

ОБЗОРЫ

УДК 678.01:53

ТЕОРИЯ АДГЕЗИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ***Я. О. Бикерман*****Основные правила ***

1. Прочность адгезионных соединений, в частности, склеек — механическое понятие. Разрывное усилие kleевых соединений — такая же механическая характеристика материала, как прочность стержня или балки. Во всех случаях разрыв начинается в точке, где локальное напряжение раньше, чем в других точках, — становится более локальной прочности. Средние значения напряжения и прочности гораздо менее существенны. Соотношение между средними и локальными величинами рассмотрено ниже, в разделе о «здоровых» склейках.

Никто, вероятно, не станет возражать против первого правила, а между тем вытекающие из него следствия противоречат некоторым широко распространенным воззрениям. Самое важное, первое следствие состоит в том, что адгезии, как независимой физической величины, не существует. Выражения вроде «влияние молекулярного веса на адгезию полимера» или «различие между адгезией полимера к стеклу и к стали» могут ввести читателя в заблуждение. В первом случае речь идет обычно о влиянии молекулярного веса (M) на сопротивление склейки разрыву или расслаиванию, а во втором — о различии между этими сопротивлениями, когда субстратом является стекло или сталь. Дело не в терминологии, а физической сущности основных понятий. Изменение M обусловливает изменение механических и других свойств полимера. Вследствие этого распределение напряжений (при приложении внешней силы) в адгезиве и в подложке меняется. Следовательно, меняется и то локальное напряжение, которое вызывает появление трещины. В то же время распределение напряжений зависит не только от механических свойств адгезива, но и от свойств субстрата и геометрии склейки. Таким образом, вполне возможно, что увеличение M увеличит сопротивление разрыву для склеек встык, не изменит этого сопротивления для склеек внахлестку и уменьшит сопротивление расслаиванию, или, что влияние M на сопротивление разрыву будет различно для стеклянных и стальных субстратов. Следовательно, невозможно говорить о воздействии молекулярного веса на адгезию вообще **.

Второе важное следствие первого правила состоит в том, что некоторые сведения из теории упругости и пластичности и сопротивления материалов необходимы для понимания разрушения kleевых соединений.

2. Когда kleевое соединение (между kleем К и субстратом С) разрушают внешней силой, разрыв, за редчайшими исключениями, происходит в толще какого-либо

* Теория адгезионных соединений, подробно изложенная автором в книге [1] (второе издание ожидается в 1968 г.), по-видимому, мало известна в СССР. Ее основные положения даны в настоящем обзоре. Из-за ограниченности его объема, математические и экспериментальные доказательства теории изложены кратко и читателю придется обратиться к подлиннику за более детальными сведениями. (Примечания автора.) (Перевод под редакцией В. Г. Раевского).

** Этот тезис автора неверен. Адгезия как независимое физическое понятие является такой же объективной реальностью, как когезия, и аналогично последней для количественной оценки адгезии необходимо ввести понятие об удельной адгезионной энергии. Последняя является такой же независимой физической величиной, как величины удельных когезионных энергий.

При разрушении адгезионных соединений (или склеек по терминологии автора) мы действительно определяем не адгезионную прочность и не удельную адгезионную энергию, а сопротивление соединения разрушению при данном виде и режиме испытания, аналогично испытанию полимеров при разрыве, раздире и т. д. Поэтому определяемые при этом величины действительно не являются независимыми физическими константами. (Прим. ред.)

материала (К или С) или в тонком пограничном слое материала, а не по границе контакта.

Вывод этого правила основан на теории вероятности. Все поверхности твердых тел шероховаты и, следовательно, граница между С и К состоит из бесчисленных мельчайших выпуклостей и углублений. Поэтому вероятность того, что разрыв произойдет точно по сложному профилю межфазной границы, мала. Приближенные расчеты показывают, что трещина длиною в 11 атомов точно между С и К в 10^5 раз менее вероятна, чем трещина той же длины, но находящаяся всецело в фазе С или К. Достойно внимания и то, что представления о межфазном разрыве встречают затруднения и в чисто механической трактовке теория адгезионных соединений [2].

Существуют опытные доказательства второго правила. Особенно убедительны наблюдения Громова [3], который прижимал радиоактивный полипропилен к обычному полипропилену или к стеклу. Как только время соприкосновения между К и С было достаточно, чтобы вызвать измеримое сопротивление разрушению (т. е. как только воздух между К и С вытесняли), определенное количество радиоактивного полипропиэла (несколько мономолекулярных слоев) оставалось на подложке после разрушения склейки. Точного разделения двух фаз не происходило.

Важный вывод из второго правила заключается в том, что молекулярные силы между двумя веществами (т. е. силы, действующие через границу между С и К) никак не определяют сопротивление разрыву склейки, наблюдаемому экспериментально, так как разрыв происходит в другом месте, и внешней силе не нужно преодолевать это молекулярное притяжение. Величина этой силы не зависит от величины такого притяжения. Таким образом, прежние теории, по которым интенсивное притяжение сквозь межфазную границу является необходимым условием прочности адгезионных соединений, и прежние рекомендации по повышению полярности адгезива с целью увеличения этой прочности оказываются совершенно необоснованными. Любое вещество может быть и адгезивом и субстратом. Если удастся достичь молекулярного соприкосновения между любым твердым телом А и любым твердым телом Б и если этот контакт не нарушится потом из-за какой-нибудь химической реакции или по другой причине, механический разрыв соединения произойдет не между А и Б, а либо в А, либо в Б *.

Классификация склеек

Издавна известным классом склеек является класс крючечных склеек. Субстраты этих склеек — волокнистые или пористые материалы (бумага, картон, различные ткани или продукты порошковой металлургии). Жидкий адгезив затекает в поры этих материалов и затвердевает вокруг нитей, волокон и т. д., образуя «рюшки». После затвердевания субстрат и адгезив невозможно механически отделить друг от друга по чисто геометрическим причинам; если приложить к такой склейке достаточное разрушающее усилие, то либо клей, либо бумага (или оба материала) разрушаются **.

Очевидно, прочность «рюшечных склеек» зависит, главным образом, от прочности более слабого составляющего склейки. Например, если марка хорошо прилеплена к конверту, то бумага обычно разрушается в своей массе до клеевого слоя, т. е. усилие расслаивания будет зависеть от удельного сопротивления разрушению менее прочной из двух бумаг.

Картон часто состоит из слоев, обладающих различной прочностью. Эта слоистость вызывает недавно описанные [6] неожиданные явления.

Когда подложка представляет собой сплошное твердое тело без пор, крючечные склейки невозможны, и kleевое соединение может быть только «здоровым» или «порочным». В здоровых склейках адгезив К находится по всей поверхности раздела в молекулярном соприкосновении с субстратом С, а в порочных склейках слабый пограничный слой включен между С и К.

Здоровые склейки. Так как разрыв между С и К в повторимых опытах не происходит, то либо С, либо К разрушается, когда внешняя сила достигает достаточной величины. Пусть К слабее С, тогда разрыв проходит в толще адгезива. В таких случаях разрушающее напряжение склейки (f_m) должно быть сходно с разрушающим напряжением (f_m) свободного стержня или свободной пленки адгезива: ведь и тут и там основной процесс — удаление одного ряда молекул клея от таких же молекул другого ряда. Этот вывод подтверждается многочисленными измерениями; например, сопротивление разрыву склеек встык между сталью, очищенным полиэтиленом и сталью было $93 \cdot 10^6$ дин/см², а разрушающее напряжение полиэтиленовой палочки $91 \cdot 10^6$ дин/см² [7].

* Критическое рассмотрение этого тезиса автора проведено в работе Вокуцкого [4]. (Прим. ред.)

** В отечественной литературе эти явления объединяются представлениями о «механической адгезии». Этот термин, безусловно, более удачен, чем «рюшечные склейки» автора. Механическое заклинивание адгезива в дефектах поверхности субстрата может осуществляться тяжами любой формы. Литература по указанному вопросу приведена, например, в [5]. (Прим. ред.)

Во многих случаях различие между f_m и f_M гораздо больше, чем в только что приведенном примере. Причину этого различия можно объяснить на основании приближенного уравнения для f_m :

$$f_m = \frac{1}{a} \left(\frac{\xi}{\beta} - S \right), \quad (1)$$

где ξ — молекулярная когезия адгезива (если разрушается адгезив, а не субстрат); a — коэффициент концентрации напряжений, превышающий единицу, поскольку механические свойства субстрата отличны от механических свойств адгезива; β — коэффициент концентрации напряжений, существующий во всех твердых телах из-за их микроскопической неоднородности; S — напряжение, возникающее в адгезиве во время его затвердевания. Величина ξ/β приблизительно равна сопротивлению разрыву адгезива, т. е. усредненному напряжению, тогда как местное напряжение, порождающее трещину, может быть гораздо большим и почти достигать величины ξ .

Соответствующее приблизительное уравнение для f_M несколько проще:

$$f_M = \frac{\xi}{\beta} - S. \quad (2)$$

Коэффициента a в нем нет, так как разрыву подвергается один, а не два скрепленных между собой материала. Коэффициент β зависит от размера образца. Чем образец больше, тем больше вероятность, что где-нибудь в нем уже существует опасная трещина или другой опасный дефект, поэтому разрушающее напряжение, определяемое экспериментально, обычно тем меньше, чем крупнее образец, т. е. β растет с размером образца. Так как количество адгезива в kleевом соединении очень мало в сравнении с его количеством в стержнях или пленках, служащих для определения f_m , значения коэффициента β в уравнении (2) большей частью превосходят их значения в уравнении (1). Так как условия (например, скорость) затвердевания различны для адгезива в kleевом соединении и для того же вещества в блоке, остаточные напряжения S в уравнениях (1) и (2) тоже не одинаковы.

Таким образом, хотя разрыв адгезива происходит в обоих случаях, напряжения f_m и f_M могут значительно отличаться друг от друга. Тем не менее основное заключение остается в силе: прочность здоровых склеек равна прочности адгезива (если разрушается он, а не подложка), только измерения прочности производятся в разных условиях и на образцах, полученных разными способами. Различие между f_m и f_M в некоторой мере аналогично различию между прочностями вытянутых и блочных образцов полимера (т. е. волокон или блоков).

Отношение между внешней силой и разрушающим напряжением f_m очень сильно зависит от способа приложения силы, т. е. от того, разрывают ли склейку встык, внахлестку, отслаиванием или каким-либо другим способом, но рассмотрение этих вопросов не входит в объем настоящего обзора*.

Слабые пограничные слои. Здоровая склейка может быть представлена схемой: субстрат — слабый пограничный слой — адгезив — слабый пограничный слой — субстрат. Когда внешняя разрушающая сила приложена к такой склейке, разрыв имеет место в одном из слабых пограничных слоев. Так как эти слои обычно очень тонки и невооруженным глазом их не замечают, у наблюдателя создается впечатление, что трещина распространилась от поверхности раздела субстрат — адгезив, т. е. произошел адгезионный разрыв. В действительности, материал слабого пограничного слоя был разрушен когезионно.

В зависимости от применяемых материалов и условий изготовления адгезионных соединений можно различить семь видов слабых пограничных слоев. Три фазы: воздух (или среда, если склейку приготовляют не на воздухе), адгезив и субстрат присутствуют при образовании склейки. Поэтому каждая и любые сочетания из них могут быть причиной дефектности склейки.

1. Воздух остался между адгезивом и субстратом. Такие склейки встречаются очень часто. Всякий раз, когда жидкый адгезив плохо смачивает подложку, пузырьки воздуха остаются в углублениях на поверхности твердого тела. Концентрация напряжений имеет место по контуру каждого пузырька, и трещина в застывшем клее проскаивает от одного пузырька к его соседу.

2. Адгезив — источник наличия слабых пограничных слоев. Промышленный полизтилен — наиболее полно исследованный пример таких адгезивов. Если зерно или щепотку обычного полизтилена расплести на очищенной поверхности твердой подложки и дать отвердеть, полученный нарост легко снять ногтем. Печатная краска плохо держится на обычных полизтиленовых изделиях. Поэтому, казалось бы, можно считать, что полизтилен сам ни к чему не приклеивается и ничто не приклеивается к нему. Эта неспособность к адгезии несколько лет считалась убедительным доказательством химической теории склеек, так как главной

* Указанные вопросы рассмотрены в [8]. (Прим. ред.)

составной частью полиэтилена являются углеводородные цепи, а межмолекулярное взаимодействие, осуществляющееся такими цепями, достаточно мало. Это и является, якобы, причиной слабого притяжения полиэтилена к другим веществам.

Молекулярное объяснение поведения полиэтилена противоречит второму основному правилу (см. выше), что заставило искать иные причины изложенного поведения полиэтилена. Ответ этому был найден в результате следующей серии опытов.

1) Технический полиэтилен, который ни с какой подложкой не склеивается, растворяли в кипящем толуоле и осаждали бутанолом. Полученный осадок не содержал полярных примесей и вообще был по составу ближе к самым длинным неразветвленным цепям $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, чем исходный полимер, и тем не менее он давал прочные (здравые) склейки с любыми металлами и стеклом (один пример таких склеек упомянут выше).

2) Если к 100 г очищенного полиэтилена прибавить несколько дециграммов олеиновой кислоты, смесь теряет способность быть адгезивом: склейки типа металлы — загрязненный полиэтилен — стекло разрушаются с такой же легкостью, как склейки, полученные из неочищенного полиэтилена.

3) Если в 100 г очищенного полиэтилена ввести 1 г олеиновой кислоты и 5 г этилового эфира пальмитиновой кислоты, полученный материал, как адгезив, почти не отличается от очищенного полиэтилена. Ясно, что промышленный полиэтилен содержит низкомолекулярные примеси, которые при его отвердевании концентрируются на поверхности и образуют там покрытие с малой прочностью. В опыте (1) эти примеси были удалены, в опыте (2) одну такую примесь нарочно ввели в полимер, а в опыте (3) сосредоточение примесей в поверхностном слое предотвратили увеличением их растворимости в твердом полиэтилене, введя в него общий растворитель этилпальмитат. Это обеспечивало растворение олеиновой кислоты в полиэтилене как, скажем, ацетоном помогает смешению воды с бензolem.

Выделение олеиновой кислоты на поверхности твердого полиэтилена, содержащего больше 0,1% этой кислоты, удалось доказать измерением поверхностного сопротивления $1/\phi$ смесей в атмосфере влажного амиака [9]. Зависимость $1/\phi$ от концентрации с кислоты оказалась очень сходной с зависимостью f_m от c . Измерение толщины адгезива, остающегося на подложке после разрыва склейки, тоже согласуется с данным выше объяснением.

На основании опытов (1) и (2) можно предположить следующие рекомендации для получения адгезивного полиэтилена: низкомолекулярные примеси, образующие слабый пограничный слой, можно удалить перекристаллизацией или экстракцией, или их можно обезвредить, увеличив их растворимость в твердой фазе. Недавно нашли третий способ [10]. Технический полиэтилен облучают в атмосфере аргона или другого благородного газа. При этом короткие молекулы, накопившиеся в поверхностном слое, сшиваются с другими короткими молекулами или с цепями полизтилена. Слабый пограничный слой испытывает, таким образом, химические превращения, которые увеличивают его механическую прочность в несколько раз. Поэтому две пластиинки облученного полиэтилена можно склеить друг с другом почти любым адгезивом. Следует обратить внимание на то, что облучение проводят в совершенно неактивной среде и никакого увеличения полярности полиэтилена не происходит *.

Слабые пограничные слои второго вида существуют на многих других пластиках. Их присутствие в изделиях из технического поликарбоната удовлетворительно объясняет поведение этого полимера, когда его употребляют как субстрат в склейках [11].

3. Источник наличия слабых пограничных слоев находится на поверхности подложки.

4. Слабый пограничный слой образуется при взаимодействии воздуха и адгезива.

5. То же при взаимодействии воздуха и подложки.

6. То же при взаимодействии адгезива и субстрата. Прежде считали, что химические реакции между этими веществами дают особенно прочные kleевые соединения. В действительности, легче найти примеры, когда химическая реакция разрушает склейку, например, образование порошкообразного сульфида меди на границе латуни с резиной во время вулканизации. Прежде считали, что диффузия адгезива в подложку и подложки в адгезив необходима для получения прочных склеек, а в действительности взаимная диффузия часто предотвращает их образование. Например, золото диффузирует в алюминий скорее, чем алюминий в золото, что приводит к образованию пустот в поверхностном слое золота на границе золото — алюминий [12].

* Эта серия опытов весьма убедительна и указанные в ней приемы могут быть использованы в отечественной практике. Введение веществ типа этилового эфира пальмитиновой кислоты в полизтилен до гранулирования, по-видимому, позволит получать новую марку полизтилена с повышенной адгезионной способностью, что в ряде случаев является необходимым условием возможности применения этого полимера. (Прим. ред.)

7. Взаимодействие воздуха, адгезива и субстрата также приводит к получению слабых пограничных слоев этого вида. Известны примеры как для этого, так и для всех других предыдущих условий образования слабых пограничных слоев *.

Другие теории адгезии

Только несколько лет назад самой распространенной была теория адгезии, по которой сопротивление f_m разрыву склейки предполагалось равным или по крайней мере предопределенным силе (A) притяжения на единицу площади между адгезивом и субстратом. Чтобы усилить это притяжение, рекомендовали использовать полярные молекулы. Как указано выше, эта теория несостоятельна. Даже если бы разрыв происходил точно по границе адгезив — подложка, f_m не равнялось бы A так как разрыв не происходит одновременно по всей поверхности, поскольку поверхность раздела шероховата **.

По другой теории, f_m зависит от поверхностных энергий. Пусть $\gamma_{1,2}$, $\gamma_{1,3}$ и $\gamma_{2,3}$ будут удельные свободные поверхностные энергии на границах воздух — адгезив, воздух — субстрат и адгезив — субстрат. Если площадь контакта между К и С равна единице, то при разрыве, как это предполагается, исчезает энергия $\gamma_{2,3}$ и образуются энергии $\gamma_{1,2}$ и $\gamma_{1,3}$. Можно ожидать, стало быть, что

$$f_m l = \gamma_{1,2} + \gamma_{1,3} - \gamma_{2,3}, \quad (3)$$

где l — абсолютное растяжение адгезива до момента разрушения. Ясно, что уравнение (3) теряет смысл, когда разрыв происходит не по межфазной границе, т. е. во всех повторимых опытах. Кроме того, величина l зависит не только от природы, но и от толщины h адгезивного слоя, так что левая часть уравнения (3) меняется с h , а правая от него не зависит. Это противоречие пытаются обойти предположением, что l в (3) обозначает расстояние, на которое надо отдалить друг от друга два соседних ряда молекул, чтобы вызвать разрыв, т. е. что l равно двум или трем ангстремам. Так как не существует достоверных способов измерения $\gamma_{1,2}$, $\gamma_{1,3}$ и $\gamma_{2,3}$ [43], приходится приписывать им значения, считающиеся наиболее вероятными в настоящее время. В этом случае обычная величина правой части уравнения (3) колеблется между 100 и 1000 дин/см², а $f_m l$ в большинстве случаев равняется 1—10 дин/см. Таким образом, снять указанное выше противоречие в уравнении (3) невозможно.

Электростатическая теория предполагает, что сопротивление разрыву f_m равно электростатическому притяжению между адгезивом и подложкой. Она неверна, так как противоречит второму основному правилу. Если бы она была применима к f_m здоровых склеек, пришлось бы заключить, что сопротивление разрыву всех твердых тел (а не только склеек) обязано электростатическому эффекту. Если бы эта теория была бы правильной, хоть для каких-либо склеек, то эти склейки почти все разрушились бы во время грозы или при высокой влажности воздуха. Как известно, в действительности склейки не так чувствительны к погоде.

Наконец, диффузионная теория неприменима ни к крючечным, ни к порочным склейкам, а также ее нельзя применять к очень многим здоровым склейкам, так как в них немыслима измеримая диффузия.

Обзор и критику прежних теорий адгезии можно найти в [14] и [45].

* Пункты 4, 5 и 7 являются излишними, поскольку они охватываются пунктом 1. Пункты 2 и 3 целесообразно объединить и ограничиваться рассмотрением трех принципиально возможных случаев слабости зоны контакта адгезива с субстратом: 1) слабость зоны раздела фаз обусловлена неполнотой контакта адгезива с субстратом, вследствие неполного заполнения адгезивом рельефа поверхности субстрата. Наличие воздушных включений в этом случае не только снижает истинную площадь контакта, но и приводит к появлению локальных концентраций напряжений. Дефектная зона в этом случае не имеет объема и следует говорить о дефектности границы раздела фаз; 2) слабость зоны контакта обусловлена наличием на поверхности адгезива или субстрата слоя пониженной когезионной прочности; 3) слабость зоны контакта обусловлена образованием промежуточного слоя пониженной когезионной прочности вследствие химического или физического взаимодействия адгезива с субстратом аналогично, например, явлению перевулканизации резин. (Прим. ред.)

** Этот тезис автора неточен. Прочность адгезионного соединения должна и действительно определяться силами притяжения (A) между адгезивом и субстратом, но до тех пор, пока эти силы не превышают когезионных сил в адгезиве, субстрате или ослабленных промежуточных слоях. Что касается неравенства между силами A и f_m , то по своему физическому смыслу они несравнимы, поскольку силы A характеризуют удельную адгезионную энергию, а силы f_m — сопротивление разрушению.

Выходы

Дан обзор теории kleевых соединений, основными положениями которой являются: прочность склеек — это механическое свойство и поэтому подлежит рассмотрению с точки зрения механики; разрыв почти никогда не происходит точно по границе адгезии — субстрат. Отсюда вытекает, что адгезия как независимой величины не существует и что молекулярные силы между адгезивом и субстратом не определяют сопротивления разрыву.

Орион. Инк.
США

Поступила в редакцию
20 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. J. J. Bikerman, *The Science of Adhesive Joints*, N. Y., 1961.
2. Р. Л. Салганик, Ж. прикл. мат. и мех., 27, 1468, 1963.
3. В. К. Громов, М. Б. Нейман, В. Л. Вакула, С. С. Вуюцкий, Ж. физ. химии, 37, 2077, 1963.
4. С. С. Вуюцкий, Механика полимеров, 1966, 728.
5. В. Г. Раевский, Диссертация, 1962.
6. J. J. Bikerman, W. Whitney, TAPPL, 46, 420, 689, 1963.
7. J. J. Bikerman, S. W. Marshall, J. Appl. Polymer Sci., 7, 4031, 1963.
8. Конструкционные материалы (серия «Энциклопедия современной техники»), изд-во «Советская энциклопедия», том I, стр. 384, 1963.
9. J. J. Bikerman, SPE Trans, 2, 213, 1962.
10. R. H. Hansen, H. Schonhorg, J. Polymer Sci., B4, 203, 1966.
11. В. Г. Раевский, А. Н. Каменский, И. Монева, В. Е. Гуль, С. С. Вуюцкий, Изв. ВУЗов СССР, Химия и химич. технол., 3, 305, 1965.
12. I. A. Blech, H. Sello, J. Electrochem. Soc., 113, 1052, 1966.
13. J. J. Bikerman, Phys. Stat. Solidi, 10, 127, 1965.
14. Г. Д. Андреевская, Высокопрочные ориентированные стеклопластики, Госхимиздат, 1966, стр. 162.
15. Б. З. Каменский, Е. Г. Вострокнутов, М. М. Резниковский, Каучук и резина, 1964, № 8, 35.