

УДК 541.64:620.179.4

**О ЗАВИСИМОСТИ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ
ОТ ПЛОЩАДИ МОЛЕКУЛЯРНОГО КОНТАКТА**

**Л. Ф. Плиско, В. В. Лаврентьев, В. Л. Вакула,
С. С. Богоцкий**

С молекулярно-кинетической точки зрения прочность адгезионного соединения σ при условии его разрушения на границе адгезив — субстрат приблизительно можно выразить произведением двух независимых величин: числа молекулярных связей на единице площади контакта n и прочности одинарной связи f . Таким образом

$$\sigma = n \cdot f \quad (1)$$

О роли площади молекулярного контакта в адгезионном соединении упоминалось неоднократно [1—3], однако систематического изучения кинетики формирования адгезионного контакта не проводилось.

Истинная площадь контакта слагается из площадей молекулярного контакта на участках макроскопического контакта S , называемого в дальнейшем площадью фактического контакта Φ . Под фактическим контактом мы понимаем область, примыкающую к поверхности субстрата, находясь в которой молекулярные цепи адгезива в процессе теплового движения могут приблизиться к поверхности субстрата на расстояние, достаточное для образования прочной связи. Число связей, существующих в данный момент, будем называть молекулярым контактом.

В данной работе были исследованы кинетические зависимости площади фактического контакта и прочности адгезионного соединения, в котором адгезивом служил полизобутилен (ПИБ) (опланол В-150), а в качестве субстрата было использовано силикатное стекло.

ПИБ прессовали в виде таблеток диаметром 8 и толщиной 0,5 мм, которые наклеивали на металлический держатель. В основу методики изготовления таблеток адгезива была положена методика, описанная в работе [4]. Держатель с образцом прижимали к поверхности субстрата давлением p , выдерживали в контакте необходимое время, затем отрывали. Сопротивление отрыву регистрировали силоизмерительной системой.

Площадь фактического контакта регистрировали известным оптическим методом Мехау [5] на установке, позволяющей одновременно определять также и адгезионную прочность методом нормального отрыва.

Относительная площадь фактического контакта представляет собой отношение S / S_n , где S — фактическая, а S_n — номинальная площадь контакта. Исходная номинальная площадь контакта составляла $0,5 \text{ см}^2$, однако она не оставалась постоянной в ходе эксперимента вследствие вязкого течения эластомера под нагрузкой; изменение S_n регистрировали при помощи окуляр-микрометра.

Адгезионную прочность рассчитывали по формуле

$$\sigma = \frac{F}{S_n \cdot \varphi}, \quad (2)$$

где F — сопротивление отрыву.

Описанное выше устройство позволяет исследовать влияние давления и времени на площадь фактического контакта и адгезионную прочность.

Из рис. 1, а видно, что даже при достижении равновесного значения площади фактического контакта адгезионная прочность продолжает расти. Это явление наблюдается во всем исследованном интервале давлений. При традиционной постановке эксперимента удалось обнаружить непре-

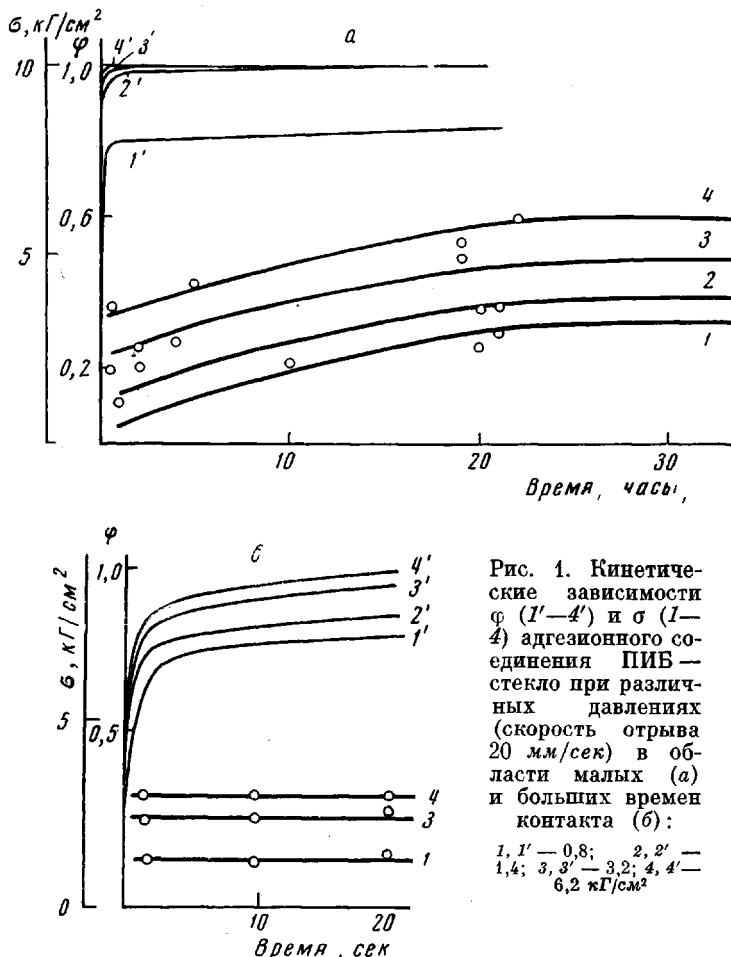


Рис. 1. Кинетические зависимости ϕ ($1'-4'$) и σ ($1-4$) адгезионного соединения ПИБ — стекло при различных давлениях (скорость отрыва 20 мм/сек) в области малых (а) и больших времен контакта (б):
 1, 1' — 0,8; 2, 2' — 1,4; 3, 3' — 3,2; 4, 4' — 6,2 kg/cm^2

рывный рост прочности в исследуемом интервале времени от 30 мин. до 20 час. С целью выявления общей тенденции временной зависимости прочности адгезионного соединения эксперимент был спланирован методом двухфакторного ротатабельного планирования второго порядка [6]. Было получено уравнение с адекватной 95%-ной достоверностью. Канонический анализ уравнения показал, что описываемая этим уравнением поверхность отклика является поверхностью, имеющей экстремум, выходящий за центр эксперимента.

На рис. 2 приведен графический анализ уравнения, где отмечены контурные кривые с равными значениями прочности. Кривые являются эллипсами, которые несколько более вытянуты по оси времен, что указывает на большее влияние времени на рост адгезионной прочности, чем давления. Далее по этим графикам были построены в именованном виде кинетические кривые адгезионной прочности при различных давлениях (рис. 1, а). Оказалось, что расчетные кривые хорошо совпадают с полученными традиционным методом результатами. Методика планированного эксперимента позволила расширить поле эксперимента и выявить тенденции возрастания адгезионной прочности и определить ошибку эксперимента: коэффициент вариации не превышал 7—10%. Адгезионная проч-

ность в зависимости от времени контакта достигала своего предельного значения на уровнях, соответствующих определенному значению давления. Вероятно, с увеличением давления увеличивается число молекулярных контактов в начальный момент контактирования адгезива с субстратом.

Площадь фактического контакта быстро возрастает в области малых времен контакта, не превышающих 30 сек. Поэтому формирование площади фактического контакта и кинетика роста прочности адгезионного соединения ПИБ — стекло было дополнитель но более подробно исследованы в интервале времени контакта 0—20 сек. Данные этого исследования приведены на рис. 1, б. Как видно, φ при давлении 6,2 кГ/см² достигает предельного значения через 20 сек. При этом адгезионная прочность, рассчитанная по уравнению (2), не зависит от времени. В области малых времен контакта для $\varphi(t)$ оказалось справедливой формула Лаврентьева [7]

$$\ln(1 - \varphi) + \varphi = -pt/\eta, \quad (3)$$

где p — давление при контакте, η — коэффициент вязкости, t — время контакта.

Зависимость $\varphi(t)$, представленная в координатах $\ln(1 - \varphi) + \varphi$ от t , изображается прямой линией, угол наклона которой изменяется в зависимости от давления (рис. 3). По значениям угловых коэффициентов прямых был рассчитан η граничного слоя адгезива, значения которого приведены ниже.

$p, \text{ кГ/см}^2$	0,8	1,4	3,2	6,2
$\eta \cdot 10^{-4}, \text{ пасы}$	0,26	0,28	0,25	0,26

Как видно, η является константой процесса формирования φ , как это имеет место для резин [7], что свидетельствует об определяющей роли высокоэластической деформации граничного слоя эластомера в процессе формирования φ в адгезионном соединении.

Из сравнения кинетических зависимостей $\varphi(t)$ и $\sigma(t)$ в широком интервале времени видно, что макроскопический контакт в основном формируется в течение весьма малого отрезка времени, однако рост прочности адгезионного соединения наблюдается во всем исследуемом интервале времен. Исходя из того, что образование фактического контакта лишь создает условия для возникновения молекулярного контакта, можно предположить, что рост прочности в условиях неизменной φ происходит за счет увеличения числа молекулярных связей. По-видимому, в процессе увеличения молекулярного контакта имеют место как микрореологические процессы затекания адгезива в микропористы субстрата, так и процесс поверхности диффузии, или перераспределение связей на межфазной поверхности, а именно замена энергетически менее прочных связей более прочными. Кинетика молекулярного контакта была ранее описана [8] зависимостью вида

$$n = n_\infty (1 - e^{-vt}), \quad (4)$$

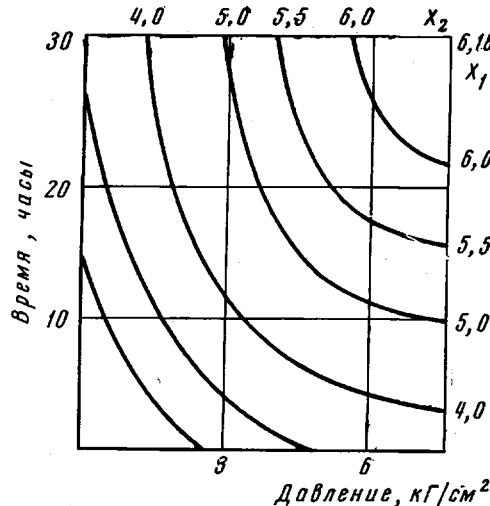


Рис. 2. Вид поверхности отклика, характеризующей прочность адгезионного соединения ПИБ — стекло. Показаны линии равной прочности (кГ/см²)

где n — число связей на единице площади молекулярного контакта; n_∞ — число связей при $t \rightarrow \infty$, v — частота образования связей.

Зависимость $\sigma(t)$, построенная в координатах $\ln(\sigma_\infty - \sigma) - t$, где σ_∞ — адгезионная прочность при $t \rightarrow \infty$, представляет собой прямую линию (рис. 4), следовательно кинетика адгезионной прочности может быть описана уравнением, аналогичным уравнению (4)

$$\sigma = \sigma_\infty (1 - e^{-t/\tau}), \quad (5)$$

где τ — время нахождения сегментов цепи во временном равновесном положении.

τ , определенное по углу наклона прямой, равно $2 \cdot 10^4$ сек. Величина энергетического барьера двухмерной диффузии U для ПИБ, рассчитан-

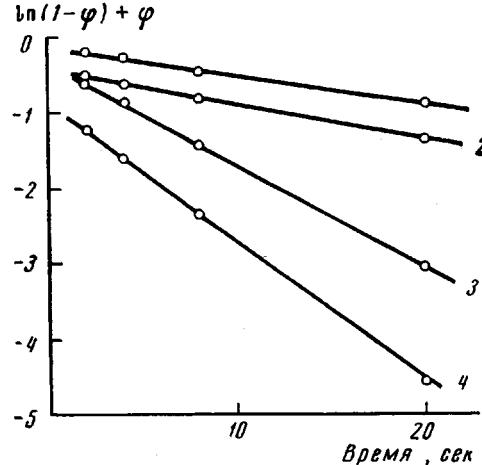


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $\ln(1 - \varphi) + \varphi$ от времени контакта ПИБ — стекло, построенная по данным рис. 1, б

Рис. 4. Зависимость $\ln(\sigma_\infty - \sigma)$ от времени при давлении $6,2 \text{ кГ/см}^2$, построенная по данным рис. 1, а

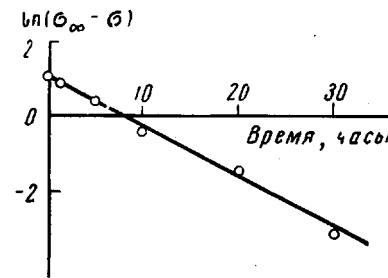


Рис. 4

ная по уравнению $\tau = \tau_0 \cdot e^{U/kT}$ при $\tau_0 = 10^{-12}$ сек. и $T = 300^\circ \text{К}$, равна $22,5 \text{ ккал/моль}$. Необходимо заметить, что величина расчетного значения U зависит от величины константы τ_0 .

В случае, когда взаимодействие между поверхностными молекулярными цепями адгезива и поверхностью субстрата создается межмолекулярными силами, действие которых определяется расстоянием $\lambda = 4-5 \text{ \AA}$, можно оценить величину силы, приходящейся на одну связь $f = U/\lambda$, и число связей $n = \sigma_\infty/f$. После подстановки соответствующих значений величин для ПИБ было найдено, что $n = 1,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ (число связей отнесено к единице площади контакта). Это по порядку величин хорошо согласуется со значением числа связей, полученным из экспериментов по трению [9].

Следовательно, возрастание прочности адгезионного соединения эластомер — стекло при условии образовавшегося макроскопического контакта происходит в основном за счет увеличения плотности молекулярного контакта, т. е. за счет увеличения числа связей между адгезивом и субстратом.

Выходы

Одновременное исследование зависимости площади фактического контакта и прочности адгезионного соединения эластомер — стекло от времени контакта показывает, что величина адгезионной прочности определяется числом межмолекулярных связей, значение которого для контакта полизобутилен — стекло равно $1,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$.

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

Поступила в редакцию
25 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Кореневская, В. В. Лаврентьев, С. М. Ягнятинская, В. Г. Равесский, С. С. Вуюцкий, Высокомолек. соед., 8, 7, 1966.
 2. J. R. Huntsberger, Treatise on Adhesion Science, v. 1, N. Y., 1967.
 3. А. А. Берлин, В. Е. Басин, Основы адгезии полимеров, изд-во «Химия», 1969.
 4. В. Г. Форбс, Л. А. Мак-Леод, Сб. Химия и технология полимеров, 1959, № 4, 12.
 5. И. В. Крагельский, Трение и износ, Машиз, 1962.
 6. В. Б. Тихомиров, Математические методы планирования эксперимента при изучении нетканых материалов, изд-во «Легкая индустрия», 1968.
 7. В. В. Лаврентьев, Докл. АН СССР, 175, 125, 1967.
 8. В. В. Лаврентьев, К. К. Острайко, Механика полимеров, 1967, 1125; К. К. Острайко, Диссертация, 1970.
 9. Г. М. Бартеев, З. Е. Стыран, Высокомолек. соед., 1, 7, 1959; Докл. АН СССР, 121, 87, 1958.
-

ON THE DEPENDENCE OF THE ADHESION STRENGTH ON THE CONTACT AREA

*L. F. Plisko, V. V. Lavrent'ev, V. L. Vakula,
S. S. Voyutskii*

Summary

The investigation of the formation kinetics of the adhesion bond between elastomer and glass by an optical method has shown that the increase in its strength, determined by the direct pull method, observed after establishment of macroscopic contact is due mainly to increase in the molecular contact area, i.e. increase in the number of bonds between adhesive and substrate caused by microrheological processes occurring at the interface and by surface diffusion.
