее стекло — материал непрочный; и в стеклопластах, разрываемых под водой, трещина обычно возникает в набухшем межфазном слое. Битум защищает алюминий от коррозии, просто закрывая воде доступ к металлу. Если вода все-таки доберется до него, фаза, которую можно назвать гелем гидроокиси алюминия, постепенно растет между металлом и защитным покрытием и битум легко отделяется от алюминия<sup>26</sup>.

В обоих только что приведенных примерах механические эффекты набухания играют, вероятно, решающую роль. Удельный вес набухшего стекла меньше, чем сухого, и удельный вес гидратированной окиси алюминия меньше, чем удельный вес металла. Таким образом, слабый граничный слой отщепляет адгезив от субстрата подобно клину. К сожалению, этот механизм еще не был подвергнут математическому анализу.

Может быть, набухание ослабляло и склейки внахлестку типа «алюминий — эпоксидная смола — алюминий». Их готовили в различных атмосферах и оставляли в той же среде на 1 час<sup>27</sup>. После этого старения измеряли их  $f$ . В сухом аргоне сопротивление было только на 5% меньше, чем до старения, но в атмосфере, состоявшей из 80% аргона и 20% кислорода при относительной влажности в 50%, старение понизило  $f$  вдвое.

6. Слабые граничные слои *шестого рода* образуются всего чаще, когда адгезив химически реагирует с субстратом. Давно уже замечено, что сильно щелочной казеиновый клей дает слабые адгезионные соединения типа «дерево — клей — дерево». Щелочь разъедает (гидролизует) древесину и создает непрочную зону между адгезивом и незатронутым деревом. Ясно, что аналогичные трудности возникнут, если кислый адгезив употреблять для сцепления меди, цинка, железа и других металлов, чувствительных к кислотам. Известны и менее очевидные примеры<sup>28</sup>.

Когда резину вулканизуют на латуни, соединение бывает непрочным и в тех случаях, когда поверхность латуни безупречна, см. раздел III, 3. Во многих случаях достаточно ввести избыток серы в резиновую смесь (например 10 вместо 2%); избыточная сера реагирует с медью в латуни и образует сернистую медь, выделяющуюся в виде порошка между двумя главными фазами<sup>21</sup>. Избыток серы может быть вреден и в отсутствие меди. Смесь серы и сырого натурального каучука разместили по поверхности синтетического вулканизата, нагрели всю систему, охладили ее и отслоили (теперь уже вулканизованную) пленку натуральной резины. Сопротивление отслаиванию упало, когда нагревали слишком долго; по видимому, сера из смеси диффундировала в вулканизат и увеличила хрупкость его поверхностного слоя<sup>29</sup>.

Приведенные только что примеры особенно поучительны, так как все еще существуют ученые<sup>30</sup>, считающие, что химическая связь между адгезивом и субстратом может быть причиной прочных адгезионных соединений. Гораздо вероятнее, что химическая реакция ослабит склейку, а не упрочит ее.

В результате химической реакции получается новое вещество, которое часто нерастворимо в исходных веществах и независимо от них; у него нет ни охоты, ни возможности сцеплять, по Лукрецию, две соседние фазы.

Адгезив и субстрат вместе образуют слабые граничные слои не только химическими реакциями; иной раз для этого достаточно и диффузии. Приведем два соответствующих примера.

Если нагревать металл К в контакте с металлом М, диффузия атомов К в решетку М может происходить быстрее, чем диффузия М в К. В таком случае в металле К около его границы с М остаются пустоты;

вначале они атомных размеров, но потом сливаются в поры, видимые под микроскопом. Иначе говоря, возникает слабый граничный слой. Его заметили<sup>31, 32</sup> при продолжительном нагревании (25 дней при 800°) пластинки меди, покрытой латунью или алюминиевой бронзой (93% Cu, 7% Al). Пустоты диаметром до 0,001 см были обнаружены в этих сплавах у самой границы с медью.

Золотые нити приваривали к алюминию. Их было нетрудно оторвать и разрыв как будто имел место вдоль границы между двумя металлами. Чтобы выяснить механизм явления, систему выдержали при 450° в течение двух часов и затем исследовали переходный слой между алюминием и золотом<sup>33</sup>. Оказалось, что в нем присутствовало семь фаз: алюминий,  $AuAl_2$ ,  $AuAl$ ,  $Au_2Al$ ,  $Au_5Al_2$  (?),  $Au_4Al$  и золото, а вдоль границы между фазами  $Au_5Al_2$  (?) и  $Au_4Al$  видны были многочисленные поры. Трещина распространялась в области пор, а не между двумя различными металлами. И этот пример поучителен. Сторонники молекулярной теории адгезии стали бы вычислять притяжение между идеальными кристаллами золота и идеальными кристаллами алюминия в идеальном контакте и сравнивать адгезию, таким образом вычисленную, с экспериментальной прочностью приварки. Как далека действительность от книжных теорий!

7. В создании слабых граничных слоев *седьмой группы* принимают участие все три фазы, присутствующие при образовании склейки. Такие системы исследовали Блек и Бломквист<sup>34</sup>. Когда адгезионные соединения (внахлестку) состояли из адгезива и двух алюминиевых пластинок, разрывное усилие при комнатной температуре равнялось приблизительно 122 барам. Адгезив был смесью из 8 частей феноловой и одной части эпоксидной смолы. После нагревания системы (288°) в течение 100 часов,  $f$  (все еще при комнатной температуре) снижалось до 65 баров, так что ее можно было считать сравнительно температуро-стойкой. Склейки такого же размера, но с субстратами из нержавеющей стали, обладали до нагревания прочностью вполне сравнимой с  $f$  алюминиевых соединений, но  $f$  после нагревания было ничтожно мало. Чтобы снизить  $f$  почти до нуля, нагревать надо было в воздухе или кислороде; нагревание в азоте мало влияло на  $f$ . Авторы пришли к выводу, что какой-то компонент нержавеющей стали ускоряет окисление адгезива газообразным кислородом, т. е. является катализатором для этой реакции. Систематические опыты показали, что виновата медь, классический ускоритель окисления органических соединений.

Разрушение склейки начиналось у трехфазной границы, вдоль которой встречаются воздух, адгезив и металл; и видимая полоска окисленного адгезива постепенно распространялась вдоль поверхности металла. Все три фазы принимали участие в образовании слабого граничного слоя: этот слой не возникал, если металл не содержал меди, если газ не содержал кислорода и если адгезив был полиамидом или сополимером бутадиена и акрилонитрила.

Какое поучение можно вывести из этой главы? Вдоль границы между адгезивом А и подложкой Б в очень многих системах присутствуют непрочные материалы, отличные и от А и от Б; раскол или разрыв проходит в толще этих материалов. Если экспериментатор не подозревает об их существовании, он может решить, что разрушение было адгезионным, т. е. что трещина прошла точно между А и Б, и что его задача стало быть — усилить обоюдное притяжение этих двух веществ. В действительности ему следует выяснить, с какого рода слабым граничным слоем он имеет дело (первой группы? второй группы?...) и как можно предотвратить образование этого слоя. О слабых граничных слоях надо непрестанно помнить, а то они отомстят.

## IV. МЕСТОПОЛОЖЕНИЕ РАЗРЫВА

Представление о слабых граничных слоях позволяет более критически подойти к основной проблеме адгезионных соединений, уже рассмотренной с теоретической точки зрения в первом разделе этого обзора. Если для невооруженного глаза склейка разрывается вдоль межфазной границы, тут имеет место адгезионное разрушение или когезионный разрыв слабого граничного слоя? Как только что указано, ответ на этот вопрос чрезвычайно важен: от него зависит весь план дальнейшей работы по улучшению склеек.

Вывод, что разрыв адгезионных соединений практически никогда не происходит точно между адгезивом и субстратом, подтверждается — к сожалению, весьма немногочисленными — опытами, поставленными для его проверки. Убедительно провести такие опыты не легко. Вообще говоря, молекулярные силы убывают очень быстро по мере удаления от рассматриваемой молекулы или рассматриваемого твердого тела. Молекулярным притяжением между двумя телами А и Б можно пренебречь в сравнении с силами между А и В и В и Б, когда толщина третьего вещества В между А и Б превосходит несколько ангстремов; большинство работ, приходящих к противоположному заключению, основано на ошибочной трактовке опытных данных. Таким образом, можно утверждать, что результаты опыта подтверждают вышеупомянутый вывод, даже если остаток адгезива (или одного из его компонентов) на субстрате после разрыва не толще, чем несколько ангстремов; иначе говоря, чужеродный мономолекулярный слой на разрывной поверхности субстрата доказывает уже, что разрушение не было адгезионным. Разумеется, молекулярный слой субстрата (или одного из его компонентов) на поверхности адгезива после разрыва так же показателен.

Аналитическое определение мономолекулярных слоев на поверхности твердого тела — очень трудоемкая задача. Методы, по которым можно найти поверхностные загрязнения толщиной в 100 или 1000 А, могут оказаться слишком грубыми. Это замечание относится, например, к люминесцентному анализу, которым удалось доказать переходные слои (на границе двух полимеров) толщиной в 1 мкм<sup>35</sup> и который ясно регистрировал различие между незагрязненной поверхностью и поверхностью, покрытой пленкой средней толщины в 10 мкм<sup>36</sup>. К сожалению, трудности не ограничиваются чисто аналитическими препятствиями. Во многих случаях неизвестно, что надо искать. Если, например, присутствует слабый граничный слой второго рода, примеси, переходящие на субстрат, могут быть химически совершенно отличными от главного компонента адгезива. Так, после разрушения склейки алюминий — полиэтилен, ни следа полиэтилена не обнаруживается на металле, но это не значит, что разрыв произошел точно по границе: на подложку перешел не полимер, а скажем антиоксидант, прибавленный к полимеру, а его экспериментатор вовсе не искал и потому не нашел. Еще хуже обстоит дело со слабыми граничными слоями первой группы. Если до разрыва воздух занимал значительную часть межфазной поверхности, его невозможно отличить от воздуха, ворвавшегося в пространство между адгезивом и субстратом в мгновение разрыва. Тут приходится заключать о присутствии слабого слоя по величине разрывного усилия  $f$ . Положим, что адгезив, свободно смачивающий субстрат Б<sub>1</sub>, дает с последним склейки,  $f$  которых равно 100 (в произвольных единицах). Если тот же адгезив в адгезионном соединении того же типа и тех же размеров дает  $f=1$  с субстратом Б<sub>2</sub> и никаких следов адгезива нельзя обнаружить на поверхности разрыва Б<sub>2</sub>, можно со значительной уверенностью заключить, что прослойка воздуха почти отделяла Б<sub>2</sub> от адгезива и до разрушения склейки.

Рассмотрим пять опытных работ по механизму кажущегося адгезионного разрушения. Хантсбергер<sup>37</sup> поливал ленты алкидной смолы (толщиной в 4 мкм) растворами полиизобутилена, из которых по испарении растворителя получались пленки (толщиной ~25 мкм), и затем отслаивал одну ленту от другой. Толщина алкидной пленки после расслаивания оказалась равной исходной толщине. Полученный результат неубедителен, так как осталось невыясненным, как растворитель подействовал на алкидную пленку, не растянулась ли она во время расслаивания, не осталось ли некоторое количество алкидной смолы на полиизобутилене, и каково было влияние поверхностной шероховатости на измеряемую толщину.

Джонсон<sup>38</sup> скреб поверхности разрыва порошком бромистого калия и определял ИК-спектр сцарапанного порошка. Если спектры обоих порошков, т. е. с поверхности адгезива и с поверхности подложки, одинаковы, ясно, что разрыв имел место в каком-либо материале, не между двумя различными материалами. Так случилось, например, когда лаковая пленка (неизвестного состава) была нанесена из раствора на органическую подложку (тоже недостаточно характеризованную). Сопротивление разрыву было очень мало и в обоих спектрах видны были линии поглощения фталатных эфиров, употреблявшихся в качестве пластификаторов. Очевидно, разрушение, которое на первый взгляд казалось типично адгезионным, состояло в расщеплении фталатной поверхностной пленки. Когда использовали полимеры без пластификатора, оба спектра все еще оказались практически одинаковыми; они соответствовали одному из полимеров, слегка загрязненному другим. В третьей системе краску, т. е. пластмассу + пигмент, покрывали раствором другого полимера. После сушки и отслаивания, спектры оказались различными. К сожалению, ни одна из вышеупомянутых систем не подверглась более детальному изучению. Четыре липких пластыря прижимали к пяти субстратам, отслаивали их при двух разных скоростях и определяли краевые углы  $\theta$  капли воды в воздухе (50% относительной влажности) на подложке<sup>39</sup>. Из 49 полученных результатов только 4 приводятся здесь; изменения краевого угла были того же направления и во всех других системах. Угол  $\theta$  на стекле до соприкосновения с пластырем равнялся  $11^\circ$ . Когда пластырь оторвали быстро, получили  $\theta = 36^\circ$ ; после медленного отрыва  $\theta$  был  $44^\circ$ . Вода на пластыре дала  $\theta = 92^\circ$ . Таким образом,  $\theta$  во всех случаях изменялась по направлению от субстрата к адгезиву и была ближе к  $\theta$  адгезива, когда отслаивание шло медленно и у адгезива было больше времени вытеснить воздух из долин на поверхности подложки. В этой работе измеряли краевой угол воды, которая, надо думать, не изменяла (или незначительно изменяла) свойства органического адгезива (полиакрилата в предыдущем примере). Неправильно применять для оценки смачиваемости такие жидкости, которые являются хорошими растворителями для следов адгезива, неотделимых от субстрата. Ясно, что капля растворителя — объемом, пожалуй, в  $1 \text{ см}^3$  — весьма быстро удалит загрязнения массой в  $0,000001 \text{ г}$  на квадратный сантиметр<sup>40</sup>.

Если адгезив содержит меченые атомы, следы его сравнительно легко определить на подложке после разрыва<sup>41</sup>. Алюминиевые пластинки залили раствором полиуретанов, растворитель удалили при  $60^\circ$  в течение 16 часов и полиуретановые пленки отслоили от металла. Когда средняя шероховатость алюминия была  $0,76$ — $1,02 \text{ мкм}$ , средняя толщина остаточного адгезива на нем равнялась приблизительно  $200 \text{ \AA}$ , а при шероховатостях в  $0,38$ — $0,51$  и  $0,13$ — $0,25 \text{ мкм}$ , средняя толщина загрязнения  $\tau$  — была  $120$  и  $80 \text{ \AA}$ .

В самом ценном исследовании толщину остатка и сопротивление расслаиванию  $\Gamma$  измеряли на тех же образцах<sup>42</sup>. Радиоактивный полипро-

пилен прижимали к стеклу при  $60^\circ$  и затем отслаивали его при комнатной температуре. Когда продолжительность контакта при  $60^\circ$  равнялась 10 мин.,  $\Gamma$  была 113 килодин/см и толщина  $\tau$  была эквивалентна 2,4 мономолекулярного слоя; а после 60 и 120 мин. контакта  $\Gamma$  была 236 и 226 килодин/см и  $\tau$  была 3,4 и 5,5 монослоя. Следовательно, пока  $\tau$  была мала,  $\tau$  и  $\Gamma$  возрастали вместе. Можно заключить, что  $\tau=0$  только, когда и  $\Gamma=0$ ; когда адгезив отделяется от подложки без остатка, никакой силы не нужно для разрыва.

Электронный микроскоп пока оказался мало подходящим прибором для определения  $\tau$ . Причина в этом та, что обычно приходится употреблять метод реплик. Следы адгезива на субстрате могут раствориться в полимере, из которого сделана реплика или в его растворителе; во всех таких случаях материал, в котором заинтересован экспериментатор, становится невидимым. Даже если подобрать для реплики такое высокомолекулярное соединение, которое не смешивается с адгезивом, нельзя полагаться на получаемую картину. Общие правила науки об адгезии применимы к репликам так же, как ко всякому другому покрытию. Если реплика вступает в истинный молекулярный контакт с субстратом, ее невозможно отделить от него точно по межфазной границе. Сдернуть реплику легко только, если истинного контакта никогда не было. Стало быть, поверхность реплики, которая до расслаивания была обращена к субстрату, не повторяет его профиля во всех подробностях. Различия могут быть несущественными в тех случаях, когда ошибка в 100 или 200 Å приемлема, но метод не применим, когда дело идет о монослоях.

#### У. ЗДОРОВЫЕ СКЛЕЙКИ

С порочными склейками часто приходится встречаться в лаборатории, но по счастью они — редкое исключение среди адгезионных соединений, выпускаемых в громадном количестве промышленностью. В здоровых склейках разрушение происходит либо в толще субстрата, либо в толще адгезива; нет никакого сомнения в том, что оно «когезионное», а не «адгезионное». За исключением ничтожного процента склеек, нарочито разрываемых при лабораторных испытаниях, здоровые соединения, можно сказать, бессмертны. Старый стул или старый аэроплан выбрасывают, когда клеевое крепление ножки к раме в первом или алюминия к алюминию во втором все еще в превосходном состоянии; порча других составных частей предмета обесценила весь предмет.

Если субстраты адгезионных соединений сделаны из металла или стекла, а адгезивом служит органический полимер, разрушение происходит гораздо чаще в толще адгезива, чем в толще субстрата. В дальнейшем предполагается, что всегда разрывается адгезив. Подложки здоровых склеек не обладают порами в количестве достаточном, чтобы отнести склейку к крючковому типу второй главы; только в редких случаях трудно решить, к какому из этих типов принадлежит данная склейка.

Так как разрыв происходит в адгезиве, измерение сопротивления разрыву здоровой склейки в сущности является измерением разрывной прочности  $f_m$  адгезива. Эту прочность можно, конечно, найти совершенно независимо от каких-либо адгезионных соединений. Казалось бы, что  $f_m$  — характеристическое свойство полимера вроде его плотности или химического строения; казалось бы также, что сопротивление разрыву  $f$  склейки всегда будет тождественно с  $f_m$  данного адгезива. В таком случае не было бы никакой нужды измерять  $f$ ; прочность всех адгезионных соединений, приготовленных с определенным адгезивом, равнялась бы



прочности  $f_M$  этого полимера. В действительности и  $f_M$  — не очень-то постоянная величина и  $f$  обычно заметно отличается от  $f_M$ . Приближенные уравнения

$$f = \frac{1}{\alpha} \left( \frac{\xi}{\beta} - s \right) \quad (2)$$

и

$$f_M = \frac{\xi}{\beta_M} - s_M \quad (3)$$

пожалуй, всего яснее показывают только что сказанное. В них  $\xi$  обозначает теоретическую когезию адгезива;  $\beta$  и  $\beta_M$  — коэффициенты концентрации напряжений, обусловленные неоднородностью всех твердых тел;  $\alpha$  — аналогичный коэффициент, существующий по причине различия между механическими свойствами адгезива и подложки; и  $s$  и  $s_M$  — остаточные напряжения. Только  $\xi$  одинаково в обоих уравнениях;  $\beta$  не обязательно равно  $\beta_M$ , а  $s$  может отличаться от  $s_M$ . Самая длинная глава книги<sup>2</sup> посвящена различию между  $f$  и  $f_M$ , на которое, впрочем, указано уже в самом начале настоящего обзора; в дальнейшем это различие обсуждается в сжатом виде.

1. Коэффициенты  $\beta$  и  $\beta_M$  равны отношению  $\sigma_m/\sigma$  в клеевом шве и в свободном стержне адгезива; как и в первой главе,  $\sigma_m$  — наибольшее «местное в квадрате» напряжение в толще материала и  $\sigma$  — напряжение, усредненное по всему сечению образца.

Если в твердом листе или твердой пленке достаточной ширины есть эллиптическое отверстие (рис. 8), расположенное так, что большая ось эллипса (2a) перпендикулярна внешней силе (указанной стрелками), а малая ось (2b) параллельна ей, тогда напряжение  $\tau_m$  у правого и левого края эллипса равно

$$\sigma_m = \sigma \left( 1 + \frac{2a}{b} \right) \quad (4)$$

Многочисленные формулы для отверстий более сложной формы приведены Савиным<sup>43</sup>. Если эллипс сильно растянут, т. е. похож на трещину, то отношение  $2a/b$  может быть очень велико. Например, если  $a=100b$ , тогда  $\sigma_m/\sigma$ , т. е. коэффициент концентрации напряжений  $\beta$  равен 201. В таких случаях, даже когда среднее напряжение  $\sigma$  далеко недостаточно, чтобы преодолеть когезию  $\xi$  материала, напряжение  $\sigma_m$  может оказаться больше когезии и, следовательно, вызвать рост трещины и разрыв образца.

Ясно, что вероятность встретить отверстие, для которого отношение  $a/b$  достаточно велико, чтобы получить  $\sigma_m > \xi$ , тем больше, чем крупнее образец. Это является одной из главных причин, а то и важнейшей причиной роста величины  $f$  при употреблении все более тонких пленок адгезива, как видно на рис. 7. Чем больше объем адгезива, тем больше в нем наибольшая величина отношения  $a/b$ .

2. Склейки встык. Коэффициент  $\alpha$  зависит от геометрии системы. Адгезионные соединения между торцовыми поверхностями двух стержней или грибков казалось бы всего удобнее для определения разрывного усилия, имеющего общее значение. Если сечение стержня равно  $S$  см<sup>2</sup>, а внешняя сила, необходимая для разрыва, равна  $F$  дин или ньютонов, можно было бы заключить, что напряжение, вызывающее рост трещины, равно  $F/S$ . Такое заключение было бы ошибочным.

На рис. 9 изображена типичная склейка встык. Толщина клеевого шва увеличена раз в двадцать, чтобы сделать яснее его деформацию при растяжении системы. Слева — система до, и справа — после растяжения почти до разрыва; модуль упругости обеих стержней предполагается столь высоким, что изменением их формы можно пренебречь. Когда внешняя сила (стрелки!) растягивает плоский цилиндр адгезива, его

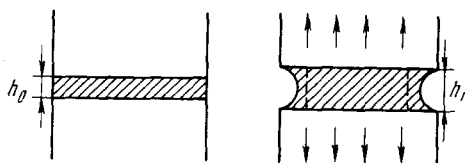


Рис. 9. Концентрация напряжений, вызываемая деформацией адгезивного «блина». Левый рисунок — склейка встык до растяжения; толщина «блина» —  $h_0$ . Правый рисунок — то же после растяжения; толщина —  $h_1$

радиус уменьшается: это пуассоновое сжатие. Как видно на рис. 9, сжатие не может быть однородным, так как адгезив прикреплен к субстратам и слой его, прилежащий к субстратам, не может сжаться, пока подложки не сжимаются. Если бы этого ограничения не было, профиль адгезивного цилиндра следовал бы пунктирной линии. Его действительный профиль указан сплошной кривой. Ясно, что цилиндр «неестественно» растянут не только вдоль оси, но

и в перпендикулярном направлении; стало быть, в нем действуют напряжения и растяжения и сжатия, и истинное напряжение  $\sigma$  в каждой точке надо вычислять по теории упругости (или по более сложным теориям, если адгезив не подчиняется закону Гука). Это вычисление, по-видимому, еще не провели достаточно точно, но влияние деформации адгезива на распределение напряжений можно грубо оценить на основании трех частных примеров, рассмотренных в дальнейшем.

Пусть толщина адгезива до растяжения была  $h_0$ , а в растянутом состоянии  $h_1$ . Предположим, что профиль растянутого цилиндра достаточно близок к эллипсу, вертикальная полуось которого равна, очевидно,  $0,5 h_1$ ; горизонтальную полуось обозначаем буквой  $a$ . Предположим также, что система была нагрета после деформации, так что остаточные напряжения  $s$  в ней сошли к нулю. Тогда и объем адгезива будет почти равен первоначальному объему  $\pi r^2 h_0$ ;  $r$  — радиус субстратов и исходного «блина» адгезива. Из равенства объемов следует, что полуось  $a$  равна

$$a = \frac{2r}{\pi} \cdot \frac{h_1 - h_0}{h_1} \quad (5)$$

Подставляя это  $a$  в уравнение (4) и помня, что  $b$  в этом уравнении равно  $0,5 h_1$ , получаем, что напряжение у дна эллиптического углубления больше среднего напряжения в  $\alpha$  раз и что

$$\alpha = 1 + \frac{8r}{\pi} \cdot \frac{h_1 - h_0}{h_1^2} \quad (6)$$

Таким образом, уже чисто геометрическое отклонение клеевого шва от первоначальной формы обуславливает концентрацию напряжений. Например, если  $r/h_1$  равно 100 и  $(h_1 - h_0)/h_1$  равно 0,1, тогда  $\alpha = 26$ . Наибольшее напряжение в системе в 26 раз больше, чем  $F/S$ .

Предположение, сделанное выше, что клеевой слой свободен от остаточных напряжений, не соответствует действительности при обычном испытании адгезионных соединений. Почти всегда вдоль границы субстрата и адгезива действуют две противоположные силы. Субстрат пытается растянуть адгезив в радиальном направлении, а адгезив пытается уменьшить радиус субстрата. Если оба материала подчиняются закону

Гука и модуль субстрата во много раз превосходит модуль адгезива, тогда натяжение  $P$  г/сек<sup>2</sup>, действующее на единицу длины границы между адгезивом и субстратом, в первом приближении равно<sup>2</sup>

$$P \approx \frac{h_1^{1,5} f}{2r^{0,5}} \quad (7)$$

$h_1$  и  $r$  имеют прежние значения, а  $f = F/S$ . Скажем, что  $h_1/r$  опять равняется 0,01; тогда  $P \approx 0,05 h_1 f$ . При толщине клеевого шва (в растянутом состоянии) равной 0,1 см,  $P \approx 0,005 f$  г/сек<sup>2</sup>. Это натяжение распределяется по толщине слоя, определяемого шероховатостью межфазной границы. В том случае, когда средний размер шероховатости  $\sim 1$  мкм, радиальное напряжение недалеко от  $50 f$  г/см·сек<sup>2</sup>. В этом примере наибольшее напряжение наблюдается не на дне эллипса, а у его границы с субстратом и превосходит среднее напряжение в 50 раз. Его опытную оценку можно найти у Милонаса<sup>44</sup>.

Уравнения (6) и (7) применимы, поскольку для всех частей системы справедлив закон Гука. Если адгезив — идеально пластическое тело, т. е. совершенно не деформируется, пока напряжение сдвига меньше некоторой характерной величины  $k$  г/см·сек<sup>2</sup>, и свободно течет, когда напряжение превосходит  $k$ , тогда

$$f = \frac{wk}{h_0} \quad (8)$$

если адгезионное соединение состоит из двух жестких пластинок шириной в  $w$  см и слоя адгезива толщиной в  $h_0$  см. Если субстраты — цилиндры с радиусом  $r$ , тогда<sup>45</sup>

$$f = \frac{2kr}{3h_0} \quad (9)$$

Замечательно, что  $f$  обратно пропорционально толщине  $h_0$ . Склейки с очень тонким клеевым швом должны иметь огромную прочность, если употреблять пластичные адгезивы; опытное подтверждение этого вывода

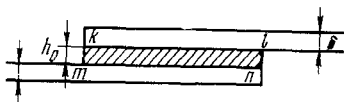


Рис. 10. Концентрация напряжений в склейке внахлестку



Рис. 11. Дифференциальное растяжение пластин в склейке внахлестку

провели, например, Моффат и Вульф<sup>46</sup>. Влияние толщины  $h_0$  на прочность этих систем гораздо сильнее, чем в случае чисто упругих адгезивов, о которых речь была в разделе V, 1.

В принципе критическое сдвиговое напряжение  $k$  — такая же постоянная материала, как его когезия  $\xi$ . Как видно из уравнений (2), (8) и (9), разрывное усилие  $f$  никогда не равно ни  $\xi$ , ни  $k$ , даже когда разрыв несомненно происходит в толще адгезива. Путь от молекулярных сил до сопротивления разрыву далек и тернист.

3. *Склейки внахлестку.* Казалось бы, что если тянуть верхнюю пластинку адгезионного соединения, изображенного на рис. 10, направо, а нижнюю — налево, то в клеевом шве между обеими пластинками возникнут чисто касательные напряжения (напряжения сдвига). Действительное распределение напряжений и тут гораздо сложнее.

Во-первых, линии силы при переходе из верхней пластинки в адгезив и из адгезива в нижнюю пластинку должны резко менять направление. Поэтому около точек  $k$ ,  $L$ ,  $m$  и  $n$  имеется концентрация напряжений, аналогичная той, которая возникает у углов квадрата, вырезанного в листе или пленке (вместо эллипса, изображенного на рис. 8). Коэффициент  $\alpha$  этой концентрации растет, когда уменьшается отношение толщины  $h_0$  адгезивного слоя к толщине  $\delta$  твердой пластинки; в обычных склейках  $\alpha$  легко может достичь величины 10.

Во-вторых, внешние силы (стрелки на рис. 10) растягивают пластинки не одинаково по их длине, отчего пленка адгезива оказывается не только растянутой, но и скошенной. Это показано на рис. 11. Направо от точки  $l$  в верхнем члене, и налево от точки  $m$  в нижнем, вся сила  $F$  действует на пластинки и их относительные деформации велики. В точках  $k$  и  $n$ , т. е. у свободных концов пластин, никакого напряжения быть не может. Стало быть относительная деформация постепенно уменьшается от  $l$  к  $k$  и от  $m$  к  $n$ , как схематически указано на рис. 11. Если и пластины и адгезив подчиняются закону Гука, можно вывести приближенное выражение для наибольшего коэффициента  $\alpha$  концентраций касательных напряжений у концов клеевого шва:

$$\alpha = \left( \frac{G_1}{2E\delta h_0} \right)^{0.5} L \quad (10)$$

в этом уравнении  $G_1$  — модуль упругости адгезива при сдвиге,  $E$  — модуль упругости субстрата при растяжении,  $\delta$  — толщина пластины,  $h_0$  — толщина адгезива и  $L$  — длина нахлестки, т. е. расстояние  $kL$  или  $mn$ .

Так как безразмерное отношение  $L/(\delta h_0)^{0.5}$  доходит до ста во многих склейках, коэффициент  $\alpha$ , вызванный рассматриваемой деформацией, может быть иной раз даже больше, чем коэффициент, вычисленный выше.

В-третьих, пластинки сгибаются при приложении внешней силы, как показано на рис. 12. На его правой половине видна система, подверженная силе столь малой, что деформация еще не обнаруживается. Ясно, что сила, тянущая одну из пластин вверх, действует не по той же линии, что сила, равная по величине и тянущая другую пластину вниз. Создается крутящий момент, приводящий к деформации, изображенной на левой половине рисунка; тут обе силы действуют вдоль одной прямой, но обе пластины согнуты. Деформация пластин вызывает деформацию адгезива между ними. Видно, что расстояние между субстратами около точек  $m$  и  $n$  длиннее, чем в центре адгезивной пленки, так что адгезив растянут не

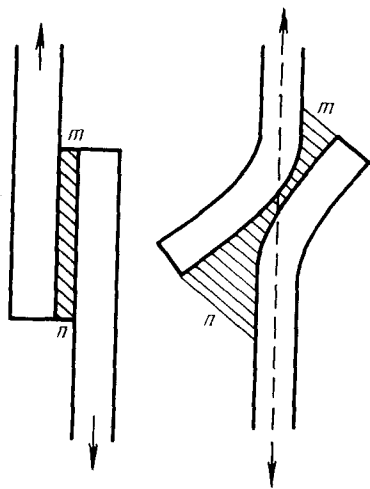


Рис. 12. Изгиб пластин при растяжении склейки внахлестку. Правый рисунок — малая внешняя сила. Левый рисунок — большая внешняя сила

только в вертикальном направлении, но и толщина его около концов заметно больше, чем она была раньше и чем толщина средних участков теперь. Напряжения в адгезиве около концов пленки сходны напряжениям, вызывающим отслаивание; см. раздел V, 4. Их теорию разработали Голанд и Райсснер<sup>47</sup>, а детальную проверку теории провел Хеннинг<sup>48</sup>.

Если пластины заметно изогнуты, напряжение в адгезиве гораздо больше у концов пленки, чем в ее середине. Поэтому средние участки пленки почти не несут нагрузки и стало быть почти не нужны. Это заключение подтверждено на опыте<sup>49</sup>. Когда пространство между двумя пластинами заполнили адгезивом вдоль участка в 2,5 см, сопротивление разрыву  $F$  равнялось  $1,3 \times 10^9$  дин (или  $1,3 \times 10^4$  ньютонов). Когда среднюю половину слоя не заполнили, т. е. участок в 2,5 см длиной содержал 0,625 см адгезива + 1,25 см пустоты + 0,625 см адгезива,  $F$  было все еще  $1,1 \times 10^9$  дин (или  $1,1 \times 10^4$  ньютонов). Иначе говоря, изъятие половины адгезива из середины понизило  $F$  только на 20%. На рис. 13 приведены более многочисленные результаты<sup>50</sup> того же рода. Две алюминиевые пластины шириной 25 мм и толщиной 1,5 мм склеивались на участке длиной в 20 мм. Концы этого участка во всех случаях заполняли клеем, но в середине была пустота, длину которой изменяли от 4 до 16 мм. Эта длина указана на абсциссе рис. 13. Его ордината — напряжение  $f$ , достаточное для разрыва; оно выражено в барах. Нижняя кривая вычислена, не принимая во внимание пустот; видно, что когда длина незаполненной щели равна 12 мм, т. е. 60% всей длины,  $f$  почти не уступает сопротивлению сплошной адгезивной пленки. Если рассчитать напряжение на занятую часть щели, получается верхняя кривая.

Величины коэффициента  $\alpha$ , вычисляемые по одной из предыдущих теорий, надо ввести в общее уравнение (2), чтобы получить представление о том, каких величин сопротивления сдвигу можно ожидать от данной системы. Например,  $\alpha$  можно найти по уравнению (10), поскольку геометрические параметры ( $\delta$  и  $h_0$ ) системы и главные механические постоянные ( $G_1$  и  $E$ ) материалов известны. Если  $s_m$  уравнения (3) мало, временное сопротивление свободной пленки адгезива ( $f_m$ ) почти равно отношению  $\xi/\beta$ . Если  $s$  мало и в данном адгезионном соединении, то  $f \approx \xi/\alpha\beta \approx f_m/\alpha$ . Для клеек внахлестку  $f = F/\omega L$ ;  $F$  — приложенная сила, а  $\omega$  и  $L$  — ширина и длина слоя адгезива (конечно непрерывного). Окончательно получаем

$$F = \omega L f_m / \alpha \quad (11)$$

при благоприятных условиях  $F$  можно предсказать, если известны величины  $\omega$ ,  $L$ ,  $\delta$ ,  $h_0$ ,  $G_1$ ,  $E$  и  $f_m$ . Если самая опасная концентрация напряжений — результат не дифференциального растяжения, а уравнения (9) или гибкости пластинок, другие выражения для  $\alpha$  надо внести в уравнение (2), но само уравнение не теряет силы;  $F$  продолжает зависеть только от  $f_m$ , геометрии и механических свойств компонентов адгезионного соединения.

4. *Отслаивание.* Склейка, подвергаемая отслаиванию, изображена на рис. 1. Горизонтальное расстояние  $\xi$  между точкой приложения силы и краем адгезивного «блина» (у которого кончается стрелка буквы  $K$ ) сильно влияет на сопротивление отслаиванию, но, к сожалению, его еще

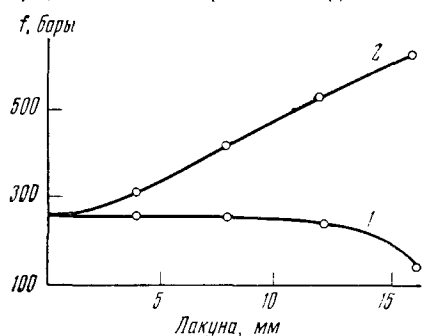


Рис. 13. Воздействие пустоты в середине адгезивной пленки на прочность склейки внахлестку. Абсцисса — длина лакуны в миллиметрах. Ордината — сопротивление сдвигу в барах, 1 — сопротивление, вычисленное для всей длины, 2 — сопротивление, вычисленное для заполненного участка

не удалось убедительно вычислить, исходя из размеров и механических постоянных компонентов. В тех случаях, когда гибкость ленты очень велика (например, если тонкая металлическая фольга служит субстратом), расстоянием  $\xi$  почти можно пренебречь. При условии, что  $\xi=0$ , существует простая формула<sup>51</sup> для вычисления минимальной силы  $F$ , необходимой для отслаивания:

$$F = kwf_m(E_1/E_1)^{0,25}\delta^{0,75}h_0^{0,25} \quad (12)$$

При ее выводе предполагается, что и адгезив и лента подчиняются закону Гука и, следовательно, обладают единым значением ( $E_1$  и  $E$ ) модуля упругости. Как и прежде, ширина и толщина ленты обозначаются буквами  $w$  и  $\delta$ , толщина клеевого шва —  $h_0$  и временное сопротивление адгезива —  $f_m$ ,  $K$  — численный коэффициент, равный 0,38, когда коэффициент  $\nu$  Пуассона равен нулю для обоих компонентов, и 0,76, если  $\nu=0,33$  в обоих случаях. Жесткая подложка предполагается совершенно не деформируемой.

Уравнение (12) того же порядка точности, что и вышеупомянутое уравнение  $f=F/wL$ , т. е. оно не принимает во внимание ни остаточных напряжений  $s$ , ни коэффициента  $\alpha$ . Если, например,  $\alpha=5$ , то значения силы  $F$ , предсказываемые уравнением (12), будут в пять раз больше, чем опытные величины. Несогласия этого порядка были обнаружены при отслаивании алюминиевой фольги, приклеенной к стеклу очищенным полиэтиленом. По-видимому, наибольшая величина  $\alpha$  наблюдается у границы между воздухом, адгезивом и лентой, когда адгезив хрупок, и у обоих концов адгезивной пленки по ширине  $w$ , когда наибольшее относительное растяжение полиэтилена велико. Кстати сказать, легко было до-

казать, что значительные количества полиэтилена присутствовали на обеих поверхностях разрыва<sup>13</sup>.

Уравнения, аналогичные уравнению (12), удалось вывести и для простейших случаев не-гуковых материалов. Так, Фукузава<sup>52</sup> вычислил  $\Gamma$  для отслаивания под углом в  $180^\circ$ , предполагая, что адгезив — вязко-упругое вещество, подчиняющееся уравнению Максвелла.

Теория отслаивания предсказывает, что, хотя напряжение в адгезиве у «переднего» края пленки (на который указывает стрелка рис. 14) является напряже-

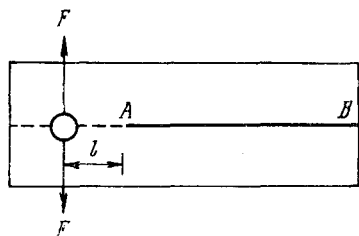


Рис. 14. Расщепление двух жестких брусков, склеенных по плоскости  $AB$ .  $F$  — внешняя сила,  $L$  — длина трещины

нием растяжения, напряжение несколько правее края (на рис. 14) меняет знак, так что там лента уже прижимается к адгезиву и сжимает его. В этом явлении ничего неожиданного нет: если толкать один конец рычага вниз, другой конец стремится подняться. Перемена знака деформации пленки была доказана нарочитыми измерениями<sup>53</sup>.

Направление внешней силы  $F$  на рис. 14 перпендикулярно к плоскости клеевой пленки. Как уже упомянуто, углу отслаивания нет необходимости равняться  $90^\circ$  (или  $\pi/2$  радиана). Когда этот угол  $\varphi$  меняют, в некоторых системах (например, поливинилацетат, армированный шелком и приклеенный к стеклу) сила  $F$  обратно пропорциональна величине  $1 - \cos \varphi$ , так что работа отслаивания, равная  $FL(1 - \cos \varphi)$ , оказывается независимой от  $\varphi$ ;  $l$  — длина отслоенного участка. В других системах зависимость  $F$  от  $\varphi$  была различной для различных скоростей отслаива-

ния. Для различных полиуретанов натяжение  $\Gamma$  при  $\varphi = 90^\circ$  было в полтора или два раза больше, чем при  $\varphi = 180^\circ$ <sup>54</sup>.

Когда оба субстрата — жесткие брусы и не способны к сгибанию, расщепление употребляют вместо отслаивания, как указано на рис. 14. Из опытов этого рода можно вычислить работу  $W$ , которую надо истратить на распространение трещины в слое адгезива. Обычно,  $W$  пропорционально площади  $S$  трещины и отношение  $W/S = \langle \gamma \rangle$  не зависит от  $S$ . Для эпоксидных смол эта  $\langle \gamma \rangle$  в большинстве случаев была только на несколько процентов меньше, чем  $\langle \gamma \rangle$ , измеренная при расщеплении брусков из той же эпоксидной смолы без какого-либо адгезива<sup>55</sup>.

#### VI. ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЧНОСТИ ОТ ВНЕШНИХ И ВНУТРЕННИХ УСЛОВИЙ

В этом разделе дается обзор зависимости разрывного напряжения  $f$  и удельного сопротивления отслаиванию  $\Gamma$  от размеров системы, от химического состава адгезива и прочих условий; объяснение полученных результатов дано с точки зрения «реологической» теории автора и параллельно с точки зрения молекулярной теории, очень ясно представленной недавно в обзорной статье Кардашева и Вакулы<sup>30</sup> и в книге Берлина и Басина<sup>10</sup>.

1. *Зависимость от способа измерения.* Данные рис. 7 были получены при разрыве склеек встык, снаряженных таким образом, что концентрации напряжений, описанные в разделе V, 2, практически отсутствовали. Когда клеевой слой был достаточно толст, сопротивление разрыву почти равнялось разрывной прочности свободного адгезива в форме бруска. Тот же адгезив (очищенный полиэтилен) употребляли в опытах отслаивания, о которых говорится в разделе V, 4. Результаты оказались раз в пять ниже, чем ожидалось по формуле (12); таким образом, можно было бы заключить, что при разрушении геометрически различных адгезионных соединений измеряются разные величины. Как уже указано выше, такое заключение неосновательно: опытные данные не подтверждают уравнения (12) просто потому, что это уравнение справедливо только для идеального случая, далекого от действительности. Пока еще не нашли образцов для отслаивания, в которых отсутствовали бы побочные концентрации напряжений.

Поучительные результаты получились при сравнении склеек встык, внахлестку и при действии крутящего момента<sup>56</sup>. Алюминиевые грибки различных размеров скреплялись друг с другом коммерческими адгезивами, разрывная прочность  $f_m$  которых оставалась в пределах от 490 до 760 баров (в свободном состоянии). В зависимости от диаметра сопротивление разрыву склеек колебалось между 250 и 620 барами. Следует помнить, что  $f_m$  измеряется на образцах, для которых коэффициент  $\alpha$  тождественно равен единице. По-видимому, этот коэффициент в склейках Винтера и Краузе был около 1,2—2,0, т. е. их адгезионные соединения проектировались так умело, что концентрации напряжения были слабее, чем вычислено в разделе V, 2. Склейки внахлестку, когда толщина алюминиевых пластинок 0,1 см, а длина нахлестки — 1 см, разрывались при напряжении  $F/wL = 250$  баров. Неизвестно, насколько сгибались пластинки во время измерения, но «геометрическая» концентрация напряжений и дифференциальное растяжение подложек и адгезива несомненно присутствовали и, по-видимому, довели  $\alpha$  до величины 490/250 или 760/250, т. е. 2—3. Когда два кольца склеили вместе и затем приложили к ним крутящий момент, разрывное напряжение оказалось равным 470—660 барам, т. е.  $\alpha$  была только незначительно больше единицы. Кручение коль-

да уже много лет назад рекомендовали как рациональный способ измерения адгезионной прочности<sup>57</sup>.

Два низких стальных цилиндра склеивали полисилоксановым каучуком, и тот же адгезив употребляли для сцепления двух коротких труб по торцевым концам<sup>58</sup>. Системы с двумя цилиндрами разрушали, либо сдвигая один с другого, либо вертя один из них вокруг общей оси, а систему из двух труб разрывали только крутящим моментом. Напряжение  $f$ , необходимое для разрыва, мало зависело от способа разрушения и кривые  $f$  как функции скорости разрыва тоже оказались почти одинаковыми для всех трех серий опытов. Абсолютная величина  $f$  роста вместе со скоростью от 11 до 20 баров. К сожалению, прочность на разрыв используемого полисилоксана не измеряли; превышала она 20 баров?

Во всех опытах этого раздела употребляли здоровые склейки и разрывное напряжение  $f$ , насколько известно, не немного отличалось от разрывной прочности  $f_M$  адгезива. Различие между  $f$  и  $f_M$  без натяжки объясняется различными величинами коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$ . Возможно, конечно, что и остаточное напряжение  $s$  было в клеевом слое не таким, как в свободном бруске. Может быть молекулярная теория прочности адгезионных соединений объяснит эти результаты? Очевидно, что силы притяжения, обычно перечисляемые в книгах и статьях об адгезии (дисперсионные силы, водородные связи и пр.), никак не зависят от того, каким манером разрушают склейку, так что чисто молекулярная теория тут совершенно беспомощна. Бессилие этой теории так очевидно, что и ее сторонники вынуждены признать, что измеряемая величина  $f$  зависит от напряжений в адгезиве и от его прочности. Как в таком случае оценить взнос адгезионных сил в опытную величину  $f$ ? Если тип и количество функциональных групп на поверхности адгезива и субстрата и их способность к взаимодействию играют решающую роль в адгезии, какая часть напряжения  $f$  или натяжения  $\Gamma$  обусловлена этими параметрами? Сторонники молекулярной теории даже не попытались ответить на этот вопрос; правильный ответ на него, разумеется: никакая.

2. *Зависимость от размеров системы.* Влияние толщины ( $h_0$ ) клеевого шва на  $f$  и  $\Gamma$  подверглось многократному исследованию. Кривые, сходные с кривыми рис. 7, типичны для соединений встык; в практике давно уже заметили, что «чем тоньше шов, тем крепче склейка». По-видимому, Кроу<sup>59</sup> получил самые ранние количественные результаты. Он спаивал медные цилиндры торцами с помощью эвтектического припоя (олово + свинец) и нашел, что тончайшие слои припоя (0,02 см) были чуть не вдвое крепче толстых слоев (0,5 см) и что прочность толстых слоев равнялась разрывной прочности (630 баров) свободных стержней того же припоя. Зависимость  $f$  от  $h_0$  оказалась менее резкой, но качественно сходной, и для стальных цилиндров, склеенных поливинилацетатом<sup>60</sup> и еще в некоторых системах.

Прежде всего надо выяснить, подлинно ли это воздействие  $h_0$  на  $f$ . Ведь при растягивании склеек с постоянной линейной скоростью  $dh/dt$  ( $t$  — время,  $h$  — переменная толщина слоя адгезива), относительная деформация, т. е.  $(h - h_0)/h_0 = \varepsilon$  возрастает тем медленнее, чем больше  $h_0$ ; ясно, что  $d\varepsilon/dt = dh/h_0 \cdot dt$ . Стало быть, чем толще клеевой шов, тем медленнее он деформируется при  $dh/dt = \text{const}$ . Так как  $f$  во многих случаях уменьшается, когда деформацию проводят медленнее, зависимость  $f$  от  $h_0$  может быть только кажущейся. Точных опытов, которые позволили бы рассеять это сомнение раз навсегда, по-видимому, не имеется, но рост  $f$  с  $1/h_0$  наблюдается в столь разнообразных системах, что его вернее считать действительно существующим явлением.



В таком случае возникает вопрос об его причинах. Одна из причин, давно уже подвергнутая количественному испытанию<sup>61</sup>, изложена в разделе V, 1. В тех случаях, когда слой полимера на границе с субстратом обладает повышенной прочностью по сравнению со свободным полимером<sup>62</sup>, можно представить себе, что два упрочненных слоя сливаются вместе, когда  $h_0$  очень мало, и таким образом обуславливают рост величины  $f$ . Отверждение и кристаллизация полимера в тонких слоях, вообще говоря, приводят к другому надмолекулярному строению и к другому распределению остаточных напряжений, чем в толстых слоях. Так,  $\alpha$  и  $\beta$  в уравнении (2) изменяются с величиной  $h_0$ .

Изменение толщины  $h_0$  несомненно изменяет и значение коэффициента  $\alpha$ . По уравнениям (8) и (9)  $\alpha$  для идеально пластических адгезивов должно быть обратно пропорционально толщине  $h_0$ ; но примеров такой зависимости в литературе нет. Очень любопытным должно быть влияние  $h_0$  на  $f$  для высокоэластичных материалов (резин). Резины, как газы, мало сопротивляются изменениям формы, но стремятся сохранить постоянным свой объем. Если  $h_0$  мало (см. рис. 9), значительное увеличение  $h$  невозможно без существенного увеличения объема  $V$ , так как углубления, видные на концах адгезивной пленки, не могут сильно изменить  $V$ . Если  $S$  — площадь торца, то  $dV \approx Sdh$ . Напротив, когда  $h_0$  велико, субстраты можно далеко отодвинуть друг от друга, почти не изменяя величины  $V$ , как показано на правой половине рис. 9. Следует ожидать поэтому, что увеличение  $f$  с  $1/h_0$  окажется особенно резким для каучукоподобных адгезивов.

Данные по влиянию  $h_0$  на прочность склеек внахлестку противоречивы. Положение несколько яснее для сопротивления отслаиванию  $\Gamma = F/w$ . По формуле (12) этому сопротивлению полагается несколько увеличиваться с толщиной  $h_0$ , т. е. зависимость  $\Gamma$  от  $h_0$  должна быть обратной зависимости  $f$  от  $h_0$ . Качественное подтверждение этого теоретического заключения видно, например, в многочисленных измерениях, сделанных Гардоном<sup>63</sup> на системах, состоявших из двух целлофановых лент, скленных полиакрилатом. Так, при скорости расслаивания, равной 1 мм/сек,  $\Gamma$  равнялась приблизительно 100, 250 и 600 килодинам/см при толщинах  $h_0$ , равных 1,2; 5,1 и 258 мкм. По элементарной теории  $\Gamma$  должно было бы возрасти в 3,8 раз при увеличении  $h_0$  в 215 раз ( $258 : 1,2 = 215$ ); опыт показал увеличение приблизительно в шесть раз.

Так как математическая теория отслаивания и расслаивания еще весьма несовершенна, невозможно ожидать лучшего согласия между теорией и опытом. Во всяком случае трудно сомневаться в том, что зависимость  $f$  и  $\Gamma$  от  $h_0$  — чисто механической природы и не имеет ничего общего с молекулярной адгезией. Очень отраднo отметить тут, что Берлин и Басин<sup>10</sup> по существу соглашались с этим выводом из опытных данных и из реологической теории прочности склеек.

Между тем и увеличение прочности  $f$  с  $1/h_0$  когда-то приписывали<sup>64</sup> молекулярному притяжению. Предполагалось, что оба субстрата в адгезионном соединении притягивают друг друга через промежуточный слой адгезива и что это притяжение тем сильнее, чем тоньше чужеродный слой. По-видимому, эту гипотезу возродили Смилга и Дерягин<sup>65</sup>. Если тем не менее принять вывод, что  $f$  меняется с  $h_0$  по механическим причинам, приходится опять спросить сторонников молекулярной гипотезы, при какой же толщине  $h_0$  измеряемая прочность равна  $A$ ? Некоторым ученым казалось, что экстраполяция  $f$  до  $h_0 = 0$  даст величину, равную или близкую к  $A$ . В действительности такая экстраполяция повлияет всего больше на коэффициент  $\beta$ , который станет при этом приблизительно

равным единице; опытное значение  $f$  будет тогда почти равно отношению  $(\xi - s)/\alpha$ .

3. *Прочность склейки и прочность адгезива.* По реологической теории прочность  $f$  здоровых склеек определяется прежде всего прочностью адгезива  $f_M$ , так как и при разрыве склейки, и при разрыве свободного стержня, сделанного из адгезива, трещина распространяется в том же материале. Тем не менее, в общем случае,  $f$  не равно  $f_M$  по причинам, уже изложенным в главе V. Равенство  $f = f_M$ , если оно не случайно, может иметь место только, когда адгезионное соединение составлено так, что в нем  $\alpha = 1$ , когда местные концентрации напряжения ( $\beta$ ) равны в обеих системах и когда температура обработки (и прочие внешние условия) были подобраны так, чтобы напряжение  $s_M$  свободного адгезива мало отличалось от  $s$  склейки. Когда все эти обстоятельства принимались во внимание при построении адгезионных соединений, равенство  $f$  (при большой толщине клеевого шва) и  $f_M$  удалось показать на опыте, как видно на рис. 7. В большинстве опытов, поставленных для сравнения  $f$  и  $f_M$ , о величинах  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $s$  не заботились, так что точного равенства между  $f$  и  $f_M$  ожидать нельзя. Тем не менее тесное сродство между обеими прочностями несомненно даже при рассмотрении этих опытов.

В таблице сравниваются величины  $f$  и  $f_M$  для пяти адгезивов и трех субстратов; адгезионные соединения были грибового типа.

ТАБЛИЦА

Сопротивление разрыву  $f$  склеек встык и прочность свободных  $f_M$ , в барах

Адгезив	Субстрат				
	сталь	медь	алюминий	$f_M$	$f/f_M$
	$f$				
Полиамид 6	720	730	660	830	0,84
Полиамид 66	680	750	670	720	0,97
Полиамид 610	530	620	570	480	1,18
Полиамид 11	390	260	410	590	0,60
Полиэтилен	170	110	170	300	0,50

В первом столбце указан состав адгезива, в трех следующих —  $f$ , в пятом —  $f_M$ , и в шестом отношение средней величины  $f$  к  $f_M$ . Полиэтилен не был основательно очищен, так что малое отношение  $f : f_M$  для него, вероятно, указывает на присутствие слабого граничного слоя. О чистоте полиамида 11 ничего не известно. Отношение  $f : f_M$  для других полиамидов настолько близко к единице, что механизм разрыва не подлежит сомнению. Любопытно, что  $f$  адгезионных соединений между двумя медными грибами (третий столбец) значительно отличалось от  $f$  (было меньше, чем  $f$ ) при использовании других металлов только для тех двух адгезивов, в которых низкое отношение  $f/f_M$  заставляет подозревать присутствие загрязнений в межфазном слое. Может быть, медь ускоряла окисление адгезивов, как упомянуто в разделе III, 7? В системах, для которых  $f$  почти равнялось  $f_M$ ,  $f$  не зависило от природы металла: средняя величина  $f$  для стали была 640, для меди 700 и для алюминия 630 баров. С точки зрения реологической теории такой результат очевиден: так как механические свойства различных субстратов различны, то и значения коэффициента  $\alpha$  в их склейках зависят от природы подложки; но когда  $\alpha$  все равно мало отличается от единицы (как в системах Льюиса и Таннера), различия между тремя сходными величинами  $\alpha$  почти не отражаются на сопротивлении отрыву. Молекулярной гипотезе независимость  $f$

от природы подложки объяснить трудно; трудно поверить, что молекулярная адгезия какого-либо полимера остается постоянной, как ни менять окись, к которой притягивается полимер.

Близость или даже равенство двух величин  $f$  и  $f_m$ , необъяснимые для молекулярной гипотезы, много раз отмечались в литературе. Некоторые данные приведены уже в разделах VI, 1 и VI, 2. Найтингель<sup>67</sup> еще в 1932 г. заключил из многочисленных наблюдений, что прочности спайки и припоя мало отличаются друг от друга, как ни меняется химический состав припоя. Сопротивление отрыву  $f$  системы из двух кварцевых цилиндров и слоя твердого парафина между ними росло от 3,3 до 14,6 баров, когда толщина клеевого шва уменьшалась от 2,5 до 0,003 мм, а разрывная прочность парафина равнялась 7,3 бара<sup>68</sup>; может быть,  $\alpha$  в толстых склейках была 7,3 : 3,3. Отношение  $f/f_m$  менялось только в пределах 0,62—0,70, когда четыре различных адгезива из эпоксидной смолы, сшитой диэтилентриамином, разрывались как свободные брусы или как прослойки между двумя алюминиевыми цилиндрами. Разрывная прочность льда при температурах между 0 и  $-10^\circ$  обычно колеблется между 10 и 18 барами, а склейки встык, в которых медные, стальные и стеклянные субстраты скреплялись пленкой льда, разрывались<sup>69</sup> при напряжении в 19 баров.

Все эти количественные совпадения между  $f$  и  $f_m$  наблюдаются только, поскольку адгезионные соединения принадлежат к классу здоровых; см. пятую главу. На рис. 15 приведены некоторые данные<sup>15</sup>, наглядно показывающие различие между здоровыми и порочными склейками. Ордината рис. 15 — дробь  $f/f_m$ , а абсцисса — весовое отношение примеси (к очищенному полиэтилену) к общему весу, так что 0,05 на оси абсцисс обозначает смесь из 0,05 г примеси и 0,95 г полиэтилена. Субстраты были из нержавеющей стали и такой формы, что коэффициент  $\alpha$  в системе был только немногим больше единицы. Кривая 1 относится к смесям очищенного полиэтилена и этилпальмитата. Как видно,  $f$  превосходило  $f_m$  при всех концентрациях примеси; надо думать, что это явление было обусловлено коэффициентом  $\beta$ : при прибавлении пальмитата полиэтилен так смягчался, что трудно было приготовить из него безупречные бруски для измерения  $f_m$ . Кривая 2 вычерчена для смесей очищенного полиэтилена и олеиновой кислоты; тут  $f/f_m$  падает почти до нуля, когда концентрация примеси всего 1%. Различие между двумя кривыми разительно; оно соответствует глубокому различию между здоровыми (этилпальмитат) и порочными (олеиновая кислота) склейками. Сопротивление на разрыв порочных клеек не имеет ничего общего с прочностью адгезива и гораздо меньше последней, так как разрыв имеет место не в адгезиве, а в слабом граничном слое.

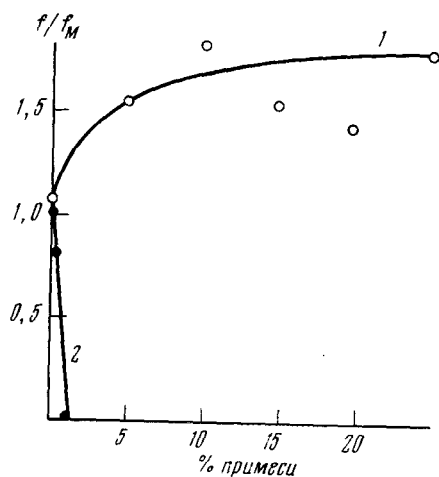


Рис. 15. Различие между здоровыми (верхняя кривая) и порочными (нижняя кривая) склейками. Абсцисса — содержание загрязнения в процентах. Ордината — отношение  $f/f_m$ : 1 — этилпальмитат, 2 — олеиновая кислота, оба — в очищенном полиэтилене

4. *Прочность склеек и состав адгезива.* Различие между реологической и молекулярной теориями прочности проявляется, пожалуй, яснее всего при рассмотрении зависимости прочности от молекулярного состава и строения адгезива. К сожалению, это различие остается качественным, различием в принципе, оттого что предсказания молекулярной гипотезы настолько туманны, что никаких количественных или даже полу-количественных выводов из нее получить нельзя. После повторных попыток дать молекулярной гипотезе плоть и кровь, приходится заключить, что в сущности этой теории вообще не существует; есть только чувства, эмоции, догадки.

Какою же могла бы быть эта теория? Она могла бы связать  $f$ , например, с плотностями когезионной энергии ( $\lambda\rho$ ) или параметрами растворимости ( $\sqrt{\lambda\rho}$ );  $\lambda$  означает скрытую теплоту испарения на грамм и  $\rho$  — плотность ( $g/cm^3$ ); размерность произведения  $\lambda\rho: g/cm \cdot сек^2$ , т. е. та же, что напряжения. Обозначим адгезив значком 1 и субстрат — значком 2; тогда одним из возможных правил молекулярной теории было бы  $f = \lambda_1\rho_1 - k(\lambda_2\rho_2 - \lambda_1\rho_1)$ ,  $k$  — неизвестная постоянная. По этой формуле, когда субстрат и адгезив очень сходны друг с другом,  $f$  равняется  $\lambda_1\rho_1$  и  $f$  тем меньше, чем больше разница между  $\lambda_1\rho_1$  и  $\lambda_2\rho_2$ . Это правило напоминает эмпирические правила для взаимной растворимости жидкостей. Или  $f$  могло бы подчиняться «правилу полярностей»:  $f = a - b|n_2\mu_2 - n_1\mu_1|$ ;  $a$  и  $b$  — две неизвестные постоянные,  $n_1$  и  $n_2$  — количество диполей в единице объема адгезива и субстрата,  $\mu_1$  и  $\mu_2$  — дипольные моменты их молекул. Когда  $n_2\mu_2$  приблизительно равно  $n_1\mu_1$ , т. е. адгезив и субстрат оба полярны либо оба не полярны, тогда  $f$  достигает наибольшей возможной величины ( $=a$ ); а если разность  $|n_2\mu_2 - n_1\mu_1|$  велика, то  $f$  значительно меньше  $a$ .

Ни одного правила такого рода в литературе, по-видимому, не имеется. При формулировке «правила полярностей» никто не выяснил даже, что понимать под полярностью: дипольный момент химической связи (например C—H) или постоянный дипольный момент  $\mu$  отдельной молекулы (по этому критерию и толуол — полярное вещество), или произведение  $n\mu$ , только что использованное, или какую-нибудь другую величину. Впрочем «правило полярностей», какое бы определение ему не дать, нельзя спасти от противоречия с фактами: неполярный полиэтилен прекрасно клеится к стеклу и металлам, а этилпальмитат и олеиновая кислота (дипольные моменты которых одинаковы) по разному влияют на  $f$  полиэтиленовых склеек.

По реологической теории, которая одна только притязает на общую значимость и одна только способна предсказывать количественные результаты, состав и строение адгезива влияют на прочность склейки по двум совершенно различным механизмам в зависимости от того, наблюдается ли переход здоровая  $\rightleftharpoons$  порочная склейка. Как уже указано, механизмы образования слабых граничных слоев весьма разнообразны и изменение состава адгезива легко может включить или выключить один из этих механизмов.

Предположим, например, что химический состав адгезива систематически изменяется таким образом, что поверхностное натяжение  $\gamma$  жидкого адгезива становится все больше и больше. Так как краевой угол  $\theta$  обычно растет с  $\gamma$ , в какой-либо точке ряда, т. е. при каком-либо составе адгезива, смачивание окажется недостаточным и воздушные пузырьки не будут полностью смыты жидким адгезивом с поверхности подложки. В этом ряду все начальные члены ( $\gamma$  которых малó) дадут здоровые склейки (с высокими значениями  $f$ ), а склейки со всеми последующими членами разорвутся при малых напряжениях  $f$  и в слабом граничном слое первого рода.

Изменение химической природы адгезива может привести к слабым граничным слоям первой группы, не зависящим от краевых углов. Рассмотрим ряд полимеров сходного строения, но с постепенно возрастающим молекулярным весом  $M$ . Во многих случаях, когда  $M$  увеличивается, температура плавления и вязкость расплава тоже увеличиваются. Если держать условия образования склейки строго постоянными, т. е., например, нагревать систему определенное время при определенной температуре, то продолжительность нагрева может оказаться достаточной для смывания воздушных пузырьков, когда  $M$  жидкости мал, но слишком короткой для очень вязких жидкостей высокого молекулярного веса. Возможно, что такова причина (или одна из причин) наблюдения, что прочность адгезионных соединений иной раз имеет наибольшую величину при некотором среднем  $M$  адгезива; например эпоксидные смолы, сшитые триэтаноламинотитанатом, дали наибольшее  $f$  (сопротивление сдвигу) при  $M=800$ .

Было бы легко проверить это объяснение. Надо было бы измерить разрывную прочность  $f_M$  тех же полимеров в виде свободных стержней и сравнить ее с  $f$ . Если величина  $f$  сходна с величиной  $f_M$  при всех  $M < 800$  и значительно меньше  $f_M$  при  $M > 800$ , тогда присутствие слабого граничного слоя во второй группе образцов стало бы очень вероятным. К сожалению,  $f_M$  не измерили и не сравнили с  $f$ . Это — пример чрезвычайно распространенной ошибки, которая так часто низводит опыты с научного уровня на уровень эмпирический. Для тех, кто хочет понять механизм явления, измерения разрывной прочности адгезионных соединений почти бесполезны, если их не дополняют по крайней мере данными о размерах образцов и измерениями  $f_M$  и толщины остатка адгезива на субстрате. Если геометрия системы известна, если известно, где произошел разрыв и каково сходство между  $f$  и  $f_M$ , тогда только можно прийти к обоснованным заключениям о механизме.

Изменяя химическую природу адгезива, можно перейти от здоровых склеек и к порочным склейкам второй группы, о которых рассказано в разделе III, 2. Если жидкость  $X$  растворима в твердом адгезиве  $A$  до концентрации  $c_0\%$ , тогда адгезионные соединения, в которых адгезив состоит из  $(100 - c)A + cX$ , обладают значительной прочностью  $f$ , пока  $c < c_0$ , но разрушаются легко и у самой межфазной границы, когда  $c > c_0$ . Как уже сказано, переходы такого рода наблюдались при растворении олеиновой кислоты в очищенном полиэтилене. По-видимому, они имели место также в системе эпоксидной смолы и тетраэтиленпентамина (ТЭПА)<sup>70</sup>. Склейки встык между медными грибами обладали разрывной прочностью  $\sim 700$  баров, пока  $c$  амина равнялась 5—9%. Когда концентрацию ТЭПА подняли до 17%,  $f$  упало приблизительно до 80 баров; в то же время место разрыва передвинулось из толщи адгезива к межфазной границе. Прочность  $f_M$  свободных пленок того же полимера была несколько ниже 600 баров при отношении ТЭПА:эпоксидная смола = 0,08 и мало зависела от него при дальнейшем сшивании; таким образом, отношение двух прочностей  $f/f_M$  равнялось приблизительно 1,2 при  $c=7\%$ , 0,17 при  $c=17\%$  и 0,07 при  $c=0,33\%$ . Полученная кривая при высоких концентрациях напоминает кривую  $f/f_M$  для смесей полиэтилена и олеиновой кислоты на рис. 15. По-видимому, избыточный тетраэтиленпентамин образовал слабый граничный слой, в котором и происходил разрыв. Следует отметить, что в этой работе измеряли  $f_M$  и, по крайней мере качественно, определяли местоположение разрыва; поэтому о механизме разрушения можно судить, а не только гадать.

В других случаях приходится основываться только на значении прочности и на впечатлении авторов, что разрыв был когезионным или адге-

зионным. Пленки синтетического (СК) и натурального (НК) каучука отслаивали от целлофана, освобожденного от глицерина<sup>71</sup>. Сопротивление отслаиванию  $\Gamma$  равнялось в среднем 1400 килодин/см для СК и только 18 килодин/см для НК. Такое различие нельзя свести к разнице в механических свойствах полимеров; НК, отслаивание которого было «адгезионным», несомненно образовывал слабый граничный слой на границе с целлофаном, да, вероятно, и на границе с другими полимерами<sup>72</sup>. К сожалению, не удалось найти никаких данных о природе этого слоя. Только при отслаивании НК от полиизобутилена  $\Gamma$  превосходила 300 килодин/см, надо думать, что материал слабого граничного слоя НК растворялся в полиизобутилене, столь сходном химически с НК.  $\Gamma$  полимерных покрытий на обычном полиэтилене тоже была очень мала, за исключением двух бутадиеновых каучуков; может быть средние примеси, присутствующие в полиэтилене, растворимы в полибутадиенах?

Слабые граничные слои шестого рода, образующиеся в химических реакциях между адгезивом и субстратом, тоже могут возникать и исчезать при систематическом изменении состава адгезива. В книге<sup>10</sup>, защищающей молекулярную гипотезу прочности, упоминается, что введение малеиновой кислоты в сополимеры винилхлорида и винилацетата повышает их «адгезию к металлам» (т. е.  $f$ ), но в то же время ускоряет коррозию и поэтому является непрактичным. Любопытно наблюдать, как истина, которую выгоняют в дверь, влетает через окно обратно; казалось бы, где же найти сильную адгезию, как не между кислотой и металлом!

Возможно, что вышеупомянутая система ТЭПА+эпоксидные смолы представляет собой пример порочных склеек шестого, а не второго рода. Дело в том, что  $f$  адгезионных соединений между титановыми грибами не спускалось ниже 500 баров даже при отношении ТЭПА: смолы равному 0,25. Надо думать, что избыточный ТЭПА образовывал слабые граничные слои не сам, а вместе с медью, которая так охотно вступает в комплексы с аминами. В разделе III, 6 приводятся дополнительные примеры.

В тех — весьма многочисленных — системах, в которых никакого перехода здоровая  $\rightleftharpoons$  порочная не происходит и все адгезионные соединения можно считать здоровыми, воздействие состава на  $f$  и  $\Gamma$  можно осветить на основании уравнений (2) и (12).

По уравнению (12)  $\Gamma$  пропорциональна прочности  $f_m$ . В уравнении (2) отношение  $\xi/\beta$  близко к  $f_m$ , хотя величина коэффициента  $\beta$  обычно меньше в тонком «блине» адгезива, чем в большом брусе, употребляемом для измерения  $f_m$ . Стало быть можно ожидать, что и  $f$  и  $\Gamma$  будут расти с прочностью  $f_m$  свободного адгезива. Это предсказание реологической теории подтверждается очень часто. Зависимость  $f$  и  $\Gamma$  от  $f_m$  настолько очевидна, что ее не могут не заметить даже убежденные сторонники молекулярной гипотезы; так, одна группа авторов<sup>73</sup> признает, что «проблема адгезионной прочности неотделима... от проблемы когезионной прочности», а другая<sup>30</sup> связывает ухудшение «клеящей способности» полимерных эфиров (при удлинении алкильного радикала) с «падением когезионной прочности полимеров». Так как химический состав твердого тела в значительной мере определяет величину  $f_m$ , он — в несколько меньшей мере — определяет и  $f$  и  $\Gamma$ .

В меньшей мере — отчасти оттого, что  $\beta$  в клеевом шве может сильно отличаться от  $\beta_m$  в свободном образце адгезива. Вполне может случиться, что испарение растворителя из свободного образца произойдет без помехи, а из пленки между двумя подложками окажется настолько затрудненной, что  $\beta_m$  будет в несколько раз меньше, чем  $\beta$ . Так как прочность твердых тел равна прочности слабейшего сечения в них, недоста-

точно сказать (и знать), что вещество А служило адгезивом. Как его приготовили? Какого рода дефекты остались в нем? Чтобы понять результаты опытов над адгезионными соединениями, нужны почти бактериологические сведения о них. Как для бактериолога гель, содержащий одну весовую часть бактерий туберкулеза на  $10^{12}$  частей агара, совсем не похож на гель, в котором палочек Коха нет, так и для исследователя прочности кубический сантиметр твердого тела, в котором какой-либо кубический микрон содержит острую трещину, решительно отличается от другого  $\text{см}^3$ , в котором острых трещин нет.

Состав адгезива может различно влиять на сопротивление отрыву  $f$  и на  $f_m$  также потому, что коэффициент  $\alpha$  меняется с составом. Вообще говоря,  $\alpha$  тем больше, чем больше разница  $E - E_1$  или отношение  $E/E_1$ ; напомним, что  $E$  — модуль упругости субстрата, а  $E_1$  — адгезива. Изменяя химическую природу адгезива, изменяют и его  $E_1$ . Некоторые кривые прочности с максимумом может быть получаются оттого, что при составе, соответствующему максимуму,  $E = E_1$  и  $\alpha = 1$ . Предположим, например, что два резиновых грибка склеиваются каучуковым адгезивом и что состав адгезива систематически изменяют, вводя все больше хлора в каучук. Сопротивление отрыву  $f$  в этой системе может сначала расти, потому что  $E_1$  увеличивается с количеством хлора и  $E - E_1$  уменьшается; при некоторой концентрации хлора  $E_1 = E$  и  $f$  достигает наибольшего значения; и при дальнейшем введении хлора  $E_1$  становится больше  $E$ ,  $\alpha$  опять растет и  $f$  опять падает. И это объяснение было бы легко проверить; достаточно было бы заменить резиновые субстраты стеклянными или стальными, для которых  $E$  оставалось бы во всех случаях гораздо большим, чем  $E_1$ ; в этих системах не наблюдалось бы максимума. Неправильная гипотеза виновата в том, что такое сравнение не было проведено.

Различие в величинах остаточных напряжений  $s$  уже много раз привлекалось к объяснению неполного сходства между воздействием состава на  $f$  и на  $f_m$ . Релаксация напряжений в свободном бруске адгезива во многих случаях проходит легче и полнее, чем в «блине», зажато между двумя жесткими субстратами; следовательно, величина  $\frac{\xi}{\beta} - s$  в бруске часто будет больше, чем в клеевом шве.

При рассмотрении склеек встык обычно позволительно допускать, что субстраты совершенно не деформируются в процессе разрыва. Такое допущение редко оправдано для склеек внахлестку и никогда — для отслаивания и расслаивания. В этих системах, величины  $f$  и  $\Gamma$  не имеют физического смысла, если читателя не осведомляют о размерах и механических свойствах субстратов или если экспериментатор не обращал на них внимания.

Сказанное можно пояснить на примере, приведенном в статье<sup>30</sup>. Гидроксилсодержащий полиэфир конденсировали со смесью  $p$ ,  $p'$ ,  $p''$  трифенилметантриизоцианата  $(\text{OCN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{CH}$  и гексаметилендиизоцианата  $[\text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}]$ ; чем больше ТФТИ было в смеси, тем гуще сшивались цепи, образованные полиэфиром и ГМДИ и, надо думать, тем выше был модуль  $E_1$  полимера. Этот полимер применяли как адгезив между двумя неизвестными субстратами, соединенными внахлестку. Оказалось, что сопротивление сдвигу монотонно уменьшалось по мере увеличения относительного содержания ТФТИ в смеси. Если подложками были пластинки, они сгибались, как показано на рис. 12; стало быть, происходило отслаивание, а не сдвиг. Сопротивление отслаиванию, вообще говоря, тем меньше, чем жестче адгезив; это видно даже из уравнения (12), которое недооценивает влияния жесткости;  $\Gamma$  уменьшается, когда  $E_1$  растет. Следовательно, воздействие концентрации ТФТИ на прочность можно понять так: чем больше ТФТИ, тем больше  $E_1$ ; чем  $E_1$  больше, тем меньше

$\Gamma$ ; и величина  $\Gamma$ , а не истинное сопротивление сдвигу, определила прочность склеек внахлестку. Опять-таки и это объяснение было бы нетрудно проверить, взяв массивные брусы вместо пластинок, но о такой проверке, по-видимому, не подумали.

Все гипотезы, связывающие химическое строение адгезива непосредственно с величинами  $f$  или  $\Gamma$ , неправильны, так как они не принимают во внимание необходимые величины  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $s$ ,  $f_m$  и т. д., не говоря уже о возможности перехода здоровая склейка  $\rightleftharpoons$  порочная склейка. Кроме того, они произвольны, так как основаны на произвольном выборе одних химических единиц и пренебрежении всех других. Укажем на простейший пример, заимствованный из статьи<sup>30</sup>. Сравнивались адгезивы, содержащие молекулы  $RCH_3$ ,  $RCH_2Cl$  и  $RCH_2Br$ . Вывод из наблюдений был, что «разница в адгезионных свойствах галоидсодержащих полимеров может быть объяснена наличием атомов брома и хлора». Как она может быть объяснена, к сожалению, не сказано. Не доказано также, что существенны индивидуальные свойства галоидов (например, строение их электронных оболочек); может быть, сопротивление отслаиванию зависело только от молекулярного веса  $M$  адгезива и изменялось в ряду  $RCH_3$ ,  $RCH_2Cl$ ,  $RCH_2Br$  исключительно потому, что  $M$  изменялось в нем?

Более сложный пример находим у Де Бройна<sup>74</sup>. Алюминиевые пластинки склеивали внахлестку при помощи адгезивов, содержащих эпоксидные смолы и фталевый ангидрид. Все полимеры содержали 0,85 молекулы ангидрида на один эпоксид-радикал, но в них присутствовало также  $n$  групп  $[-OC_6H_4C(CH_3)_2-C_6H_4OCH_2CHONCH_2-]$ , и  $n$  систематически изменяли от 0,05 до 5. Сопротивления сдвигу было значительно больше при  $n > 1,5$ , чем при  $n < 0,5$ . Так как разрывная прочность  $f_m$  свободных полимеров (брусков, пленок и т. д.) обычно возрастает с числом  $n$ , это наблюдение всего проще объяснить привычным сходством между  $f$  и  $f_m$ . Автор предпочел указать на то, что при увеличении  $n$  растет число гидроксильных групп в адгезиве и что, таким образом,  $f$  велико, когда концентрация гидроксидов велика. Очевидно, что возможны и другие, вполне равноценные выводы. Сопротивление сдвигу  $f$  растет, когда количество бензольных колец увеличивается; стало быть эти кольца — причина «адгезии». Присутствие изопропилиденовых радикалов  $(CH_3)_2C$  также увеличивает  $f$ ; стало быть «адгезия» вызвана этими радикалами. Чем больше  $n$ , тем меньше число карбоксильных групп (из фталевого ангидрида); стало быть карбоксильные группы подавляют «адгезию». Этот последний вывод особенно любопытен, так как сторонники молекулярной гипотезы прочности обычно утверждают, что карбоксилы способствуют «адгезии».

Слово адгезия не ставится в кавычки вышеупомянутыми учеными, но в этом обзоре кавычки нужны, чтобы напомнить читателю, что истинная молекулярная адгезия  $A$  не имеет ничего общего с сопротивлением отрыву, сдвигу, отслаиванию и т. д. Адгезия — не единственный термин, употребляемый все (о нем см. также замечания Раевского и Притыкина<sup>75</sup>). Пишут о «клеящей способности» и «клеящих свойствах». Их не существует. Всякое вещество, существующее в жидком или пластическом состоянии, так что им можно заполнить углубления на поверхности субстрата, и способное к затвердеванию в контакте с субстратом, может служить адгезивом.

О словах не стоило бы спорить. Опасность в том, что выражения «адгезия вещества  $A$  к веществу  $B$ » или «клеящая способность  $A$ » вводят читателя в заблуждение, согласно которому сопротивление разрыву одной случайной склейки принимается за постоянное и характерное свойство вещества. Так, сопротивление расслаиванию пленок какого-то поли-



этилена и полиизобутилена П-118 оказалось равным 95 килодинам/см, когда пленки имели некоторую ширину, некоторую толщину, некоторые примеси и т. д.; это сопротивление было бы иным, если бы изменились количество и природа примесей, ширина, толщина и т. д.; поэтому утверждено, что «адгезия» полибутилена к полиэтилену равна 95 килодинам/см нелогично.

Главной причиной популярности ошибочных воззрений является то, что химики-органики, которые, естественно, синтезируют полимерные адгезивы, продолжают работу над ними и в области испытания и применения. К критическому испытанию прочности адгезионных соединений надо привлечь специалистов по измерению прочности и других механических свойств материалов. Так как, вообще говоря, химики-органики не знают наук о сопротивлении материалов, о теории упругости и т. д., доводы, основанные на этих науках, для них не убедительны. Очень любопытно, что Берлин и Басин<sup>10</sup> упоминают работы о полиэтилене, кратко изложенные в разделе III, 2 этого обзора, в отделе, посвященном «морфологии твердой поверхности» (<sup>10</sup>, стр. 56), хотя полиэтилен являлся адгезивом, а не субстратом; а на стр. 196, 197, в работе<sup>10</sup>, описывая употребление полиэтилена в качестве адгезива, пишут, что «очевидно, появление у полиэтилена кислородсодержащих групп...— основная причина» того, что специальная обработка полиэтиленов увеличивает прочность их склеек. Как упоминается в разделе III, 2 (и, конечно, в статьях, в которых опыты были описаны впервые), все адгезионные соединения формировались в атмосфере азота, и в очищенном полиэтилене было меньше кислорода, чем в исходном.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Воюцкий, В. Л. Вакула, Усп. химии, **28**, 701 (1959).
2. J. J. Bickerman, The Science of Adhesive Joints, Academic Press, N. Y., 1961, 1968.
3. J. J. Bickerman, W. Whitney, Tappi, **46**, 420 (1963).
4. J. J. Bickerman, W. Whitney, Там же, **46**, 689 (1963).
5. J. J. Bickerman, Physical Surfaces, Academic Press, N. Y., 1970.
6. M. Nicholas, D. Poole, J. Materials Sci., **2**, 269 (1967).
7. К. Канатаги, Kolloid-Ztschr. Ztschr. Polym., **192**, 51 (1963).
8. Б. З. Каменский, Е. Г. Вострокнутов, М. М. Резниковский, Каучук и резина, **23**, № 8, 35 (1964).
9. N. A. DeBruyne, Trans. Plastics Inst., **27**, 140 (1959).
10. А. А. Берлин, В. Е. Басин, Основы адгезии полимеров, «Химия», Москва, 1969.
11. J. J. Bickerman, Adhesives Age, **2**, No. 2, 23 (1959).
12. J. J. Bickerman, C.-R. Huang, Trans. Soc. Rheol., **3**, 5 (1959).
13. J. J. Bickerman, J. Appl. Chem., **11**, 81 (1961).
14. J. J. Bickerman, SPE., Trans., **2**, 213 (1962).
15. J. J. Bickerman, D. W. Marshall, J. Appl. Polymer Sci., **7**, 1031 (1963).
16. K. Nakao, Sh. Sawada, J. Adhesion Soc. Japan, **6**, 305 (1970).
17. R. H. Hansen, H. Schonhorn, J. Polymer Sci., **B4**, 203 (1966).
18. Г. Н. Буйко, Н. П. Зинченко, Каучук и резина, **19**, № 4, стр. 27 (1960).
19. R. E. Foster, E. B. Winn, Adhesion, **6**, 614 (1962); C. A., **59**, 8977 (1963).
20. Н. С. Смирнов, М. Е. Простаков, Очистка поверхности стали, «Металлургия», Москва, 1965.
21. S. Buchan, Rubber to Metal Bonding, Crosby Lockwood, London, 1959.
22. T. R. Bullett, J. L. Prosser, Trans. Inst. Metal Finishing, **41**, 112 (1964).
23. E. W. Garnish, C. G. Haskins, Aspects of Adhesion, сборник под ред. D. J. Alner, **5**, 259 (1969).
24. В. Г. Раевский, В. Е. Гуль, С. С. Воюцкий, А. Н. Каменский, И. Монева, Изв. ВУЗов, химия и хим. технол., **8**, 131 (1965).
25. В. Г. Раевский, С. С. Воюцкий, В. Е. Гуль, А. Н. Каменский, И. Монева, Там же, **8**, 305 (1965).
26. J. J. Bickerman, J. Materials, **1**, 34 (1966).
27. R. F. Wegman, Adhesives Age, **10**, No. 1, 20 (1967).
28. R. Chadwick, J. Inst. Metals, **62**, 277 (1938).

29. Б. З. Каменский, М. М. Резниковский, Е. Г. Вострокнутов, *Каучук и резина*, **25**, № 1, 35 (1966).
30. Д. А. Кардашев, В. Л. Вакула, *ЖВХО*, **14**, № 1, 4 (1969).
31. H. Bueckle, J. Blin, *J. Inst. Metals*, **80**, 385 (1952).
32. В. И. Архаров, С. Мардешев, *ДАН*, **103**, 273 (1955).
33. I. A. Blech, H. Sello, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1052 (1966).
34. J. M. Black, R. F. Blomquist, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 918 (1958).
35. Н. А. Кротова, Л. П. Морозова, сб. *Исследования в области поверхностных сил*, 1961; стр. 36 (англ. перевода).
36. См.<sup>10</sup>, стр. 127.
37. J. R. Huntsberger, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 1339 (1963).
38. W. T. M. Johnson, *Offic. Dig., Federation Soc. Paint Technol.*, **33**, 1489 (1961).
39. C. L. Weidner, *Adhesives Age*, **6**, No. 7, 30 (1963).
40. J. J. Bickerman, *J. Adhesion*, **1**, 160 (1969).
41. S. L. Reegen, *J. Appl. Polymer Sci.*, **10**, 1247 (1966).
42. В. К. Громов, М. Б. Нейман, В. Л. Вакула, С. С. Воюцкий, *ЖФХ*, **37**, 2077 (1963).
43. С. Савин, Концентрация напряжений около отверстий, ГИТТЛ, М.—Л., 1951.
44. C. Mylonas, *Proc. Soc. Exptl. Stress Anal.*, **12**, 129 (1955).
45. R. T. Shield, *Quart. Appl. Math.*, **15**, 139 (1957).
46. W. G. Moffatt, J. Wulff, *J. Metals*, **1957**, 442.
47. M. Goland, E. Reissner, *J. Appl. Mech.*, **11**, 17 (1941).
48. G. Henning, *Plaste Kautschuk*, **12**, 459 (1965).
49. G. W. Koehn, сб. *Adhesion and Adhesives*, стр. 120. Wiley, N. Y., 1954.
50. A. Matting, K. Ulmer, *Kautschuk Gummi*, **16**, 213 (1963).
51. J. J. Bickerman, *J. Appl. Physics*, **28**, 1484 (1957).
52. K. Fukuzawa, *J. Adhesion Soc. Japan*, **5**, 294 (1969).
53. D. H. Kaelble, *Trans. Soc. Rheol.*, **9**, Pt. II, 135 (1965).
54. S. L. Reegan, *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 279 (1965).
55. S. Mostovoy, E. J. Rippling, Там же, **10**, 1351 (1966).
56. H. Winter, G. Krause, *Aluminium*, **33**, 669 (1957).
57. C. Mylonas, N. A. DeBruyne, сб. *Adhesion and Adhesives* под ред. Дебройна и Гувинка, N. Y., 1951.
58. R. W. Bryant, W. A. Dukes, *Appl. Polymer Symp.* 1966, No. 3, 81.
59. T. B. Crow, *J. Soc. Chem. Ind.*, **43**, 65T (1924).
60. S. W. Lasoski, G. Kraus, *J. Polymer Sci.*, **18**, 359 (1955).
61. J. J. Bickerman, *J. Soc. Chem. Ind.*, **60**, 23 (1941).
62. В. Ф. Бабиц, Ю. С. Липатов, сб. *Поверхностные явления в полимерах*, «Наукова думка», Киев, 1970, стр. 36.
63. J. L. Gardon, *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 265 (1963).
64. J. W. McBain, W. B. Lee, *J. Phys. Chem.*, **31**, 1674 (1927).
65. В. П. Смилга, Б. В. Дерягин, сб. *Клеи и технология склеивания*, Оборонгиз, Москва, 1960, стр. 7.
66. A. F. Lewis, G. A. Tanner, *J. Appl. Polymer Sci.*, **6**, 35 (1962).
67. S. J. Nightingale, *Tin Solders*, Brit. Non-Ferrous Metals Res. Assoc., London, 1932.
68. W. P. Konstantinova, *Acta physicochim. URSS*, **1**, 286 (1934).
69. П. П. Кобеко, Ф. И. Марей, *ЖТФ*, **16**, 277 (1946).
70. С. С. Евминов, А. Т. Санжаровский, П. И. Зубов, *Механика полимеров*, **1965**, № 6, 108.
71. С. С. Воюцкий, А. И. Шаповалова, А. П. Писаренко, *Колл. журн.*, **19**, 274 (1957).
72. С. С. Воюцкий, В. Л. Вакула, *Высокомолекуляр. соед.*, **2**, 51 (1960).
73. См.<sup>10</sup>, стр. 15.
74. N. A. DeBruyne, *J. Appl. Chem.*, **6**, 303 (1956).
75. В. Г. Раевский, Л. М. Притыкин, *Пласт. массы*, **1970**, № 2, 7.

Кливленд, Огайо, США