

УДК 678.01.53

**ВЛИЯНИЕ ПОЛНОТЫ КОНТАКТА НА ПРОЧНОСТЬ АДГЕЗИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ЭЛАСТОМЕР — ТВЕРДЫЙ СУБСТРАТ**

***Н. С. Кореневская, В. В. Лаврентьев, С. М. Ягнятинская,
В. Г. Раевский, С. С. Вуюцкий***

Прочность адгезионных соединений определяется произведением двух независимых величин — площади истинного (фактического) контакта адгезива с субстратом и удельной специфической адгезии (т. е. адгезии, относящейся к единице площади молекулярного контакта).

С каждой из этих величин связаны соответствующие стадии процесса формирования адгезионного соединения. Так, от завершенности процесса формирования зоны контакта зависит величина площади фактического контакта; другая стадия процесса формирования — взаимодействие адгезива с субстратом в зоне молекулярного контакта — определяет величину специфической адгезии.

Эти стадии находят отражение в характере кинетической зависимости прочности адгезионных соединений. Но так как обе стадии протекают одновременно, оценить роль каждой по виду кинетической зависимости не удается. Между тем решение этой задачи оказалось бы полезным для уточнения представлений о механизме взаимодействия адгезива с субстратом.

Для выявления роли каждой стадии при формировании адгезионных соединений следует сопоставить временные зависимости адгезионной прочности и площади фактического контакта. При этом совпадение хода кривых будет указывать на существенную роль процесса течения адгезива по поверхности субстрата. Если же увеличение адгезионной прочности происходит за счет специфической адгезии при неизменной площади контакта, то зависимости адгезионной прочности и площади контакта от времени не совпадут.

Для решения этой задачи в настоящей работе исследовали адгезионное соединение, в котором в качестве адгезива был использован бутадиенакрилонитрильный сополимер СКН-40. Субстратом служила шлифованная поверхность пасты, изготовленной из смеси порошка канальной сажи со связующим — поливиниловым спиртом (объемное соотношение наполнителя и связующего 3:1). Методика изготовления субстратов из порошкообразных наполнителей подробно описана в работе [1].

Полнота контакта поверхностей оценивалась известным оптическим методом Мехау [2], основанным на нарушении явления полного внутреннего отражения в местах контакта. Следует, однако, заметить, что разрешающая способность прибора не превышает половины длины волны видимого света.

В настоящей работе был применен прибор (рис. 1), усовершенствованный В. В. Лаврентьевым и пригодный для измерений площади фактического касания при одновременном измерении величины сдвигового усилия. В основании призмы помещают адгезив в виде тонкой прозрачной пленки, нанесенной из раствора на стеклянную пластинку. Адгезив обращен контактной поверхностью вниз, к субстрату. Образец субстрата диаметром 0,8 см закрепляют в металлическом держателе подвижной системы. В отсутствие контакта наблюдается явление полного внутреннего отражения на границе адгезив — воздух. В местах контакта поверхностей это

явление нарушается, и ослабление отраженного светового потока фиксируется системой фотоэлементов и регистрирующим самопишущим потенциометром ЭПП-09 как величина площади фактического контакта (в квадратных сантиметрах).

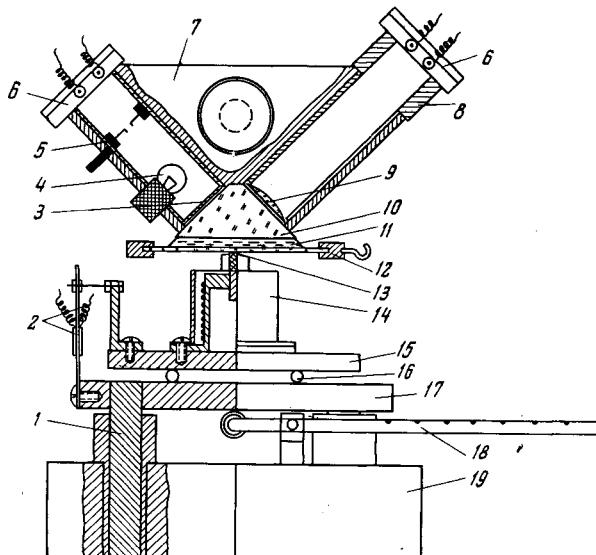


Рис. 1. Схема прибора для определения площади фактического контакта:

1 — скользящая опора, 2 — пружина с датчиками сопротивления, 3 — матовое стекло, 4 — газосветная лампа, 5 — диафрагма, 6 — фотоэлемент, 7 — кронштейн, 8 — тубус, 9 — линза, 10 — призма, 11 — смазка, 12 — подвижная пластина, 13 — образец, 14 — электропечка, 15 — плита, 16 — ролики, 17 — стол, 18 — рычаги, 19 — основание

Полнота контакта ϕ оценивается как отношение S/S_n , где S — фактическая, а S_n — номинальная площадь контакта.

Во всех исследованных случаях номинальная площадь контакта составляла $0,50 \text{ см}^2$. Величина начального сдвигового усилия, отнесенного к единице площади номинального контакта, характеризует прочность адгезионных соединений.

Результаты опытов по выяснению влияния толщины пленки адгезива на изменение полноты контакта приведены ниже:

Толщина пленки, мм	0,09	0,15	0,20
Время установления равновесной полноты контакта, τ , мин.	30	39	58
Полнота контакта, $\phi = S/S_n$	0,56	0,50	0,60

Давление контакта составляло $0,2 \text{ кГ/см}^2$ или $0,2 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$.

Из приведенных данных видно, что при всех исследованных значениях толщины пленки адгезива (толщину свободной пленки определяли оптиметром ИКВ) полнота контакта довольно мала, а скорость установления равновесной площади фактического контакта при постоянном давлении зависит от толщины пленки. Увеличение толщины пленки адгезива приводит к уменьшению давления, передаваемого на контактную поверхность, вследствие роста деформации образца полимера. По этой причине время τ , необходимое для достижения равновесного значения ϕ , растет с ростом толщины пленки. Это согласуется с полученными ранее данными о влиянии толщины образца полимера на полноту контакта [3]. Чтобы исключить влияние этого фактора, в последующих опытах всегда использовали пленки адгезива одинаковой и минимальной толщины ($0,07$ — $0,10 \text{ мм}$).

Применение оптического метода позволяет выяснить влияние давления и длительности контакта на полноту контакта адгезива с субстратом.

Зависимость полноты контакта от давления в пределах 0,1—13,0 кГ/см² (0,1—13,0 · 10⁵ н/м²) представлена на рис. 2. Данные указывают на рост φ с увеличением давления p до 5,0—6,0 кГ/см² (5,0—6,0 · 10⁵ н/м²).

Время τ установления равновесной площади фактического контакта связано с давлением p эмпирическим уравнением: $\tau = Ae^{-Kp}$, где A и K — константы, определяемые из опыта. При $p = 0 \tau = A$; при $p = \infty \tau = 0$. Это указывает на возможность сокращения времени достижения максимального контакта за счет увеличения давления.

На рис. 3 приведены зависимости площади фактического контакта и величины начального сдвигового усилия от длительности контакта адгезионного соединения СКН-40 — субстрат из сажи и связующего. Опыты проводили при давлениях 0,1; 0,6 и 1,0 кГ/см² (0,1; 0,6; 1,0 · 10⁵ н/м²). Скорость сдвига — 45 мм/мин.

Когда площадь фактического контакта (рис. 3) достигает равновесного значения, удельное сдвиговое усилие, принятое за характеристику адгезионной прочности, еще продолжает расти.

Поскольку зависимости адгезионной прочности и площади фактического контакта от времени не совпадают, это, как говорилось выше, может указывать на существенное влияние процессов, способствующих повыше-

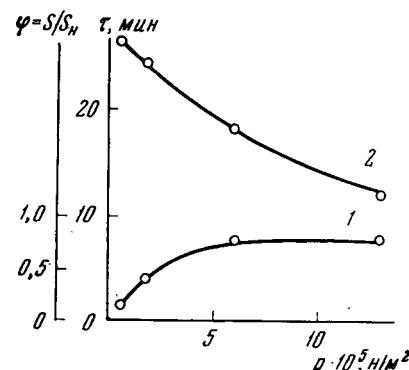


Рис. 2. Зависимость полноты контакта φ (1) и времени установления равновесного значения полноты контакта τ (2) от давления p при формировании адгезионного соединения СКН-40 — сажевый субстрат

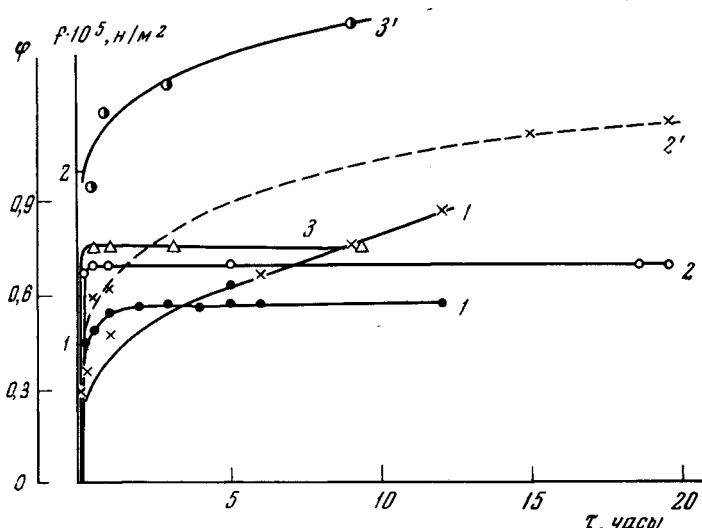


Рис. 3. Влияние длительности контакта τ эластомера СКН-40 с субстратом из канальной сажи на величину полноты контакта φ (1', 2', 3') и сопротивление сдвигу f (1'', 2'', 3'')

1, 1' — 0,1 кГ/см² или 0,1 · 10⁵ н/м²; 2, 2' — 0,6 кГ/см² или 0,6 · 10⁵ н/м²;
3, 3' — 1,0 кГ/см² или 1,0 · 10⁵ н/м²

нию специфической адгезии. В случае адгезионного соединения, состоящего из эластомера — адгезива и твердого субстрата, возможные процессы сводятся, по-видимому, к диффузии активных центров молекул эластомера по поверхности субстрата и установлению адсорбционной связи

между ними. Совпадение максимального количества активных центров адгезива и субстрата [4—6] обеспечивает получение более прочных адгезионных соединений.

Вывод о существенном влиянии специфической адгезии на прочность адгезионных соединений справедлив для зеркально гладких поверхностей. Так, в случае аутогезии эластомеров процессом, ответственным за повышение прочности адгезионного соединения, следует считать взаимодиффузию сегментов молекул. Опыт показывает (рис. 4), что в аутогезионном соединении СКН-40 рост аутогезионной прочности продолжается, когда плотность контакта уже достигнута.

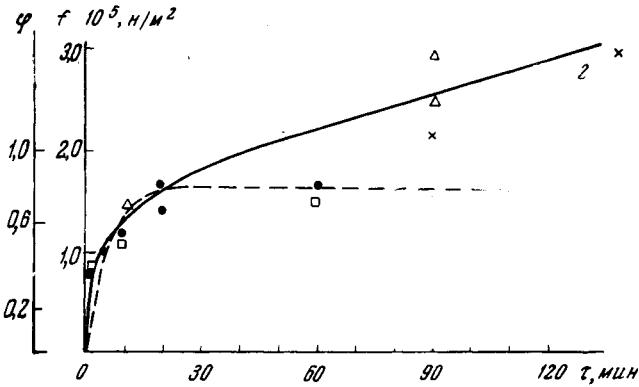


Рис. 4. Зависимость полноты контакта ϕ (1) и сопротивления сдвигу f (2) от времени контакта τ для аутогезии СКН-40

Если же твердый субстрат обладает известным микрорельефом, то несовпадение адгезионной зависимости и плотности контакта во времени может быть следствием увеличения площади контакта в результате заполнения эластомером микродефектов этой поверхности [7—8]. Постоянство значе-

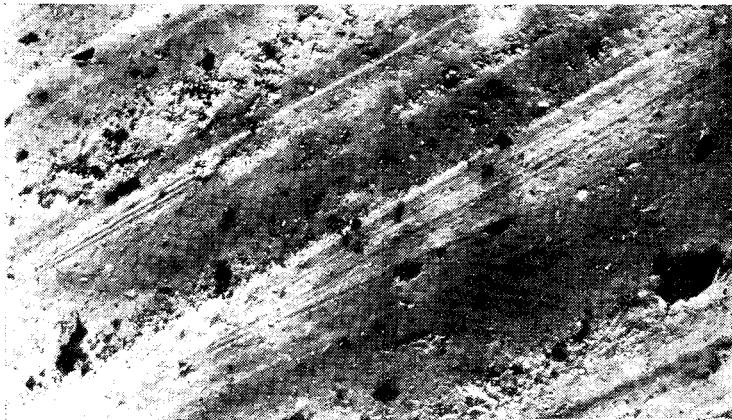


Рис. 5. Микрофотография поверхности сажевого субстрата

ний ϕ при продолжающемся росте адгезионной прочности будет тогда говорить о затекании полимера в микродефекты поверхности субстрата (поры и трещины) на глубину, не превышающую половины длины волны.

Для уточнения роли микрореологических процессов был исследован рельеф поверхности сажевого субстрата электронномикроскопическим методом *.

* Авторы выражают благодарность В. Ф. Мальцеву за выполнение части работы на кафедре колloidной химии МИТХТ им. М. В. Ломоносова.

Микрофотография двухступенчатой коллодиево-угольной реплики с поверхности шлифованного субстрата приведена на рис. 5. На рисунке видны отчетливые темные пятна, которые представляют собой извлечение репликой материала субстрата. Рельеф поверхности характеризуется параллельно расположенным бороздами — следами шлифования. Глубина борозд, измеренная по микрофотографиям, равна 50—150 μ , т. е. меньше предела разрешения прибора.

Следовательно, рост прочности адгезионного соединения эластомер — твердый субстрат может быть обусловлен не только повышением специфической адгезии (в результате поверхностной диффузии), но и увеличением полноты контакта или заклиниванием тяжей эластомера в микродефектах поверхности субстрата.

Выводы

1. Применен усовершенствованный метод Мехау для исследования влияния условий формирования адгезионных соединений эластомер — твердый субстрат и эластомер — эластомер на прочность соединений и полноту контакта адгезива с субстратом.

2. Показано, что в обоих случаях рост адгезионной прочности со временем наблюдения продолжается и после установления равновесного значения полноты контакта. При этом предполагается, что несовпадение хода кинетических зависимостей полноты контакта и прочности аутогезионного соединения эластомер — эластомер обусловлено процессами объемной диффузии, а в случае адгезионного соединения эластомер — твердый субстрат — процессами микрореологии и поверхностной диффузии.

2-й Московский государственный
медицинский институт

Московский институт тонкой химической
технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
23 VI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Вояцкий, С. М. Ягнятинская, Л. С. Фрумкин, С. Н. Елисеева, В. Г. Раевский, Заводск. лаб., 30, 1222, 1964.
2. И. В. Крагельский, Трение и износ, Машгиз, 1962.
3. В. В. Лаврентьев, Высокомолек. соед., 4, 1151, 1962.
4. D. Taulog, J. Vitzler, Industr. and Engng. Chem., 50, 928, 1958.
5. Д. Ратцлер, Сб. Химия и технология полимеров, 1960, № 10, 138; 1960, № 11, 134.
6. С. С. Вояцкий, В. Е. Гуль, Чжан Инь-си, В. Л. Вакула, Высокомолек. соед., 4, 285, 1962.
7. В. Е. Гуль, Л. Л. Кудряшова, Сб. Адгезия полимеров, Изд. АН СССР, 1963, стр. 134.
8. В. Е. Гуль, Л. Л. Фомина, Высокомолек. соед., 7, 45, 1965.

THE EFFECT OF CONTACT COMPLETENESS ON THE STRENGTH OF ADHESIVE JOINTS OF ELASTOMER-SOLID SUBSTRATE

N. S. Korenevskaya, V. V. Lavrent'ev, S. M. Yagnyatin'skaya,
V. G. Raevskii, S. S. Voyutskii

Summary

It was studied the effect of conditions of formation of adhesive joints of elastomer-solid substrate and elastomer-elastomer on the completeness of the contact of adhesive with substrate and on the joint strength. The growth of the adhesion strength is continued after the setting of the equilibrium area of the actual contact. The lack of correlation between the kinetics of contact completeness and joint strength in case of autohesion is related to volume diffusion. In case of adhesion joint elastomer-solid substrate there are possibly micrорeological and surface diffusional processes.