

А. Д. Зимон

АДГЕЗИЯ

*пленок
и покрытий*

А. Д. Зимон

АДГЕЗИЯ

*пленок
и покрытий*



МОСКВА
ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» 1977

Зимон А. Д.

Адгезия пленок и покрытий. М., «Химия», 1977.

В монографии обобщены исследования по адгезионному взаимодействию пленок и покрытий с твердыми телами. Рассмотрены его причины и особенности. Показано практическое значение этого взаимодействия. Приведены методики определения адгезии пленок.

Книга предназначается для исследователей (физиков и химиков), инженерно-технических работников химической промышленности, а также для преподавателей и аспирантов химико-технологических вузов.

352 с.; 43 табл.; 70 рис.; список литературы 274 ссылки.

З $\frac{20503-003}{050(01)-77}$ 3-77

• Содержание

ПРЕДИСЛОВИЕ	9
О единицах измерения физических величин, применяемых в книге	11
● Глава I. Основные представления об адгезии пленок и покрытий	12
<hr/>	
§ 1. Особенности и классификация адгезионного взаимодействия пленок	12
Основные определения и понятия	12
Особенности адгезии пленок	14
Причины адгезии пленок	15
Анализ существующих теорий, объясняющих причины адгезии	16
Особенности формирования прилипших пленок	18
Методы отрыва пленок	21
§ 2. Количественная оценка адгезионной прочности пленок	23
Особенности количественной оценки адгезионной прочности пленок	23
Определение адгезионной прочности пленок методом их отрыва	25
Соотношение между силой и работой отрыва	27
Определение взаимодействия между адгезивом и субстратом в динамических условиях	30
§ 3. Адгезия и адгезионная прочность	32
Понятие о равновесной работе адгезии	32
Соотношение между равновесной и неравновесной адгезией пленок	34
Возможность экспериментального определения равновесной адгезии	37
Понятие об условной равновесной адгезии	37
§ 4. Адгезия и когезия	39
Адгезионный вид отрыва пленок и связь его с когезионным отрывом	39
Теория «слабых граничных слоев»	42
Соотношения между адгезией и когезией в условиях равновесного процесса	44
Соотношение между адгезионной и когезионной прочностью в условиях неравновесного процесса	46
§ 5. Адгезия пленок и другие виды адгезионного взаимодействия	49
Адгезия пленок и адгезия жидкости	49
Адгезия капель в отвержденном состоянии	52

Адгезия пленок и критическое поверхностное натяжение	54
Связь адгезии пленок с параметрами, характеризующими смачивание	57
Адгезия пленок и адгезия слоя частиц	60
Взаимосвязь между адгезией пленок, жидкости и частиц	61
● Глава II. <i>Методы определения адгезии пленок</i>	64
<hr/>	
§ 6. Методы определения адгезионной прочности пленок	64
Классификация и характеристика методов определения адгезионной прочности	64
Определение адгезии путем одновременного нормального отрыва всей пленки	66
Определение адгезионной прочности методом отслаивания	70
Определение адгезионной и когезионной прочности методом расщепления	73
Определение адгезионной прочности под действием силы, направленной тангенциально к площади контакта адгезива и субстрата	74
§ 7. Косвенные методы определения адгезионной прочности пленок	78
Общая характеристика и классификация косвенных методов	78
Методы, основанные на измерении твердости пленки	79
Определение адгезионной прочности пленок многократным изгибом	80
Другие косвенные методы определения адгезионной прочности	83
§ 8. Методы определения адгезионной прочности тонких пленок	84
Особенности определения адгезионной прочности тонких пленок путем их отрыва	84
Определение адгезионной прочности тонких пленок методом штифтов	87
Определение адгезии без нарушения контакта адгезива и субстрата	88
§ 9. Оценка результатов определения адгезионной прочности	91
Влияние размеров пленки на адгезион- ную прочность	91
Влияние условий отрыва на адгезионную прочность пленок	94
Статистическая обработка полученных результатов	95
Сопоставление адгезионной прочности, определяемой различными методами	97
● Глава III. <i>Адгезия пленок в газовой (воздушной) среде</i>	100
<hr/>	
§ 10. Адгезия под действием молекулярных сил	100
Молекулярные силы	100
Природа молекулярных сил	103
Возможность регулирования	

адгезионного взаимодействия при помощи молекулярных сил	105
Изменения молекулярного взаимодействия при контакте и отрыве пленок	107
Удельная поверхностная энергия и молекулярное взаимодействие	110
§ 11. Возникновение двойного электрического слоя на границе раздела адгезив — субстрат	112
Сила и работа отрыва пленок	112
Учет дискретной структуры двойного слоя	115
Причины возникновения двойного слоя	117
Определение заряда двойного слоя	120
Изменение адгезии за счет электрических сил	122
§ 12. Электрические силы в процессе отрыва пленок при определении адгезионной прочности	126
Зависимость адгезионной прочности от скорости отрыва пленок	126
Особенности проявления электрических сил при расщеплении слюды	128
Стекание зарядов за счет поверхностной проводимости	132
Стекание зарядов за счет туннельного эффекта	135
Изменение электрических сил в результате нейтрализации двойного слоя через газовый промежуток	137
§ 13. Влияние на адгезионную прочность состояния контактирующих поверхностей и свойств внешней среды	142
Адгезия пленок на шероховатых поверхностях	142
Адгезионная прочность в зависимости от состояния поверхности	147
Влияние относительной влажности воздуха на адгезионную прочность	149
Влияние относительной влажности воздуха на работу расщепления слюды	152
Изменение адгезионной прочности при увеличении и уменьшении относительной влажности воздуха	156
Зависимость адгезионной прочности пленок от давления газовой (воздушной) среды	159
Влияние свойств газовой среды на адгезионную прочность	163
§ 14. Изменение адгезии после контакта адгезива и субстрата	166
Влияние на адгезию физико-химического взаимодействия	166
Адгезионная прочность и свойства граничных слоев контактирующих тел	168
Влияние температурно-временной характеристики на адгезионную прочность	171
Влияние температурно-временной характеристики на площадь фактического контакта	173

● Глава IV. <i>Адгезия пленок в жидкой (водной) среде</i>	175
§ 15. Особенности адгезии пленок в жидкой среде	175
Сопоставление адгезионной прочности пленок в воздушной и в жидкой средах	175
Равновесная адгезия пленок в жидкой среде	179
Изменение адгезии пленок в жидкой среде	184
Соотношение между когезией и адгезией в жидкой среде	186
§ 16. Влияние жидкой среды на адгезию пленок	188
Воздействие жидкости на прилипшие пленки	188
Изменение адгезионной прочности в результате проникновения жидкости в зону контакта	191
Расклинивающее давление тонкого слоя жидкости	194
§ 17. Адгезия пленок в зависимости от свойств жидкости и контактирующих тел	198
Адгезия в водных растворах	198
Адсорбционное повижение адгезионной прочности	201
Адгезия пленок и коррозионные процессы	204
Влияние на адгезию площади фактического контакта	205
● Глава V. <i>Адгезия в зависимости от способа формирования пленок</i>	208
§ 18. Адгезия пленок, сформированных из слоя жидкости	208
Методы и процессы образования пленок	212
Смачивание и адгезия пленок	212
Смачивание шероховатых поверхностей расплавами адгезива	213
Адгезионная прочность на шероховатой поверхности	218
Влияние вязкости расплава адгезива и давления на адгезионную прочность	220
§ 19. Адгезия пленок, сформированных из слоя прилипших частиц	222
Основные стадии образования прилипшей пленки из слоя частиц	222
Образование пленок из слоя прилипших частиц в результате трения	223
Образование прилипших пленок в результате процесса схватывания	226
Некоторые особенности образования металлических покрытий схватыванием	230
§ 20. Адгезия пленок, образовавшихся в результате нагрева слоя прилипших частиц	232
Процесс перехода от адгезии частиц к адгезии пленок	232
Адгезия в зависимости от свойств порошка и поверхности	232
Адгезия и особенности процесса нагрева	235
Адгезионная прочность и процесс термоокисления	239

	Влияние газовых включений на адгезионную прочность пленок	242
	Влияние химической модификации полимерных материалов на их адгезионную прочность	244
§ 21.	Адгезия пленок, образовавшихся в результате осаждения частиц из жидкой среды	245
	Некоторые особенности адгезионного взаимодействия пленок, полученных при осаждении из жидкости	245
	Особенности адгезии в процессе эмалирования и нанесения эмульсий	247
	Образование и адгезия слоя парафина	249
	Влияние свойств поверхностей на адгезию парафина	251
	Влияние скорости движения нефти на адгезию парафина	255
§ 22.	Интенсификация процесса образования «прилипших» пленок	258
	Адгезия пленок, образованных путем осаждения частиц из струи плазмы	258
	Адгезия пленок, получаемых напылением в вакууме	261
	Адгезия металлических пленок на полимерных и других неметаллических материалах	263
	Изменение адгезионной прочности под действием ультрафиолетового и γ -излучения, а также ультразвука	266
● Глава VI. <i>Адгезия и отрыв пленок под действием электрического поля</i>		268
§ 23.	Адгезия пленок, сформированных из заряженных частиц или капель	268
	Особенности адгезии пленок, сформированных из заряженных частиц	268
	Зарядка частиц как необходимое условие их адгезии	270
	Влияние свойств контактирующих поверхностей и среды на адгезию пленок в электрическом поле	273
	Адгезия в зависимости от свойств материала пленки	275
	Особенности адгезии пленок, испытывающих действие электрического поля	277
§ 24.	Адгезия пленок, сформированных в результате подачи потенциала на поверхность субстрата	280
	Особенности адгезии пленок, наносимых на заряженную поверхность	280
	Адгезия пленок, образованных в результате электроосаждения	282
	Влияние на адгезию промежуточного слоя	283
	Адгезия пленок и условия электроосаждения	286
	Кинетика и режим процесса электроосаждения	289
	Адгезионная прочность пленок,	

	полученных при помощи различных методов электроосаждения	290
§ 25. Изменение адгезии пленок при наложении электрического поля		293
	Использование энергии электрического поля для варьирования адгезионного взаимодействия пленок	293
	Ослабление адгезии под действием электрического поля	295
	Другие случаи изменения адгезии под действием электрического поля	298
● Глава VII. <i>Адгезия и деформация в процессе формирования и отрыва пленок</i> 300		
<hr/>		
§ 26. Адгезионная прочность при формировании пленок		300
	Адгезионная прочность и внутренние напряжения	300
	Внутренние напряжения и усадка	302
	Внутренние напряжения в зависимости от степени кристалличности и режима охлаждения адгезива	304
	Изменение внутренних напряжений в зависимости от времени формирования пленок	306
	Пути снижения внутренних напряжений	308
§ 27. Влияние внутренних напряжений на адгезионную прочность		311
	Качественная связь между внутренними напряжениями и адгезионной прочностью	311
	Количественная связь между внутренними напряжениями и адгезионной прочностью	312
	Самопроизвольное нарушение адгезионного и когезионного взаимодействий	316
	Влияние шероховатости и формы поверхности субстрата на внутренние напряжения и адгезионную прочность пленки	319
§ 28. Деформация при отрыве пленок		323
	Деформация и напряжения при отрыве пленок	323
	Деформация в зависимости от методов определения адгезионной прочности	326
	Связь между деформацией и адгезионной прочностью	332
§ 29. Деформация и изменение адгезионной прочности		336
	Зависимость адгезионной прочности от толщины адгезива при формировании пленок	336
	Зависимость адгезионной прочности от толщины адгезива при отрыве пленок	337
	Пути изменения адгезионной прочности за счет деформации	342
<i>Литература</i>		345

• Предисловие

Пленки и покрытия широко применяются в народном хозяйстве. Они могут изготавливаться из металлических и неметаллических, а также полимерных материалов. Пленки и покрытия обычно наносят на основу. Возникающая при этом связь между пленкой и основой, т. е. адгезия, влияет на качество выпускаемых изделий, а в некоторых случаях и определяет его.

Адгезия пленок и покрытий является одной из разновидностей явления, именуемого адгезией. Ранее нами [1, 2] были подробно рассмотрены основы адгезии частиц и жидкости. Вопросы адгезии пленок к настоящему времени изложены не только в многочисленных статьях, но и представлены в обобщенном виде [3—8].

Отличительной особенностью настоящей монографии является рассмотрение адгезии пленок в зависимости от способа их формирования: в результате адгезии и последующего охлаждения пленки жидкости, а также после адгезии слоя частиц.

Адгезия пленок оценивается при помощи объективного показателя — адгезионной прочности, которая определяется экспериментально различными методами отрыва пленок.

При изложении материала строго разграничены понятия: истинная адгезия, которая возникает при контакте твердых тел, и адгезионная прочность, при помощи которой измеряется адгезия в результате отрыва пленок.

Адгезия вызвана взаимодействием между молекулами (атомами) контактирующих тел. Единая причина адгезии — взаимодействие молекул — исключает, как это было показано ранее [8], беспредметное сопоставление между молекулярной и электрической теориями адгезии. Адгезионная прочность помимо истинной адгезии зависит еще от ряда причин, в том числе и от способа отрыва пленок. При оценке адгезии и адгезионной прочности решающее значение имеет площадь контакта пленки с поверхностью [9].

Таким образом, позиция автора при изложении вопросов адгезии пленок коротко сводится к следующему: адгезия обусловлена взаимодействием молекул пленки и поверхности и зависит от площади контакта между ними. Фактически при отрыве пленок измеряется адгезионная прочность, которая не равна истинной адгезии. Адгезия пленок определяется условиями их формирования и тесно связана с адгезией жидкости и частиц.

Содержание монографии базируется на результатах работ отечественных школ и направлений, связанных с именами таких ученых, как В. А. Каргин, Б. В. Дерягин, Ю. С. Липатов, В. Е. Гуль, Г. М. Бартнев, С. С. Воюцкий и др. Кроме того, в монографию включены сведения, опубликованные за рубежом по вопросам адгезии пленок.

Из рассмотрения исключены клеи и процесс склеивания. Это вызвано тем, что теоретические основы процесса склеивания отличаются от тех представлений, которые развиваются в монографии применительно к адгезии пленок, не подвергшихся склеиванию. Кроме того, по клеям имеются публикации в виде отдельных монографий.

Структура монографии остается такой же, как и двух предыдущих [1, 2]. Вначале дана классификация и общая характеристика адгезии пленок и покрытий (гл. I). Затем подробно изложены методы оценки адгезионной прочности (гл. II). После рассмотрения причин адгезии в воздушной и жидкой средах (гл. III и IV) показаны способы формирования пленок и влияние этих способов на адгезию и адгезионную прочность (гл. V). Далее изложены вопросы изменения адгезии под действием электрического поля (гл. VI) и при наличии внутренних напряжений (гл. VII).

Автор с благодарностью отмечает помощь, оказанную ему в процессе работы над рукописью докторами наук профессорами Г. А. Патрикеевым, В. Е. Гулем, В. П. Смилгой, В. К. Анчаком; кандидатами наук Ю. С. Косаревым, Е. Я. Бесидовским, Г. А. Себряковым, Н. М. Дворецкой, Ю. М. Евдокимовым.

Неоценимую помощь при подготовке рукописи этой книги оказала моя жена Антонина Алексеевна Зимон.

Автор с благодарностью примет все замечания читателей, направленные на улучшение качества излагаемого материала.

- *О единицах измерения физических величин, применяемых в книге*

Единицы измерения приведены в Международной системе (СИ).

Для перевода единиц измерений из других систем в СИ можно воспользоваться следующими соотношениями:

давление — $1 \text{ кгс/см}^2 = 1 \text{ ат} \approx 10^5 \text{ Па} = 10^5 \text{ Н/м}^2$;

$1 \text{ мм рт. ст.} \approx 1,3 \cdot 10^2 \text{ Па}$;

поверхностное натяжение — $1 \text{ эрг/см}^2 = 1 \text{ дин/см} = 1 \text{ мН/м} = 1 \text{ мДж/м}^2$;

работа — $1 \text{ эрг/см}^2 = 10^{-3} \text{ Дж/м}^2 = 1 \text{ мДж/м}^2$;

адгезионная прочность в производных единицах — $1 \text{ кгс/см} \approx 10^3 \text{ Н/м} = 10^3 \text{ Дж/м}^2$; $1 \text{ дин/см}^2 = 10^{-1} \text{ Н/м}^2 = 10^{-1} \text{ Па}$;

размеры, соизмеримые с молекулярными, $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ нм}$.

• Основные представления об адгезии пленок и покрытий

• § 1. Особенности и классификация адгезионного взаимодействия пленок

Основные определения и понятия. Следует считать, что адгезия — это связь или взаимодействие между поверхностями двух разнородных контактирующих тел. Для нарушения этой связи необходимо внешнее воздействие определенной величины. Адгезия является синонимом русского слова «прилипание». Иногда под термином «прилипание» подразумевают процесс [8], ведущий к сближению тел и установлению между ними связи. Только в этом смысле в дальнейшем будет применяться термин прилипание. Кроме того, для определения состояния пленки в процессе адгезии будет применяться понятие «прилипшая пленка».

Различают адгезию частиц [1] и жидкости [2] к твердым поверхностям, а также адгезию пленок и покрытий. Адгезия пленок и покрытий — явление, которое возникает при контакте твердых поверхностей с пленками, находящимися на этих поверхностях.

Разграничить понятия «пленки» и «покрытия» порой бывает затруднительно. Пленками обычно называют тонкие слои материалов, применяемых для различных целей: упаковки, изоляции, придания декоративного вида и т. д. Покрытиями — тонкие слои, например краски или металла, нанесенные на основу с целью придания определенных свойств или изоляции ее от окружающей среды. Подобные функции в некоторых случаях могут выполнять и пленки. Так, пленки, образованные из высокодисперсных твердых частиц, могут выполнять роль смазочного слоя или сообщать поверхности электрические и другие свойства. Поэтому для сокращения в дальнейшем вместо термина «пленки и покрытия» будем применять какой-либо один термин: «пленки» или «покрытия».

С точки зрения адгезионного взаимодействия пленки, как правило, формируются в результате соприкосновения с твердой поверхностью. Кроме того, они могут существовать до взаимодействия с твердым телом, но в результате адгезии они приобретают новые свойства. Пленки могут быть, например, хрупкими, но при контакте с твердой поверхностью за счет адгезии это отрицательное свойство пленок исчезает и пленки могут приобретать другие положительные качества.

Прилипшие к твердой поверхности пленки называют адгезивом, а саму поверхность — субстратом или подложкой. Пленки обычно наносят на твердую поверхность для того, чтобы экранировать

субстрат. Такое экранирование пужно с целью предупреждения коррозии, придания поверхности смазочных, декоративных и других свойств. Так, тонкие пленки, образованные из порошкообразных материалов, сообщают поверхности необходимые электрические свойства, что используется в печатных схемах приемопередающих

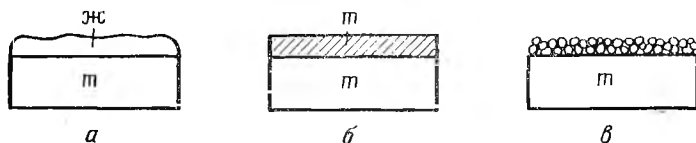


Рис. 1,1. Способ образования пленок:
а — слой жидкости; б — пленка; в — слой прилипших частиц.

устройств. Тонкие металлические пленки, наносимые на изоляторы, обуславливают поверхностную электрическую проводимость. Пленки придают кинолентам необходимые эластичные и другие свойства.

Пленки могут образовываться в результате некоторых технологических процессов, например в результате отложения частиц парафина при движении нефти по трубопроводам.

В отдельных случаях может иметь место адгезия двух и более пленок, изготовленных из различных материалов. Например, для получения упаковочного материала используют комбинированную пленку, сочетающую положительные свойства ее составляющих. Пленка полиэтилена в результате адгезии с пленкой полиэтилен-терефталата образует эластичный упаковочный материал, обладающий высокой прочностью, паро- и газонепроницаемостью, стойкостью к повышенной влажности воздуха.

В настоящей работе рассматривается система из двух контактирующих тел: адгезива (пленки) и субстрата (поверхности). Речь идет о пленках, прилипших к поверхности только одной стороной (рис. 1,1б).

Пленки, заключенные между двумя поверхностями, будут рассмотрены только в тех редких случаях, которые связаны с разъяснением адгезии односторонне прилипших пленок. Таким образом, главное внимание будет уделено пленкам, которые формируются в результате адгезии к твердым поверхностям. Подобно адгезии частиц и жидкости адгезия пленок связана с такими явлениями, как когезия и аутогезия. Когезия — взаимодействие между собой молекул материала пленки. Когезионное взаимодействие противодействует разрушению материала самой пленки.

Под аутогезией понимают взаимодействие между собой пленок, изготовленных из одного материала. При образовании многослойного покрытия, например, адгезионное взаимодействие реализуется между твердой поверхностью субстрата и ближайшим к ней слоем покрытия. Взаимодействие между слоями покрытия будет аутогезионным. В дальнейшем мы сосредоточим внимание на адгезии пленок.

Вопросы аутогезии будут затронуты лишь в той мере, в которой это необходимо для понимания адгезионных процессов.

Методы оценки адгезии основаны на отрыве пленок. При этом может нарушаться целостность самой пленки, т. е. ее когезия. В связи с этим различают адгезионный отрыв по границе раздела адгезив — субстрат и когезионный отрыв, когда разрушение происходит по адгезиву или субстрату с образованием границы раздела адгезив — адгезив или субстрат — субстрат. Возможен также смешанный адгезионно-когезионный отрыв пленок.

Особенности адгезии пленок. Адгезия пленок в принципе отличается от адгезии частиц и жидкости. Подобное отличие обусловлено не только свойствами контактирующих тел и формой их поверхности, но и методом оценки явления.

Адгезия частиц оценивается силой адгезии, которая равна внешней силе отрыва, но противоположно направлена. Сила отрыва может быть определена непосредственно экспериментально [1].

Равновесную работу адгезии жидкости рассчитывают по уравнению [2]:

$$W_a = \sigma_{жг} (1 + \cos \theta) \quad (1,1)$$

где $\sigma_{жг}$ — поверхностное натяжение жидкости; θ — краевой угол смачивания твердой поверхности.

Поверхностное натяжение жидкости $\sigma_{жг}$ и краевой угол смачивания θ поддаются непосредственному и достаточно точному измерению. Поэтому по уравнению (1,1) определяют равновесную работу адгезии жидкости и при помощи этой величины сравнивают адгезионную способность жидкостей к различным твердым телам.

Таким образом, существующие методики дают возможность экспериментально определить величины, характеризующие истинную адгезию частиц и жидкости.

Адгезия пленок количественно определяется при помощи методов, основанных на отрыве пленок. Внешнее усилие, обуславливающее отрыв пленок, тратится не только на преодоление адгезии, но и на другие побочные процессы. Это означает, что истинную адгезию пленок измерить существующими методами не представляется возможным. Кроме того, величина адгезии не поддается точному расчету.

При отрыве пленок определяется величина адгезионной прочности, которая не равна адгезии. Адгезионная прочность пленок — это величина, измеряемая при нарушении связи между адгезивом и субстратом. }

К сожалению, во многих работах отождествляют понятие адгезии с адгезионной прочностью. Подобное отождествление затуманивает суть происходящих процессов и вносит известную нечеткость в трактовки полученных данных. Эта нечеткость основана на том, что величине адгезионной прочности приписывают смысл истинной адгезии, а закономерности, полученные при определении адгезионной прочности, автоматически переносят на адгезию.

Итак, следует четко разграничивать адгезию и адгезионную прочность. Под адгезией в дальнейшем будем подразумевать истинную, или равновесную, адгезию.

Причины адгезии пленок. На основе разграничения понятий адгезии и адгезионной прочности рассмотрим причины этих явлений. Остановимся сначала на причинах адгезии.

Работу адгезии W_a можно представить в следующем виде [9]:

$$W_a = \bar{W}N \quad (1,2)$$

где \bar{W} — средняя энергия единицы связи, определяющая адгезию; N — число таких связей в расчете на единицу площади адгезива и субстрата.

Соотношение (1,2) является основополагающим для выяснения причин адгезии. Адгезия обуславливается прежде всего различными видами взаимодействий между молекулами или атомами. Эти взаимодействия приводят к образованию межмолекулярной и химической связей (табл. 1,1).

Природа межмолекулярной связи, которую иногда называют ван-дер-ваальсовым, или молекулярным, взаимодействием, была рассмотрена подробно ранее [1, 2]. Межмолекулярная связь может возникнуть за счет ориентационного, индукционного и дисперсионного взаимодействий, которые имеют электромагнитную природу.

Донорно-акцепторная связь является разновидностью химической связи. Она реализуется за счет донорно-акцепторных переходов электронов, т. е. в результате передачи и приема электронов молекулами конденсированных тел, которые взаимодействуют друг с другом. Кроме того, эта связь может образовываться в результате смещения электронной плотности молекул, получаемых после химической реакции. Донорно-акцепторная связь приводит к образованию двойного электрического слоя в зоне контакта. Двойной электрический слой проявляется в процессе отрыва пленок. На его разрушение требуется часть внешнего усилия.

Таким образом, донорно-акцепторная связь является первичным, а образование двойного электрического слоя — вторичным явлением. Следствием химической связи в форме донорно-акцепторного взаимо-

● ТАБЛИЦА 1,1. Причины адгезии пленок в газовой и жидких средах

Взаимодействие	Связь	Среда
Между молекулами или атомами	Межмолекулярная Химическая: донорно-акцепторная, ионная, ковалентная	Газовая и жидкая
Электростатическое	Электрическая под действием кулоновских сил	Газовая
За счет расклинивающего давления	Межмолекулярная, химическая, электрическая	Жидкая

действия является двойной электрический слой на границе раздела между адгезивом и субстратом. Только в таком смысле следует понимать «электрическую компоненту» адгезии.

Межмолекулярная связь и химическая связь, осуществляемые за счет донорно-акцепторных процессов, имеют общность, которая заключается в их электрической природе. В то же время между ними есть существенное различие. Для межмолекулярной связи характерно отсутствие перекрывания электронных облаков молекул. Эта связь проявляется еще до непосредственного контакта двух тел. Химическая связь за счет донорно-акцепторных процессов образуется парой электронов, принадлежащих адгезиву и субстрату, и проявляется только после их контакта. В результате реакции между адгезивом и субстратом могут возникнуть ионная и ковалентная связи, которые подобно донорно-акцепторной связи являются разновидностью химической связи.

Электрические силы могут выступать в качестве связи, обуславливающей адгезию, в том случае, когда пленка или предшествующие ей образования (слой жидкости или частиц) несут избыточные заряды. В этих условиях возникает электростатическая компонента за счет кулоновских сил, которая обуславливает адгезию. Возникновение ее и влияние на адгезию будет подробно рассмотрено в гл. VI.

Проявление различных связей зависит от свойств среды. В газовой и жидкой средах адгезия обусловлена главным образом межмолекулярными и донорно-акцепторными связями. Ионные и ковалентные связи наблюдаются сравнительно редко и мало оказывают влияние на адгезию. Кулоновские силы действуют в основном в газовой (воздушной) среде. В жидкости, имеющей электролиты, которые являются проводниками, влияние кулоновских сил на адгезию вследствие утечки зарядов ничтожно. В жидкой среде появляются дополнительные силы, связанные с расклинивающим действием тонкого слоя жидкости между адгезивом и субстратом, что приводит к снижению адгезии [1].

В соответствии с равенством (1,2) величина адгезии зависит не только от наличия, но и от числа связей между контактирующими телами. В свою очередь, число связей определяется площадью фактического контакта между адгезивом и субстратом. Величина этой площади обуславливается процессом формирования пленок; она зависит также от свойств поверхности субстрата и адгезива. К числу таких свойств следует отнести наличие и размеры выступов и выемов шероховатой поверхности субстрата; метод образования пленок; процесс заполнения выемов поверхности субстрата в зависимости от температурно-временных характеристик [9] и ряд других.

Анализ существующих теорий, объясняющих причины адгезии. В настоящее время существует ряд теорий и взглядов, которые с различных, порою противоречивых позиций трактуют причины адгезии пленок. Рассмотренные выше представления на основе условия (1,2) дают возможность найти место каждому из этих теоретических представлений. Отметим, что впервые условие (1,2) было выдвинуто В. Е. Гулем [9] по отношению адгезионной прочности.

В связи с тем что существующие теории не в полной мере учитывают различия между адгезией и адгезионной прочностью, рассмотрим отдельно теоретические предпосылки, характеризующие эти два явления. Сопоставление [8] молекулярной и электрической теорий в связи с представлением донорно-акцепторного механизма как разновидности химической связи лишено смысла.

С точки зрения процесса формирования связи между адгезивом и субстратом следует рассматривать адсорбционную теорию адгезии [3]. Согласно этой теории процесс формирования связи между адгезивом и субстратом определяется адсорбцией молекул адгезива к поверхности субстрата.

Адсорбционные процессы имеют место в случае формирования пленки из слоя жидкости. При формировании пленки из полимерных материалов адгезия будет зависеть от концентрации исходного раствора, природы растворителя, молекулярной массы полимера, температуры среды и других факторов. Не всегда достигается корреляция между характеристиками адсорбции и адгезии. Из трех полимеров, например полистирола, полиметилметакрилата и желатинины, наибольшей адгезией обладает желатинина. Однако максимальная адсорбция на поверхности стекла наблюдается из растворов полистирола, а адсорбция желатинины незначительна [7].

Таким образом, адсорбционная теория объясняет процесс формирования связи между адгезивом и субстратом.

Существует ряд теорий, которые определяют величину адгезии в зависимости от природы и числа связей, приходящихся на единицу площади контакта адгезива и субстрата. К числу таких теорий относится диффузионная теория [4]. Диффузия макромолекул при адгезии полимеров была доказана прямыми методами. Для осуществления диффузионных процессов необходимо соблюдение двух условий: термодинамического, которое сводится к взаимной растворимости адгезива и субстрата и их совместимости; кинетического, которое достигается подвижностью макромолекул полимеров. При глубокой диффузии происходит размыв границы раздела субстрат — адгезив. Диффузия все же имеет место при адгезии ограниченного числа систем. Она, например, не наблюдается при адгезии на некоторых металлических поверхностях, при формировании покрытий из слоя прилипших частиц и в других случаях.

Заметим, что адсорбционные и диффузионные процессы являются следствием контакта двух тел и вне контакта не могут проявиться [10—12].

В настоящее время развита микрореологическая теория адгезии [9]. Суть этой теории заключается в том, что в процессе формирования пленки из расплава происходит заполнение выемов шероховатой поверхности субстрата, увеличивается площадь фактического контакта, а следовательно, и число связей между адгезивом и субстратом, что приводит к росту адгезии и адгезионной прочности. Рост адгезионной прочности доказан прямыми опытами. Помимо этого микрореологическая теория рассматривает адгезионную прочность с общих позиций, основа которых заложена в соотношении (1,2).

Таким образом, диффузионная и микрореологическая теории рассматривают механизм формирования площади фактического контакта между адгезивом и субстратом, что влияет на число связей, определяющих величину адгезии.

Рассмотрим теперь некоторые теории, которые объясняют причины адгезионной прочности. К ним прежде всего относится электрическая теория, о которой речь шла ранее. Наличие двойного электрического слоя при отрыве пленок и его влияние на адгезионную прочность доказаны экспериментально [8].

Релаксационная теория [13] рассматривает процессы деформации, возникновение внутренних напряжений и их релаксацию в процессе отрыва пленок. По существу, эта теория определяет влияние на адгезионную прочность процессов, связанных с возникновением внутренних напряжений при отрыве пленок. Следует отметить, что внутренние напряжения могут возникнуть в процессе формирования пленок и оказывают влияние на величину адгезии. При этом природа адгезионной связи не изменяется. Возникает лишь условие для изменения адгезии путем уменьшения числа связей, что в соответствии с выражением (1,2) может привести к ослаблению адгезии. Более подробно роль внутренних напряжений в формировании адгезии и в процессе определения адгезионной прочности будет показана в гл. VII.

Несколько слов следует сказать о теории так называемых слабых граничных слоев [14]. Суть этой теории сводится к тому, что в зоне контакта образуются слабые граничные слои, которые и определяют адгезию. Отрыв пленок осуществляется в результате нарушения целостности этих слоев и поэтому может быть лишь когезионным. Фактически помимо когезионного могут быть адгезионный или смешанный отрыв пленок. Тип отрыва пленок не изменяет существа адгезии. Причина адгезии остается одной и той же. Тип отрыва показывает лишь соотношение между адгезионной и когезионной прочностью (см. с. 39).

Итак, существующие теории отражают какую-то одну сторону процесса адгезии или адгезионной прочности. На основании соотношения (1,2) можно дать единый подход к выяснению причин адгезии и представить существующие теории как частные выражения этого единого подхода.

Особенности формирования прилипших пленок. Пленки образуются непосредственно на поверхности субстрата из жидкой фазы или из слоя ранее прилипших частиц. Кроме того, как уже отмечалось, заранее сформированные пленки могут быть нанесены на поверхность. Затем под воздействием внешнего усилия эти пленки прилипают к поверхности [15]. Однако этот способ образования пленок применяют сравнительно редко.

Для выяснения особенностей адгезионного взаимодействия в зависимости от способа образования пленки обратимся к рис. 1,1. Вещество, из которого затем будет сформирована пленка, может быть нанесено на поверхность в виде слоя жидкости (рис. 1,1а). После охлаждения жидкая фаза при определенной температуре

может превратиться в твердую, в результате чего образуется пленка (рис. I,16).

Твердые пленки могут быть образованы из слоя прилипших частиц (рис. I,16). Для создания пленки в этих условиях на поверхность предварительно наносят слой частиц. Затем производят уплотнение этого слоя до создания однородного материала, который в виде пленки покрывает исходную поверхность. Нанесение частиц на поверхность может происходить в вакууме, в токе воздуха, с использованием химических, электрохимических и других методов. Слой прилипших частиц уплотняют путем нагрева поверхности, применением электрического поля, под действием силы трения и другими способами. В любых случаях после уплотнения слоя прилипших частиц должна образоваться пленка, изображенная на рис. I,16.

Возможна комбинация двух способов образования пленок. Суть процесса образования пленок заключается в том, что на поверхность наносят слой жидкости, в которой находятся частицы порошка. Обычно размеры частиц порошка составляют несколько микрометров. Затем жидкость либо испаряется, либо затвердевает. В последнем случае образуется пленка с вкрапленными в нее частицами. Такие частицы способствуют повышению прочности и твердости пленки, а также увеличивают адгезионное взаимодействие с подложкой.

Часто рассматривают особенности адгезии тонких пленок, т. е. разграничивают адгезионное взаимодействие обычных и тонких пленок. Дать точное определение условий перехода обычных пленок в тонкие довольно трудно. В коллоидной химии тонкими считают пленки, на которые распространяются действия молекулярных сил другого тела, т. е. субстрата. Толщина таких пленок не превышает нескольких диаметров молекул. В случае адгезии это определение тонких пленок неприемлемо, так как практически невозможно определить адгезионную прочность пленок подобной толщины.

Минимально предельную толщину тонких пленок можно оценить на основе соотношения между когезионной и адгезионной прочностями. Тонкими считают такие пленки, когезионная прочность которых меньше адгезионной прочности. При отрыве подобных пленок вследствие их незначительной толщины внешнее усилие обуславливает разрыв этих пленок. Предельная толщина тонких пленок обычно составляет единицы мкм и во всяком случае не превышает 10 мкм.

Определение предельной толщины тонких пленок на основе соотношения между адгезионной и когезионной прочностями справедливо при некоторых допущениях, в частности при отсутствии внутренних напряжений и деформаций в адгезиве.

Предельную толщину тонких пленок оценивали [10] путем сопоставления равновесной адгезии с величиной внутренних напряжений, которые определяют возможность самопроизвольного отслаивания пленок.

При разъединении контактирующих тел, в данном случае адгезива и субстрата, затрачивается определенная работа. Эта работа равна сумме поверхностных натяжений двух ранее контактирова-

вших тел $\sigma_{T_1\Gamma} + \sigma_{T_2\Gamma}$ за вычетом поверхностного натяжения этих тел $\sigma_{T_1T_2}$, т. е.:

$$W_a = \sigma_{T_1\Gamma} + \sigma_{T_2\Gamma} - \sigma_{T_1T_2} \quad (1,3)$$

где W_a — работа адгезии, т. е. работа внешних сил, направленная на преодоление адгезионного взаимодействия, в расчете на единицу площади контакта; $\sigma_{T_1\Gamma}$, $\sigma_{T_2\Gamma}$ и $\sigma_{T_1T_2}$ — поверхностные натяжения твердых тел на границе с газовой средой и при контакте друг с другом.

Уравнение (1,3) справедливо для равновесного обратимого процесса. Поэтому оно отражает только равновесную часть адгезионного взаимодействия и не может служить характеристикой адгезионной прочности. Равновесная работа адгезии по уравнению (1,3) определяется в расчете на единицу площади контакта тел. Для получения равновесной работы адгезии $W_a^{\text{п}}$ по отношению к пленке необходимо значение работы адгезии W_a умножить на площадь контакта адгезива с субстратом S , т. е. $W_a^{\text{п}} = W_a S$. Если поверхностные натяжения твердых тел равны $\sigma_{T_1\Gamma} = \sigma_{T_2\Gamma} = \sigma_{T\Gamma}$, а $\sigma_{T_1T_2} \ll \sigma_{T\Gamma}$, то работа, идущая на преодоление адгезионного взаимодействия, в соответствии с формулой (1,3) равна удвоенному поверхностному натяжению твердых тел:

$$W_a^{\text{п}} = 2\sigma_{T\Gamma} S \quad (1,4)$$

После формирования пленки в ней могут возникнуть внутренние напряжения и развиваться деформация. В результате в пленке аккумулируется энергия, которая будет противодействовать адгезионному взаимодействию и способствовать отрыву пленки.

Значение энергии, возникающей в результате внутренних напряжений, можно подсчитать по формуле [10]:

$$W_{\text{вн}} = (\sigma_{\text{вн}}^2 / 2E) Sh \quad (1,5)$$

где $\sigma_{\text{вн}}$ — внутренние напряжения пленки, Па; h — толщина пленки, м; E — модуль Юнга, Па.

Приравнивая между собой равновесную работу адгезии и энергию, препятствующую адгезионному взаимодействию, т. е. уравнения (1,4) и (1,5), получим выражение для минимально предельной толщины пленки:

$$h \geq (2\sigma_{T\Gamma} / \sigma_{\text{вн}}^2) E$$

Если принять [10], что $\sigma_{\text{вн}} = 1 \cdot 10^9$ Па, $E = 2,2 \cdot 10^{11}$ Па и $\sigma_{T\Gamma} = 1,5$ Дж/м², то $h = 0,6$ мкм.

В данном случае тонкими будут такие пленки, толщина которых меньше 0,6 мкм: при этом внутренние напряжения в пленке не в состоянии вызвать ее самопроизвольное отслаивание. Толщина пленки, выше которой возможно преодоление адгезионного взаимодействия, будет определять ее минимально предельное значение.

Проведенная двумя методами (по соотношению между адгезион-

ной и когезионной прочностями и по возможности самопроизвольного отслаивания) оценка минимально предельной толщины тонких пленок приводит примерно к одним и тем же результатам: толщина тонких пленок не должна превышать доли мкм, а в некоторых случаях — единицы мкм.

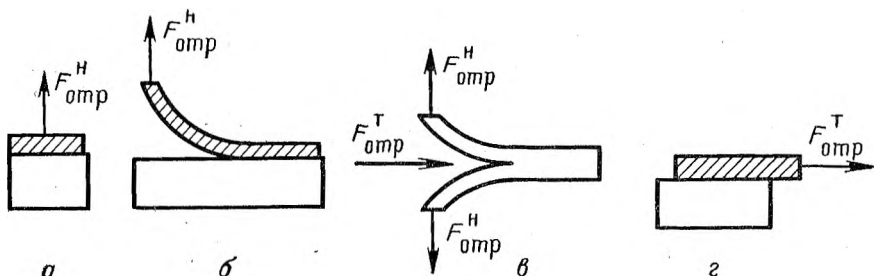


Рис. 1,2. Различные методы определения адгезионной прочности: а — отрыв; б — отслаивание; в — расщепление; г — сдвиг.

При оценке полученных результатов, однако, следует иметь в виду, что уравнение (1,4) является приближенным, а возникновение внутренних напряжений имеет ряд особенностей (см. гл. VII), которые не учитываются формулой (1,5). Несмотря на это, рассмотренные представления дают возможность хотя бы ориентировочно оценить минимально предельную толщину тонких пленок.

Методы отрыва пленок. Адгезионная прочность определяется отрывом пленок, который может быть осуществлен путем одновременного нарушения площади контакта между адгезивом и субстратом (рис. 1,2а) либо путем последовательного отрыва пленки (рис. 1,2б, в). В этих случаях после преодоления сил адгезии дальнейшее взаимодействие между пленкой и поверхностью исключается, происходит разъединение адгезива и субстрата на расстоянии, на котором невозможно их дальнейшее взаимодействие. Адгезионную прочность можно определить также при сдвиге двух тел (рис. 1,2г). После нарушения адгезии пленки происходит ее перемещение по поверхности субстрата.

В зависимости от направления действия внешней силы по отношению к площади контакта адгезива и субстрата различают нормальное (рис. 1,2а, б) и тангенциальное (рис. 1,2в, г) направление силы отрыва. Кроме того, сила отрыва может быть направлена под углом к площади контакта двух поверхностей.

Связь между нормальной и тангенциальной силами отрыва можно представить следующим соотношением:

$$F_{отр}^H = k_T F_{отр}^T \quad F^H > F^T$$

При адгезии пленки полиамида к стальной поверхности значения коэффициента k_T , входящего в данную формулу в зависимости от толщины пленки равны [11]:

Толщина пленки, мм	0,4	0,6	0,8	1,0
Коэффициент k_T	1,05	1,70	2,53	3,65

Значения коэффициента k_T во всех случаях больше единицы, что определяет условие $F_{отр}^н > F_{отр}^г$, т. е. нормальная сила, необходимая для отрыва пленок, превышает тангенциальную силу. Соотношение между нормальной и тангенциальной силами отрыва можно показать на примере адгезии пленок серебра различной толщины к кварцевой поверхности [12]:

Толщина пленки серебра, нм	22,5	62,9	125,8	147,3	266,0
$F_{отр} \cdot 10^2$, Н					
нормальная	10	13	14	15	15
тангенциальная	2,5	3,5	4,0	5,0	6,3

Из приведенных данных следует, что имеет место определенная корреляция между нормальной и тангенциальной силами отрыва. При нормальной силе отрыва для некоторого диапазона толщины пленки наблюдается независимость сил отрыва от значений этой толщины. Однако во всех случаях нормальная сила отрыва превышает тангенциальную.

На практике (см. гл. II) возможно применение различных методов отрыва. Метод равномерного нормального отрыва пленки (см. рис. 1,2а) позволяет наиболее точно определить адгезионную прочность, но для реализации этого метода необходимо строгое центрирование испытуемого образца и создание равномерного напряжения по всему сечению образца. Обычно оценка адгезионной прочности при помощи этого метода осуществляется для пленок ограниченного размера.

Метод отслаивания (см. рис. 1,2б) более прост, но при его осуществлении наблюдается большое несоответствие между работой отрыва (адгезионной прочностью) и равновесной адгезией. Это несоответствие обусловлено затратами работы отрыва на упругие и эластические деформации и другие побочные явления, которые более подробно будут рассмотрены в § 2 и 3.

При расщеплении и сдвиге (см. рис. 1,2в, г) сила отрыва направлена тангенциально к площади контакта тел. Эти виды отрыва имеют существенные различия. При расщеплении внешняя сила направлена в торец поверхности раздела тел и действует расклинивающе в направлении этой поверхности. Направления внешней силы и площади, по которой происходит расщепление, совпадают (см. рис. 1,2в). При сдвиге после преодоления адгезии происходит взаимное перемещение находящихся в соприкосновении твердых тел. Внешнее воздействие направлено на одно из контактирующих тел. Этим телом обычно является адгезив. Второе из контактирующих тел — субстрат — остается неподвижным (см. рис. 1,2г).

Применение различных методов отрыва пленок определяет разнообразие форм оценки адгезионной прочности.

• § 2. Количественная оценка адгезионной прочности пленок

Особенности количественной оценки адгезионной прочности пленок. Адгезионное взаимодействие осуществляется в результате непосредственного контакта пленки с твердой поверхностью. Это взаимодействие может происходить по всей или большей части площади контакта твердых тел.

По характеру контакта соприкасающихся тел адгезия пленок существенно отличается от адгезии частиц и жидкости. В случае адгезии частиц контакт между частицами и твердой поверхностью осуществляется на ограниченной по размерам площади, которая значительно меньше поверхности самой частицы. Жидкость может копировать контур твердой поверхности. Площадь контакта капли жидкости на шероховатой поверхности может даже превышать площадь пятна капли [2].

Особенностями адгезионного взаимодействия и контакта пленок с поверхностью определяются методы количественной оценки этого взаимодействия при помощи адгезионной прочности. Адгезия пленок, так же как и адгезия частиц и жидкости, может быть оценена по силе и работе, которые необходимо приложить для нарушения адгезионного взаимодействия, т. е. для отрыва пленок.

Определение адгезии по силе отрыва основано на том, что прикладываемая к телу внешняя сила равна и противоположно направлена силе адгезии. Такое определение применяется и для оценки адгезионного взаимодействия частиц [1].

Адгезионное взаимодействие жидкости оценивается по равновесной работе адгезии в соответствии с уравнением (I,4). Работа адгезии жидкости имеет определенный термодинамический смысл — это работа, которая затрачивается на образование границы раздела жидкость — твердое тело вместо ранее существующих границ раздела жидкость — газ, твердое тело — газ. Хотя экспериментальное измерение работы адгезии жидкости затруднено, параметры, которые определяют эту величину (поверхностное натяжение жидкости на границе с газообразной средой и краевой угол смачивания), поддаются непосредственному измерению. Поэтому работа адгезии жидкости является одной из важнейших количественных характеристик этого вида адгезионного взаимодействия.

При адгезии пленок такие объективные показатели, как сила и работа адгезии, приобретают иной смысл. В отличие от других видов адгезионного взаимодействия в случае адгезии пленок необходимо различать истинную, или равновесную, адгезию и адгезионную прочность. Равновесная адгезия возникает при контакте двух тел, а адгезионная прочность непосредственно измеряется при отрыве пленок и не равна равновесной адгезии. Равновесная адгезия может быть оценена при помощи силы или работы, между которыми существуют определенные соотношения.

При контакте пленки с твердой поверхностью возникают связи, которые обуславливают удержание пленки на поверхности

субстрата. Количественно эти связи на единицу площади контакта соприкасающихся поверхностей определяют силу адгезии, которая измеряется в Па (кгс/см² или дин/см²). Работа адгезии пленок затрачивается на образование новой границы раздела фаз твердое тело — твердое тело. Работа адгезии пленок измеряется в расчете на единицу площади в Дж/м². Связь между работой и силой адгезии в условиях равновесного процесса, когда сила отрыва равна силе адгезии, можно представить в виде:

$$W_a = \int_0^H F_a dH \quad (I,6)$$

где W_a , F_a — работа и сила адгезии пленок в расчете на единицу площади контакта между адгезивом и субстратом; H — зазор между контактирующими поверхностями.

С увеличением зазора между контактирующими поверхностями сила адгезии уменьшается от F_a до нуля. Для установления связи между работой и силой адгезии необходимо знать закономерности, определяющие уменьшение сил адгезии с ростом зазора H , а также предельный размер этого зазора, выше которого взаимодействие между пленкой и поверхностью исчезает.

В некоторых случаях, когда известно изменение силы адгезии F_a от зазора H , можно установить непосредственную связь между силой и работой адгезии. Если сила адгезии, например, за счет молекулярного взаимодействия составляет $5 \cdot 10^8$ Па и оно реализуется на расстоянии $2 \cdot 10^{-10}$ м между контактирующими телами, то в соответствии с уравнением (I,6) работа адгезии будет составлять 0,1 Дж/м² [16]. Приведенные данные показывают различие в оценке величины адгезии пленок по силе и работе адгезии. Заметим, что в данном случае речь идет о равновесной работе адгезии, а не об адгезионной прочности.

Таким образом, равновесная адгезия пленок к поверхности количественно оценивается либо силой адгезии F_a , либо работой адгезии W_a . Но эти величины не поддаются экспериментальному определению.

Для других видов адгезионного взаимодействия возможно непосредственное определение силы адгезии F_a или работы адгезии W_a . В случае адгезии частиц [1] сила отрыва $F_{отр}$ численно равна силе адгезии, но противоположно направлена. Между силой адгезии и силой отрыва, поддающейся экспериментальному определению, можно поставить знак равенства и даже их не разграничивать. При оценке адгезии жидкости, как уже отмечалось, экспериментально определяют те параметры (поверхностное натяжение жидкости и краевого угол смачивания), по которым рассчитывают работу адгезии жидкости [2]. Оценка адгезионного взаимодействия пленок в принципе отличается от оценки адгезии частиц по силе адгезии и от оценки адгезионного взаимодействия жидкости по работе адгезии. Равновесное значение параметров, характеризующих адгезию пленок, нельзя или, по крайней мере, очень трудно определить эксперимен-

тально. Поэтому критериями оценки адгезии пленок являются сила отрыва $F_{\text{отр}}$ или работа отрыва $W_{\text{отр}}$, затрачиваемые на отрыв адгезива от поверхности субстрата.

Определение адгезионной прочности пленок методом их отрыва. Количественно адгезия пленок может быть оценена путем измерения внешних воздействий, необходимых для отрыва пленок. К числу внешних воздействий следует отнести силу отрыва $F_{\text{отр}}$ и работу отрыва $W_{\text{отр}}$. Непосредственное измерение адгезионного взаимодействия при помощи силы отрыва возможно лишь в случае одновременного отрыва всей пленки с поверхности (см. рис. 1,2а). В других случаях (см. рис. 1,2б, в, г) отрыв пленки связан с перемещением границы отрыва вдоль поверхности субстрата. Такое перемещение означает, что помимо силы отрыва $F_{\text{отр}}$ решающее значение приобретает произведение этой силы на расстояние, на которое перемещается граница отрыва пленки, т. е. в целом работа отрыва пленки от поверхности $W_{\text{отр}}$. Величину адгезионной прочности пленок при помощи силы отрыва $F_{\text{отр}}$ оценивают сравнительно редко. Чаще оценку адгезионной прочности проводят по величине работы отрыва.

Силу отрыва $F_{\text{отр}}$ и силу F_a , определяющую равновесную адгезию, часто измеряют в паскалях (Па). В некоторых случаях силу отрыва относят к образцу без учета площади контакта между адгезивом и субстратом. Тогда адгезионная прочность измеряется в ньютонах (Н). Адгезионная прочность пленок, определяемая работой отрыва, в том числе и отслаивания, обычно измеряется в Дж/м². В дальнейшем оценку адгезионной прочности мы будем давать по работе и силе отрыва, измеряемых в основном в Дж/м² и Па соответственно.

При определении адгезионной прочности методом отслаивания силу отрыва иногда относят к единице ширины отрываемой пленки; сила отрыва в этом случае измеряется в Н/м. Реже учитывают даже скорость отрыва пленки, а адгезионная прочность в таких редких случаях измеряется в Н/(м·с).

Следует еще раз подчеркнуть, что адгезионная прочность может выражаться как силой, так и работой отрыва пленок. Причем численное значение адгезионной прочности зависит не только от природы адгезива и субстрата, но и от метода отрыва пленок. Работа адгезии и работа отрыва, которая характеризует адгезионную прочность, не равны между собой. Связь между работой адгезии W_a и работой отрыва $W_{\text{отр}}$ рассмотрим на примере отрыва пленки методом отслаивания. Выбор этого метода обусловлен его относительно широким распространением и возможностью наглядного сопоставления W_a и $W_{\text{отр}}$.

При отрыве пленок на преодоление адгезии тратится лишь часть работы, а остальная часть работы, причем весьма значительная, расходуется на побочные процессы. К числу таких процессов относится деформация пленок (рис. 1,3). Деформация при отрыве пленки от поверхности вызвана тем, что пленка отрывается не одновременно, и та часть пленки, которая уже оторвана от поверхности, под

действием внешней силы изменяет свою форму и деформируется. На деформацию пленки затрачивается часть работы отрыва W_d .

При адгезии пленок в зоне контакта может возникнуть двойной электрический слой [8]. Отрыв пленок в этих условиях равноценен разведению разноименно заряженных поверхностей конденсатора.

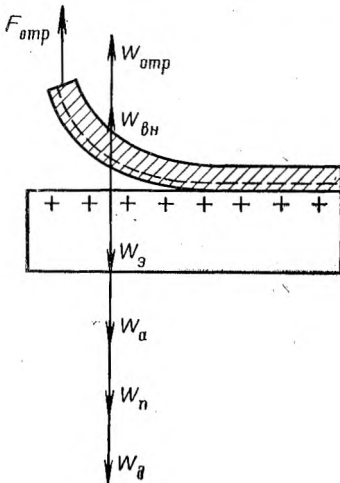


Рис. 1.3. Работа отрыва пленки методом отслаивания.

При определенной скорости отрыва пленки может произойти разряд двойного слоя ранее контактировавших поверхностей. На этот процесс расходуется часть работы отрыва, равная $W_э$. Кроме того, некоторая часть работы отрыва может тратиться на нагрев пленки, преодоление механического зацепления выступов шероховатых поверхностей и другие потери $W_п$. Наряду с этим в пленке могут возникнуть трещины и другие дефекты. Влияние всех этих процессов на адгезионную прочность обозначим через $W_{вн}$.

В общем виде адгезионная прочность, выраженная работой отрыва пленок, равна:

$$W_{отр} = W_a + W_d + W_э + W_п - W_{вн} \quad (1,7)$$

При оценке адгезионной прочности посредством силы отрыва $F_{отр}$ в расчете на единицу площади контакта по аналогии с условием (1,7) можно записать:

$$F_{отр} = F_a + F_d + F_э + F_п - F_{вн} \quad (1,8)$$

Из равенств (1,7) и (1,8) следует, что работа и сила, затрачиваемые на адгезионный отрыв пленки, не равны параметрам, характеризующим равновесную адгезию, т. е. W_a и F_a . В большинстве случаев реализуется условие: $W_{отр} > W_a$ или $F_{отр} > F_a$, т. е. адгезионная прочность больше равновесной адгезии.

Величина $W_{вн}$ ($F_{вн}$) может способствовать отрыву пленки, т. е. снижать адгезионную прочность и противодействовать равновесной адгезии. Это противодействие вызвано возникновением внутренних напряжений и трещин. Поэтому в равенства (1,7) и (1,8) величины $W_{вн}$ и $F_{вн}$ входят с отрицательным знаком. Если $W_d + W_э + W_п = W_{вн}$, то работа отрыва тождественна равновесной работе адгезии, т. е. величина адгезионной прочности определяет равновесную адгезию. Подобная ситуация на практике встречается сравнительно редко. При условии, когда $W_d + W_э + W_п < W_{вн} < W_a$, адгезионная прочность будет меньше равновесной адгезии, а при условии, когда $W_d + W_э + W_п < W_{вн} \geq W_a$, может произойти самопроизвольное нарушение адгезии и отслаивание пленки.

В соответствии с равенствами (I,7) и (I,8) между работой и силой отрыва, с одной стороны, и равновесной работой и силой адгезии, с другой стороны, существует определенная связь, которая зависит не только от свойств контактирующих систем адгезив — субстрат, но и от условия отрыва пленки.

Понятие адгезионной прочности пленок введено для того, чтобы подчеркнуть несоответствие между равновесной адгезией и тем внешним воздействием, которое следует приложить для преодоления адгезионного взаимодействия. В дальнейшем при определении адгезии пленок путем отрыва будем использовать понятие об адгезионной прочности.

Итак, термин «адгезионная прочность» означает, что адгезионное взаимодействие определяется путем отрыва пленок и оно численно равно внешнему воздействию, которое расходуется помимо нарушения адгезионной связи на побочные процессы.

Соотношение между силой и работой отрыва. В связи с тем что адгезионная прочность оценивается как силой, так и работой отрыва, необходимо рассмотреть соотношение между ними. Работа отрыва зависит от направления сил отрыва относительно поверхности отрываемой пленки и от методов отрыва.

Соотношение между силой и работой отрыва можно проследить на примере расщепления однородного материала, в частности слюды [17, 18]. Процесс расщепления связан с определением когезионной прочности. Он имеет много общего с методом определения адгезионной прочности путем отслаивания пленок. При расщеплении (см. рис. I,2б) сила отрыва обладает расклинивающим действием. Это равноценно приложению двух противоположно направленных сил $F_{отр}^n$. При отрыве пленки отслаиванием (рис. I,2б) сила $F_{отр}^n$ действует лишь на адгезив.

Рассмотрим более подробно процесс расщепления слюды, имея в виду в дальнейшем, что полученные соотношения можно использовать и для оценки процесса отслаивания пленок (рис. I,4).

После расщепления образуются две новые поверхности, поверхностная энергия каждой из которых равна $\sigma_{тг}$.

Работа расщепления слюды равна:

$$W_{отр} = W_k + 2x\sigma_{тг} \quad (I,9)$$

Используя представление о работе отрыва $W_{отр}$, можно связать между собой равновесное когезионное (адгезионное) взаимодействие W_k , препятствующее процессу отрыва пленок, с поверхностной энергией образовавшихся после отрыва твердых фаз. В соответствии с формулой (I,9) можно определить величину, характеризующую превышение когезионной прочности (работы $W_{отр}$) над работой когезии. Это превышение равно $2x\sigma_{тг}$.

Полученное соотношение (I,9) носит формальный характер, так как не учитывает величины, существенно влияющие на работу отрыва. К таким величинам относятся, в частности, ширина b и толщина h образующейся после расщепления пленки.

Приведенные ниже уравнения получены для процесса расщепления [18]. Рассмотрим их применительно к определению адгезионной прочности методом отслаивания под действием силы $F_{отр}^H$ (рис. 1,4) или силы $F_{отр}^M$.

Работу отрыва пленки можно представить как произведение внешней силы на путь перемещения пленки относительно подложки.

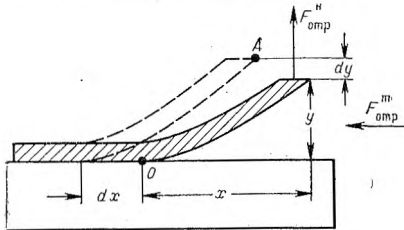


Рис. 1,4. Схема отрыва пленки отслаиванием.

В дифференциальном виде работа внешних сил равна [18]: $dW_{отр} = F_{отр}^H dy$. Работу отрыва в расчете на единицу ширины пленки будем обозначать через $W'_{отр}$. Величину dy можно найти из геометрических соображений согласно рис. 1,4, а силу отрыва можно связать через модуль Юнга E с размерами пленки и условиями ее деформации. Тогда после некоторых преобразований,

которые мы опускаем, работа отрыва на единицу ширины пленки равна:

$$W'_{отр} = \frac{3}{8} (Eh^3 y^2 / x^4) [1 + \frac{3}{2} (y/x)^2 - \frac{9}{4} (y/x)^4] \quad (I,10)$$

где x, y — координаты отрываемой пленки согласно рис. 1,4.

Расчеты показывают, что величина, стоящая в квадратных скобках уравнения (I,10), не оказывает существенного влияния на значение работы отрыва. Поэтому для расчетов можно вместо формулы (I,10) использовать ее приближенный вариант:

$$W'_{отр} = \frac{3}{8} (Eh^3 y^2 / x^4) \quad (I,11)$$

Формулу, аналогичную (I,11), можно получить из условия, что отрыв пленки по отношению к точке 0 (рис. 1,4) происходит под действием момента сил, равного произведению силы отрыва $F_{отр}^H$ на величину $L-x$, где L — длина пленки. При отрыве пленки на величину x под действием этого момента вершина пленки или ее начало, что соответствует точке A на рис. 1,4, переместится на величину dy , а точка 0 — на величину dx . С учетом радиуса кривизны отрываемой пленки R под действием момента сил будет совершена работа отрыва, равная [18]:

$$W'_{отр} = \int_0^{\Delta x} (M_{отр} dx / R) \quad (I,12)$$

На основе геометрических соображений и с учетом того, что обратная величина радиуса кривизны пленки приблизительно равна кривизне пленки, получим:

$$1/R \approx y''; \quad y'' = \frac{3}{2} (y/L^3) (L-x); \quad M_{отр} = F_{отр}^H (L-x) \quad (I,13)$$

где L — длина пленки.

Подставляя значение $M_{отр}$ из уравнения (I,13) в формулу (I,12) и учитывая, что сила отрыва с учетом ширины пленки b равна [18]:

$$F_{отр}^H = (EbR^3/4x^3) y \quad (I,14)$$

окончательно получим формулу для определения работы отрыва, соответствующую формуле (I,11).

Наконец, формулу (I,11) можно получить при рассмотрении условий отслаивания пленки под действием тангенциальной силы $F_{отр}^T$.

Работа перемещения силы на единицу пути пленки, отнесенная к единице площади нарушаемого контакта пленки, равна [18]:

$$W'_{отр} = F_{отр}^T dy/b dx \quad (I,15)$$

Сила отрыва определяется следующим выражением:

$$F_{отр}^T = 3/8 (Ebh^3y^2/x^4) \quad (I,16)$$

Подставляя формулу (I,16) в уравнение (I,15), получим формулу для определения работы отрыва. Вид этой формулы аналогичен формуле (I,11).

Итак, на основе различных предпосылок: работа отрыва равна произведению силы отрыва на путь ее перемещения, отрыв совершается под действием момента сил и при отрыве пленки силой, направленной тангенциально площади контакта адгезива и субстрата, — приходят к одной и той же формуле (I,11) для определения работы отрыва. Кроме того, работу отрыва можно оценивать при помощи уточненной формулы (I,10).

Ниже приведены расчетные данные по работе внешних сил при расщеплении слоев слюды различной толщины, полученные при помощи формул (I,10) и (I,11):

Толщина отрываемой пленки, мкм	22	38	50	75
Адгезионная прочность, Дж/м ²				
расчет по формуле (I,10)	0,660	0,600	0,660	0,765
расчет по формуле (I,11)	0,660	0,595	0,665	0,750

Приведенные данные свидетельствуют о том, что расчеты по упрощенной формуле (I,11) и уточненной формуле (I,10) приводят практически к одному и тому же результату. Расхождение не превышает 1%. Поэтому для практики следует проводить расчеты адгезионной прочности по формуле (I,11). Опытные значения адгезионной прочности при отрыве слоев слюды составляют 0,650 Дж/м², что достаточно точно согласуется с приведенными выше расчетными данными. Такое совпадение объясняется тем, что значение модуля Юнга E для слюды относительно велико. Поэтому работа, идущая на деформацию пленки W_d , незначительна и не учитывается при расчетах.

На основе выражения адгезионной прочности через работу отрыва можно определить адгезионную прочность через силу отрыва при определенной площади контакта [19]. Работу отрыва

с учетом угла α между адгезивом и субстратом и эластичности отрываемой пленки можно выразить при помощи формулы, вывод которой будет рассмотрен в гл. II (см. с. 71):

$$W_{\text{отр}} = F_{\text{отр}} L (1 - \cos \alpha) \quad (I, 17)$$

В то же время работа адгезии в расчете на всю площадь контакта между адгезивом и субстратом определяется выражением:

$$W_a'' = W_a b L \quad (I, 18)$$

где W_a — работа адгезии в расчете на единицу площади контакта; b и L — ширина и длина отрываемой пленки.

Приравнявая уравнения (I,17) и (I,18), и пренебрегая согласно (I,7) другими величинами, можно получить выражение для силы отрыва:

$$F_{\text{отр}} = W_a b / (1 - \cos \alpha) \quad (I, 19)$$

Формула (I,19) была проверена экспериментально при отрыве эластичных пленок с небольшой скоростью, равной 10^{-4} — 10^{-2} мм/с. В качестве эластичных пленок применяли силиконовую резину, а в качестве субстрата использовали полиметилметакрилат. При толщине пленки резины 0,012 см и ширине 1 см при скорости отрыва 10^{-2} мкм/с получена следующая зависимость между $F_{\text{отр}}/b$ и $1/(1 - \cos \alpha)$. При росте $F_{\text{отр}}/b$ от 0,22 до 20,1 Н/м величина $1/(1 - \cos \alpha)$ растет от 0,5 до 43,5. При $\alpha = 90^\circ$ и $\cos \alpha = 0$ $1/(1 - \cos \alpha) = 1$. При уменьшении угла α , начиная от 180° , происходит рост величины $F_{\text{отр}}/b$, что означает либо увеличение силы отрыва, либо уменьшение ширины отрываемой пленки b при одной и той же силе отрыва.

Таким образом, при помощи уравнения (I,19) можно установить связь между силой отрыва и работой адгезии.

Итак, установлена связь между работой и силой отрыва пленок, что дает возможность связывать между собой различные формы выражения адгезионной прочности.

Определение взаимодействия между адгезивом и субстратом в динамических условиях. Рассмотренные выше методы оценки адгезионной прочности справедливы для тех случаев отрыва пленок, когда в результате расстояния между адгезивом и субстратом теряется взаимодействие этих тел (см. рис. 1,2а, б, в). В случае определения адгезии методом сдвига происходит перемещение одного тела относительно другого. Только в начальный момент сила отрыва направлена на преодоление адгезионного взаимодействия. Это так называемая статическая сила отрыва. В последующем, после сдвига ранее контактировавших тел происходит их перемещение и внешнее усилие тратится на преодоление силы трения, которая в соответствии с законом Амонтона равна [20]:

$$F_{\text{тр}} = \mu (F_n + F_v) \quad (I, 20)$$

где $F_{\text{тр}}$ — сила трения; μ — коэффициент трения; F_n — нормальная сила, обуславливающая давление; F_v — сила взаимодействия между контактирующими телами.

Сила отрыва в данном случае направлена на преодоление силы трения. Это так называемая динамическая сила отрыва. Сила F_b не равна силе адгезии. Она определяет взаимодействие тел и абразивное воздействие одного тела на поверхность другого.

Если взаимодействие между телами отсутствует, т. е. адгезионная связь движущихся тел не имеет места, то закон Амонтона выражается в закон Кулона:

$$F_{\text{тр}} = \mu F_{\text{н}} \quad (1,24)$$

Вклад в величину F_b адгезионного взаимодействия и абразивного воздействия можно определить при взаимном перемещении двух тел [21] в зависимости от шероховатости и свойств поверхностей, силы прижатия, относительной влажности воздуха, а также от скорости взаимного перемещения.

Экспериментально определяли отношение адгезионного взаимодействия при перемещении тел F_a к величине F_n , характеризующей суммарно адгезию и абразивное воздействие. В качестве образцов применяли диски диаметром 24 мм, которые вращались относительно друг друга со скоростью 50 об/мин. Получены следующие значения отношения F_a/F_n при контакте серебра с медью в зависимости от шероховатости медной поверхности и относительной влажности воздуха при нагрузке 1 Н [21]:

Высота выступов поверхности меди, мкм	0,7	1,6	5,0
Отношение F_a/F_n при относительной влажности воздуха (в %):			
30	0,89	0,67	0,47
100	0,67	0,69	0,68

При увеличении шероховатости поверхности меди доля адгезионного взаимодействия по отношению к суммарному, т. е. адгезионному и абразивному, при относительной влажности воздуха 30% снижается. Это снижение, в свою очередь, обусловлено ростом абразивного воздействия шероховатых поверхностей. С увеличением относительной влажности воздуха до 100% доля адгезионного взаимодействия для поверхностей различной шероховатости практически одна и та же. По-видимому, при повышенной влажности воздуха происходит конденсация паров воды на поверхности, что приводит к нивелировке неровностей и сохранению постоянным соотношения между адгезионным и абразивным воздействием.

С увеличением внешней нагрузки доля адгезионного взаимодействия уменьшается за счет роста абразивного. Это уменьшение можно рассмотреть на примере взаимодействия серебра со стальной поверхностью при относительной влажности воздуха 30%:

Высота выступов поверхности, мкм . . .	1,4	2,8	6,6
Отношение F_a/F_b при нагрузке (в Н):			
1	0,71	0,35	0,13
5	0,44	—	0,11

При увеличении внешней нагрузки происходит деформация выступов шероховатой поверхности и увеличение абразивного взаимо-

действия с одновременным уменьшением отношения F_a/F_b , т. е. адгезионного взаимодействия [21].

Таким образом, при определении адгезионного взаимодействия методом сдвига поверхности и в других случаях, когда не нарушается связь между адгезивом и субстратом, необходимо учитывать абразивное воздействие соприкасающихся тел.

• § 3. Адгезия и адгезионная прочность

Понятие о равновесной работе адгезии. При отрыве пленок от поверхностей вместо поверхности раздела двух твердых тел t_1-t_2 образуются две новые поверхности. В случае отрыва в газовой среде эти поверхности раздела будут t_1-g и t_2-g . Внешняя работа отрыва пленки расходуется на образование этих новых поверхностей. Она состоит из равновесной и неравновесной частей. Равновесная часть работы отрыва не зависит от условий отрыва и внешней среды, а также толщины пленки и характеризует истинную адгезию. Неравновесная часть работы отрыва зависит от метода отрыва пленки, свойств внешней среды и материала пленки, а также от толщины этой пленки. Эта часть работы затрачивается на деформацию, разрушение двойного слоя и на другие побочные процессы.

Равновесная работа адгезии определяется уравнением (I,3). В случае расщепления одного и того же материала преодолевается когезионное взаимодействие. При этом образуются две новые поверхности раздела, удвоенная удельная поверхностная энергия каждой из образовавшихся фаз равна:

$$W_k = 2\sigma_{тг} \quad (I,22)$$

Формула (I,22) позволяет оценить равновесную работу когезии, если известна величина удельной поверхностной энергии твердого тела на границе с газовой (воздушной) средой.

Иногда понятие о равновесной работе адгезии твердого тела отождествляют с равновесной работой жидкости без учета свойств контактирующих тел. Такое отождествление может привести к неточностям. Равновесная работа жидкости определяется по формуле:

$$W_a = \sigma_{тг} + \sigma_{жг} - \gamma_{тж} \quad (I,23)$$

Работа когезии жидкости рассчитывается по уравнению:

$$W_k = 2\sigma_{жг} \quad (I,24)$$

где $\sigma_{тг}$, $\sigma_{жг}$ и $\gamma_{тж}$ — удельная поверхностная энергия на границе раздела фаз твердая — газ, жидкость — газ, твердая — жидкость.

При сопоставлении уравнений (I,3) с (I,23) и (I,22) с (I,24) следует подчеркнуть некоторые особенности, характеризующие равновесную адгезию (когезию) пленок и жидкости. Эта особенность связана с понятиями о поверхностном натяжении и удельной поверхностной энергии жидких и твердых тел.

Для твердых тел существует принципиальное отличие между поверхностным натяжением и удельной поверхностной энергией. Поверхностное натяжение определяется работой, затрачиваемой на растяжение поверхности. В то же время удельная поверхностная энергия характеризуется работой, которую необходимо затратить на образование единицы площади поверхности новой фазы. Для чистой жидкости эти два процесса — растяжение и образование — неразличимы. Поэтому поверхностное натяжение жидкости и удельная поверхностная энергия являются синонимами. Когда речь идет о твердом теле, то растяжение поверхности неравноценно образованию новой поверхности. Для твердых тел следует разграничивать понятия поверхностное натяжение и удельная поверхностная энергия. Это разграничение будет рассмотрено в гл. III (см. с. 110).

В отличие от уравнений (I,3) и (I,22) уравнения (I,23) и (I,24) можно использовать не только для оценки равновесной адгезии, но и для характеристики растекания жидкости. Из уравнений (I,23) и (I,24) можно получить коэффициент растекания W_p , который количественно характеризует разность между работой адгезии и когезии и способность жидкости к растеканию [2, с. 139]:

$$W_p = W_a - W_k = \sigma_{тг} - (\sigma_{жг} + \gamma_{тж}) \quad (I,25)$$

Для растекания жидкости необходимо соблюдение следующего условия:

$$\sigma_{тг} - \sigma_{жг} - \gamma_{тж} > 0 \quad (I,26)$$

или

$$\sigma_{тг} > \sigma_{жг} + \gamma_{тж} \quad (I,27)$$

Сопоставляя уравнение (I,23) с условием (I,27), следует подчеркнуть, что как равновесная работа адгезии, так и растекание будут возрастать с увеличением поверхностного натяжения твердого тела $\sigma_{тг}$. Подобное формальное сходство равновесной адгезии с процессом растекания привело к ошибочному мнению о том, что в зависимости от полноты растекания можно характеризовать адгезию пленок. Фактически для достижения максимальной равновесной адгезии двух тел *A* и *B*, одно из которых является жидкостью, необходимо, чтобы *A* растекалось по *B* либо, наоборот, *B* растекалось по *A* [22].

Растекание имеет место в процессе нанесения жидкого адгезива, из которого после затвердевания образуется прилипшая пленка. В результате затвердевания вместо границы раздела ж—т образуется граница раздела т—т (см. рис. I,1), что приводит к изменению свойств адгезива и поверхностного натяжения на границе между адгезивом и субстратом. Поэтому переносить соотношения (I,25)—(I,27) на адгезию пленок и рассматривать их как условия достижения максимальной адгезии нет основания.

Итак, понятие о равновесной работе адгезии является одной из важных характеристик адгезии пленок. Определение равновесной части адгезионного взаимодействия позволяет оценить вклад

побочных процессов в величину адгезионной прочности и наметить пути изменения адгезии пленок.

Соотношение между равновесной и неравновесной адгезией пленок. В работе [18] сделана попытка проверить уравнение (I,22) экспериментальным путем. При этом определяли работу когезии при расщеплении слюды и рассчитывали удельную свободную энергию образовавшихся твердых фаз. Расщепление слюды (кристаллов мусковины) проводили в вакууме при отсутствии капиллярной конденсации, причем для нейтрализации поверхностных зарядов и электрических сил воздух в приборе подвергался ионизации. Работа когезии в этих условиях оказалась равной $0,96 \text{ Дж/м}^2$. В соответствии с уравнением (I,22) удельная поверхностная энергия $\sigma_{\text{тг}}$ после расщепления должна была составлять $0,48 \text{ Дж/м}^2$. Полученное экспериментальное значение удельной поверхностной энергии было сопоставлено с расчетным значением этой величины, приведенным ниже.

Исходя из дипольной модели кристаллов слюды, принято, что поверхностная энергия определяется в основном ионно-электростатическим притяжением диполей ($-W_1$) и отталкиванием гидроксильных групп (W_2). Поэтому работа когезии при расщеплении кристаллов состоит из двух частей и определяется выражением:

$$W_{\text{к}} = -W_1 + W_2 = -kn_0(2\mu^3/h^3) + W_2 \quad (\text{I,28})$$

где k — коэффициент, являющийся поправочным множителем; n_0 — число диполей на 1 см^2 поверхности раздела; μ — дипольный момент; h — расстояние между центрами ближайших взаимодействующих диполей, принятое равным 1 нм .

Энергия отталкивания W_2 при достаточно низких температурах определяется следующим выражением:

$$W_2 = n_0 e \mu_{\text{ОН}^-} (1/h_1^2 - 1/h_2^2) \quad (\text{I,29})$$

По формуле (I,28) с учетом выражения (I,29) были проведены расчеты работы когезии для следующих условий: $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЭ; $h_1 = 0,40 \text{ нм}$; $h_2 = 0,78 \text{ нм}$; $n_0 = 4,3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$; $\mu_{\text{ОН}^-} = 1,5 \times 10^{-18}$ ед. СГСЭ. В результате получили следующее значение работы когезии: $W_{\text{к}} = 0,92 \text{ Дж/м}^2$.

В соответствии с уравнением (I,22) удельная поверхностная энергия будет определяться выражением:

$$\sigma_{\text{тг}} = W_{\text{к}}/2 = 0,46 \text{ Дж/м}^2 \quad (\text{I,30})$$

Расчетные и экспериментальные значения удельной поверхностной энергии в этих условиях совпадают ($0,46$ и $0,48 \text{ Дж/м}^2$). Однако такое совпадение — скорее исключение, чем правило, так как оно оправдано только для частного случая — поверхности слюды, структура которой носит регулярный характер, а когезионный отрыв проведен в условиях, исключающих побочные явления, когда когезия приблизительно равна когезионной прочности. Чаще работа отрыва является неравновесной и условия (I,3) и (I,22) не соблюдаются.

Рассмотрим более подробно соотношение между равновесной и неравновесной адгезией для некоторых конкретных систем. Прежде всего разберем случай, когда работа отрыва, т. е. адгезионная прочность, определяется собственно адгезией и внутренними напряжениями в пленке, вызывающими деформацию растрескивания. Тогда в соответствии с (I,7) имеет место следующее равенство:

$$W_{\text{отр}} = W_a - W_{\text{вн}} \quad (\text{I,31})$$

Работа отрыва, или адгезионная прочность, в расчете на единицу длины пленки при ее отслаивании равна [23]:

$$W'_{\text{отр}} = 2LW_a - W'_{\text{вн}} \quad (\text{I,32})$$

где L — длина пленки.

На деформацию растрескивания, т. е. на нарушение когезионного взаимодействия, в расчете на единицу длины пленки затрачивается работа, которую в соответствии с уравнением (I,32) можно представить в виде:

$$W'_{\text{отр}} = 2LW_a - (2\pi L^2 \sigma_{\text{сж}}^2 / E_{1,2}) \quad (\text{I,33})$$

где $\sigma_{\text{сж}}$ — внутреннее напряжение, соответствующее разрушению пленки в результате сжатия; $E_{1,2}$ — модуль Юнга двух контактирующих тел.

Модуль Юнга двух контактирующих тел, точнее, обратная величина этого модуля, равен сумме обратных значений модуля Юнга каждого из контактирующих тел, т. е. $1/E_{1,2} \approx (1/E_1 + 1/E_2)$.

При некоторых значениях внутренних напряжений, называемых критическими, будет происходить не только когезионное разрушение пленки, но и самопроизвольное нарушение адгезии пленки. Эти условия при отсутствии адгезионной прочности можно определить следующим выражением: $\sigma_{\text{сж}} = \sigma_{\text{кр}}$. Тогда согласно уравнению (I,33) получим:

$$W_a - (\pi L \sigma_{\text{кр}}^2 / E_{1,2}) = 0 \quad \text{или} \quad W_a = \pi L \sigma_{\text{кр}}^2 / E_{1,2} \quad (\text{I,34})$$

Из уравнения (I,34) следует, что обратимую работу адгезии можно связать с прочностью, т. е. с когезией, при помощи величины внутреннего напряжения и модуля Юнга.

По аналогии с ранее полученными соотношениями (I,31)—(I,34) можно рассмотреть условия отрыва пленки в жидкой среде [23]. Тогда вместо уравнения (I,34) получим следующее выражение:

$$(W_a)_{\text{ж}} = \pi L (\sigma_{\text{кр}}^{\text{ж}})^2 / (E_{1,2}^{\text{ж}}) \quad (\text{I,35})$$

где $\sigma_{\text{кр}}^{\text{ж}}$, $E_{1,2}^{\text{ж}}$ — критические внутренние напряжения в пленке и модуль Юнга при отрыве пленок в жидкой среде соответственно.

Из формулы (I,35), так же как из формулы (I,34), можно связать равновесную адгезию с внутренними напряжениями и модулем Юнга, значение которого и в жидкой среде отличается от нуля.

Может быть установлена связь равновесной работы адгезии и адгезионной прочности в зависимости от скорости в процессе

отрыва пленок [24]. Такая связь была установлена при отрыве эластичных адгезивов, состоящих из бутадисстирольных полимеров, от твердого субстрата в виде тонкой полиэтилентерефталатной пленки. Определяли адгезионную прочность при отрыве пленок для различных скоростей отрыва v и рассчитывали работу адгезии по формуле (I,34) для воздуха и по формуле (I,35) — для жидкости.

На воздухе обнаружена линейная зависимость между $\lg W_{\text{отр}}$ и $\lg v$ для всех исследуемых скоростей отрыва. На основе обобщения экспериментальных данных была предложена следующая эмпирическая формула:

$$W_{\text{отр}} = 10^{5.0} v^{0.42} + C \quad (\text{I,36})$$

При расчете по формуле (I,36) скорость отрыва должна измеряться в см/с, а работа отрыва — в мДж/м². Уравнение (I,36) справедливо при скоростях отрыва от 10^{-5} до $3 \cdot 10^2$ см/с, при этом коэффициент C изменяется в пределах от 50 до 500 мДж/м².

Адгезионная прочность пленок может быть связана с равновесной работой адгезии W_a при помощи соотношения:

$$W_{\text{отр}} = W_a + f(v)$$

Функция $f(v)$ имеет следующее экспериментальное значение:

$$f(v) = 1,4 \cdot 10^3 v^{0.42} + 1$$

При замене одного субстрата другим линейная зависимость между $\lg W_{\text{отр}}$ и $\lg v$ сохраняется. Причем угол наклона прямых в координатах $\lg W_{\text{отр}} - \lg v$ остается неизменным. Тогда соотношение между равновесной работой адгезии и адгезионной прочностью одного субстрата $(W_a)_1$ и $(W_{\text{отр}})_1$ и теми же величинами другого субстрата $(W_a)_2$ и $(W_{\text{отр}})_2$ остается неизменным и может быть выражено в следующем виде:

$$(W_{\text{отр}})_1 / (W_{\text{отр}})_2 = [(W_a)_1 + f(v)] / [(W_a)_2 + f(v)] \quad (\text{I,37})$$

Несмотря на то что абсолютные значения работы отрыва и равновесной работы адгезии в жидкой и воздушной средах не совпадают, отношение между ними независимо от свойств окружающей среды остается постоянным. Это означает сохранение постоянным отношения между адгезионной прочностью и равновесной работой адгезии. На основании этого постоянства можно написать:

$$W_{\text{отр}}^{\text{ж}} / W_{\text{отр}}^{\text{в}} = W_a^{\text{ж}} / W_a^{\text{в}} \quad (\text{I,38})$$

где индексы «ж» и «в» означают принадлежность системы к жидкой и воздушной средам соответственно.

Условие (I,38) справедливо только в том случае, когда не наблюдается растворения, набухания или каких-либо других процессов взаимодействия материала пленки с жидкой средой.

Таким образом, на основании соотношений (I,32)—(I,38) можно связать адгезию и свойства покрытия и на основе этой связи определить соотношение между адгезионной прочностью и равновесной работой адгезии в воздушной и жидкой средах.

Возможность экспериментального определения равновесной адгезии. Величина адгезионной прочности зависит не только от метода отрыва пленок, но и от условий осуществления этого отрыва и аппаратного оформления методов. Поэтому даже для одной и той же системы адгезив — субстрат значения адгезионной прочности могут быть различными. Это объясняется тем, что все величины, входящие в правые части равенств (I,7) и (I,8), кроме W_a и F_a , изменяются в зависимости от методов определения адгезионной прочности, аппаратного оформления методов и условий измерения. Исключая или, во всяком случае, значительно уменьшая каждую из составляющих, которая определяет адгезионную прочность, можно из величины адгезионной прочности выделить долю, идущую на преодоление равновесной адгезии. Подобное определение равновесной адгезии экспериментальным путем было сделано [30] для системы, в которой в качестве адгезива применяли каучук, вулканизированный на основе сополимера бутадиена и стирола. Роль субстрата выполняли фторированный этиленпропиленсополимер (ФЭП), полихлортрифторэтилен (ПХТФЭ) и др. Кроме того, определяли для сравнения расчетным путем равновесную работу адгезии.

Ниже приведены данные равновесной работы адгезии, полученные экспериментально и путем расчета:

Материал субстрата	ФЭП	ПХТФЭ	Найлон	ПЭТФ
Равновесная адгезия, мДж/м ²				
эксперимент	21,9	74,9	70,8	79,4
расчет	48,4	62,5	71,4	72,3

Хотя удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных данных получено лишь в одном случае (для найлона), все же можно сделать заключение о возможности приближенной экспериментальной оценки равновесной работы адгезии.

Возможность такой оценки исключается в случае когезионного отрыва. Так, субстрат из ФЭП можно обработать таким образом, что равновесная работа адгезии, определенная экспериментально, увеличивается и составляет 850—2420 мДж/м². В то же время равновесная работа адгезии, полученная расчетом, составляет всего 68,0—72,2 мДж/м². Такое расхождение между экспериментом и расчетом объясняется тем, что не принимался во внимание тип отрыва. Фактически наблюдался когезионный тип отрыва. Поэтому следовало бы сопоставлять экспериментальные данные с равновесной работой когезии, а не адгезии.

Понятие об условной равновесной адгезии. Равновесная адгезия пленок может быть оценена при помощи некоторой условной величины. Эта величина получается экспериментально при определении адгезионной прочности методом одновременного отрыва пленки, заключенной между двумя поверхностями. Для этой цели определяли зависимость силы отрыва от толщины пленки. Эта зависимость приведена на рис. I,5 в виде прямой *1* [25]. Исследования были проведены применительно к одному и тому же адгезиву (поливинил-

бутираль) по отношению к различным субстратам: никель, сталь, медь, хром, иридий, серебро, золото, цинк, алюминий, кадмий и олово.

Адгезионная прочность, которая в данном случае в соответствии с равенством (I,8) определяется силой отрыва, зависит от толщины пленки, заключенной между двумя твердыми поверхностями, следующим образом:

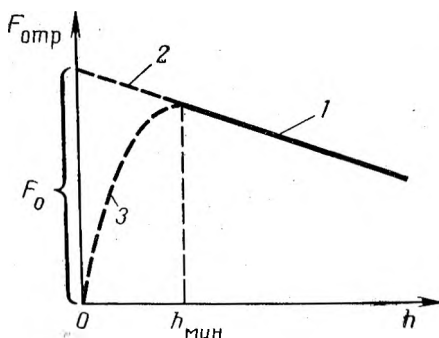


Рис. I,5. Зависимость силы отрыва от толщины пленки:

1 — по данным эксперимента; 2 — экстраполяция прямой 1; 3 — фактическая экстраполяция.

$$F_{отр} = -ah + F_0 \quad (I,39)$$

где a и F_0 — числовые коэффициенты; h — толщина пленки.

Если коэффициент a определяется углом наклона прямой 1 (см. рис. I,5), то коэффициент F_0 равен участку ординаты, отсекаемому прямой 2, когда толщина пленки равна нулю. Величина F_0 принята в качестве условной характеристики прочности пленок. Между величиной F_0 и поверхностной энергией металлов существует определенная корреляция. Для ряда металлов: Sn, Al, Zn, Cr, Cu

и Fe, получена прямо пропорциональная зависимость между величиной F_0 и поверхностной энергией металлов при адгезии к этим металлам пленки поливинилбутирала. С увеличением удельной поверхностной энергии от 520 до 1500 мДж/м² величина F_0 растет от $5,2 \cdot 10^7$ до $9,3 \cdot 10^7$ Па.

Помимо этого величину F_0 можно связать с адгезионной прочностью. Для этой цели воспользуемся соотношением между силой адгезии F_a и силой отрыва $F_{отр}$:

$$F_a = kF_{отр}$$

Коэффициент k может быть найден путем сопоставления экспериментально найденного значения силы отрыва $F_{отр}$ и расчетного значения силы адгезии F_a .

Расчеты силы адгезии были проведены из предположения, что связь между металлами и поливинилбутиралем осуществляется в результате ион-дипольного, дисперсионного и химического взаимодействия. Результаты экспериментов и расчетов, а также отношение F_0/F_a приведены в табл. I,2.

Данные табл. I,2 свидетельствуют о том, что для некоторых металлов по отношению к одному и тому же адгезиву величина F_0/F_a является примерно постоянной и колеблется в пределах 0,056—0,068. Это обстоятельство дает возможность по величине F_0 определять равновесную силу адгезии, а сама величина F_0 приобретает определенный физический смысл.

● ТАБЛИЦА 1,2. Значения величины F_0 и силы адгезии пленки поливинилбутирала по отношению к некоторым металлам [25]

Металл	$F_0 \cdot 10^{-7}$, Па	$F_a \cdot 10^{-8}$, Па	F_0/F_a	Металл	$F_0 \cdot 10^{-7}$, Па	$F_a \cdot 10^{-8}$, Па	F_0/F_a
Никель	9,77	1,50	0,065	Серебро	7,50	1,10	0,068
Железо	9,22	1,58	0,056	Цинк	6,74	1,16	0,058
Медь	8,80	1,42	0,062	Золото	6,72	1,12	0,060
Хром	8,73	1,55	0,056	Алюминий	6,59	1,14	0,058
Иридий	7,60	1,26	0,060	Кадмий	5,07	0,92	0,063

В целом же оценка адгезионной прочности по величине F_0 носит условный характер. Эта условность кроется в самом понятии величины F_0 — адгезионная прочность при нулевой толщине пленки, т. е. при ее отсутствии. Фактически экстраполяция прямой 1 при помощи прямой 2 неправомерна. При снижении толщины пленки от минимального ее значения до нуля прямая 1 должна быть экстраполирована к началу координат, т. е. при помощи кривой 3 рис. 1,5.

Кроме того, приведенные в табл. 1,2 данные по адгезии являются приближенными, а само постоянство отношения F_0/F_a характерно для частного случая. Несмотря на эти ограничения, оценку адгезионного взаимодействия при помощи величины F_0 следует рассматривать как попытку обобщенного определения величины адгезии и связи равновесной адгезии с адгезионной прочностью системы.

● § 4. Адгезия и когезия

Адгезионный вид отрыва пленок и связь его с когезионным отрывом. Определение типа отрыва пленки является одним из важнейших и в то же время едва ли не самым противоречивым вопросом [26—29].

Адгезионное взаимодействие имеет место между поверхностными слоями твердых тел, находящихся в контакте. Когезия этих поверхностных слоев может отличаться от когезии объема материала. При адгезионном отрыве должны отсутствовать следы пленки на поверхности субстрата и следы субстрата на пленке. В случае адгезии за счет молекулярных сил, которые действуют на расстоянии до 1,5 нм от границы раздела фаз, определить наличие остатков пленки на поверхности даже при помощи электронного микроскопа не всегда возможно.

Об изменении свойств поверхностей в результате контакта и о типе разрушения адгезионного взаимодействия можно судить по величине краевого угла. В связи с этим измеряли краевой угол до и после адгезионного взаимодействия полиэтилена со стальной поверхностью.

При нагреве адгезива происходит термоокисление макромолекул полиэтилена, образование полярных функциональных групп и сорбция этих групп на металлической поверхности. Сорбция изменяет смачивание как поверхности субстрата, так и адгезива. Измеряя краевой угол после контакта двух тел, можно определить

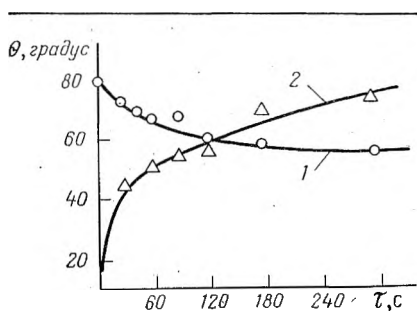


Рис. 1,6. Зависимость краевого угла смачивания от продолжительности адгезионного взаимодействия на поверхностях: 1 — полиэтилена; 2 — стали; адгезионная прочность определялась методом отслаивания.

ход адсорбционных процессов и косвенно оценить тип отрыва [26].

Изменения краевого угла полиэтилена (кривая 1) и стали (кривая 2) после нарушения адгезионных связей приведены на рис. 1,6. В результате адгезионного взаимодействия на поверхности полиэтилена наблюдается снижение краевого угла по отношению к капле воды, а для стальной поверхности — увеличение краевого угла. Кривая 1 рис. 1,6 является зеркальным отображением кривой 2. Рост смачивания полиэтилена является следствием увеличения его полярности в результате адсорбции [26]. Увеличение краевого

угла на металле свидетельствует о росте оставшегося на металлической поверхности полимера с увеличением времени адгезионного взаимодействия, а также об изменении соотношения между адгезионным и когезионным отрывом.

При помощи краевого угла определен тип отрыва полиизобутилена от стеклянной поверхности. В этих условиях краевой угол смачивания не изменяется до и после адгезии, что характерно для адгезионного отрыва. При адгезии полихлоропрена на стекле краевой угол смачивания после отрыва изменяется, что свидетельствует о наличии когезионного отрыва [4]. Измеряли краевой угол до и после адгезии пластыря на стеклянной поверхности при относительной влажности воздуха 50% [14]. Результаты измерения следующие: краевой угол до адгезии на стекле составлял 11° , а после отрыва пластыря изменялся в пределах от 36 до 44° в зависимости от скорости отрыва. Краевой угол на самом пластыре до адгезии составлял 92° .

Таким образом, после адгезии имеет место гидрофобизация поверхности стекла за счет оставшихся в нем слоев пластыря. Причем с уменьшением скорости отрыва процесс гидрофобизации увеличивается.

О типе отрыва пленки можно судить не только по величине краевого угла, но и по величине поверхностной энергии адгезива или субстрата. Для системы полиэтилен — сталь (полиэтилен низкой плотности и нестабилизированный) в зависимости от температуры поверхностная энергия субстрата (стали) изменялась следующим образом [3,27]:

Температура, °С	120	140	160	180	200
Поверхностная энергия стали, Дж/м ²	1,45	1,50	2,20	4,90	9,80

Максимальная адгезионная прочность наблюдалась при поверхностной энергии субстрата 1,45 Дж/м² и краевом угле смачивания 69°.

Обработка стальной поверхности силикатом цитрия приводила к тому, что краевой угол до и после отрыва оставался одним и тем же. Это обстоятельство указывало на чисто адгезионный отрыв.

Когезионный отрыв может происходить как по адгезиву, так и по субстрату. В зависимости от времени контакта соотношение между различными видами когезионного отрыва и адгезионным отрывом для системы фторированный этиленпропиленовый сополимер (субстрат) — вулканизированный бутадиен и стирол (адгезив) изменяется следующим образом [30]:

Время контакта · 10 ⁻² , с	0	1	5	10
Доля отрыва				
адгезионного	1,0	0,70	0,55	0,51
когезионного по субстрату	0	0,16	0,24	0,27
когезионного по адгезиву	0	0,14	0,21	0,12

В начальный момент контакта адгезива с субстратом адгезия позначительна и имеет место адгезионный отрыв. Затем доля адгезионного отрыва падает и соответственно увеличивается доля когезионного отрыва, который может происходить как по субстрату, так и по адгезиву.

Тип отрыва даже для одной и той же системы адгезив — субстрат не является постоянным. Когезионный отрыв по субстрату и адгезиву может быть неравнозначен.

Возможны некоторые разновидности когезионного отрыва. Одна из контактирующих поверхностей, в частности адгезив, может быть покрыта слоем ворса. Тогда помимо адгезионного отрыва А может осуществляться когезионный отрыв К по отношению к материалу адгезива и когезионный отрыв К₁ по отношению к слою ворса. В случае отрыва К₁ на поверхности субстрата остается тонкий слой в виде ворса [28]. Соотношения в процентах между видами отрыва А, К и К₁ приведены в табл. 1,3 для адгезии пленки полиуретана марки ППУ-3 к различным металлическим поверхностям.

Из приведенных данных следует, что адгезионная прочность полиуретана без грунта (числитель) определяется соотношением А и К₁, а когезионный отрыв не имеет места. При наличии грунта (знаменатель) исчезает адгезионный отрыв А, обнаруживается когезионный отрыв К и отрыв К₁, а само значение адгезионной прочности больше, чем при адгезии без грунта.

Вид отрыва, кроме того, может зависеть от образования под действием внешнего усилия трещин и скорости их распространения. В начальной медленной стадии происходит разрушение по границе раздела адгезив — субстрат. Это разрушение является типично адгезионным и характерно для системы полиэтилен — металл [29].

● ТАБЛИЦА 1,3. Соотношения * различных видов отрыва и адгезионная прочность пленки полиуретана

Поверхности	Вид отрыва, %			Адгезионная прочность $\times 10^{-6}$, Па
	К ₁	К	А	
Сталь 3	—/55,5	—/44,5	100/—	1,24/3,37
Белая жель	28,6/16,6	—/83,4	71,4/—	1,71/2,75
Дюралюмин	46,2/17,0	—/83,0	53,8/—	2,45/3,20

* Данные в числителе приведены для полиуретана ППУ-3, в знаменателе—то же, но с использованием грунта ВЛ-023; суммарно различные виды отрыва составляют 100%; прочерк означает отсутствие данного вида отрыва.

Затем при значительной скорости разрушения трещина переходит в объем адгезива и может иметь место когезионный отрыв.

С увеличением адгезионного взаимодействия доля отрыва, приходящаяся на когезионный отрыв, увеличивается. Это увеличение для адгезии полиэтилена к стальной поверхности характеризуется следующими данными:

Адгезионная прочность $\cdot 10^{-6}$, Па	9	13	18	22
Площадь когезионного разрушения, %	10	30	60	80

Чем выше адгезионная прочность, т. е. разрушающее напряжение в начальной стадии процесса, тем быстрее достигается деформация, при которой когезионная прочность становится меньше адгезионной.

Когезионная прочность определяется не только в плоскости контакта пленки с поверхностью, а перпендикулярно этой плоскости. Поэтому когезия и когезионная прочность пленки определяют и тип отрыва и сплошность самой прилипшей пленки, что, в свою очередь, также влияет на адгезию и адгезионную прочность.

Следует еще раз подчеркнуть, как трудно, а в некоторых случаях и невозможно отличить адгезионный тип отрыва от когезионного. Эти трудности породили мнения [14], что адгезионный отрыв вообще невозможен, а имеет место лишь когезионный. С другой стороны, ряд исследователей рассматривает один адгезионный отрыв. По-видимому, то и другое мнения являются проявлением крайних случаев разнообразных форм отрыва: адгезионного, когезионного и адгезионно-когезионного. На этом вопросе в дальнейшем мы остановимся более подробно.

Теория «слабых граничных слоев». Одной из теорий, признающих только когезионный отрыв, является теория о так называемых «слабых граничных слоях» [14]. Согласно этой теории, адгезионную прочность рассматривают как механическое понятие, а внешнее воздействие по отрыву пленок связывают с механической характеристикой материала адгезива или субстрата. Согласно развиваемым представлениям, адгезионная прочность как независимая величина не существует, а для ее понимания необходимо пользоваться теорией

упругости и сопротивлением материалов. Силы, обуславливающие адгезионное взаимодействие адгезива и субстрата, во внимание не принимаются, адгезионный тип разрушения в принципе не может быть реализован, а вся проблема адгезии сводится к слабым граничным слоям.

Для подтверждения решающей роли граничных слоев исходили из некоторых особенностей молекулярного взаимодействия контактирующих тел. Согласно расчетам [14], молекулярное взаимодействие является средним геометрическим между взаимодействием молекул каждой фазы, т. е., иными словами, адгезия — есть среднее геометрическое когезии двух контактирующих тел (1 и 2):

$$(W_a)_{12} = \sqrt{(W_k)_{11}(W_k)_{22}}$$

Так как всегда имеет место неравенство $(W_k)_{11} > (W_k)_{22}$, то $(W_a)_{12} > (W_k)_{22}$, т. е. адгезионное взаимодействие больше когезионного, следствием чего должен быть только когезионный отрыв. Анализируя это утверждение, следует отметить, что рассматриваемое условие справедливо лишь при взаимодействии молекул двух фаз, находящихся в газообразном состоянии. Переносить это соотношение на конденсированные тела, а тем более на адгезию пленок, нет никаких оснований [27].

Теория граничных слоев претендует на универсальность, исключая другие точки зрения на причину возникновения адгезии и методы оценки адгезионной прочности. Действительно, при наличии адгезионного взаимодействия могут возникнуть граничные слои, поэтому далее в § 14 гл. III будут рассмотрены причины образования слабых граничных слоев и их роль в формировании адгезии. Здесь же следует отметить неоднозначность, сложность и отсутствие общности понятия слабых граничных слоев. Слабые граничные слои могут возникнуть в результате неполного смачивания, дефектов поверхности, адсорбционных процессов, различного соотношения адгезии и когезии, диффузии и других процессов. Поэтому объединять эти разнородные процессы, используя понятие «слабые граничные слои», вряд ли является оправданным.

Слабые граничные слои являются следствием адгезионного взаимодействия, а не причиной его. Без адгезии граничные слои не могут возникнуть. Кроме этого можно привести и другие доводы против универсальной теории слабых граничных слоев. В результате диффузии в некоторых случаях может отсутствовать четкая граница раздела между адгезивом и субстратом. В этом случае выделение граничного слоя в качестве самостоятельной фазы представляет известные трудности. При отрыве пленки измеряется величина, которая отличается от когезионной прочности адгезива и субстрата и от адгезионной прочности, когда диффузия исключена. Такое отличие не означает, однако, что адгезионная прочность вообще отсутствует.

Если исходить из высказанных предположений [14], то один и тот же адгезив к различным субстратам реализовал бы лишь когезионный отрыв, а адгезионная прочность была бы равна когезионной и во всех случаях независимо от свойств субстрата была бы

постоянной. Но такое положение противоречит многочисленным экспериментам [27].

Итак, теория слабых граничных слоев не может объяснить все многообразие явлений, возникающих при адгезии пленок, и не всегда является приемлемой.

Соотношения между адгезией и когезией в условиях равновесного процесса. В реальных системах адгезионная прочность обуславливается совместным действием адгезионных и когезионных сил. Поэтому очень важно знать соотношение между когезией и адгезией. Рассмотрим сначала такое соотношение, исходя из представлений о поверхностной энергии для равновесного процесса.

Соотношение между адгезией и когезией будет показано по отношению к полярным и неполярным (дисперсионным) составляющим этого взаимодействия. Равновесную работу адгезии можно представить как сумму дисперсионной и полярной компонент [31]:

$$W_a = W_a^d + W_a^p \quad (I,40)$$

Подобным же образом представляется суммарная работа когезии. Исходя из особенностей молекулярного взаимодействия конденсированных тел, суммарную работу адгезии и когезии можно определить при помощи следующих формул:

$$W_a = (n_1 n_2 A_{12} / 6H_{12}^2) [1/2 - 1/(m-4)] \quad (I,41)$$

$$W_k = (n_1^2 A_{11} / 6H_{11}^2) [1/2 - 1/(m-4)] \quad (I,42)$$

где n — число молекул в единице объема; A — константа молекулярного взаимодействия; H — расстояние между двумя конденсированными фазами; m — показатель, характеризующий зависимость сил отрыва от потенциала поверхности.

Константа молекулярного взаимодействия представляется в виде суммы двух констант (дисперсионной и полярной составляющих):

$$A = A^d + A^p \quad (I,43)$$

Согласно теории Лондона, константа молекулярного взаимодействия за счет дисперсионных сил в случае адгезии и когезии равна:

$$A_{12}^d = 3/2 h [v_1 v_2 / (v_1 + v_2)] \alpha_1 \alpha_2 \quad (I,44)$$

$$A_{11}^d = 3/4 h v_1 \alpha_1^2 \quad (I,45)$$

где h — константа Планка; v — частота колебаний электрона; α — поляризуемость молекул контактирующих тел.

Константу дисперсионного взаимодействия двух тел A_{12}^d можно выразить через константу дисперсионного взаимодействия в случае когезии этих же тел A_{11}^d и A_{22}^d :

$$A_{12}^d = \frac{2A_{11}^d A_{22}^d}{A_{11}^d (\alpha_2/\alpha_1) + A_{22}^d (\alpha_1/\alpha_2)} \quad (I,46)$$

Если поляризуемость двух тел одинакова, т. е. $\alpha_1 = \alpha_2$, то уравнение (I,46) можно упростить:

$$A_{12}^d = 2A_{11}^d A_{22}^d | (A_{11}^d + A_{22}^d) \quad (I,47)$$

Расстояние между двумя контактирующими телами можно представить в виде:

$$H_{12} \approx (H_{11} H_{22})^{1/2} \quad (I,48)$$

и соответственно:

$$n_1/H_{11} \approx n_2/H_{22} \quad (I,49)$$

Комбинируя уравнения (I,41)—(I,43) и (I,47) — (I,49), получим выражение, позволяющее связать равновесную работу адгезии с работой когезии за счет дисперсионного взаимодействия [31]:

$$W_a^d = 2W_{к,1}^d W_{к,2}^d | (W_{к,1}^d + W_{к,2}^d) = 4\sigma_1^d \sigma_2^d | (\sigma_1^d + \sigma_2^d) \quad (I,50)$$

Уравнение (I,50) получено с учетом формулы (I,22) и дает возможность связать между собой не только равновесную работу адгезии и когезии, но и величины поверхностных энергий контактирующих фаз.

Аналогичную связь между адгезией и когезией можно установить на основе уравнений (I,44) и (I,45):

$$\bar{A}_{12}^d = [2(v_1 v_2)^{1/2} / (v_1 + v_2)] (A_{11}^d A_{22}^d)^{1/2} \quad (I,51)$$

При $v_1 = v_2$

$$A_{12}^d \approx (A_{11}^d A_{22}^d)^{1/2} \quad (I,52)$$

Используя уравнения (I,46)—(I,49), получим связь между дисперсионными компонентами адгезионного и когезионного взаимодействий:

$$W_a^d \approx (W_{к,1}^d W_{к,2}^d)^{1/2} = 2(\sigma_1^d \sigma_2^d)^{1/2} \quad (I,53)$$

Аналогично формуле (I,53), опуская промежуточное преобразование, можно получить выражение для определения полярной компоненты равновесной работы адгезии:

$$W_a^p = 2(\sigma_1^p \sigma_2^p)^{1/2} \quad (I,54)$$

Таким образом, при помощи уравнений (I,40)—(I,54) получают равновесные значения работ адгезии и когезии, их полярных и дисперсионных компонент, что позволяет связать работы адгезии и когезии со значениями удельной поверхностной энергии контактирующих твердых фаз. Следовательно, зная свойства контактирующих тел, рассчитывают работу когезии и адгезии. По известной величине равновесной работы адгезии и величине поверхностной энергии, используя уравнения (I,53) и (I,54), можно подсчитать ту часть

● ТАБЛИЦА 1,4. Соотношения между равновесной работой адгезии и когезии [31]

Материал контактирующих поверхностей	Работа когезии, мДж/м ²		Работа адгезии, мДж/м ²	
	$W_{к,1}$	$W_{к,2}$	W_a^d по формуле (1,53)	W_a равновесная по формуле (1,40)
Полиэтилен разветвленный — полихлоропрен	66,4	54,6	60,2	56,8
Полиэтилен линейный — полистирол	64,2	57,6	60,8	55,0
Полиэтилен линейный — полиметилметакрилат	64,0	57,6	60,8	51,1
Полиэтилен линейный — поливинилацетат	57,2	57,6	57,0	46,2
Полиэтилен линейный — полибутилметакрилат	48,2	57,6	52,5	47,1
Полихлоропрен — полибутилметакрилат	66,4	48,2	56,6	55,7
Полихлоропрен — полидиметилсилоксан	66,4	28,2	43,4	40,8
Полихлоропрен — полистирол	66,4	64,2	66,0	64,8
Полиметилметакрилат — полибутилметакрилат	64,0	48,2	55,7	54,2
Полиметилметакрилат — полистирол	64,0	64,2	64,1	62,4
Поливинилацетат — полибутилметакрилат	57,2	48,2	52,0	49,8

равновесной работы адгезии, которая формируется дисперсионным и полярным взаимодействиями. Результаты расчета приведены в табл. 1,4.

Для всех представленных в табл. 1,4 систем работа когезии тел $W_{к,1}$ и $W_{к,2}$, составляющих эти системы, соизмерима с равновесной работой адгезии. Причем для всех случаев имеет место следующее неравенство: $W_{к,1} > W_a$. Если $W_{к,2} < W_a$, то в равновесных условиях адгезионному отрыву будет сопутствовать когезионный отрыв по поверхности 2-го контактирующего тела.

Сопоставление равновесной работы адгезии W_a с ее дисперсионной составляющей, полученной по формуле (1,53), свидетельствует о том, что расчетные значения W_a^d дают завышенные результаты для всех адгезионных систем, и дисперсионная составляющая ответственна за формирование равновесной адгезии.

Данные табл. 1,4 являются ориентировочными и могут быть применены лишь для качественной оценки адгезионного и когезионного взаимодействий.

Соотношение между адгезионной и когезионной прочностью в условиях неравновесного процесса. Изложенные выше представления справедливы для случая, когда имеет место равновесная адгезия, что

дает возможность на основе характеристик поверхности контактирующих тел наметить пути управления адгезионным взаимодействием. Для определения соотношения между адгезионной и когезионной прочностью следует учитывать неравновесность процесса и возможности расчета. Поэтому в подобных случаях приходится обращаться к эксперименту.

Соотношение между адгезионной и когезионной прочностью было получено для покрытий, наносимых электрофоретическим методом из суспензии. Эти покрытия представляют собой слой прилипших частиц, состоящих из тройного карбоната: CaCO_3 , SrCO_3 и BaCO_3 [32]. Для усиления когезионной прочности покрытия вводились связующие добавки. Ниже приведены данные адгезионной и когезионной прочности в зависимости от концентрации поливинилбутираля, используемого в качестве связующего:

Концентрация связующего, % (масс.)	0,5	2,0	4,0
Адгезионная прочность $\cdot 10^{-5}$, Па	0,8	6,1	7,0
Когезионная прочность $\cdot 10^{-5}$, Па	18	72	76

При использовании в качестве связующего нитроцеллюлозы получены следующие данные:

Концентрация связующего, % (масс.)	0,5	2,0	4,0
Адгезионная прочность $\cdot 10^{-5}$, Па	0,8	0,7	0,7
Когезионная прочность $\cdot 10^{-5}$, Па	14	64	66

Из приведенных данных следует, что когезионная прочность превышает адгезионную. Адгезионная прочность при использовании поливинилбутираля в 10—20 раз меньше когезионной. Примерно такое же соотношение имеет место при использовании нитроцеллюлозы. Когезионная прочность мало зависит от природы связующего и определяется в основном его концентрацией в исходной суспензии.

Значительное превышение когезии над адгезией приводит к осуществлению чисто адгезионного отрыва, что еще раз подтверждает отсутствие только когезионного отрыва.

Соотношение между адгезионной и когезионной прочностью можно показать на примере кремнийорганического лака, в который добавляли различные реагенты и применяли подслои. За критерий оценки адгезии и когезии принято число изгибов, приводящее к нарушению адгезионной или когезионной прочности покрытий [33]. Были получены следующие результаты:

Кремнийорганический лак . .	Без добавок	С подслоем	С пластификатором
Число изгибов			
общее	9	254	575
для нарушения когезии	4	29	125
для нарушения адгезии	5	225	450

В этих условиях адгезионная прочность более значительна, чем когезионная. Адгезия и когезия растут с использованием подслоя

и при добавлении в исходный лак пластификаторов. Превышение адгезионной прочности над когезионной приводит преимущественно к когезионному типу отрыва.

В некоторых случаях при отрыве могут реализоваться и адгезионный, и когезионный отрыв. По величине измеренной прочности и числу адгезионных и когезионных отрывов можно найти истинное значение когезионной и адгезионной прочности. Такое определение было сделано для адгезии некоторых веществ к поверхности волокна. Прочность определяли методом вытягивания волокна [34]. Адгезионный отрыв произойдет в том случае, когда адгезионная прочность будет меньше когезионной. Причем в данном случае силы адгезии и когезии рассчитывали на единицу длины площади волокна цилиндрической формы. Эта площадь для волокна диаметром d и высотой l равна $S = \pi dl$.

Опуская промежуточные преобразования, получим выражение для определения адгезионной прочности:

$$F_{\text{отр}}^a = \bar{F}_{\text{отр}}^a + D_a [S(a)/\sqrt{x}] \quad (I,55)$$

$$S(a) = \Phi'(a)/[1 - \Phi(a)] \quad x = 2(D_a + D_k)$$

где $\bar{F}_{\text{отр}}^a$ — среднее значение адгезионной прочности, получаемой экспериментально; D_a, D_k — дисперсии значений адгезии и когезии; $\Phi'(a)$ и $\Phi(a)$ — табулированные интегралы вероятности.

Аналогично формуле (I,55) можно определить среднее значение когезионной прочности:

$$F_{\text{отр}}^k = \bar{F}_{\text{отр}}^k + D_k [S(-a)/\sqrt{x}] \quad (I,56)$$

Экспериментально определяли число образцов, разрушающихся по адгезионной n_a и когезионной n_k связям. Затем, используя формулы (I,55) и (I,56), по измеренной прочности, а также по числу отрывов n_a и n_k находили истинные значения когезионной и адгезионной прочности исследуемых систем. Эти данные приведены в табл. I,5

● ТАБЛИЦА I,5. Прочность некоторых материалов к волокнам диаметром 10—14 мк

Волокно (субстрат)	Адгезив	Измеренная прочность $F_{\text{отр}} \times 10^{-7}$, Па	Число отрывов		Адгезионная прочность $F_{\text{отр}}^a \cdot 10^{-7}$, Па	Когезионная прочность $F_{\text{отр}}^k \times 10^{-8}$, Па
			n_a	n_k		
Бесщелочное »	ЭД-5	2,70	30	15	3,02	1,40
	Кремнийорганический лак	2,90	40	23	3,06	0,53
Т-273 »	ЭД-5	3,51	37	7	3,71	1,72
	Смесь эпоксидных смол ЭДТ-10	3,72	45	11	3,87	1,58

Из приведенных в табл. I,5 данных следует, что значение измеренной прочности ближе к адгезионной прочности. Когезионная прочность больше адгезионной. Поэтому число адгезионных отрывов превышает число когезионных.

Таким образом, зная величину измеренной прочности, число адгезионных и когезионных отрывов, можно по уравнениям (I,55) и (I,56) определить адгезионную и когезионную прочности.

● § 5. Адгезия пленок и другие виды адгезионного взаимодействия

Адгезия пленок и адгезия жидкости. Один из методов образования прилипшей пленки заключается в затвердевании слоя жидкости, предварительно нанесенной на поверхность субстрата (см. рис. I,1 а, б). Рассмотрим сначала связь между адгезией слоя жидкости и адгезией сформированной из этого слоя пленки.

Для расчета равновесной работы адгезии жидкости можно воспользоваться уравнением (I,1). В соответствии с этим уравнением для одной и той же жидкости, когда $\sigma_{жг} = \text{const}$, работа адгезии снижается по мере увеличения краевого угла от 0 до 180° ($\cos \theta$ соответственно падает от +1 до -1). Поэтому прежде всего рассмотрим связь между краевым углом и адгезионной прочностью пленок. При помощи краевого угла можно характеризовать свойства не только адгезива, но и субстрата. Покажем на примере пленки полиэтилена, прилипшей к стальной поверхности, изменение адгезионной прочности в зависимости от краевого угла смачивания адгезива и субстрата. Адгезионная прочность, определяемая методом отслаивания, изменяется в зависимости от смачивания адгезива следующим образом [26]:

Краевой угол, градус	30	50	70
Адгезионная прочность $\cdot 10^{-5}$, Па	1,8	1,2	0,6

Меньшим значениям краевого угла соответствует относительно большая адгезионная прочность. В то же время зависимость между краевым углом смачивания стальной поверхности (субстрата) и адгезионной прочностью обратна приведенной выше: с увеличением краевого угла на стальной поверхности от 30 до 70° адгезионная прочность растет от $0,2 \cdot 10^5$ до $1,3 \cdot 10^5$ Па.

Соотношение между работой адгезии жидкости и адгезионной прочностью пленок рассмотрено при взаимодействии диэлектриков на основе фенолформальдегидных смол с медными покрытиями [35]. Работу адгезии жидкости рассчитывали по формуле (I,1). Для этой цели определяли краевой угол смачивания поверхностей водой и слабыми растворами некоторых электролитов. Поверхностное натяжение на границе раздела вода — бензол составляло 36 мДж/м^2 . Адгезионную прочность пленок к меди определяли методом

отслаивания. Результаты определения адгезионной прочности пленок и расчета работы адгезии жидкости следующие:

Материал смол *	К-21-22	П-5-2	П-3-1	СНК-2-27
Краевой угол, градус	117	90	92	115
Работа адгезии жидкости, мДж/м ²	17,5	31,5	8,4	25,0
Адгезионная прочность $\cdot 10^{-6}$, Па	5,5	13,5	10,0	11,0

* Концентрация формальдегида в смоле 20%; краевой угол и работа адгезии жидкости измерены по отношению к водному раствору KCl.

В приведенных данных работа адгезии жидкости и адгезионная прочность пленок изменяются по-разному [35], т. е. между адгезией жидкости и пленок отсутствует корреляция.

Соотношение между адгезией пленок и адгезией жидкости можно показать на примере воды и образовавшегося в результате ее охлаждения льда. Ниже приведены данные по величине краевого угла, работе адгезии воды и адгезионной прочности льда к различным полимерным поверхностям [36]:

Материал субстрата	Полиэтилен- терефталат	Поли- стирол	Пирекс
Краевой угол, градус	108	75	0
Работа адгезии воды, мДж/м ²	57,0	92,2	145,8
Адгезионная прочность льда при -20 °С, Па $\cdot 10^5$	1,5	10	20

Из приведенных данных следует, что по мере гидрофилизации поверхности происходит повышение равновесной работы адгезии воды и адгезионной прочности льда. Соответственно гидрофобизация поверхности вызывает снижение адгезии воды и льда.

Снижение адгезии по мере увеличения гидрофобности поверхности наблюдается для пленок, изготовленных из индия. Если адгезионную прочность этих пленок к таким поверхностям, как железо, цинк, медь, золото, стекло, принять за единицу, то к поверхности из пирекса она составляет 0,5—0,7, к полистиролу соответственно 0,02, а для полиэтилентерефталата адгезионная прочность практически снижается до нуля.

Установлена зависимость адгезионной прочности пленки полиэтилена к лавсану от краевого угла. Для времени контакта 10 мин и давления, соответствующего прессованию пленок ($2 \cdot 10^6$ Па), при температуре 180 °С, эта зависимость будет следующей [15]:

Краевой угол, градус	60	69	75	80
Адгезионная прочность полиэтилена при рас- слаивании, Па $\cdot 10^2$	100	20	7	2

Увеличения краевого угла достигали путем накопления кислородсодержащих групп на поверхности полиэтилена. Адгезионная прочность полиэтилена к лавсану (система формировалась путем наложения твердой поверхности на твердую) снижается по мере гидрофобизации одной из поверхностей, в данном случае — полиэтилена.

Корреляция между адгезионной прочностью и смачиванием получена при взаимодействии политетрафторэтилена (ПТФЭ) с эпоксидной пленкой. Изменение смачивания ПТФЭ проводили путем привития к его поверхности различных групп полимеров [8, с. 170]. Адгезионная прочность в зависимости от природы привитых групп полимеров и смачивания следующая:

Прививаемые группы полимеров к ПТФЭ	Отсутствуют	Полистирол	Полиметакрилат	Поливинил-ацетат	Поливиниловый спирт
Краевой угол, градус	110	75	65	40	38
Адгезионная прочность $\cdot 10^{-5}$, Па	0	50	70	150	175

Из приведенных данных следует, что с увеличением смачивания, т. е. по мере снижения краевого угла, происходит рост адгезионного взаимодействия.

Зависимость между адгезионной прочностью и смачиванием установлена для расплава, из которого затем формируется пленка. Такая зависимость обнаружена при адгезии к волокнам различных смол в жидком и отвержденном состояниях. Так, с уменьшением краевого угла расплава смолы ПН-1 на вискозе, капроне, лавсане и полипропилене от 46 до 28° адгезионная прочность увеличивается от $24,6 \cdot 10^5$ до $74,2 \cdot 10^5$ Па, т. е. смачивание или снижение краевого угла обуславливает повышение адгезии отвержденного адгезива [37]. Подобные закономерности наблюдаются по отношению к смоле МГФ-9.

Однако не всегда прослеживается прямая зависимость между адгезионной прочностью пленок и смачиванием поверхности субстрата, что можно показать на примере адгезии различных смол к синтетическим волокнам, поверхность которых подвергалась модификации в результате прививки полистирола. Получены следующие данные по смачиванию смолой ПН-1 капрона и их адгезионной прочности [38]:

Краевой угол для жидкого адгезива, градус	72,1	54,0	47,6	41,5	39,0	34,8	28,1
Адгезионная прочность твердого адгезива $\cdot 10^{-5}$, Па	41,0	41,2	85,5	72,5	62,7	131,0	80,0

Приведенные данные показывают отсутствие корреляции между адгезионной прочностью и смачиванием. Такое несоответствие объясняли [38] увеличением шероховатости волокна в результате прививки полимеров, хотя величину этой шероховатости экспериментально не определяли.

Таким образом, в большинстве приведенных выше результатов исследований обнаружено снижение адгезионной прочности по мере роста краевого угла, т. е. при гидрофобизации поверхности. Подобная закономерность не является, однако, общей. Для некоторых систем (адгезив — субстрат) получены данные, говорящие

о несоответствии между адгезионной прочностью и смачиванием субстрата водой и расплавами, из которых впоследствии формируется пленка. Одной из причин этого несоответствия является неравномерный характер отрыва пленок и неравенство адгезии величине адгезионной прочности.

Приведенные примеры подтверждают ранее рассмотренное положение (см. с. 33) об отсутствии связи между смачиванием жидкости, из которой формируется пленка, и адгезионной прочностью полученной из этой жидкости пленки.

Адгезия капель в отвержденном состоянии. Зависимость между адгезионной прочностью и смачиванием можно установить также и для капель. При этом определяли работу адгезии не каплей жидкости, а образованных из этих капель твердых тел. Работу адгезии отвержденной капли жидкости рассчитывали по уравнению (I,1) и одновременно определяли ее методом отрыва [39]. Такая методика позволяла сопоставить работу адгезии отвержденной капли с адгезионной прочностью пленки, образованной из того же материала, что и капля. В качестве субстрата использовали высокоэнергетические (сталь) и низкоэнергетические (фторопласт) поверхности. Материалом пленки и отвержденной капли являлся эпоксидный олигомер (ЭД-5) с добавками полиэтиленполиамин и ПАВ (ОП-10 и олигоамидоамин Л-19). Введение ПАВ позволяло регулировать поверхностное натяжение адгезива.

В зависимости от концентрации ПАВ изменяется поверхностное натяжение $\sigma_{тг}$ адгезива. Так, при введении ОП-10 максимальное значение $\sigma_{тг}$ составляет 81 мДж/м² при концентрации ОП-10 2% (масс.). При увеличении концентрации ОП-10 от 2 до 4% (масс.) поверхностное натяжение снижается от 81 до 36 мДж/м², а при снижении концентрации ОП-10 от 2 до 1% (масс.) поверхностное натяжение твердого тела уменьшается от 81 до 46 мДж/м². При введении Л-19, концентрация которого составляет 7% (масс.), достигается максимальное значение поверхностного натяжения, равное 57 мДж/м². Ниже или выше этой концентрации поверхностное натяжение твердого тела снижается до 34 мДж/м².

Адгезионную прочность пленки из эпоксидного олигомера ЭД-5 с добавками определяли экспериментально путем отрыва методом «грибков» [39]. Для расчета работы адгезии отвержденной капли по уравнению (I,1) помимо поверхностного натяжения твердого тела $\sigma_{тг}$ определяли краевой угол по отношению к этой капле. Изменения краевого угла отвержденной капли и адгезионной прочности для различных поверхностей в зависимости от концентрации ОП-10 характеризуются следующими данными [39]:

Концентрация ОП-10, % (масс.)	0	4	8	12	16
Для стальной поверхности					
краевой угол, градус	33	18	14	13	13
адгезионная прочность · 10 ⁻⁶ , Па	4,0	12,0	13,5	15,0	15,0
Для фторопласта					
краевой угол, градус	65	50	48	47	46
адгезионная прочность · 10 ⁻⁶ , Па	5,0	2,0	7,0	4,0	3,5

Если для стальной поверхности имеет место снижение краевого угла по отношению к отвержденной капле и увеличение адгезионной прочности с ростом концентрации ОП-10, то для фторопластовой поверхности такой зависимости не обнаружено.

Между краевым углом отвержденной капли и адгезионной прочностью пленок нет однозначной корреляции, что объясняется неравновесными условиями отрыва пленки, а также возможностью наряду с адгезионным и когезионного отрыва. Поэтому больший интерес представляет сопоставление адгезионной прочности пленки с равновесной работой адгезии отвержденной капли.

На рис. 1,7 приведены данные равновесной работы адгезии капли, рассчитанной по уравнению (1,4) (кривые 1 и 2), и работы отрыва (адгезионной прочности), измеренной экспериментально путем отрыва пленки (кривые 1' и 2'). Из этого рисунка видна корреляция между работой адгезии отвержденного адгезива и адгезионной прочностью пленки в зависимости от концентрации ОП-10 в адгезиве (кривые 2 и 2'). Отсутствие таковой для кривых 1 и 1' в области относительно высоких концентраций Л-19 связано с переходом адгезионного отрыва в когезионный. В случае когезионного отрыва корреляции между сравниваемыми величинами быть не может. Переход адгезионного отрыва в когезионный происходит все же постепенно путем реализации смешанного адгезионно-когезионного отрыва с преобладанием сначала адгезионного. Поэтому известная корреляция между кривыми 1 и 1' наблюдается при относительно небольших концентрациях ПАВ.

По порядку величин работа адгезии и адгезионная прочность отличаются значительно: для данных, соответствующих кривым 2 и 2', это отличие примерно в 2 раза. Дело в том, что расчет работы адгезии проводили применительно к капле отвержденного адгезива, а адгезионную прочность определяли путем отрыва пленки, изготовленной из этого же материала. Поэтому в дальнейшем сопоставляли работу адгезии капли с работой отрыва этой капли.

Ниже приведены данные расчетной работы адгезии и адгезионной прочности, измеренной при отрыве капли от низкоэнергетических поверхностей, к которым относятся фторопласт [39]:

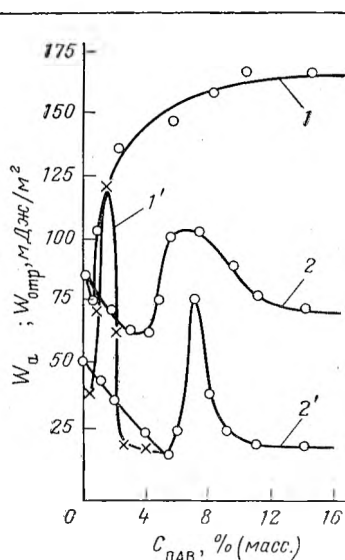


Рис. 1,7. Зависимость равновесной работы адгезии капли и адгезионной прочности пленки полимера ЭД-5 к стальной поверхности от концентрации ПАВ [в полимере 1, 1' — для Л-19; 2, 2' — для ОП-10; 1, 2 — для равновесной работы адгезии капли; 1' и 2' — для адгезионной прочности пленки.

Концентрация ОП-10, % (масс.)	0	4	8	12	16
Работа адгезии, мДж/м ²	72	63	92	58	58
Адгезионная прочность, мДж/м ²	11	12	15	2	—

Хотя и имеет место некоторая корреляция между адгезионной прочностью и работой адгезии [максимум этих величин приходится на концентрацию ПАВ, равную 8% (масс.)], но экспериментальное значение адгезионной прочности значительно меньше расчетного значения работы адгезии.

При использовании в качестве ПАВ Л-19 максимальная расчетная работа адгезии, равная 113 мДж/м², приходится на концентрацию Л-19, равную 2% (масс.). Максимальная адгезионная прочность соответствует концентрации ПАВ 9% (масс.) и составляет 16 мДж/м².

Несмотря на ограниченность и противоречивость данных о зависимости между смачиванием и адгезионной прочностью, продолжение исследований в этом направлении необходимо. Подобные исследования должны вскрывать закономерности, характеризующие общность этих двух проявлений адгезионного взаимодействия.

Адгезия пленок и критическое поверхностное натяжение. Связь между адгезией пленок и жидкости может быть установлена на основе таких понятий, как критическое поверхностное натяжение $\sigma_{кр}$ [2, с. 32], низкоэнергетические и высокоэнергетические поверхности.

Поверхностное натяжение жидкости, которая полностью смачивает твердую низкоэнергетическую поверхность, называют критическим. В этих условиях краевой угол становится равным нулю. Значение критического поверхностного натяжения численно равно поверхностному натяжению, или удельной поверхностной энергии твердого тела на границе с газовой средой $\sigma_{тг}$ в том случае, когда поверхностное натяжение жидкости на границе с твердым телом пренебрежимо мало по сравнению с поверхностным натяжением твердого тела на границе с газовой средой, т. е. когда $\sigma_{тг} \gg \sigma_{тж}$.

Введение понятия о критическом поверхностном натяжении дает возможность классифицировать твердые поверхности на низкоэнергетические и высокоэнергетические [2, с. 49]. Высокоэнергетическими называют поверхности, значения поверхностного натяжения которых равны критическому поверхностному натяжению или выше его. Подобные поверхности полностью смачиваются, т. е. краевой угол на них всегда равен нулю. Низкоэнергетические поверхности ограниченно смачиваются; капля жидкости образует на этих поверхностях краевой угол, который изменяется в пределах: $0^\circ < \theta \leq 180^\circ$.

Таким образом, при оценке адгезии жидкости необходимо учитывать не только работу адгезии, определяемую уравнением (1,1), но и критическое поверхностное натяжение, а также свойства низко- и высокоэнергетических поверхностей.

Величина критического поверхностного натяжения позволяет сопоставить адгезионное взаимодействие жидкости и сформированной из нее пленки.

● ТАБЛИЦА I,6. Критическое поверхностное натяжение пленок и их адгезионная прочность

Материал пленки	Критическое поверхностное натяжение, мДж/м ²	Адгезионная прочность
Полигексафторпропилен	16	Очень слабая
Политетрафторэтилен	18	То же
Поливинилиденфторид	25	»
Полиэтилен	31	Слабая
Полистирол	33	»
Поливинилхлорид	40	»
Полиэтилентерефталат	43	»
Полигексаметилендиамин	46	Хорошая

Результаты исследования [24] по определению критического поверхностного натяжения и адгезионной прочности некоторых пленок к металлам приведены в табл. I,6. Оценка адгезионной прочности проводилась лишь качественно без ее измерения.

Прослеживается определенная закономерность: с увеличением критического поверхностного натяжения пленок их адгезия к металлам возрастает.

Если в работе [24] определяли лишь критическое поверхностное натяжение пленок, то при нахождении адгезии некоторых материалов к волокнам одновременно измеряли критическое поверхностное натяжение двух контактирующих тел [40]. Адгезионную прочность волокна определяли методом вытягивания (см. с. 77) и сопоставляли затем с критическим поверхностным натяжением $\sigma_{кр}$, которое заимствовали из работы [41]. Результаты определения адгезионной прочности материалов, имеющих различное критическое поверхностное натяжение, приведены в табл. I,7.

Волокна в табл. I,7 по величине адгезионной прочности расположены в убывающей последовательности, совпадающей с уменьшением величины критического поверхностного натяжения этих волокон [40].

● ТАБЛИЦА I,7. Адгезионная прочность и критическое поверхностное натяжение некоторых материалов

Пленки	$\sigma_{кр}$ пленок, мДж/м ²	Адгезионная прочность к волокнам, Па · 10 ⁵		
		из лавсана $\sigma_{кр} = 43$ мДж/м ²	из полипропилена $\sigma_{кр} = 29$ мДж/м ²	из фторлона $\sigma_{кр} = 21,3$ мДж/м ²
Капрон (поликапроамид)	46	108	65	43
Поливиниловый спирт	37	102	44	42
Полистирол	33	67	45	14

Убыль адгезионного взаимодействия пленок пропорциональна также снижению критического поверхностного натяжения. Максимальное критическое поверхностное натяжение обнаружено для капрона, которому соответствует максимальная адгезионная прочность. Для полистирола минимум адгезии сочетается с минимальным критическим поверхностным натяжением.

Прослеживается общая закономерность: снижение адгезионной прочности по мере уменьшения критического поверхностного натяжения одного или двух контактирующих тел. Самая низкая адгезионная прочность имеет место для пленки полистирола и волокна из фторлона, имеющих и самое низкое критическое поверхностное натяжение из всех контактирующих тел, перечисленных в табл. 1,7.

Подобная связь между адгезионной прочностью и критическим поверхностным натяжением обнаружена для адгезии резины на стальной поверхности [42]. Критическое поверхностное натяжение стали, обработанной вибропротягиванием, составляет 28 мДж/м², а точением — 34 мДж/м². Пропорционально критическому поверхностному натяжению изменяется и адгезионная прочность резины к стальной поверхности.

Таким образом, посредством критического поверхностного натяжения можно выразить адгезию пленок: чем ниже критическое поверхностное натяжение одного или обоих контактирующих тел, тем меньше адгезионная прочность между ними. Адгезия пленок прямо пропорциональна критическому поверхностному натяжению и по его величине можно прогнозировать будущую адгезию пленок.

Если известно поверхностное натяжение твердых тел [43], то возникает возможность сопоставления взаимодействия двух тел с величиной критического поверхностного натяжения одного из них и поверхностным натяжением другого тела. Подобное сопоставление было сделано в отношении адгезионной прочности при взаимодействии двух пленок. При этом адгезионную прочность определяли методом расслаивания. Этот метод является разновидностью метода отслаивания, применяемого для определения адгезионной прочности. Адгезионную прочность определяли по отношению к двум пленкам: одна из них изготовлялась из эпоксидной смолы, другая — из полимерных материалов.

При адгезии эпоксидной смолы, критическое поверхностное натяжение которой равно 50 мДж/м², адгезионная прочность изменяется в зависимости от поверхностного натяжения другого контактирующего тела следующим образом [44]:

Материал пленки	Полиэтилен	Поливинилхлорид	Полиэтилен-терефталат	Полиамид
Поверхностное натяжение, мДж/м ²	31	40	43	46
Адгезионная прочность · 10 ⁻⁵ , Па . .	5	48	178	210

С ростом поверхностного натяжения одного из контактирующих тел при неизменном критическом поверхностном натяжении другого наблюдается рост адгезионного взаимодействия.

При оценке полученных данных следует иметь в виду, что поверхностное натяжение твердого тела не равно его удельной поверхностной энергии. Поэтому представляется целесообразным связать аутогезию пленок с поверхностным натяжением твердых тел, обладающих изотропностью поверхностного слоя, что означает совпадение удельной поверхности энергии и поверхностного натяжения [45]. К числу таких тел относятся поверхности, изготовленные из полиэтилена, целлофана, поливинилхлорида, полиэтилентерефталата и полистирола.

Поверхностное натяжение твердого тела на границе с газовой средой $\sigma_{тг}$ определяли по следующей формуле:

$$\sigma_{тг} = 0.5\sigma_{жг} (1 + \cos \theta) \quad (I,57)$$

Смачивание изучали по отношению к воде, глицерину, формамиду, этиленгликолю, низкотемпературной эпоксидной смоле марки ТЭГ-1, а также смеси воды и этиленгликоля различной концентрации. Обнаружена связь между поверхностным натяжением некоторых полимерных материалов $\sigma_{тг}$, краевым углом θ и адгезионной прочностью, определяемой методом расслаивания двух пленок. В качестве одной пленки применяли флексографическую краску марки ФУШЛ, а вторая пленка изготовлялась из полимерных материалов, обладающих изотропностью. Эта связь характеризуется следующими данными [45]:

Материал пленки	Целлофан	Полиэтилен	Поливинилхлорид	Лавсан (полиэтилтерефталат)
Поверхностное натяжение $\sigma_{тг}$, мДж/м ²	29	31	40	51
Краевой угол, градус	35—40	30—35	15—20	10—15
Адгезионная прочность при расслаивании, Дж/м ²	< 10	0	10—20	< 10

Наблюдается обратно пропорциональная зависимость между поверхностным натяжением твердого тела и величиной краевого угла: с ростом поверхностного натяжения краевой угол снижается. В то же время определенной зависимости между адгезионной прочностью и поверхностным натяжением твердого тела не обнаружено, что еще раз свидетельствует о неравновесном значении работы отрыва пленок.

Связь адгезии пленок с параметрами, характеризующими смачивание. После рассмотрения влияния на адгезию пленок таких параметров, как критическое поверхностное натяжение, краевой угол и работа адгезии жидкости, проследим совместное влияние этих параметров на примере адгезии льда к некоторым полимерным материалам. Эти исследования проведены в работах [46, 47].

В табл. I,8 приведены данные равновесной работы адгезии капли воды. Эта работа рассчитана по формуле (I,1) на основе краевого угла и известного поверхностного натяжения воды.

Для перечисленных в табл. I,8 поверхностей (за исключением поливинилиденфторида) наблюдается обратно пропорциональная зависимость между краевым углом, критическим поверхностным

● ТАБЛИЦА 1,8. Связь между параметрами, характеризующими смачивание, работой адгезии капли воды и адгезионной прочностью льда

Поверхности	Критическое поверхностное натяжение $\sigma_{кр}$, мДж/м ²	Краевой угол, градус	Работа адгезии капли воды, мДж/м ²	Адгезионная прочность льда $\times 10^{-3}$, Па *
Сополимер этилена с полиэтиленом	18,3	112	45,6	3,6
Политетрафторэтилен	18,5	108	50,0	6,3
Поливинилиденфторид	25,0	82	82,2	14,1
Полиэтилен	31,0	94	67,3	5,2
Трифторхлорэтилен	31,0	90	72,3	6,2
Полиметилметакрилат	39,0	80	84,7	12,8
Полигексаметилендиамин	46,0	70	97,0	5,9

* Адгезионную прочность льда определяли при температуре -12°C .

натяжением и работой адгезии по отношению к капле воды. Адгезионная прочность образованного после охлаждения воды льда не коррелирует с критическим поверхностным натяжением и краевым углом.

Отсутствие корреляции объясняется не только необратимым характером работы отрыва, но и теми изменениями, которые имеют место при затвердевании воды и образовании льда.

Зависимость между смачиванием, критическим поверхностным натяжением и адгезионной прочностью можно проследить на примере адгезии некоторых смол к волокнам [38]. Результаты этой зависимости приведены в табл. 1,9 при условии, что поверхностное натяжение жидких смол составляет для ПН-1 38,4 и для ЭД-5—55,6 мДж/м².

Из приведенных в табл. 1,9 данных следует, что с уменьшением критического поверхностного натяжения адгезионная прочность снижается, а изменения краевого угла практически не оказывают

● ТАБЛИЦА 1,9. Адгезионная прочность смол в зависимости от их смачивания и критического поверхностного натяжения волокон

Волокна	Критическое поверхностное натяжение $\sigma_{кр}$, мДж/м ²	Смола ПН-1		Смола ЭД-5	
		адгезионная прочность $\times 10^{-3}$, Па	краевой угол, градус	адгезионная прочность $\times 10^{-3}$, Па	краевой угол, градус
Капроновое	46	72,5	41,4	97,5	73,7
Лавсановое	43	44,8	43,1	96,5	74,5
Полистирольное	33	33,9	45,2	72,0	74,6
Полипропиленовое	31	24,6	46,5	39,7	75,7

влияния на адгезионную прочность. Поверхностное натяжение жидкой смолы ЭД-5 больше, чем поверхностное натяжение жидкой смолы ПН-1, что, по-видимому, сказывается на росте адгезионной прочности.

Помимо параметров, характеризующих смачивание жидкого адгезива, сделана попытка связать адгезионную прочность пленок с некоторыми другими параметрами, характеризующими материал адгезива. При адгезии льда таким параметром является кристаллическая структура адгезива. Для оценки влияния этого параметра на адгезионную прочность все жидкости были условно разделены на классы [46]. К жидкостям класса А относятся галогенбензолы и сероуглерод. Они не воздействуют на кристаллическую решетку льда и дают критическое поверхностное натяжение, равное при -5°C 29 мДж/м^2 . Указанное значение поверхностного натяжения близко к поверхностному натяжению систем вода — гексан (22 мДж/м^2) и вода — хлорбензол (35 мДж/м^2). Поэтому считают [46], что при температуре -5°C структура поверхности льда ближе к структуре жидкости, чем к структуре твердого тела. Линейная зависимость между θ и $\sigma_{\text{жг}}$ для жидкого сероуглерода на льду при температуре от -5°C до -50°C свидетельствует об отсутствии перестройки структуры жидкости на поверхности льда в кристаллическую в приведенном интервале температур.

Общая структура адгезива и субстрата обуславливает повышение адгезии льда к твердым поверхностям. Общая структура проявляется при контакте жидкости с поверхностью льда при определенной температуре и не изменяется в дальнейшем при образовании пленки.

Жидкости класса Б (алканы, хлоралканы) обнаруживают зависимость между краевым углом и поверхностным натяжением, т. е. θ и $\sigma_{\text{жг}}$, а критическое поверхностное натяжение их превышает 40 мДж/м^2 . Эти жидкости изменяют структуру поверхности льда, и установить связь между адгезией жидкости и пленок не представляется возможным.

На основании изложенного можно считать, что в процессе затвердевания жидкости и формирования адгезионного взаимодействия пленок не всегда существует прямая связь между параметрами, характеризующими процесс перехода жидкости в твердую фазу, и адгезионной прочностью. Это обстоятельство является одной из причин отсутствия корреляции между адгезионной прочностью пленок и параметрами, характеризующими адгезию жидкости.

Прослеживается связь между адгезионной прочностью льда и такими параметрами, как сорбция и проницаемость воды и ее паров к поверхности субстрата. Связь указанных параметров с адгезионной прочностью и критическим поверхностным натяжением дана в табл. I,10. Сорбция определяется количеством влаги в образце, а проницаемость — скоростью переноса.

Из табл. I,10 следует, что краевой угол и содержание влаги в образце, которое характеризует сорбцию, не определяют адгезионную прочность [47]. Наблюдается прямо пропорциональная зависимость между проницаемостью, критическим поверхностным

● ТАБЛИЦА 1,10. Соотношение между адгезионной прочностью, работой адгезии воды и параметрами, характеризующими твердую поверхность

Поверхности	Критическое поверхностное натяжение * $\sigma_{кр}$, мДж/м ²	Краевой угол, градус	Работа адгезии воды, мДж/м ²	Адгезионная прочность льда $\cdot 10^{-4}$, Па	Проницаемость **, (г. мм)/(м ² ·сут)	Содержание влаги в образце ***, %
Перфторированная поверхность . .	6	105	53,5	0,10	0,10	0
Тефлон	18	97	63,6	0,12	0,13	0
Полиалкилгидросилоксан	22	94	67,2	0,14	0,15	0,07
Полиэтилен	31	77	89,0	6,20	0,71	0,01
Полистирол	33	73	94,2	7,10	3,38	0,16
Поливинилхлорид	40	52	117,2	2,20	0,81	0,03
Целлофан	45	60	108,5	6,80	47,50	80,0
Полиамид	61	20	140,5	9,20	5,72	17,3

* Критическое поверхностное натяжение и краевой угол определяли при 20 °С; адгезионную прочность льда — при температуре от —17 до —25 °С.

** Проницаемость определяли при относительной влажности воздуха 90—95% и температуре 38—40 °С.

*** Содержание влаги в образце определяли после выдерживания его в течение 24 ч.

натяжением и адгезионной прочностью льда. Однако эта зависимость прослеживается для первых пяти поверхностей, приведенных в табл. 1,10, а впоследствии нарушается.

Таким образом, можно говорить лишь о тенденции роста адгезионной прочности с ростом критического поверхностного натяжения, а не о закономерностях этого процесса. На основании данных табл. 1,10 рекомендуют [42] для создания покрытий, обладающих пониженной адгезией по отношению к льду, те материалы, которые имеют критическое поверхностное натяжение менее 22 мДж/м², а краевой угол более 90°.

Адгезия пленок и адгезия слоя частиц. Исходя из особенностей формирования пленок (см. рис. 1,16, в), рассмотрим связь между адгезией слоя частиц и адгезией пленок. Адгезия частиц помимо своего самостоятельного значения иногда используется для моделирования адгезионного взаимодействия пленок. Такое моделирование вызвано простотой методов определения адгезии частиц и отсутствием побочных явлений при отрыве прилипших частиц. Адгезия слоя частиц [1] оценивается при помощи силы в расчете на единицу площади поверхности F_c или на 1 частицу F'_a . Связь между силами F_c и F'_a выражается следующим уравнением:

$$F_c = F'_a n \quad (1,58)$$

где n — число частиц, контактирующих с единицей площади поверхности; сила F_c измеряется в Н/м², а сила F'_a — соответственно в Н.

Связь между адгезией слоя частиц и адгезией пленки по аналогии с методом моделирования силового взаимодействия тел можно рассмотреть на основе теории адгезии Б. В. Дерягина [8], а именно:

$$W_a = Qn \int_H^{\infty} F'_a dH \quad (I,59)$$

где W_a — работа адгезии пленки в расчете на единицу площади субстрата; Q — геометрический фактор.

При оценке связи между адгезией слоя частиц и адгезией пленки необходимо учитывать метод формирования пленки. Так, формирование пленки на алюминиевой фольге после нанесения порошка полиэтилена происходило в результате набухания частиц в глицерине или сплавления частиц порошка. Поверхностные свойства полиэтилена оценивали при помощи критического поверхностного натяжения и краевого угла. Адгезионную прочность определяли отрывом пленки методом отслаивания под углом 180° и при скорости 50 мм/мин. Зависимость адгезионной прочности пленок полиэтилена от критического поверхностного натяжения полиэтилена и краевого угла по отношению к глицерину и от методов формирования пленки следующая:

Покрyтия	Без доба- вок	0,2% (масс.) синтапола	2% (масс.) сульфонола
Краевой угол, градус	63/98 *	68/80	80
Критическое поверхностное натяжение, мДж/м ²	20	—	12
Адгезионная прочность, Дж/м ²	360/80	300/340	120

* Данные в числителе приведены для пленок, получаемых сплавлением частиц в знаменателе — для пленок, получаемых методом набухания; остальные данные — для пленок из сплавленных частиц.

Из приведенных данных видно, что с увеличением краевого угла, т. е. по мере гидрофобизации материала, из которого формируется пленка, адгезионная прочность этой пленки снижается. Это снижение соответствует уменьшению адгезии частиц на гидрофобизированной поверхности [48], что дает основание предполагать существование связи между адгезией первоначально образованного слоя частиц и адгезией пленок.

Взаимосвязь между адгезией пленок, жидкости и частиц. В соответствии с формулами (I,58) и (I,59) адгезия пленок, сформированных из слоя частиц, зависит от силы адгезии отдельных частиц. Адгезия пленок, образованных из жидкости после ее затвердевания, определяется параметрами, характеризующими смачивание (критическим поверхностным натяжением, краевым углом и равновесной работой адгезии). Связь между собой трех видов адгезионного взаимодействия — адгезии частиц, жидкости и пленок — может быть

установлена на основе представлений о критическом поверхностном натяжении [49]. По известным значениям критического поверхностного натяжения можно найти краевые углы. Для этого воспользуемся данными о связи между $\sigma_{кр}$ и θ при смачивании различных поверхностей водой, приведенными на рис. 1,8. Из рисунка следует,

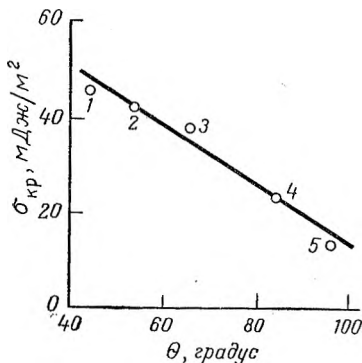


Рис. 1,8. Зависимость критического поверхностного натяжения от краевого угла при смачивании водой следующих поверхностей:

1 — полиметилметакрилат; 2 — эмаль ХСЭ-23; 3 — полиэтилен; 4 — стекло, обработанное жидкостью ГКЖ-94; 5 — фторопласт.

что краевой угол обратно пропорционален значению критического поверхностного натяжения.

Таким образом, зная краевой угол по отношению к каплям воды по рис. 1,8, можно определить критическое поверхностное натяжение. Как уже отмечалось, критическое поверхностное натяжение в условиях полного смачивания равно поверхностному натяжению твердого тела $\sigma_{тг}$. Величина $\sigma_{тг}$, в свою очередь, позволяет связать адгезию жидкости с адгезией частиц. Силу адгезии частиц, имеющих сферическую форму, можно, согласно теории Б. В. Дерягина, выразить при помощи формулы:

$$F_a = 4\pi R\sigma_{тг} \quad (I,60)$$

где R — радиус частицы.

Для частиц одного и того же размера с учетом равенства поверхностного натяжения твердого тела критическому поверхностному натяжению можно в соответствии с уравнением (I,60) написать:

$$F_a = k\sigma_{кр} \quad (I,61)$$

где k — коэффициент пропорциональности.

Из уравнения (I,61) следует, что силу адгезии частиц с поверхностью при условии, когда контактирующие поверхности однородны и их поверхностные натяжения равны между собой, можно оценивать при помощи величины критического поверхностного натяжения. В соответствии с рис. 1,8 критическое поверхностное натяжение связано с краевым углом смачивания. Отсюда можно установить определенную корреляцию между краевым углом смачивания и силой адгезии частиц, т. е. между адгезией жидкости и частиц. Для определения этой корреляции были проведены исследования адгезии частиц диаметром 20—60 мкм, поверхность которых обладала различной способностью смачиваться, к стеклянной поверхности, краевой угол смачивания которой изменялся от 50 до 98°. Гидрофобизацию шарообразных частиц и стеклянных поверхностей проводили при помощи алкилхлорсиланов [49].

На рис. 1,9 показана зависимость силы адгезии стеклянных шарообразных частиц, краевой угол при смачивании которых со-

ставляет 50, 60, 84 и 98°, от способности твердой стеклянной поверхности смачиваться, т. е. от значения краевого угла при смачивании этой поверхности водой.

На прямых 1—4 рис. 1,9 можно зафиксировать точки *A*, *B*, *C* и *D*, которые характеризуются тем, что краевой угол частиц и подложки будет одним и тем же.

Для этих точек силы адгезии соответствуют случаю, когда поверхностные натяжения контактирующих тел будут одинаковы, и справедливы формулы (I,60) и (I,61). Если соединить между собой точки *A*, *B*, *C* и *D*, то получим прямую, характеризующую зависимость силы адгезии частиц от краевого угла смачивания подложки для случая, когда значения краевых углов частиц и подложки одинаковы.

Сравнивая полученные зависимости критического поверхностного натяжения (см. рис. 1,8) и силы адгезии (рис. 1,9) от краевого угла смачивания, можно заключить, что закономерности изменения величин $\sigma_{кр}$ и F_a от θ одни и те же.

Таким образом, наблюдается корреляция между адгезией частиц и адгезией жидкости. Эта корреляция заключается в том, что изменения сил адгезии частиц и критического поверхностного натяжения в зависимости от краевого угла смачивания характеризуются обратно пропорциональной закономерностью. Используя представления о критическом поверхностном натяжении, можно связать его с поверхностным натяжением твердых тел и силой адгезии частиц. Сила адгезии частиц обуславливает адгезионное взаимодействие пленок, сформированных из этих частиц, а адгезионная прочность пленок связана с параметрами, характеризующими смачивание. Эти обстоятельства подтверждают наличие корреляции между тремя видами адгезионного взаимодействия: адгезией частиц, жидкости и пленок.

В заключение следует отметить, что корреляция между тремя видами адгезии установлена [49] для низкоэнергетических поверхностей, имеющих значение свободной поверхностной энергии ниже 100 мДж/м². К таким поверхностям относятся органические материалы, ограниченно смачиваемые большинством жидкостей.

Для высокоэнергетических поверхностей (металлы, их окислы и соли, кристаллы и др.), которые имеют значения поверхностной энергии порядка 100—500 мДж/м² и практически полностью смачиваются жидкостями, такую корреляцию установить не удалось из-за большой разницы поверхностных натяжений жидкости и субстрата.

Приведенные данные по адгезии частиц, жидкости и пленок дают возможность представить различные виды адгезионного взаимодействия с единых позиций.

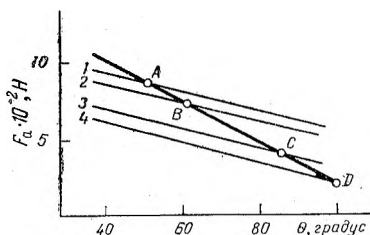


Рис. 1,9. Зависимость силы адгезии стеклянных шарообразных частиц от краевого угла при смачивании стеклянной поверхности водой; краевой угол смачивания поверхности равен:

1 — 50; 2 — 60; 3 — 84; 4 — 98°.

● Методы определения адгезии пленок

● § 6. Методы определения адгезионной прочности пленок

Классификация и характеристика методов определения адгезионной прочности. Методы определения адгезионной прочности пленок в принципе отличаются от методов, применяемых для определения адгезии частиц и жидкости.

При определении сил адгезии частиц путем их отрыва определяется фактическая адгезия, так как силы отрыва равны, но направлены противоположно адгезионному взаимодействию. При оценке работы адгезии жидкости по краевому углу и поверхностному натяжению жидкости определяется равновесная работа адгезии. А при измерении адгезии пленок методом их отрыва определяется адгезионная прочность, которая не равна фактической адгезии, а составляет только часть ее. Лишь при помощи методов, основанных на неразрушении контакта адгезива и субстрата, возможно определение фактической адгезии.

Адгезия частиц и жидкости оценивается при помощи одного параметра: соответственно силы и работы. Адгезионная прочность определяется довольно значительным числом методов, и для оценки ее отсутствует единый показатель. Адгезионную прочность можно оценивать как при помощи силы, так и при помощи работы.

Когда адгезионная прочность оценивается силой, то она измеряется в Па; при выражении адгезионной прочности посредством работы измерение проводят в Дж/м².

Основные трудности оценки адгезии пленок заключаются не только в отсутствии единого показателя, а главным образом в том, что величина адгезионной прочности существенно зависит от размеров отрываемых пленок и от методов отрыва. Вследствие этого адгезионная прочность одной и той же пленки разной толщины, например, к однотипным поверхностям имеет разные значения. Адгезионная прочность будет зависеть от ширины пленки, скорости ее отрыва, направления силы отрыва по отношению к поверхности субстрата и ряда других факторов. Это создает дополнительные трудности при сравнении полученных результатов по адгезионной прочности однотипных систем. Поэтому иногда адгезионная прочность измеряется при помощи производных величин. К числу таких величин относятся: сила отрыва в расчете на единицу ширины отрываемой полосы адгезива (Н/м), сила с учетом ширины отрываемой

пленки и времени воздействия $[Н/(м \cdot с)]$, скорость отрыва пленки (м/с) и ряд других.

Таким образом, отсутствует единый параметр, характеризующий адгезионную прочность. Фактические значения адгезионной прочности могут быть различны для одной и той же системы адгезив — субстрат в зависимости от размера отрываемой пленки, методов отрыва и других факторов.

Прежде чем приступить к рассмотрению методов определения адгезионной прочности путем отрыва пленок, необходимо дать классификацию применяемым методам. Все существующие методы оценки адгезионной прочности можно разделить на три группы. К первой группе относятся методы определения адгезии путем отрыва пленок, который происходит в результате нарушения адгезионного взаимодействия между адгезивом и субстратом. Вторая группа методов основана на определении фактической адгезии пленок без нарушения адгезионного взаимодействия. Третья группа методов дает возможность получить относительные характеристики адгезионного взаимодействия — так называемые косвенные методы оценки адгезии.

В первых двух группах методов адгезионное взаимодействие характеризуется количественно при помощи показателей, которые обусловлены адгезией пленок. Оценка адгезии при помощи косвенных методов позволяет получить лишь сравнительные данные при отсутствии прямой связи между этими данными и адгезионной прочностью.

Разберем прежде всего методы, относящиеся к первой группе, основанные на отрыве пленок. Это рассмотрение будет проведено с позиций определения адгезионной прочности, т. е. связи равновесной и неравновесной адгезии. Что касается аппаратного оформления методов определения адгезионной прочности, то следует использовать имеющиеся по этому вопросу сведения, опубликованные в других книгах [4, 5, 8].

Классификация методов определения адгезионной прочности путем отрыва пленок дана в табл. II,1.

● ТАБЛИЦА II,1. Методы оценки адгезионной прочности путем отрыва пленок

Направление внешнего воздействия	Условия нарушения адгезионного контакта	Название метода
Нормальное	Одновременное	Нормальный отрыв Центрифугирование Вибрация Инерционный
	Последовательное	
Тангенциальное	Одновременное	Сдвиг
	Последовательное	Кручение Срез

Определение адгезии путем одновременного нормального отрыва всей пленки. Одним из основных методов определения адгезионной прочности пленок является метод отрыва пленки под действием внешней силы. Если сила отрыва направлена перпендикулярно к площади контакта адгезив — субстрат, то такой метод называют

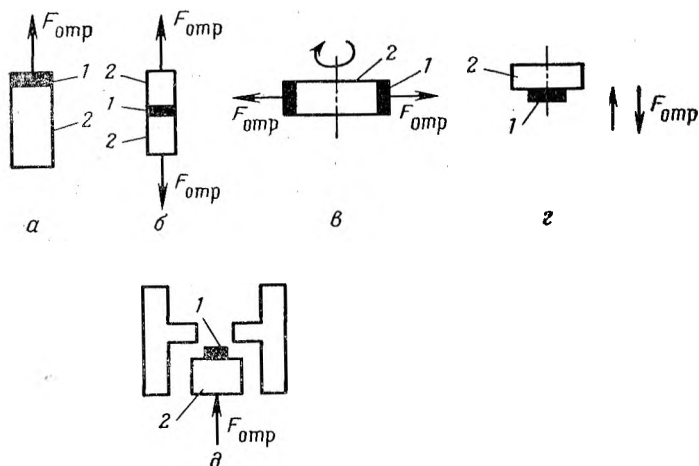


Рис. II,1. Методы определения адгезионной прочности пленки путем одновременного отрыва:

а, б — под действием внешней силы (нормальный отрыв); в — центрифугированием; г — вибрацией; д — за счет инерции; 1 — адгезив; 2 — субстрат.

методом одновременного отрыва; если сила направлена под углом, то метод называют методом последовательного отрыва. При одновременном отрыве происходит нарушение всей границы раздела между пленкой и исходной поверхностью (рис. II,1).

В ходе последовательного нарушения адгезионного контакта происходит постепенное движение границы отрыва адгезива от субстрата и неодновременный отрыв пленки (рис. II,2). В результате последовательного нарушения контакта происходит отслаивание пленки или расщепление ее. Именно такие названия носят эти методы (см. табл. II,1).

Методы одновременного отрыва приемлемы для определения адгезионной прочности небольших по площади поверхностей. При использовании метода последовательного отрыва пленка должна иметь относительно большую площадь, причем отрыв, как правило, должен происходить в направлении большего размера пленки, т. е. длина отрываемой пленки должна превосходить ее ширину.

Остановимся более подробно на методах одновременного нормального отрыва пленок. Сила отрыва распределяется на всю площадь контакта адгезива с субстратом и измеряется в Па. Метод нормального отрыва может быть реализован путем приложения силы отрыва непосредственно к прилипшей пленке (см. рис. II,1а). Од-

Таким образом, такое приложение внешнего воздействия вызывает известные экспериментальные трудности. Поэтому применяют различные варианты этого метода. Так, формирование пленки из жидкости проводят в рамке, имеющей жесткий каркас. При затвердевании жидкости образуется пленка, составляющая с этой рамкой единое целое. Отрыв рамки вместе с пленкой позволяет определить адгезионную прочность этой пленки и обуславливает равномерное воздействие внешней отрывающей силы.

К числу методов одновременного отрыва относится метод двух цилиндров. Испытуемую пленку помещают между двумя цилиндрами и осуществляют отрыв одного цилиндра от другого. При этом надо иметь в виду, что в случае применения двух цилиндров (см. рис. II,1б) вместо одной границы раздела адгезив — субстрат (см. рис. II,1а) появляются две, т. е. происходит отрыв двусторонне прилипшей пленки. Отрыв пленки происходит в том месте, где взаимодействие окажется слабее. При использовании двух цилиндров результаты определения адгезионной прочности зависят еще от соосности этих цилиндров.

Для определения адгезионной прочности пленок, прилипших к субстрату одной стороной, большое значение имеет метод, основанный на использовании одного цилиндра. Одностороннему отрыву пленок будет уделено основное внимание (см. рис. II,1а, в, г и д). Реализацию одностороннего нормального отрыва пленки можно осуществить при помощи вспомогательного цилиндра. Если нижний цилиндр (см. рис. II,1б) выполняет роль субстрата, то в этом случае верхний цилиндр будет вспомогательный. Вспомогательный цилиндр приклеивают к пленке. Под действием внешней силы происходит отрыв верхнего вспомогательного цилиндра вместе с пленкой. Такой способ отрыва может быть осуществлен в том случае, когда адгезионная прочность пленки к субстрату меньше, чем к вспомогательному цилиндру. Подобный метод применяли для определения адгезионной прочности пленок толщиной 2,5—3,0 мкм к поверхностям кремния и германия, обработанным по 14-му классу чистоты [50].

К числу методов одновременного отрыва пленок относится метод центрифугирования. Пленка заранее наносится на поверхность, которая затем совершает вращение вокруг вертикальной или горизонтальной оси (см. рис. II,1е). Возникающая при этом центробежная сила стремится оторвать прилипшую пленку. Отрыв пленки

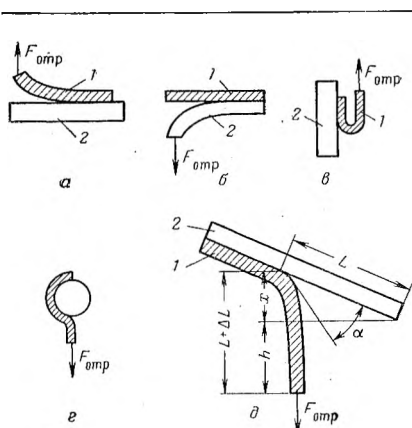


Рис. II,2. Методы определения адгезионной прочности пленок путем постепенного отрыва (метод отслаивания): а, б, в, г, д — варианты метода отслаивания; 1 — пленка; 2 — поверхность.

происходит в том случае, когда центробежная сила превышает величину адгезионного взаимодействия.

Значение центробежной силы отрыва может быть определено при помощи следующей формулы:

$$F_{отр} = 4\pi^2 n^2 R h \rho \quad (II,1)$$

где n — число оборотов ротора центрифуги в секунду; R — радиус ротора; ρ , h — плотность и толщина отрываемой пленки.

Формула (II,1) справедлива в том случае, когда под действием центробежной силы пленка разрывается на отдельные части, которые удаляются с поверхности субстрата. С помощью этой формулы можно определить адгезионную прочность пленок, которые наносят в виде сплошного кольца на цилиндр или шар. Адгезионная прочность в этих условиях выражается в Па.

Если на поверхность вращения нанесена пленка длиной L , то вместо формулы (II,1) адгезионная прочность определяется по формуле:

$$F_{отр} = 4\pi^2 n^2 R h \rho L \quad (II,2)$$

Адгезионная прочность по формуле (II,2) выражается в расчете на единицу длины пленки и измеряется в Н/м. Адгезионная прочность может быть выражена и в других единицах, в частности в Н. При этом сила отрыва зависит от массы отрываемой пленки, а масса пленки определяется не только ее толщиной и длиной, но и шириной пленки b , т. е. в целом сила отрыва равна:

$$F_{отр} = 4\pi^2 n^2 R h \rho L b \quad (II,3)$$

Таким образом, при определении адгезионной прочности методом центрифугирования измерение ее проводят в Па, Н/м или Н. В зависимости от условий отрыва пленки адгезионную прочность можно рассчитывать при помощи формул (II,1), (II,2) или (II,3).

В связи с тем что внешнее воздействие при центрифугировании зависит от массы отрываемой пленки, которая, в свою очередь, определяется ее размером, существует нижняя граница толщины пленки, меньше которой отрыв центрифугированием не происходит. Эта нижняя граница при адгезии пленок к стали ШХ-15 будет следующей [51]:

Толщина отрываемой пленки, мкм	15	30	49
Сила отрыва $\cdot 10^{-2}$, Па	3,0	5,0	5,5

Кроме нижней границы величины внешнего воздействия существует и верхняя граница этого воздействия, выше которой в данном приборе отрыв пленки реализовать невозможно.

Для определения адгезионной прочности пленок можно использовать центрифуги. Однако обычные центрифуги, реализующие не более 10 000 об/мин, практически не пригодны для этих целей, так как внешнее воздействие недостаточно для отрыва пленок. Поэтому для определения адгезионной прочности применяют ультрацентрифуги [24, 51], дающие возможность получать несколько

десятков и сотен тысяч оборотов в минуту. В качестве вращающегося тела в ультрацентрифугах применяют шарик, который может находиться в вакуумной камере [52]. На шарик ультрацентрифуги наносят покрытие в виде кольца, имеющего толщину от 5 до 49 мкм и ширину 1,0—1,2 мм. Для более четкого отрыва пленку путем надреза можно разделять на равные части.

В целом определение адгезионной прочности при помощи центрифугирования является довольно трудоемким процессом. Внешнее воздействие зависит от размеров отрываемой пленки, которые могут колебаться в значительных пределах. Это обстоятельство затрудняет обработку экспериментальных данных и приводит к большим разбросам значений адгезионной прочности. Поэтому центрифугирование при определении адгезионной прочности применяют сравнительно редко и главным образом в исследовательских целях.

Адгезионную прочность пленок можно определить методом вибрации (см. рис. II, 1з). В результате вибрации адгезива и субстрата на прилипшую пленку будет действовать сила отрыва, равная:

$$F_{\text{отр}} = mj \quad (\text{II, 4})$$

где

$$m = \rho h L b; \quad j = 4\pi^2 v^2 y$$

где m — масса пленки; ρ , h , b , L — плотность, толщина, ширина и длина пленки; j — ускорение колебательного движения; y , v — амплитуда и частота колебания.

Вибрационный метод имеет один существенный недостаток. Образцы, представляющие собой адгезив и субстрат, совершают колебательные движения. При движении вниз (см. рис. II, 1з) на прилипшую пленку будет действовать отрывающая сила за счет вибрации образца. Но при движении вверх эта сила становится прижимающей. Наличие прижимающей силы и чередование отрыва с прижатием может исказить истинное значение адгезионной прочности уже в процессе отрыва, что скажется на точности и воспроизводимости полученных результатов. Кроме того, вибрационный метод отрыва можно использовать для жестких образцов при условии, что когезия пленки значительно больше адгезии.

Для определения адгезионной прочности прилипших пленок можно применять инерционный метод (см. рис. II, 1д). Суть метода заключается в том, что поверхность с нанесенной пленкой ударяется о препятствие, в результате чего возникает отрывающая сила. Ускорение, возникающее в покрытии вследствие движения поверхности с покрытием по инерции, обуславливает возникновение силы отрыва, которая в расчете на единицу площади контакта адгезива с субстратом равна [24]:

$$F_{\text{отр}} = \rho h j \quad (\text{II, 5})$$

где ρ , h — плотность и толщина покрытия; j — ускорение, возникающее при отрыве покрытия.

Ускорение, которое обуславливает отрыв пленок, может быть равно $2,7 \cdot 10^4$ ед. g . Точность полученных результатов при исполь-

зовании инерционного способа в значительной степени зависит от равномерного приложения силы отрыва по всей площади образца. Равномерное приложение силы отрыва может быть достигнуто путем контакта двух поверхностей и их отрыва в сообщающихся сосудах, заполненных ртутью [53]. Путем повышения или снижения уровня ртути в одном сосуде происходит соответствующее изменение уровня в другом сосуде. За счет этого изменения осуществляется равномерный прижим или отрыв образцов.

Определение адгезионной прочности методом отслаивания. В отличие от методов одновременного отрыва пленок (см. рис. II,4) в рассматриваемой группе методов определения адгезионной прочности отрыв пленок происходит путем последовательного нарушения контакта между соприкасающимися телами. Определение адгезионной прочности методом отслаивания возможно в том случае, когда адгезив или субстрат являются гибкими.

Различные варианты метода отслаивания показаны на рис. II,2. Сила отрыва может быть приложена либо к адгезиву (см. рис. II,2а, в, г), либо к субстрату (см. рис. II,2б). При реализации метода отслаивания одно из контактирующих тел должно быть неподвижным. Чаще в качестве такого неподвижного тела используется субстрат. Сила отрыва может быть направлена под некоторым углом к поверхности контакта двух тел (см. рис. II,2д). Зная угол α между поверхностью субстрата и направлением силы отрыва, а также расстояние h , которое проходит пленка под действием силы $F_{\text{отр}}$, можно определить работу отрыва пленки.

Таким образом, адгезионная прочность при использовании метода отслаивания может быть оценена по величине силы или работы отрыва [54].

Сила отрыва в расчете на единицу ширины отрываемой пленки измеряется в Н/м и определяется по следующей формуле:

$$F'_{\text{отр}} = F_{\text{отр}}/b \quad (\text{II},6)$$

Сила отрыва в начале процесса отрыва пленки от поверхности, как правило, должна быть больше, чем в процессе отрыва. В связи с этим разграничивают статическую (соответствующую началу отрыва пленки) и динамическую (в процессе отрыва пленки) силы отрыва. Значения сил отрыва зависят от скорости отрыва. Поэтому часто при определении адгезионной прочности по силе отрыва, а также по работе отрыва указывается скорость, при которой происходит отслаивание пленки от поверхности субстрата.

Соотношение (II,6) может быть получено из выражения для работы отрыва пленки. Если пленка не удлиняется под действием силы отрыва (заметим, что в большинстве случаев это допущение не оправдано), а сила отрыва действует нормально к площади контакта, то работа отрыва на единицу площади контакта определяется следующим выражением:

$$W_{\text{отр}} = F_{\text{отр}}h/S \quad (\text{II},7)$$

где S — площадь контакта пленки, равная Lb ; L , b — длина и ширина пленки.

Числитель формулы (II,7) показывает работу сил отрыва при перемещении пленки на расстояние, равное h . В случае, если $L = h$, т. е. длина оторванной части пленки равна пути перемещения пленки h , правая часть этого уравнения становится равной правой части уравнения (II,6). Фактически этого совпадения не обнаружено по следующим причинам: длина оторванной пленки L не равна пути h (см. рис. II,2б) в связи с наличием радиуса кривизны отрывающейся пленки; под действием силы $F_{отр}$ происходит удлинение пленки на величину ΔL ; сила отрыва может быть направлена под углом к поверхности субстрата. Если до отрыва пленки ее длина была равна L , то после отрыва под действием внешней силы она увеличивается на ΔL . С учетом этого величина h в соответствии с рис. II, 2б будет равна: $h = L + \Delta L - x$, где $x = L \cos \alpha$.

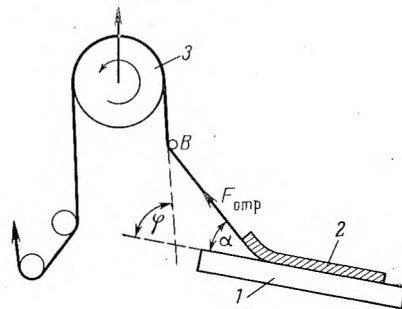


Рис. II,3. Схема определения работы адгезии методом отслаивания пленки: 1 — субстрат; 2 — адгезив; 3 — валик.

С учетом этого получим следующее выражение для определения величины h :

$$h = \Delta L + L(1 - \cos \alpha)$$

Тогда работа отрыва с учетом упругих свойств пленки равна:

$$W_{отр} = F_{отр} [\Delta L + L(1 - \cos \alpha)] / S \quad (II,8)$$

Если $\Delta L = 0$, то без учета удлинения пленки работа отрыва равна:

$$W_{отр} = (F_{отр}/b)(1 - \cos \alpha) \quad (II,9)$$

Формулы (II,8) и (II,9) аналогичны ранее приведенной формуле (I,17) (см. с. 30).

При нормальной силе отрыва, когда $\alpha = 90^\circ$, формула (II,9) трансформируется в выражение (II,7).

Отрыв пленки может происходить под действием груза массой m . Работа отрыва в этих условиях равна [55]:

$$W_{отр} = mgh/Lb \quad (II,10)$$

Формулы (II,7) — (II,10) не учитывают время действия силы или массы и скорости отрыва пленок. С изменением скорости отрыва пленок меняется расход внешнего усилия на побочные процессы и величина адгезионной прочности. Поэтому при определении адгезионной прочности методом отслаивания следует указывать скорость отрыва пленок. К сожалению, во многих работах скорость отрыва пленок методом отслаивания не указывается, что затрудняет сравнение полученных результатов.

В соответствии с формулами (II,8) и (II,9) на работу отрыва оказывает влияние угол между касательной к адгезиву в точке отрыва и поверхностью субстрата, т. е. угол α (см. рис. II,2*б*). Этот угол изменяется в процессе отрыва пленок, что оказывает влияние на адгезионную прочность. Для исключения этого влияния применяют различные методики.

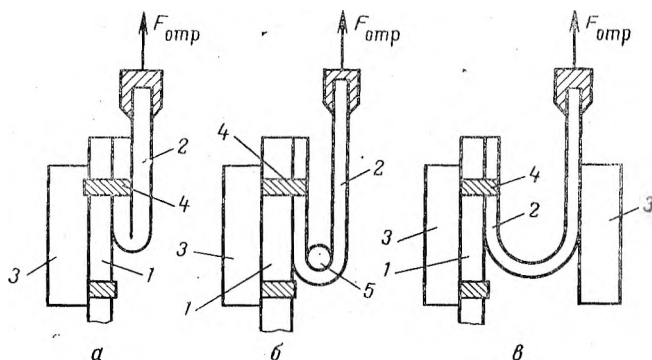


Рис. II,4. Возможные варианты закрепления образца:
а — липкой лентой; *б* — через промежуточный валик; *в* — с помощью плоскопараллельных пластин; 1 — субстрат; 2 — адгезив; 3 — пластины; 4 — липкая лента; 5 — валик.

Схема одной из методик показана на рис. II,3. Под действием силы $F_{отр}$ приводится во вращение валик 3, а на пленку эта сила действует под углом α [56]. Угол φ в процессе отрыва пленки изменяется от 40 до 90°, в то же время угол α остается все время постоянным.

При помощи прибора, изображенного на рис. II,3, определяли адгезию пленок золота, полученных путем напыления в вакууме и имеющих толщину 200 нм. Изменение работы отрыва этих пленок при скорости отрыва, равной 8,8 мкм/с, в зависимости от угла φ будет следующим:

Угол φ , градус	40	50	60	90
Работа отрыва, Дж/м ²	4,2	2,7	1,9	1,6

По мере увеличения угла φ работа отрыва снижается.

Метод отслаивания при внешней силе отрыва, направленной под углом 180°, применяется для определения адгезионной прочности пленок к гибкой основе. В качестве такой основы может применяться алюминиевая фольга. В этих условиях важное значение приобретает метод закрепления образцов. Возможные варианты закрепления образцов и фиксации угла 180° при определении адгезии тонких пленок к гибкой основе даны на рис. II,4 [57].

Для отрыва тонких прилипших пленок можно использовать липкую ленту. Лента прикладывается к пленке и вместе с ней отрывается от поверхности субстрата. Для применяемой на практике липкой ленты адгезионная прочность ее к адгезиву составляла 0,4 Дж/м² [58]. При помощи этой ленты можно определять адге-

зионную прочность тонких пленок при значении прочности менее $0,4 \text{ Дж/м}^2$.

Для определения адгезионной прочности методом отслаивания разработаны различные типы адгезиометров, которые позволяют проводить измерения в зависимости от свойств контактирующих тел, температуры окружающей среды, наличия вакуума и других факторов.

Определение адгезионной и когезионной прочности методом расщепления. При отрыве пленок методом расщепления в отличие от метода отслаивания силы отрыва действуют одновременно на субстрат и адгезив (рис. II,5а). Возможно осуществление этого метода путем расщепления под действием постороннего предмета, например цилиндрического стержня (рис. II,5б). Тогда под действием внешней силы $F_{отр}^T$ возникает направленная нормально к плоскости расщепленной пленки сила отрыва

$F_{отр}^H$. Этим методом можно определить адгезионное взаимодействие пленки с поверхностью (рис. II,5а), а также когезионную прочность однородного материала (рис. II,5б), в частности слюды [18].

При определении адгезионной прочности методом расщепления, так же как и методом отслаивания (см. рис. II,2д), на величину внешнего воздействия оказывает влияние угол α — угол между касательной к пленке после расщепления и направлением силы отрыва $F_{отр}^T$. Зависимость работы отрыва от этого угла можно рассмотреть на примере расщепления с помощью перемещения цилиндрического стержня [18]. В отличие от ранее рассмотренных случаев (см. рис. I,2в и рис. II,5а) при расщеплении под действием цилиндрического стержня возникает сила $F_{отр}^H$, направленная под прямым углом не к плоскости расщепления, а к плоскости пленки, образующейся после расщепления (см. рис. II,5б). При перемещении цилиндрического стержня на путь ΔL совершается работа:

$$F_{отр}^T \Delta L = 2\mu F_{отр}^H \Delta L + 2 \Delta L \sigma_0 \quad (\text{II, 11})$$

где μ — коэффициент трения, характеризующий скольжение цилиндрического стержня по поверхностям, образованным после расщепления; b — ширина расщепляемого материала; σ_0 — удельная работа образования единицы новой поверхности после расщепления.

Сила $F_{отр}^H$ определяет трение поверхности цилиндрического стержня по поверхностям, образованным после расщепления слюды. Величина этой силы равна:

$$F_{отр}^H = F_{отр}^T / 2 \sin \alpha \quad (\text{II, 12})$$

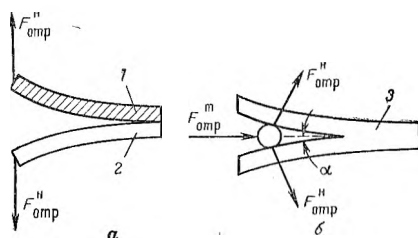


Рис. II,5. Методы определения адгезионной (а) и когезионной (б) прочности пленок путем расщепления:

$F_{отр}^H$ — сила действует на адгезив и субстрат; $F_{отр}^T$ — сила действует на посторонний предмет; 1 — адгезив; 2 — субстрат; 3 — однородный материал.

Из уравнений (II,11) и (II,12) получим:

$$F_{\text{отр}}^T/2b = \frac{\sigma_0}{1 - (\mu/\sin \alpha)} \quad (\text{II,13})$$

Из уравнения (II,13) следует, что сила $F_{\text{отр}}^T$ и удельная работа σ_0 зависят от величины $1 - (\mu/\sin \alpha)$, т. е. от коэффициента трения μ

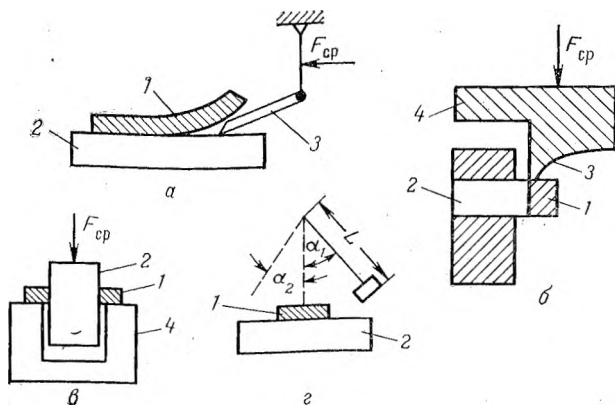


Рис. II,6. Методы определения адгезионной прочности путем среза (а, б, в) и сдвига (г):

1 — адгезив; 2 — субстрат; 3 — резец; 4 — кондуктор.

и угла расщепления α . Этот угол изменяется в зависимости от толщины пленки и диаметра цилиндрического тела; для каждой системы (расщепляемый материал — цилиндрическое тело) он будет иметь свое значение. Поэтому определяемая по уравнению (II,13) удельная сила $F_{\text{отр}}^T/2b$, характеризующая когезионную прочность, является в известной степени относительной величиной.

Определение адгезионной прочности под действием силы, направленной тангенциально к площади контакта адгезива и субстрата. Внешняя сила, которая направлена тангенциально к площади контакта адгезива и субстрата, может нарушить адгезионное взаимодействие путем среза (рис. II,6), сдвига (см. рис. I,2г) и кручения (см. рис. II,7).

Определение адгезионной прочности методом среза имеет некоторые преимущества по сравнению с методом отслаивания. Эти преимущества заключаются в возможности только адгезионного отрыва. Однако при определении адгезионной прочности методом среза внешнее воздействие в большей степени тратится на побочные процессы, не связанные с нарушением адгезионного взаимодействия. Один из вариантов метода среза показан на рис. II,6а. Для повышения точности измерения резец 3 выполнен в виде пластины. Один конец пластины имеет форму клина, который обеспечивает отделение адгезива от субстрата. Он имеет две режущие кромки, равные ширине клина и ограничивающие ширину удаляемой пленки [59]. Возможны и другие варианты приборов для осуществления

метода среза. В приборе, принципиальная схема которого показана на рис. II,6б, срез адгезива осуществляется резцом 3 кондуктора 4 [60].

В приборе, изображенном на рис. II,6а, пленку 1 наносят на вал 2 и вставляют в кондуктор 4 с острой кромкой, под действием силы $F_{ср}$ происходит срез пленки. Адгезионная прочность определяется силой $F_{отр}$, измеряемой в Па и равной [61]:

$$F_{отр} = F_{ср}/S \quad (II,14)$$

где $F_{ср}$ — сила среза; S — площадь контакта покрытия с поверхностью.

Возможно отнесение силы среза к единице ширины отрываемого образца, т. е. $F_{ср}/b$, где b — ширина срезаемой пленки. Сила среза, измеряемая в Н/м, при использовании прибора, схема которого изображена на рис. II,6а, равна:

$$F_{отр} = F_{ср}/(\sin \alpha + \mu \cos \alpha) b \quad (II,15)$$

где α — угол наклона ножа; μ — коэффициент трения, учитывающий трение ножа о субстрат и адгезив.

При нарушении адгезионного взаимодействия путем среза происходит либо одновременное удаление отрываемой пленки (см. рис. II,6а), либо после среза пленки она некоторое время движется по поверхности субстрата (см. рис. II,6б, в).

Сдвиг может быть осуществлен при помощи приборов, принципиальная схема которых приведена на рис. II,6б, в. Для осуществления на этих приборах сдвига вместо среза необходимо, чтобы кондуктор 4 не имел острой кромки или реза.

При оценке адгезии пленок методом сдвига (см. рис. I,2з) после нарушения адгезионного взаимодействия пленка движется по поверхности субстрата. Для окончательного удаления необходимо преодолеть трение между адгезивом и субстратом. Поэтому величина адгезионной прочности зависит от площади контакта пленки с поверхностью, а также от формы поверхности. Исходная поверхность, на которую нанесена пленка, может иметь круглое, квадратное или прямоугольное сечение.

Адгезионная прочность при сдвиге оценивается силой отрыва $F_{отр}$, измеряемой в Па, в расчете на всю площадь контакта, т. е.

$$F_{отр} = F_{сд}/S \quad (II,16)$$

Величина $F_{отр}$ зависит как от площади контакта адгезива с субстратом, так и от скорости перемещения одной поверхности по другой. Для оценки этого влияния проводили специальные исследования [62]. Применяли образцы площадью 1, 2, 3, 4 и 5 см² при постоянной скорости сдвига, равной 20 мм/мин. Для площади образцов, равных 1, 2 и 3 см², сила отрыва при сдвиге примерно постоянна и составляет 23 · 10⁵ Па, а при увеличении площади образцов до 4 и 5 см² она снижается и составляет соответственно 19 · 10⁵ и 17 · 10⁵ Па.

При относительно небольших скоростях сдвига от 0,2 до 2,0 мм/мин адгезионная прочность на сдвиг составляет 15 · 10⁵ Па, а при

увеличении скорости сдвига до 20 и 200 мм/мин адгезионная прочность увеличивается и составляет соответственно $26 \cdot 10^5$ и $40 \cdot 10^5$ Па. Такое увеличение адгезионной прочности с ростом скорости сдвига объясняется затратами на деформацию и релаксацию напряжений

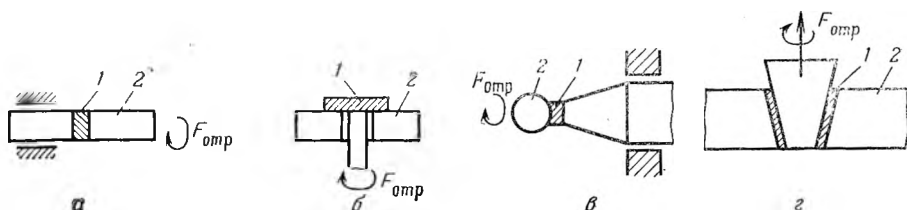


Рис. 11,7. Методы определения адгезионной прочности путем кручения:
1 — адгезив; 2 — субстрат.

в пленке адгезива. Поэтому приняты [62] следующие условия отрыва пленки при сдвиге: площадь образца 2 см^2 , скорость сдвига 2 мм/мин .

Отрыв пленки методом сдвига может быть осуществлен с помощью маятника, схема которого дана на рис. 11,6г [48]. При использовании маятникового метода адгезионная прочность определяется работой отрыва, измеряемой в Дж/м². Эта работа подсчитывается по формуле:

$$W_{\text{отр}} = (mgL/S) (\cos \alpha_1 - \cos \alpha_2) \quad (\text{II}, 17)$$

где m — масса маятника; L — расстояние от центра тяжести маятника до оси вращения; S — площадь контакта пленки с поверхностью; α_1 и α_2 — углы наклона маятника до и после отрыва пленки.

Маятниковый метод пригоден для отрыва пленок ограниченного размера; для его осуществления необходимо использовать специальные конструкции маятника, а угол наклона маятника α подбирается опытным путем. Возможно применение маятникового метода для определения адгезионной прочности двухстороннего шва [63], хотя этот метод чаще применяется для оценки качества склейки.

Применяют методы оценки адгезионной прочности, совмещающие одновременный сдвиг и срез. К числу этих способов относится кручение и вытягивание цилиндров.

При отрыве пленок методом кручения адгезив наносят на поверхности, формы которых соответствуют телам вращения (рис. 11,7а, б, в, г), а сила отрыва является касательной к линии, образующей форму этих тел.

Различные варианты удаления пленок методом кручения приведены на рис. 11,7. Следует обратить внимание, что для большинства методов (рис. 11,7а, б, г) пленка заключена между двумя поверхностями, т. е. имеются две границы раздела адгезив — субстрат. Отрыв происходит по той плоскости, адгезионное взаимодействие которой меньше по сравнению с другой. В приборе, схема которого

приведена на рис. II,7а, пленку наносят на субстрат 2. При вращении субстрата 2, находящегося в кондукторе, отрыв может произойти лишь по одной границе раздела адгезив — субстрат.

Момент сопротивления отрыву пленки кручением равен:

$$M_{\text{отр}} = 2\pi F_{\text{сд}} \int_0^R R^2 dr = 2/3\pi R^3 F_{\text{сд}} \quad (\text{II}, 18)$$

где R — радиус площади контакта пленки с поверхностью; $F_{\text{сд}}$ — адгезионная прочность на сдвиг, Па.

Адгезионная прочность при отрыве методом кручения равна:

$$F_{\text{сд}} = 3M_{\text{отр}} / (2\pi R^3) = 0,48M_{\text{отр}} / R^3 \quad (\text{II}, 19)$$

С учетом того, что при отрыве пленки момент отрыва равен $M_{\text{отр}} = F_{\text{отр}} R$, и пренебрегая потерями на трения и другими неучтенными потерями, из формулы (II,19) можно получить выражение для определения адгезионной прочности через силу отрыва пленки кручением:

$$F_{\text{отр}} = M_{\text{отр}} / R = F_{\text{сд}} R^3 / (0,48R) = F_{\text{сд}} R^2 / 0,48 \quad (\text{II}, 20)$$

Таким образом, при использовании метода кручения адгезионная прочность определяется силой $F_{\text{отр}}$. Эта сила в соответствии с уравнением (II,20) пропорциональна силе сдвига $F_{\text{сд}}$ и квадрату радиуса площади контакта адгезива с поверхностью. Площадью контакта при использовании метода кручения является круг, поэтому сила отрыва пропорциональна площади контакта.

Для осуществления метода кручения к цилиндру 2 (см. рис. II,7а), выполняющему роль субстрата, прикладывается внешняя сила $F_{\text{отр}}$. Под действием этой силы нарушается граница раздела между адгезивом 1 и субстратом 2. Вторым методом, в котором сочетается срез со сдвигом, является метод вытягивания цилиндров [64].

Метод вытягивания широко используется при оценке адгезионной прочности поверхности волокон. В этих условиях испытываемые цилиндры представляют собой волокна [65], которые помещают в специальные гнезда, куда заливают в жидком состоянии адгезив. После его затвердевания образуется площадь контакта между адгезивом и волокнами, которые являются субстратом (рис. II,8). Для придания жесткости нити устанавливают в специальные пакеты. Адгезионная прочность оценивается путем измерения силы сдвига цилиндров и отношения этой силы к площади контакта адгезива с цилиндрической поверхностью. Усилия, направленные тангенциально к площади контакта двух тел, могут создаваться при помощи разрывных машин. Возможно применение различных вариантов приборов, которые, в частности, позволяют определять адгезионную прочность в агрессивных средах [65].

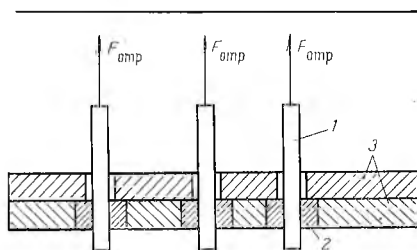


Рис. II,8. Схема установки для определения адгезионной прочности методом вытягивания цилиндров:

1 — цилиндры; 2 — адгезив; 3 — пакет пластин.

Итак, широко применяют методы определения адгезионной прочности путем отрыва пленок или нарушения площади контакта адгезива и субстрата. Эти методы дают возможность количественно оценить адгезионное взаимодействие. Во всех рассмотренных методах определяют неравновесную адгезию. Поэтому количественная оценка адгезионной прочности при помощи различных методов отрыва для одних и тех же систем может не совпадать.

● § 7. Косвенные методы определения адгезионной прочности пленок

Общая характеристика и классификация косвенных методов. Косвенные методы дают возможность получить лишь относительные сведения об адгезионной прочности, что обусловлено различными причинами. В зависимости от этих причин косвенные методы можно разделить на две группы (табл. II,2).

Первую группу составляют методы определения адгезионной прочности, которые не связаны с нарушением взаимодействия пленки с поверхностью. При реализации второй группы методов происходит нарушение контакта между адгезивом и субстратом. Общее всех этих групп методов заключается в том, что сопоставление полученных результатов может быть проведено лишь при одинаковых условиях препарирования образцов и проведения измерений.

Таким образом, косвенные методы позволяют определить лишь качественно величину адгезионного взаимодействия или могут дать только относительную характеристику этой величины.

● ТАБЛИЦА II,2. Характеристика косвенных методов определения адгезионной прочности пленок

Группа методов	Характерный показатель	Название метода	Единицы измерения адгезионной прочности
Без нарушения площади контакта	Твердость пленки	Царапание Надрез	Сила, Н; ширина бороздки, м; удельная сила, Н/м Ширина и длина надреза при отсутствии отслаивания, м
С нарушением площади контакта	Соотношение между адгезией и когезией	Многократный изгиб Деформация адгезива сжатием, растяжением, изгибом, скручиванием, ударом Прокатка Удар	Число циклов изгиба Число циклов при внешней нагрузке, Н Число циклов при внешней нагрузке, Н Прогиб образца, м; при внешней нагрузке, Н

Методы, основанные на измерении твердости пленки. К числу косвенных методов относятся методы, основанные на определении твердости прилипшей пленки. Адгезионная прочность может быть непосредственно связана с твердостью пленки. Такая связь, например, установлена для адгезии пленок из сополимера метилметакрилата к следующим поверхностям: алюминия, кадмия, никеля, железа и золота [66]. Максимум твердости для всех субстратов, равный $6 \cdot 10^9$ Н/м, достигается при толщине пленки 50—70 мкм. Максимальной твердости соответствует максимальная прочность пленки. Однако прямая связь между твердостью прилипшей пленки и ее адгезионной прочностью скорее является исключением, чем правилом. Поэтому метод определения адгезии, основанный на измерении твердости покрытия, является косвенным и может применяться только для тех систем, для которых можно установить непосредственную связь между твердостью и адгезией.

Одним из методов, основанных на оценке адгезии через твердость прилипшей пленки, является метод царапания. Методом царапания определяли адгезию металлического покрытия к стеклу [67]. Царапание осуществлялось, например, резцом в виде твердосплавного наконечника, который совершал возвратно-поступательное движение со скоростью 0,4 м/мин. Резец прижимался сменными грузами. Царапина наносилась только при одном направлении реза. Адгезионную прочность оценивали путем определения силы прижатия реза $P_{ц}$, создающей царапину шириной 0,2 мм. Одновременно определяли адгезионную прочность путем отрыва прилипшей пленки. Связь между адгезионной прочностью, определяемой методом отрыва и царапанием, следующая [67]:

$$F_{отр} = k_1 + k_2 P_{ц} \quad (II,21)$$

где k_1 , k_2 — коэффициенты.

При адгезии медных покрытий с титановым подслоем на стекле коэффициенты k_1 и k_2 равны: $k_1 = 14 \cdot 10^5$ Па, $k_2 = 7,6 \cdot 10^{-4}$ м². При помощи формулы (II,21) можно достаточно точно с ошибкой $\pm 10\%$ определить адгезионную прочность методом отрыва пленки по силе прижатия реза.

Метод царапания используют для определения адгезии тонких пленок, когда другими методами невозможно определить адгезионную прочность. Так, методом царапания определяли адгезию тонких пленок TiC, получаемых вакуумным напылением, к быстрорежущей стали. Царапание осуществляли при помощи алмазного наконечника радиусом 35 мкм при длине наносимой полосы 1 см. Факт нарушения целостности пленки фиксировали при помощи пучка электронов [68].

К числу методов оценки адгезии, основанных на определении твердости покрытия, можно отнести метод надреза. На покрытие с помощью специального приспособления наносят надрезы во взаимноперпендикулярных направлениях с таким расчетом, чтобы образующийся квадрат имел сторону не менее 1 мм. Глубина надреза

регулируется грузом [69]. Адгезию определяли с помощью лупы. При хорошей адгезии в местах нанесения надрезов не должно быть отслаивания пленки, а ее края должны быть ровными и без зубцов.

Метод надреза, так же как и метод царапания, непосредственно не связан с величиной адгезионного взаимодействия. Количественные

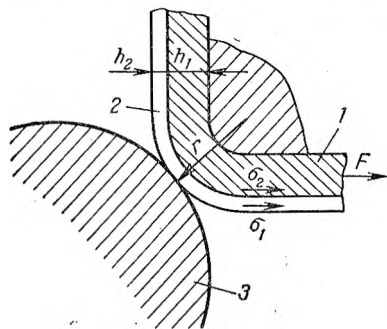


Рис. П.9. Определение адгезионной прочности методом многократного изгиба: 1 — гибкая основа; 2 — пленка; 3 — контртело.

показатели этих методов (ширина бороздки, сила; ширина и длина надреза) выбираются в известной степени произвольно.

Определение адгезионной прочности пленок многократным изгибом. При помощи метода многократного изгиба поверхности с нанесенной на нее пленкой может произойти адгезионное или когезионное нарушение целостности пленки. Поэтому метод многократного изгиба можно рассматривать как метод совместной оценки когезионной и адгезионной прочностей. Показателем, характеризующим адгезию или когезию пленок, является число циклов изгиба.

Было проведено исследование [70] зависимости между числом циклов изгиба, приводящих к отслаиванию, и адгезионной прочностью, определяемой методом нормального отрыва. Изгибы осуществлялись под углом $\pm 90^\circ$ с радиусом торца закругления 1 мм для металлических покрытий толщиной 3—5 мкм, получаемых путем напыления в вакууме на стальную поверхность. Были получены следующие данные:

Число циклов изгиба	2	3	4	5
Адгезионная прочность $\cdot 10^{-3}$, Па	1,0	1,8	2,2	5,1

Полученные данные справедливы только для конкретного случая и не могут быть распространены на другие системы.

Метод многократного изгиба может осуществляться при помощи специальных приборов и только в том случае, когда в качестве субстрата служит тонкая эластичная поверхность, поддающаяся изгибу. В качестве субстрата, например, можно использовать гибкую прозрачную лавсановую ленту, на которую наносили пленку толщиной 1—2 мкм. Лента с пленкой совершала возвратно-поступательное движение с частотой 0,05 Гц между роликами, осуществляющими изгиб. Целостность пленки фиксировалась оптическим методом. При этом определялось как растрескивание пленки, т. е. ее когезия, так и отслаивание пленки от ленты, т. е. адгезионная прочность.

Проводилась оценка точности метода многократного изгиба [33] при испытании пленок полистирола с дифенилполисилоксаном. Результаты этой оценки следующие:

Число циклов изгиба	13,5	32,0	45,5
Среднее квадратическое отклонение . .	0,79	1,15	1,90
Коэффициент вариации, %	5,8	3,3	4,2

Приведенные данные свидетельствуют о достаточной точности полученных результатов.

Определение адгезионной прочности методом многократного изгиба может быть совмещено с одновременным трением [57]. В процессе изгиба происходит прижатие гибкой основы с прилипшей пленкой к контртелу (рис. II,9). В результате изгиба под действием внешней силы F в пленке возникают внутренние напряжения. По отношению к толщине пленки величина этих напряжений будет равна на наружной стороне σ_1 и на внутренней стороне соответственно σ_2 (рис. II,9).

Эти напряжения можно подсчитать по формулам:

$$\sigma_1 = E\varepsilon_1; \quad \sigma_2 = E\varepsilon_2 \quad (\text{II},22)$$

где E — модуль упругости материала пленки; ε_1 и ε_2 — относительные удлинения наружной и внутренней поверхностей пленки при изгибе.

Относительные удлинения пленки при изгибе равны:

$$\varepsilon_1 = (h_1 + 2h_2)/(2r + h_1); \quad \varepsilon_2 = h_1/(2r + h_1) \quad (\text{II},23)$$

где h_1, h_2 — толщина основы и пленки соответственно.

Материал основы обычно является эластичным и растягивающее напряжение в нем релаксируется, не вызывая его разрушения. Следовательно, в соответствии с уравнением (II,23) $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$, поэтому с учетом соотношения (II,22) $\sigma_1 > \sigma_2$. Отсюда при многократном изгибе под действием растягивающего напряжения σ_1 первоначально образуются трещины на наружной поверхности пленки. Растрескивание происходит в результате изменений относительного удлинения ε_1 , которое является следствием периодических изгибов пленки. Возникнув на наружной поверхности пленки, трещины затем могут образоваться по всей толщине покрытия. Под действием контртела \mathcal{Z} (см. рис. II,9), представляющего собой резиновый ролик, может произойти частичное или полное удаление покрытия с основы, т. е. произойдет нарушение адгезионного взаимодействия. Начало растрескивания и удаления пленки с основы определяли фотометрированием. Измеряли число циклов изгиба, соответствующее когезионному n_k и адгезионному n_a разрушению [57].

С увеличением толщины пленки изменяется напряжение σ_1 и число циклов изгиба, приводящее к когезионному или адгезионному отрыву. Эта закономерность определена для адгезии к полиэтилентерефталатной основе пленок полистирола различной толщины (толщина основы 75 мкм):

Толщина пленки, мкм	8	15	20	25	30
Напряжение $\sigma_1 \cdot 10^{-5}$, Па	0,170	0,196	0,215	0,234	0,252
Число циклов разрушения					
когезионного n_k	3	2	2	1	1
адгезионного n_a	6	3	1	0	0

С увеличением толщины прилипшей пленки происходит снижение числа циклов когезионного и адгезионного разрушений. Причем при определенной толщине пленки, в данном случае более 25 мкм, адгезионный отрыв вообще не имеет места.

Комбинированный метод изгиба с использованием контртела проверяли на точность полученных экспериментальных данных при изгибе металлизированной полиэтилентерефталатной основы толщиной 75 мкм с пленкой сополимера стирола. При доверительной вероятности, равной 0,99, получены следующие данные [57]:

Тип отрыва пленки	Когезион- ный	Адгезион- ный
Число циклов разрушения	20	7
Среднее квадратическое отклонение	1,58	1,00
Коэффициент вариации, %	7,9	14,3

Из приведенных данных следует, что достигнута удовлетворительная точность при оценке как когезионного, так и адгезионного отрыва пленки.

Возможно использование другого варианта метода, изображенного на рис. II,9. При помощи контртела происходит одновременное разрушение и стирание прилипшего слоя. Адгезионная прочность оценивается числом циклов до момента полного стирания или срыва прилипшей пленки с основой. Подобным методом оценивается адгезия магнитных слоев к гибким основам. Такие системы предназначены для звукозаписи, видеозаписи и записи сигналов вычислительной техники. Причиной отрыва пленки является возникающая между контртелом и пленкой сила трения, которая равна:

$$F_{\text{тр}} = \mu F_{\text{н}} / (\cos \alpha \pm \mu \sin \alpha) \quad (\text{II}, 24)$$

где μ — коэффициент трения между контртелом и пленкой; $F_{\text{н}}$ — нагрузка на пленку в зоне контакта; α — угол между направлением внешней нагрузки и площадью контакта.

Рассмотренный комбинированный метод позволяет по существу оценить абразивную прочность пленки и изменение ее по мере уменьшения толщины пленки. С увеличением нагрузки в соответствии с уравнением (II,24) происходит рост силы трения $F_{\text{тр}}$ и уменьшается число циклов, необходимых для стирания прилипшей пленки. Для магнитных пленок толщиной 15 мкм с увеличением нагрузки от 1,86 до 4,86 Н число циклов уменьшается от 23 до 5.

Проведена статистическая обработка данных, полученных этим методом, при стирании двух типов магнитной пленки:

Тип пленки	1	2
Число циклов до полного истирания	5,06	16,40
Среднее квадратическое отклонение	0,84	2,40
Коэффициент вариации, %	16,7	14,6

Приведенные данные свидетельствуют о значительном разбросе экспериментальных значений. В целом определение адгезионной прочности по числу циклов до полного стирания прилипшего слоя с основы может применяться для ограниченного числа систем,

в частности при оценке адгезии и абразивной прочности магнитных слоев к гибким основам.

Другие косвенные методы определения адгезионной прочности. Адгезионная прочность пленок может быть оценена методом вздутия пленки, который реализуется в различных вариантах. В одном из вариантов метода вздутие создается сжатым воздухом [64]. Для этой цели в пластине высверливается отверстие (рис. II,10). Определяют площадь отрыва пленки и давление воздуха, необходимого для ее отрыва. Давление воздуха распространяется во все стороны равномерно. Поэтому отрыв пленки происходит под действием силы, направленной под различными углами к площади контакта пленки. При вздутии пленки часть внешнего давления тратится на деформацию пленки. Представляет известную трудность определить площадь отрыва пленки от поверхности. Поэтому метод вздутия можно рассматривать как косвенный метод оценки адгезионного взаимодействия.

В пространство между основанием и покрытием вместо воздуха может подаваться жидкость, в частности ртуть, до образования вздутия постоянного размера [71]. Измеряют давление жидкости и объем, занимаемый жидкостью между пленкой и субстратом. На основании этих данных вычисляют работу, необходимую для отрыва пленки от подложки. Однако проводимое вычисление является неточным.

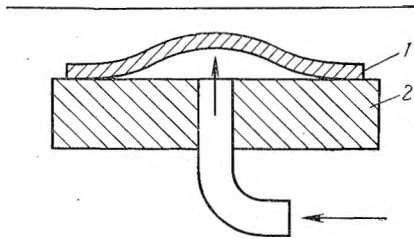


Рис. II,10. Определение адгезионной прочности методом вздутия:
1 — адгезив; 2 — субстрат.

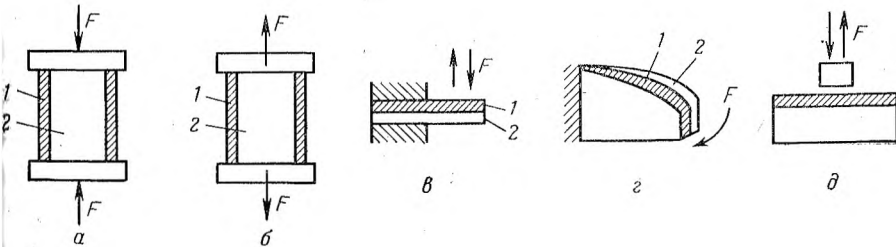


Рис. II,11. Косвенные методы определения адгезионной прочности путем деформации образца:

а — сжатие; б — растяжение; в — изгиб; г — скручивание; д — удар;
1 — адгезив; 2 — субстрат.

К числу косвенных методов определения адгезионной прочности относятся методы, основанные на деформации одновременно адгезива и субстрата до нарушения адгезионного взаимодействия. Деформацию образцов осуществляют (рис. II,11) сжатием, растяжением, изгибом, скручиванием, ударом [72, 73]. В результате

сжатия или растяжения цилиндрического образца (рис. II,11а, б) в субстрате возникают внутренние напряжения, происходит удлинение или уменьшение субстрата при неизменной длине покрытия. Уменьшение или удлинение субстрата является причиной разрушения адгезионной связи. Мерой адгезионной прочности в этом случае является внешняя нагрузка F .

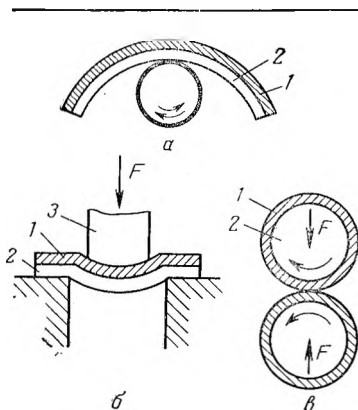


Рис. II,12. Косвенные методы определения адгезионной прочности путем проката (а), продавливания (б), прижима и проката (в):

1 — адгезив; 2 — субстрат; 3 — пуансон.

При изгибе заземленной пластины (рис. II,11в) внутренние напряжения возникают благодаря изменению положения пластины под действием силы F . При определенном прогибе пластины, т. е. при определенном расстоянии от положения равновесия, происходит отрыв пленки.

Пластина вместе с нанесенной на нее пленкой может скручиваться до определенного угла (рис. II,11г). Адгезионная прочность определяется в этом случае по предельному углу закручивания, после которого происходит нарушение адгезионного взаимодействия [72, 73].

На рис. II,12а, в показаны методы определения адгезионной прочности путем проката образца и проката, сопровождаемого трением. В процессе проката происходит изменение внутренних напряжений как в адгезиве, так и в субстрате до тех пор, пока не произойдет нарушение адгезионного взаимодействия. Под действием пуансона 3 (рис. II,12б) происходит продавливание образца и образование лунки. Мерой адгезионной прочности может служить глубина лунки, соответствующая нарушению адгезионного взаимодействия между адгезивом и субстратом.

Косвенные методы применяют для определения адгезионной прочности в жидкой среде. Под действием жидкости может происходить уменьшение адгезионного взаимодействия. Поэтому применяют следующий метод отрыва. На систему (субстрат в виде цилиндров и адгезив между двумя цилиндрами) действует постоянная нагрузка. Под влиянием этой нагрузки определяют время от начала погружения образца в жидкую среду до нарушения адгезионного взаимодействия. Это время служит для оценки адгезионной прочности.

Это время служит для оценки адгезионной прочности.

● § 8. Методы определения адгезионной прочности тонких пленок

Особенности определения адгезионной прочности тонких пленок путем их отрыва. Определение адгезионной прочности тонких пленок имеет ряд особенностей. К числу этих особенностей следует

отнести прежде всего искусственные условия формирования пленки специально для оценки ее адгезии. Площадь поперечного сечения тонких пленок значительно меньше площади контакта их к поверхностям. Поэтому одна и та же сила отрыва, которой противодействует адгезионное и когезионное взаимодействия, распространяется на разную площадь. Удельное значение этой силы в расчете на единицу поверхности для когезионного разрушения пленок значительно превосходит удельную силу, способную преодолеть адгезию пленок. Подобное обстоятельство приводит к преимущественному когезионному разрушению пленок, что затрудняет, а порой исключает возможность определения адгезионной прочности методом отрыва пленок. Поэтому для отрыва пленок с целью определения адгезионной прочности используют специальную методику: метод штифтов и др. Кроме того, применяют косвенные методы определения адгезии. Следует заметить, что рассматриваемые методы могут применяться для определения адгезионной прочности не только тонких пленок, но и в других случаях, когда когезия и адгезия соизмеримы.

Остановимся сначала на методах определения адгезионной прочности тонких пленок, основанных на их отрыве. Для предотвращения когезионного разрыва тонких пленок применяют различные устройства, позволяющие закреплять пленки. В качестве такого устройства может служить неподвижная основа с углублением для пленки. На эту основу, в которую вмонтирована пленка, наносят металлическую гибкую подложку в виде фольги, которая выполняет роль субстрата. Адгезионную прочность определяли путем отрыва фольги от основы [74]. Отрыв фольги осуществляли путем одновременного отрыва всей пленки (см. рис. II,1а) или путем последовательного отрыва пленки (рис. II,2а). В последнем случае при скорости отрыва 1 мм/с получены следующие результаты:

Применяемая пленка	Меламино-крезольная	Кремнийорганическая модифицированная	Кремнийорганическая
Адгезионная прочность, Дж/м ²	317	280	198
Среднее квадратическое отклонение, Дж/м ²	14,0	17,0	7,5

Из приведенных данных следует, что среднее квадратическое отклонение незначительно по сравнению с адгезионной прочностью. Это обстоятельство свидетельствует о достоверности полученных данных.

Определение адгезионной прочности тонких и хрупких пленок путем отрыва фольги проводили в работе [75]. В качестве подложки использовали обезжиренную и полированную фольгу толщиной 20—30 мкм. На одну сторону фольги накладывали стекломарлю, которая служила своеобразным каркасом для укрепления пленки. Для предупреждения деформации пленки фольгу со стекломарлей помещали в рамку. Затем заливали жидкость, которая после застывания образовывала пленку. По существу, определяли

адгезионную прочность не пленки к фольге, а каркаса с пленкой, что искажает истинное значение адгезионного взаимодействия. Поэтому рассматриваемый метод можно считать косвенным методом оценки адгезионной прочности. Затем проводили отрыв фольги от каркаса с пленкой и определяли статическую силу отрыва, т. е. силу, соответствующую началу отрыва пленки, и динамическую силу отрыва в процессе удаления пленки.

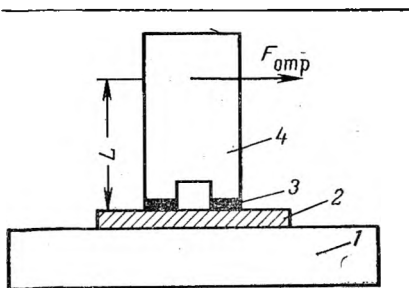


Рис. П,13. Определения адгезионной прочности путем приложения момента сил отрыва:

1 — испытываемая поверхность; 2 — пленка; 3 — слой клея; 4 — стойка.

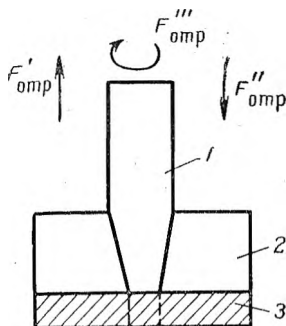


Рис. П,14. Определение адгезионной и когезионной прочности методом штифтов:

1 — штифт; 2 — матрица; 3 — адгезив.

Для измерения динамической силы отрыва применяли электро-механический адгезиометр [75]. В результате приложения внешней нагрузки, необходимой для отрыва пленки, изменяется емкость конденсатора. Это изменение фиксируется по шкале лампового вольтметра, которая заранее тарируется по величине силы отрыва [75]. Адгезионную прочность определяли по формуле (П,6).

Адгезионную прочность можно определять с помощью отслаивания пленки, которое производится сапфирной иглой и оценивается по величине нагрузки на эту иглу. Обычно эта нагрузка составляет 0,25—1,0 Н.

Применяют модифицированный метод среза для определения адгезионной прочности тонких пленок. Для этой цели используют специальную иглу с наконечником. Игла прорезает пленку, а наконечник обеспечивает ее срез. Подобный метод применяли для оценки адгезионной прочности металличе-

ских пленок, напыляемых на полимерные материалы в вакууме [76].

Определение адгезии тонких пленок можно осуществлять при помощи специального прибора, изображенного на рис. П,13. Пленку 2 наносят на поверхность 1. Затем стойку 4 приклеивают к пленке. Отрыв пленки осуществляется силой $F_{отр}$, действующей на стойку при расстоянии L от поверхности границы раздела адгезив — субстрат. Под действием момента сил, равного $F_{отр}L$, происходит отрыв одной части адгезионного соединения, а другая часть служит своеобразной опорой. Этим методом определяли адгезию пленок меди на стальной поверхности. Толщина медных пленок составляла 0,3 и 0,8 мкм. Для определения адгезионной прочности этих пленок прикладываемый момент силы должен составлять 1,5 Н·м. Это соответствует адгезионной прочности, равной $3 \cdot 10^7$ Па.

Определение адгезионной прочности тонких пленок методом штифтов. Часто адгезию тонких пленок определяют с помощью метода штифтов. Суть метода заключается в следующем. В матрицу 2 (рис. II,14) свободно посажен штифт. В качестве штифта обычно применяют конус; так, в работе [77] штифт имел конусность 1 : 5, радиус торца штифта 0,45 см, матрицу и штифт изготовляли из никеля. Пленку 3 наносят одновременно на матрицу и на торец штифта, которые выполняют роль субстрата.

Методом штифтов можно определять адгезионную и когезионную прочность. При определении адгезионной прочности внешняя сила $F''_{отр}$ направлена вверх (см. рис. II,14) и обуславливает отрыв пленки от торца штифта. При определении когезионной прочности внешняя сила $F''_{отр}$ направлена вниз (штифт должен иметь свободный ход) и происходит срез покрытия (линия среза на рис. II,14 показана пунктиром).

Методом штифтов определяли адгезионную и когезионную прочность покрытия, состоящего из тройного карбоната кальция, стронция и бария. Когезию оценивали при толщине покрытия 20—30 мкм, когда когезионная прочность покрытия меньше адгезионной. При определении адгезионной прочности толщина покрытия составляла 100—150 мкм [77].

Когезионную прочность оценивают по формуле:

$$F''_{отр} = F''_{отр} / (2\pi r h) \quad (II,25)$$

где r — радиус торца штифта; h — толщина покрытия (пленки).

Для определения адгезионной прочности можно воспользоваться следующей формулой:

$$F''_{отр} = F''_{отр} / (\pi r^2) \quad (II,26)$$

Адгезионная прочность, определяемая методом штифтов, зависит от толщины покрытия. Эта зависимость для желатиновых покрытий, полученных из 20%-го раствора желатины, будет следующей [78]:

Толщина покрытия, мм	0,07	0,15	0,20
Адгезионная прочность $\cdot 10^{-5}$, Па	100	140	170

С увеличением толщины покрытия наблюдается рост адгезионной прочности. Причина такого роста объясняется особенностями метода отрыва при помощи штифтов. От сравнительно толстых покрытий отрыв штифта происходит одновременно. При использовании тонких пленок отрыв начинается от края торца штифта и распространяется к центру с определенной скоростью. Поэтому искажение результатов может быть вызвано неравномерным отрывом штифта от пленки. Кроме того, в процессе отрыва может происходить прогиб тонких пленок.

Метод штифтов имеет ряд технологических недостатков. При испытании хрупких покрытий, реализующих относительно большую

адгезию, наблюдается адгезионный отрыв в узком кольцевом участке, который прилегает к периметру штифта. Одновременно может происходить и когезионный отрыв в центре штифта. Для устранения когезионного отрыва штифты выполняют в виде полых усеченных конусов, вставленных один в другой и притертых друг к другу. Торцы конусов представляют собой концентрические кольца [79]. Такая конструкция штифтов позволяет получить однородный отрыв. Для предотвращения когезионного отрыва между адгезивом и субстратом наносят промежуточный защитный слой. Максимальная толщина этого защитного слоя подсчитывается по уравнению [80]:

$$F_{отр} \pi d^2 / 4 = \sigma_{зс} \pi dh; \quad h = F_{отр} d / 4 \sigma_{зс} \quad (II,27)$$

где $F_{отр}$, $\sigma_{зс}$ — адгезионная прочность пленки и предел прочности защитного слоя; d — диаметр торца штифта; h — толщина защитного слоя.

Защитный слой экранирует испытуемую пленку и предохраняет ее от когезионного отрыва.

Для предотвращения когезионного отрыва можно использовать метод скручивания штифтов, являющийся разновидностью метода штифтов. При использовании метода скручивания штифтов адгезионная прочность может определяться как силой, так и работой отрыва. При определении адгезионной прочности силой $F''_{отр}$ (см. рис. II,14) эту силу непосредственно измеряют. Для оценки адгезионной прочности посредством работы можно воспользоваться уравнением (II,20), в котором под величиной R следует подразумевать радиус торца штифта (см. с. 77).

Метод штифтов, так же как и его разновидность — метод скручивания штифтов, имеют ряд недостатков. Часть работы и сила отрыва затрачиваются на преодоление трения штифта о матрицу, ликвидацию спаек, которые могут образовываться после механической обработки (строгание, шлифование и т. д.) штифта совместно с матрицей. Кроме того, возможно затекание части раствора, из которого формируется пленка, в зазор между штифтом и матрицей. Непроизводительные потери трудно учесть. От них будет зависеть адгезионная прочность тонких пленок. Поэтому определение адгезии методом штифтов требует хорошо отлаженной аппаратуры и точного соблюдения методики измерений. Несмотря на отмеченные недостатки, метод штифтов все же можно считать основным для определения адгезионной прочности тонких пленок.

В качестве примера приведем некоторые результаты по определению адгезии методом скручивания штифтов пленок нитроцеллюлозы толщиной от 0,15 до 0,50 мм. Адгезионная прочность таких пленок составляет: к стали — $60 \cdot 10^5$ Па, к латуни — $100 \cdot 10^5$ Па, к красной меди — $200 \cdot 10^5$ Па. В данном случае адгезионная прочность зависит от природы подложки, а не от толщины покрытия. Это обстоятельство объясняется, по-видимому, тем, что потери внешнего воздействия на другие непроизводительные процессы будут во всех случаях одинаковы [78].

Определение адгезии без нарушения контакта адгезива и суб-

страта. Этот способ имеет ряд преимуществ перед способами, основанными на отрыве пленок, так как позволяет измерить непосредственную величину адгезионного взаимодействия без экранирования его посторонними процессами. При помощи подобных методов, в принципе, можно определять не адгезионную прочность, а истинную или равновесную адгезию для пленок любой толщины, в том числе и тонких. Измерение адгезии основано на корреляции между адгезией и физическими свойствами адгезионных соединений: электросопротивление, электроемкость и др. Оценка адгезии может быть проведена по изменению энергетического состояния металла с помощью электрохимической поляризации окрашенного электрода [81]. В результате адгезии изменяется энергетическое состояние металла (стационарный потенциал, плотность тока анодной пассивации): в зоне контакта происходит торможение электродных процессов на металле и снижается ток пассивации. Чем больше адгезия, тем значительнее это снижение. Плотность тока анодной пассивации измеряется путем проникновения электролита в зону контакта, которое осуществляется в результате диффузии электролита через материал пленки.

Подобным методом оценена адгезия покрытий на основе хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ), полученных из растворов лаков, к стальной поверхности. Было проведено сопоставление адгезионной прочности, определяемой методом отрыва пленок, с изменением плотности тока при постоянном потенциале электрода; плотность тока характеризует истинную адгезию. Результаты сопоставлений приведены в табл. II,3.

Из приведенных данных следует, что плотность тока на поверхностях, имеющих прилипшую пленку, меньше плотности тока на исходной стальной поверхности без пленки. Увеличение адгезионной прочности соответствует снижению плотности тока при поляризации электрода [81]. Однако это снижение не всегда прямо

● ТАБЛИЦА II,3. Адгезионная прочность пленок, измеренная методом отрыва, и плотность тока анодной пассивации

Характеристика поверхности	Адгезионная прочность пленок при отрыве, Па · 10 ⁴	Плотность тока при потенциале электрода 1 В, мкА/см ²
Без пленки	—	9,5 · 10 ⁴
С пленкой		
ХСПЭ *, отвержденный фениленди-амином	5,1	1,2 · 10 ³
то же и смолой Э-40	10,3	0,9 · 10 ³
ХСПЭ с фенолоформальдегидной смолой	13,7	1,3 · 10 ²

* ХСПЭ — хлорсульфированный полиэтилен.

пропорционально адгезионной прочности, измеряемой путем отрыва пленок.

Рассматриваемый метод распространяется на очень ограниченное число конкретных систем (субстрат — адгезив), а полученные значения плотности тока можно рассматривать как относительную оценку адгезионного взаимодействия.

Адгезию без нарушения целостности контакта между адгезивом и субстратом можно оценить путем измерения переходного (контактного) сопротивления на границе между пленкой и подложкой [82]. Общее сопротивление системы, состоящей из адгезива и субстрата, равно:

$$\sum R = R_c + R_a + R_k + R_o \quad (\text{II } 28)$$

где R_c , R_a , R_k и R_o — сопротивление субстрата, адгезива, зоны контакта адгезива и субстрата и зоны контакта электрода соответственно.

Сопротивления, входящие в равенство (II,28), кроме сопротивления в зоне контакта R_k , для данной системы являются постоянными. Поэтому по изменению сопротивления R_k можно оценить истинную площадь контакта между прилипшей пленкой и поверхностью, что, в свою очередь, косвенно определяет величину адгезионного взаимодействия.

При помощи измерения сопротивления в зоне контакта оценена адгезия металлических пленок никеля, молибдена и вольфрама к армкожелезу. Так, сопротивление зоны контакта R_k пленок молибдена увеличивается от $5,2 \cdot 10^{-6}$ до $46,6 \cdot 10^{-6}$ Ом с увеличением времени контакта от 7 до 40 с. При нахождении этих пленок в атмосфере без кислорода сопротивление зоны контакта снижается и составляет $1,1 \cdot 10^{-6}$ Ом через 7 с после контакта и $6,3 \cdot 10^{-6}$ Ом через 20 с после контакта. После оджига системы сопротивление увеличивается до $82,2 \cdot 10^{-6}$ Ом. Увеличение сопротивления зоны контакта свидетельствует об увеличении зазора между контактирующими телами или о возникновении граничного слоя, сопротивление которого изменяется по отношению к сопротивлению исходного материала. Если в зоне контакта не происходит физико-химических изменений, влияющих на сопротивление граничного слоя, то с увеличением сопротивления в зоне контакта адгезия должна снижаться.

Один из косвенных методов определения адгезии без нарушения связи между адгезивом и субстратом основан на использовании ультразвука [61]. При прохождении звуковых волн через материалы различной плотности часть волн отражается от поверхности раздела этих материалов, т. е. от границы раздела адгезив — субстрат. Это дает возможность определить зазор между контактирующими поверхностями, величина которого пропорциональна адгезионному взаимодействию. Так, при зазоре между поверхностями 1 мкм и частоте волн 1 Мгц отражается 95% звуковой энергии. При помощи ультразвука можно определить адгезионное взаимодействие всей пленки и особенно в слабых местах этого взаимодействия.

Определение адгезии без отрыва пленки может быть осуществлено фотометрическим методом. Та часть поверхности, к которой непосредственно примыкает прилипшая пленка, имеет отличную от основного материала отражательную способность [83]. На этой основе можно оценить площадь фактического контакта адгезива и субстрата и тем самым сопоставлять адгезию различных систем. Подобный метод применяют для контроля адгезии пленок, образованных в результате осаждения из раствора, в частности при образовании гальванических покрытий на стальной поверхности.

Однако несмотря на большие преимущества методов определения адгезии без нарушения площади контакта адгезива с субстратом, эти методы не падали еще широкого применения из-за неполного соответствия измеряемой величины величине, характеризующей истинную или равновесную адгезию пленок.

При оценке адгезионной прочности пленок, а в особенности тонких пленок, большое значение приобретает определение типа отрыва пленок — адгезионного и когезионного. Тип отрыва можно определить при помощи люминесцентного метода. Этот метод позволяет оценить остаточное количество адгезива на субстрате. Люминесцентный метод может быть использован только в том случае, когда одно из контактирующих тел (адгезив или субстрат) обладает способностью люминесцировать, а люминесценция другого контактирующего тела исключена или незначительна.

Для определения типа отрыва применяют другие методы, а именно: радиометрический, электронно-микроскопический, модуляционно-поляриметрический, смачивания и ряд других [84]. Кроме того, предложен принцип контрастирования свободных от остатков прилипших пленок участков металлической поверхности субстрата. Суть принципа заключается в изменении цвета субстрата при электроосаждении. Участки поверхности субстрата, имеющие остатки адгезива при когезионном типе отрыва, отличаются по цвету от металла субстрата без остатков адгезива.

● § 9. Оценка результатов определения адгезионной прочности

Влияние размеров пленки на адгезионную прочность. В соответствии с равенствами (I,7) и (I,8) работа и сила отрыва, определяющие адгезионную прочность, не равны работе и силе, характеризующим истинную адгезию. Различие между адгезионной прочностью и истинной адгезией зависит от свойств удаляемой пленки, ее размеров и условий отрыва. В дальнейшем (см. гл. III—VII) будут показаны особенности адгезионной прочности в зависимости от свойств материала пленок. В настоящей главе, посвященной экспериментальному определению адгезии пленок, будет рассмотрено влияние размеров пленок (ширина, толщина и длина) на определение адгезионной прочности.

Влияние ширины пленки можно проследить при использовании методов последовательного отрыва путем отслаивания пленки. В этих условиях адгезионная прочность определялась силой отрыва, рассчитанной на единицу ширины отрываемой пленки. Зависимость силы отрыва от ширины пленки при отрыве пленки полиэтилена от алюминиевой поверхности при условии, когда внешнее воздействие направлено под углом 180° к поверхности, будет следующей [85]:

Ширина пленки, см	2,54	5,08	10,16	20,32	40,64
Сила отрыва, Н/м	264	200	183	154	152

Прослеживается тенденция уменьшения силы отрыва пленки полиэтилена с ростом ширины этой пленки. Эта тенденция особенно значительна для пленок шириной от 2,54 до 10,16 см. В дальнейшем при росте ширины пленки свыше 10,16 см рост удельной силы отрыва не столь значителен.

Размер пленки влияет на адгезионную прочность при использовании методов одновременного отрыва образцов цилиндрической формы. Это влияние можно проследить на примере адгезии пленок полиметилметакрилата [85]. В связи с тем что адгезионная прочность зависит от диаметра образца d , определяли ее не к образцу в целом, а в расчете на единицу длины диаметра, т. е. находили отношение $F_{отр}/d$, которое равно:

Диаметр пленки, см	0,09	0,094	0,13	0,138	0,226	0,227
$(F_{отр}/d) \cdot 10^{-7}$, Па	4,4	4,9	5,2	5,1	4,9	3,7

Величина $F_{отр}/d$ сначала растет с ростом диаметра пленки от 0,09 до 0,13 см, а затем при дальнейшем росте диаметра пленки снижается.

Снижение или увеличение отношения $F_{отр}/d$ связано с наличием краевого эффекта при одновременном отрыве пленок ограниченного размера. Суть краевого эффекта заключается в том, что адгезионная прочность зависит от размеров пленок. При ограниченном размере пленки адгезионная прочность на краях пленки отличается от адгезионной прочности в середине и около середины пленки. Природа краевого эффекта [86] заключается в различных значениях внутренних напряжений пленки, в образовании дефектов, в усадке и ряде других причин, которые будут подробно рассмотрены в гл. VII.

Влияние краевого эффекта можно показать на примере адгезии некоторых лакокрасочных покрытий к листовому материалу, изготовленному из стали 3. Адгезионная прочность этих покрытий, измеренная методом штифтов, изменяется в зависимости от диаметра пленки следующим образом [72, 73]:

Диаметр пленки, мм	1,0	1,5	2,0	2,5
Адгезионная прочность $\cdot 10^{-5}$, Па	1400	650	450	450

Из приведенных данных следует, что с увеличением диаметра пленки, т. е. с ростом диаметра штифта одновременно, адгезионная прочность снижается.

Краевой эффект определен при адгезии торцов цилиндра, соединенных эпоксидным клеем. Адгезионная прочность растет от $249 \cdot 10^5$ до $612 \cdot 10^5$ Па в диапазоне отношения длины цилиндра к его диаметру от 0,4 до 3,75. Чем больше это отношение, тем равномернее распределение напряжений в процессе отрыва и меньше краевой эффект [87].

Влияние краевого эффекта на адгезионную прочность может быть оценено аналитическим путем при адгезии пленок поливинилбутираля к стеклу. Пленки изготовляли в виде дисков диаметром 4—16 мм. Зависимость адгезионной прочности от площади и диаметра образцов выражается формулами [88]:

$$F_{\text{отр}} = c/S^{1/n}; \quad F_{\text{отр}} = k/d \quad (\text{II}, 29)$$

где c, n, k — опытные коэффициенты; S, d — площадь и диаметр образцов соответственно.

Для исследуемых пленок коэффициенты n и k равны: $n = 2$, $k = 107$.

Связь между адгезионной прочностью без учета краевого эффекта, а также с учетом этого явления можно выразить следующим отношением [79]:

$$W_{\text{отр}}^{\text{сэ}} = aW_{\text{отр}} \quad (\text{II}, 30)$$

где $W_{\text{отр}}$, $W_{\text{отр}}^{\text{сэ}}$ — адгезионная прочность без учета и с учетом краевого эффекта соответственно; a — опытный коэффициент.

При использовании метода штифтов коэффициент a определяется следующей формулой: $a = \sqrt{S/L_0}$, где S — площадь поверхности штифта; L_0 — периметр его наружной окружности. С ростом толщины пленки наблюдается монотонное увеличение адгезионной прочности.

Краевой эффект проявляется при определении адгезионной прочности, когда пленки имеют ограниченную длину или ширину. Для пленок относительно большого размера краевой эффект проявляется незначительно. Так, при увеличении ширины образца от 10 до 20 мм наблюдается незначительное (на 8—10%) снижение усилия отслаивания, что свидетельствует о слабом влиянии краевого эффекта [89].

Рассмотрим далее влияние толщины пленки на ее адгезионную прочность, определяемую методом отслаивания. Адгезионную прочность пленок полиэтилена измеряли методом отслаивания [85] при условии, что внешняя сила воздействия направлена под углом $\alpha = 60^\circ$ к поверхности субстрата. При этом зависимость адгезионной прочности от толщины пленки полиэтилена была следующей:

Толщина пленки, мм	0,72	1,00	1,62	1,86	2,05
Адгезионная прочность, Дж/м ²	251	265	275	304	325

При толщине пленок в диапазоне 1,0—1,62 мм адгезионная прочность мало зависит от толщины пленки.

В зависимости от угла α изменяется внешнее усилие, затрачиваемое на деформацию пленки и другие процессы, которые

сопутствуют отрыву пленки. Если сила отрыва направлена под углом 180° к поверхности субстрата, то адгезионная прочность не зависит от толщины пленки в диапазоне от 0,72 до 2,05 мм.

Таким образом, влияние толщины пленки на адгезионную прочность зависит не только от свойств системы (адгезив — субстрат), но и от условий отрыва. Более подробно связь между адгезионной прочностью и толщиной пленки будет рассмотрена в гл. VII.

Влияние условий отрыва на адгезионную прочность пленок. Рассмотрим сначала влияние условий отрыва, осуществляемого одним и тем же методом, на величину адгезионной прочности. При использовании метода отслаивания адгезионная прочность зависит от направления силы отрыва относительно площади контакта пленки с поверхностью. Экспериментально определяли [89] изменение сил отрыва пленки полиэтилена от алюминиевой поверхности в зависимости от направления силы отрыва (точнее, угла между направлением силы отрыва и поверхностью субстрата, см. рис. II, 2*б*):

Угол α , градус	23	47	74	106	120	135	150	180
Адгезионная прочность, Дж/м ²	498	350	183	145	121	124	129	265

Из приведенных данных следует, что минимальная адгезионная прочность, т. е. наилучшие условия отрыва, реализуется в том случае, когда силы отрыва направлены под углом 120 — 135° . Эти данные коррелируют с данными [90], полученными при отрыве пленок целлофана от металлических поверхностей при скорости отрыва от 0,5 мм/мин до 0,5 м/мин. И в этом случае минимальная адгезионная прочность имеет место, когда сила отрыва при отслаивании пленки направлена под углом 125 — 130° .

Изменение адгезионной прочности при помощи работы отрыва в зависимости от направления силы отрыва можно выразить расчетным путем [85]. Работа отрыва рассчитывается по уравнению (II,9). Из этого уравнения следует, что максимальная работа отрыва достигается при условии, когда угол α равен 180° . Расчетное значение угла α не совпадает с экспериментальным значением. Такое несоответствие объясняется некоторыми особенностями метода отслаивания, и в частности возникновением момента сил относительно поверхности отслаивания.

При реализации методом отслаивания помимо угла α на адгезионную прочность оказывает влияние еще и скорость отслаивания. В некоторых случаях при одной и той же скорости отслаивания адгезионная прочность для разных углов одна и та же. Так, при определении адгезионной прочности полиэтилена к стальной поверхности при скорости отслаивания 50 мм/мин адгезионная прочность примерно одна и та же для углов α , равных 90 и 180° . Но такая независимость адгезионной прочности от угла α носит частный характер.

Каждой скорости отрыва пленки соответствует определенная работа отрыва или адгезионная прочность, измеряемая этой работой. Зависимость между скоростью отрыва и работой отрыва при отсла-

ивании пленок полиэтилена от стальной поверхности, когда угол α составляет 180° , будет следующей [85]:

Скорость отрыва, см/мин	0,025	0,25	2,5	25
Адгезионная прочность, Дж/м ²	95	133	155	183

При увеличении скорости отрыва на три порядка адгезионная прочность полоски шириной 2 см увеличивается лишь в два раза. Связь между работой отрыва и скоростью отрыва можно установить и для других случаев. Так, например, с увеличением скорости движения пленки от 0,07 до $2 \cdot 10^2$ мкм/с адгезионная прочность пленки золота толщиной 200 нм увеличивается от 1,0 до 3,3 Дж/м² [56].

Статистическая обработка полученных результатов. При обработке экспериментальных данных необходимо учитывать размеры образца. Для статистической обработки результатов исследований можно воспользоваться следующей зависимостью адгезионной прочности от размера удаляемой в результате нормального отрыва пленки [91]:

$$W_{отр} = k/S^{1/n} \quad (II,31)$$

где S — площадь контакта адгезива с субстратом; k, n — коэффициенты.

Коэффициент k характеризует материал покрытия; его можно определить по формуле:

$$k = \overline{W}_{отр} (m l / m^n n)^{1/n} \quad (II,32)$$

где $\overline{W}_{отр}$ — медианное значение адгезионной прочности; m и n — коэффициенты, связанные между собой соотношением $n = m + 1$.

Медианное значение адгезионной прочности $\overline{W}_{отр}$ в уравнении (II,32) характеризует распределение работы отрыва $W_{отр}$, которая измеряется в процессе отрыва пленок.

Используя формулы (II,31) и (II,32), можно написать:

$$W_{отр} / \overline{W}_{отр} = \{m l / [S m^m (m + 1)]\}^{1/(m+1)} \quad (II,33)$$

Уравнение (II,33) дает возможность сопоставить измеряемую адгезионную прочность $W_{отр}$ с ее медианным значением $\overline{W}_{отр}$. Величины $W_{отр}, \overline{W}_{отр}, S$ и m — только положительные. При $S \rightarrow \infty$ и $m \rightarrow \infty$, т. е. при относительно большой площади контакта и значительной неоднозначности адгезионной прочности, отношение $W_{отр} / \overline{W}_{отр}$ стремится к единице. Это означает, что разброс значений адгезионной прочности будет отсутствовать. Для другого предельного случая, когда $S \rightarrow 0$, отношение $W_{отр} / \overline{W}_{отр}$ также равно единице.

При беспределенном увеличении или уменьшении площади отрываемой пленки адгезионная прочность не может неограниченно увеличиваться или уменьшаться, и ее медианное значение будет незначительно отличаться от фактической изменяемой адгезионной прочности. Поэтому чем больше площадь контакта пленки с поверхностью,

тем больше дефектных мест контакта, которые снижают адгезионную прочность с ростом размеров прилипшей пленки. Одновременно увеличение размеров пленки пивелирует адгезионную прочность, и ее фактические значения меньше отличаются от средней величины [90].

Распределение адгезионной прочности подчиняется нормальному закону [91]:

$$\Delta N/N = [1/(\sigma \sqrt{2\pi})] \exp [-(W_{отр} - \bar{W}_{отр})^2/2\sigma^2] \quad (II,34)$$

где ΔN — число опытов, в которых адгезионная прочность находится в интервале от $W_{отр}$ до $W_{отр} + \Delta W_{отр}$; N — общее число опытов.

Поэтому можно говорить о среднем значении адгезионной прочности как о математическом ожидании.

В зависимости от площади контакта пленки с поверхностью происходит изменение параметров, характеризующих нормальное распределение адгезионной прочности. Одним из таких параметров является среднее квадратическое отклонение и коэффициент вариации. Для оценки адгезионной прочности с помощью этих параметров была проведена обработка экспериментальных данных с учетом критерия согласия Колмогорова $P(\lambda)$ [91].

При адгезии эпоксидной смолы ЭД-6 к стальной поверхности среднее значение адгезионной прочности и параметры распределения имеют следующие значения:

Площадь прилипшей пленки, мм ² . . .	78,5	175,5	314,0
Среднее квадратическое отклонение, Па·10 ⁵	108	67	83
Коэффициент вариации	0,17	0,15	0,18
Критерий согласия Колмогорова $P(\lambda)$	0,74	0,55	0,53
Среднее значение адгезионной прочности, Па·10 ⁷	500	400	330

Адгезионная прочность уменьшается с увеличением площади прилипшей пленки, что объясняется красвым эффектом, дефектами контакта и уменьшением числа контактов. Если с увеличением площади пленки коэффициент вариации практически не изменяется то это свидетельствует об уменьшении отклонений единичных измерений от среднего значения.

Таким образом, чем крупнее образцы, тем меньше разброс значений адгезионной прочности и меньше среднее квадратическое отклонение [91]. Уменьшение адгезионной прочности с ростом площади контакта прилипшей пленки определяется разрушением по слабым местам зоны контакта. Эти слабые места могут возникнуть под действием различных примесей и включений, трещин и плохо очищенных участков площади контакта, а также в результате внутренних напряжений. У идеального бездефектного покрытия степени однородности $m \rightarrow \infty$, т. е. адгезионная прочность, не должна зависеть от размера прилипшей пленки.

Формулу (II,31) можно рекомендовать для практических расчетов. Числовые значения коэффициентов k и n зависят от числа опы-

тов [91]. Если заранее задана необходимая адгезионная прочность $(W_{отр})_д$, то можно воспользоваться следующим соотношением:

$$W_{отр} = k/S^{1/n} \geq (W_{отр})_д \quad (II,35)$$

Следует заметить, что обработка полученных результатов по критерию согласия Колмогорова $P(\lambda)$ не всегда оправдана. Дело в том, что только 50—60% значений адгезионной прочности подчиняется нормальному распределению. С учетом этого вместо уравнения (II,35) можно написать:

$$(W_{отр})_д = k_{II}/(k/S^{1/n}) \quad (II,36)$$

Коэффициент k_{II} связан с критерием согласия Колмогорова соотношением: $k_{II} = 1/P(\lambda)$.

Сопоставление адгезионной прочности, определяемой различными методами. При использовании различных методов отрыва пленок имеет место различное соотношение между равновесной работой адгезии и адгезионной прочностью. В связи с этим одно и то же адгезионное взаимодействие, определенное различными методами, может быть оценено несовпадающими значениями адгезионной прочности. Для иллюстрации различия в адгезионной прочности сначала проведем сопоставления двух, затем нескольких методов оценки значений этой величины.

Сравним адгезионную прочность, определенную путем отслаивания и сдвига, на примере адгезионного взаимодействия полиэтиленовой пленки с различными металлическими поверхностями [85]. Причем отслаивание и сдвиг происходили под действием силы, направленной под углом 180° к поверхности субстрата. Адгезионную прочность определяли в относительных единицах: за 100 единиц принята адгезионная прочность при отрыве пленки методом отслаивания от стальной поверхности:

Поверхности	Сталь	Алюминий	Цинк	Медь
Адгезионная прочность при отслаивании	100	90	80	50
при сдвиге	—	70	35	10

Из приведенных данных следует, что адгезионная прочность, определенная методом сдвига, меньше определенной методом отслаивания. Когда силы отрыва направлены под углом 180° к поверхности, сдвиг по сравнению с отслаиванием дает заниженные значения адгезионной прочности.

Сравнивали также адгезионную прочность, определенную при отрыве тонких пленок серебра (толщиной 10,5—18,9 нм) от некоторых поверхностей методом сдвига и методом одновременного отрыва силой, направленной нормально к поверхности [12]:

Поверхность	Кварц	Стекло	Полистирол
Адгезионная прочность			

при сдвиге, Па·10 ⁶	4,2	3,1	3,0	1,6	1,4	0,8	0,5	0,5
при отрыве, ед. <i>g</i>	10	7	100	60	25	10	9	10

Приведенные данные свидетельствуют об отсутствии корреляции между адгезионной прочностью, определенной методами сдвига и нормального отрыва. Отсутствие корреляции объясняется тем, что при сдвиге часть внешнего усилия идет на трение и абразивный износ поверхностей, а при отрыве имеет место деформация пленок. В этих двух процессах внешнее воздействие расходуется неодинаково, поэтому адгезионная прочность изменяется для различных систем по-разному.

Корреляции не обнаружено и в другом случае — при сопоставлении когезионной прочности, измеряемой методом сдвига и отрыва. Причем значения когезионной прочности в обоих методах измерены в одних и тех же единицах [92]:

Вид отрыва	Сдвиг	Отрыв нормальный
Когезионная прочность поверхности, Па·10 ⁶		
ацетат целлюлозы	0,398	0,405
полиметилметакрилат	0,563	0,592
полистирол	0,418	0,254

За исключением полистирола когезионная прочность при отрыве превышает прочность при сдвиге.

Сравнение адгезионной прочности, полученной тремя методами, дано в работе [89]. Адгезионную прочность пленок полиэтилена к стальной поверхности определяли путем одновременного нормального отрыва, сдвига и кручения. Результаты статистической обработки 100 параллельных опытов по отношению к пленкам толщиной 0,12 мм следующие:

Вид отрыва	Отрыв нормальный	Сдвиг	Кручение
Адгезионная прочность · 10 ⁻⁵ , Па	98,1	96,6	94,8
Среднее квадратическое отклонение, %	17,2	9,4	16,5

Три различных метода определения адгезионной прочности показали удовлетворительное совпадение. Однако такое совпадение все же является случайным. В большинстве случаев различные методы дают несовпадающие значения адгезионной прочности.

Соотношение между различными методами отрыва пленок дано в работе [64]. Причем помимо нормального одновременного отрыва пленки полиметилметакрилата и сдвига применяли комбинированные методы определения адгезионной прочности, в которых сочетались одновременно воздействие тангенциально направленной и нормальной сил отрыва. Такой комбинированный метод реализуется в результате кручения штифта (см. рис. II,7а) и отрыва покрытия вздутием (см. рис. II,10). Были получены следующие результаты:

Вид отрыва	Отрыв нормальный	Сдвиг	Вздутие	Кручение
Толщина пленки, мм	2,56	0,61	4,81	0,69
Адгезионная прочность $\cdot 10^{-3}$, Па	1,27	2,34	2,00	3,96

К сожалению, при использовании различных методов отрыва толщина пленки полиметилметакрилата была различной, что затрудняет сопоставление полученных результатов. Наименьшая адгезионная прочность обнаружена при одновременном нормальном отрыве пленок. Максимальная адгезионная прочность реализуется методом кручения, что может быть объяснено большими затратами на деформацию образца в процессе отрыва. Значения адгезионной прочности, полученные методом сдвига и вздутия, примерно одинаковы. Однако при помощи метода вздутия получали довольно большой разброс (от $1,17 \cdot 10^3$ до $2,84 \cdot 10^3$ Па) экспериментальных данных. При вздутии пленок действуют одновременно нормальные и тангенциальные силы отрыва, их соотношение может изменяться в процессе отрыва, вследствие чего и имеет место разброс значений адгезионной прочности [64].

● Адгезия пленок в газовой (воздушной) среде

● § 10. Адгезия под действием молекулярных сил

Молекулярные силы. Одной из причин адгезии является взаимодействие между молекулами (см. табл. I, 1, с. 15), в данном случае между молекулами адгезива и субстрата, которое может привести к образованию межмолекулярной связи. В результате возникают силы, которые называют межмолекулярными, молекулярными или вандер-ваальсовскими.

Если бы адгезия определялась только молекулярными силами, то процесс формирования и нарушения адгезии был бы обратимым при отсутствии побочных явлений в ходе отрыва пленки. Тогда адгезия была бы равна адгезионной прочности. Фактически процесс возникновения и нарушения адгезии пленок не является обратимым, так как помимо межмолекулярных связей существуют и другие, а часть внешнего усилия расходуется не только на преодоление адгезии.

При оценке молекулярных сил необходимо принимать во внимание наличие зазора H (рис. III,1) между поверхностью адгезива и субстрата. На основании ранее рассмотренного механизма взаимодействия сферических частиц с плоской поверхностью [1] можно определить силу и энергию молекулярного взаимодействия в случае адгезии двух плоских поверхностей, что соответствует адгезии пленок. Значения силы и энергии молекулярного взаимодействия можно определить по следующим формулам:

$$F_a^M = A/6\pi H^3 \quad (\text{III},1)$$

$$W_a^M = -A/12\pi H^2 \quad (\text{III},2)$$

где A — константа молекулярного взаимодействия.

Энергия молекулярного взаимодействия W_a^M численно равна, но обратна по знаку внешней работе, необходимой для преодоления этого взаимодействия. Величина W_a^M определяет большую часть равновесной работы адгезии W_a . Если равновесная работа адгезии обусловлена только молекулярными силами, то $W_a = W_a^M$. Знак минус в формуле (III,2) показывает, что энергия молекулярного взаимодействия определяет притяжение тел.

Константа A определяется природой взаимодействующих между собой твердых тел и не зависит от их формы. При адгезии частиц она будет иметь такое же значение, как и при адгезии пленок для одних и тех же материалов. Таким образом, приведенные ранее [1]

значения константы A и методы ее расчета в полной мере справедливы, когда имеет место адгезия пленок.

Сила и энергия молекулярного взаимодействия определяются размером зазора между контактирующими телами. Этот зазор, как в случае адгезии частиц [1], так и в случае адгезии пленок при отсутствии прослойки жидкости между твердыми телами не превышает расстояния, равного нескольким диаметрам молекул. Если контактирующие тела имеют шероховатость или разделены слоем жидкости, то расстояние между ними может быть увеличено до нескольких сот диаметров молекул. Поэтому значения константы молекулярного взаимодействия могут быть определены при относительно небольших

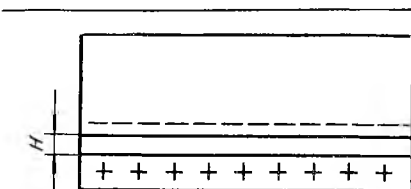


Рис. III,1. Адгезия пленки, отделенной от субстрата зазором H .

и значительных зазорах между адгезивом и субстратом. При относительно небольших зазорах константу молекулярного взаимодействия определяют на основании теории Лондона [93—95].

Однако теория Лондона не учитывает электромагнитного запаздывания, что означает бесконечно большую скорость распространения электромагнитных волн и бесконечно малое по сравнению с длиной волн поглощения λ расстояние между молекулами конденсированных контактирующих тел, в данном случае между молекулами адгезива и субстрата. Для большинства функциональных групп, формирующих поверхность твердого тела (таких, как $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{F}$ и др.), длина волн поглощения составляет 0,5—0,7 нм. Поэтому можно считать, что теория Лондона справедлива в случаях, когда зазор между пленкой и поверхностью не превышает 0,7 нм. Для зазоров между субстратом и адгезивом, превышающих длину волн поглощения, на основе квантовой электродинамики разработана теория [96], учитывающая электромагнитное запаздывание. При помощи этой теории можно рассчитать константу молекулярного взаимодействия. Различные варианты расчетов константы молекулярного взаимодействия в зависимости от зазора между контактирующими телами подробно рассмотрены в работе [1]. Здесь остановимся лишь на некоторых особенностях определения константы молекулярного взаимодействия применительно к адгезии пленок.

Наряду с расчетами константа A может быть определена экспериментально путем измерения силы взаимодействия двух поверхностей при фиксированном зазоре между ними. Определив H и F_a^M , можно найти ориентировочные значения константы A . Таким путем была определена константа молекулярного взаимодействия между поверхностями кварца и хрома [97]. Расстояние между контактирующими поверхностями составляло 40 и 280 нм. В этих условиях константа молекулярного взаимодействия с учетом электромагнитного запаздывания при зазоре между контактирующими телами, превышающем 100 нм, равна $2,1 \cdot 10^{-28}$ Дж·м.

Помимо константы молекулярного взаимодействия в соответствии с формулами (III,1) и (III,2) сила и работа адгезионного взаимодействия зависят от размера зазора между контактирующими телами. Следует заметить, что зависимость адгезии от зазора выяснена еще недостаточно. Размер зазора не удалось найти экспериментально в случае адгезии пленок. Кроме того, контактирующие тела имеют шероховатость, что обуславливает переменное значение этого зазора и создает дополнительные трудности его определения.

Приближенная оценка размера этого зазора может привести к ошибкам при определении силы адгезии. В качестве примера приведем связь между равновесной силой адгезии и адгезионной прочностью, измеряемой силой, при взаимодействии стекла, NaCl и KBr с серебряной поверхностью [12]. Адгезионную прочность определяли путем тангенциального отрыва пленки, а равновесные силы адгезии рассчитывали с учетом того, что адгезия обусловлена одним молекулярным взаимодействием. Получены следующие значения адгезионной прочности и равновесной силы адгезии:

Пленки	Стекло	NaCl	KBr
Адгезионная прочность $\cdot 10^{-7}$, Па	31,0	8,0	5,3
Равновесная сила адгезии $\cdot 10^{-8}$, Па	18,0	16,0	12,5

Теоретические значения равновесной силы адгезии примерно на порядок превышают адгезионную прочность, а не наоборот, как это следует из соотношения (I,7). Это можно объяснить тем обстоятельством, что при расчете силы адгезии за счет молекулярного взаимодействия зазор между контактирующими телами был принят равным 0,3 нм. Фактически зазор может быть больше, что в соответствии с формулой (III,4) приведет к снижению расчетных значений сил адгезии и сближению этих значений со значениями силы отрыва (адгезионной прочности), полученными экспериментально [12].

В заключение следует отметить, что оценочное определение расчетным путем молекулярных сил справедливо только при взаимодействии простых молекул. Пленки, особенно из полимерных материалов, могут иметь сложные молекулы (например, макромолекулы). В этих случаях даже оценочные расчеты молекулярного взаимодействия могут дать искаженные результаты.

Молекулярные силы проявляются при адгезии многослойной системы, состоящей из нескольких пленок (рис. III,2). Речь идет о взаимодействии между собой пленок 2, разделенных пленкой 1. Это взаимодействие рассмотрено применительно к плоскости контакта пленок 1 и 2 по оси Oy.

Энергия молекулярного взаимодействия может быть рассчитана по измененной формуле (III,2) [98]:

$$W_a^M = -MA / (12\pi H_2^2) \quad (III,3)$$

где M — коэффициент; H_2 — толщина пленки 2.

Коэффициент M рассчитывают по следующей формуле:

$$M = \sum_{j=0}^{\infty} \{1/[1+j(1+b')]^2 - 2/[(j+1)(1+b')]^2 + 1/[(j+1)(1+b'+b')^2]\} \quad (III,4)$$

где $b' = H_2/H_1$; j — число слоев прилипших пленок.

Анализируя формулу (III,3), можно сделать вывод, что зависимость энергии молекулярного взаимодействия от зазора, разделяющего контактирующие тела, для многослойных систем такая же, как и для взаимодействия двух тел. Отличие заключается в коэффициенте M , который учитывает толщину пленки [2]. Такое взаимодействие через пленку возможно в случае, когда ее толщина незначительна, а значение H_2 колеблется в пределах от 0,5 до 50 нм. Причем с ростом H_2 величина MA уменьшается от $4,7 \cdot 10^{-21}$ до $2,4 \cdot 10^{-21}$ Дж.

Природа молекулярных сил.

Адгезия за счет молекулярного взаимодействия зависит от энергии связи между молекулами и числа этих связей. Энергия связи определяется природой молекулярных сил, а число связей — взаимодействиями между собой молекулами на поверхности адгезива и субстрата и на некоторой глубине по отношению к зоне контакта.

Молекулярные силы, которые являются следствием молекулярной связи, обусловлены ориентационным, индукционным и дисперсионным взаимодействиями. Кроме того, между молекулами может возникнуть водородная связь. Для определения соотношения между природой и числом связей следует рассмотреть молекулярное взаимодействие кристаллических и аморфных тел. Для кристаллических тел молекулярное взаимодействие и константа этого взаимодействия определяются суммированием парных взаимодействий атомов (ионов) [99]. Равновесная работа адгезии в этом случае определяется суммой энергий молекулярного притяжения, индукционного взаимодействия для ионных кристаллов и отталкивания при перекрывании электронных оболочек. При сближении аморфных тел производят интегрирование всех парных взаимодействий атомов.

Для кристаллических тел среднюю равновесную работу адгезии \bar{W}_a рассчитывали по следующей формуле:

$$\bar{W}_a = \sum_i E_i \quad (\text{III,5})$$

где i — число пар атомов контактирующих тел; E_i — энергия адсорбции.

Среднюю энергию адсорбции можно связать с величиной средней энергии в расчете на один атом E_1 , тогда окончательно средняя работа адгезии будет равна [99]:

$$\bar{W}_a \approx 1,2N_1E_1 \quad (\text{III,6})$$

где N_1 — число атомов в зоне контакта адгезива и субстрата.

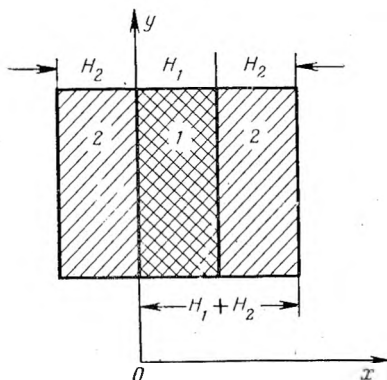


Рис. III,2. Схема адгезии многослойных систем.

В случае адгезии аморфных тел взаимодействие происходит только между атомами, находящимися на поверхности адгезива и субстрата, т. е. интегрируется взаимодействие атомов контактирующих тел, находящихся в монослое. Средняя работа адгезии в этих условиях за счет атомов, находящихся на поверхности, определяется выражением:

$$\overline{W}_a \approx 1,1 N_S E_S; \quad E_S = (-3\pi/40) S_i h_i^{-4} c_i \quad (III,7)$$

где N_S — число атомов на единицу поверхности; E_S — поверхностная энергия контактирующих тел; S_i — площадь адсорбированных молекул в расчете на единицу поверхности; h_i — расстояние между атомами; c_i — коэффициент.

Суммарная равновесная работа адгезии равна работе адгезии за счет взаимодействия поверхностных атомов W_a^{π} и атомов, находящихся вне поверхностного слоя на некоторой глубине W_a^{Γ} , т. е.:

$$W_a = W_a^{\pi} + W_a^{\Gamma} \quad (III,8)$$

В зависимости от величины h_i , характеризующей расстояние между атомами, работа адгезии за счет взаимодействия атомов, находящихся в глубине, равна:

$$W_a^{\Gamma} = (\pi N_i N_j c_i / 42 h_i) [1 - 1/2 (\bar{h}/h_i)^6] \quad (III,9)$$

где N_i, N_j — число взаимодействующих между собой атомов и молекул адгезива и субстрата соответственно; \bar{h} — среднее расстояние между атомами и молекулами.

Расчеты по формулам (III,5) — (III,9) были проверены экспериментально для адгезии пленок золота, серебра и меди к кристаллическому NaCl, слюде и стеклу. Точность метода расчета составляет 30%. Ошибки расчета возникают за счет неидеальности кристаллической решетки в поверхностной зоне и наличия примесных атомов на поверхности раздела. Расчеты проводились для малых h , соизмеримых с межатомным расстоянием, что характерно для аморфных тел. Для металлов и слюды расчетный метод дает значение сил адгезии на порядок меньше, так как происходит учет вклада во взаимодействие только поверхностных слоев [99].

В случае адгезии кристаллических тел молекулярное взаимодействие имеет место не только между атомами и молекулами, образующими поверхностный слой, но и между атомами и молекулами, находящимися за пределами этого слоя. Поэтому адгезионное взаимодействие складывается из взаимодействия молекул или атомов наружного слоя и суммарного взаимодействия молекул поверхности и молекул, находящихся в объеме. Соотношение между работой адгезии за счет энергии взаимодействия поверхностных молекул и суммарной работой, характеризующей энергию поверхностных молекул и молекул в объеме тела, получено расчетным путем. Ниже приведены данные работы адгезии за счет взаимодействия поверхностных молекул и суммарной работы для адгезии некоторых металлических пленок на слюде:

Металлические пленки	Au	Ag	Cu
Расстояние H , нм	0,28	0,28	0,26
Работа адгезии, Дж/м ²			
поверхностная $W_a^п$	0,930	0,662	0,372
суммарная W_a	0,939	0,669	0,376

Для адгезии этих же металлов на стекле получены следующие данные:

Металлические пленки	Au	Ag	Cu
Расстояние H , нм	0,274	0,275	0,258
Работа адгезии, Дж/м ²			
поверхностная $W_a^п$	0,814	0,646	0,355
суммарная W_a	0,854	0,680	0,375

Из приведенных данных следует, что вклад в адгезионное взаимодействие поверхностных молекул является определяющим.

В формировании адгезии может принимать участие водородная связь [8]. Водородная связь, в частности, возникает между гидроксильными группами при адгезии к стеклу метакриловой кислоты. Подобная связь может возникать также при взаимодействии гидроксильных групп с группами $-\text{COOH}$, $-\text{HF}$, $=\text{NH}$, а также с бензольным кольцом. Наличие водородной связи можно обнаружить при помощи метода инфракрасной спектроскопии. Влияние водородной связи на адгезионную прочность можно проиллюстрировать на примере адгезии стирола к стеклу. С увеличением площади поверхности стекла, занимаемой гидроксильными группами, от 30 до 85% адгезионная прочность увеличивается от $0,2 \cdot 10^3$ до $2,5 \cdot 10^3$ Дж/м² [8]. При модификации поверхности стекла алкилхлорсиланами происходит экранировка гидроксильных групп, в результате чего уменьшается адгезионная прочность пленок.

Увеличения адгезионной прочности можно достигнуть путем искусственной прививки карбонильных групп. Для этой цели, в частности, проводят обработку пленки гуттаперчи серной кислотой, что приводит к окислению поверхности и образованию на ней карбонильных групп $\text{C}=\text{O}$. Адгезионная прочность окисленной пленки гуттаперчи к перхлорвиниловой поверхности составляет 40 Дж/м², а гуттаперчи без обработки — 1,2 Дж/м², т. е. обработка кислотой примерно в 30 раз увеличивает адгезионную прочность пленки.

Увеличение адгезионной прочности каучуков имеет место при обработке их другими окислителями.

Возможность регулирования адгезионного взаимодействия при помощи молекулярных сил. В соответствии с формулами (III,1) и (III,2) сила и энергия адгезии пленок за счет молекулярного взаимодействия определяется константой A , которая, в свою очередь, зависит от природы контактирующих тел. Поэтому, меняя природу поверхности, можно изменять константу A и в целом адгезионное взаимодействие. Свойства контактирующих тел изменяют до возникновения адгезионной связи. Кроме того, свойства адгезива и субстрата могут измениться в результате самого адгезионного взаимо-

действия. Изменение поверхностных свойств твердых тел до возникновения адгезионного взаимодействия называют модификацией. Принципы регулирования адгезии путем модификации поверхностей рассмотрены подробно в работе [1]. Эти же принципы остаются в силе и для адгезионного взаимодействия пленок.

Молекулярные силы и адгезия за счет этих сил максимальны в случае контакта двух поверхностей, молекулы которых имеют одинаковую полярность. Минимальная адгезия возникает при взаимодействии молекул различной полярности. Эти особенности молекулярного взаимодействия находят свое отражение в эмпирическом правиле Дебройна: неполярные материалы не могут обладать хорошей адгезией к полярным материалам. Причина заключается в том, что адгезия неполярных веществ обусловлена наиболее слабым видом молекулярного взаимодействия — дисперсионными силами.

Объективным показателем, характеризующим модификацию поверхности, является краевой угол смачивания. Чем больше твердые тела различаются по своей полярности, тем значительнее разница между краевыми углами для этих тел и тем меньше адгезионное взаимодействие между ними.

Покажем более подробно изменение адгезии конкретных систем в результате модификации поверхности. Снижения адгезии некоторых полимерных пленок (полиуретана, полиэпоксидных и фенолоформальдегидных смол) к стеклу и кварцу можно достигнуть путем обработки субстрата кремнийорганическими жидкостями, метилхлорсиланами или полиметилгидросилоксановой ПМГСЖ [100]. Изменение адгезионной прочности в результате модификации субстрата ПМГСЖ можно показать на примере адгезии полиуретановой пленки к стеклянной и стальной поверхностям. Адгезионная прочность пленки полиуретана (ПУ-2) к стеклу составляет $3,34 \cdot 10^7$ Па. После обработки поверхности стекла 5 и 10%-м растворами ПМГСЖ в бензине (обработку проводили в течение 48 ч при температуре 20 °С) адгезионная прочность снижается до $2,8 \cdot 10^6$ Па (для 5%-го раствора) и до $2,0 \cdot 10^6$ Па (для 10%-го раствора), т. е. больше чем на порядок.

Подобное снижение адгезионной прочности имеет место для этой же пленки на стальной поверхности. Адгезионная прочность пленки полиуретана к необработанному субстрату составляет $3,44 \times 10^7$ Па, а после обработки его 5%-м раствором ПМГСЖ в бензине адгезионная прочность снижается до $1,7 \cdot 10^6$ Па и до нуля после обработки в течение 24 и 48 ч соответственно, т. е. адгезионная прочность пленки ПУ-2 к стальной поверхности после ее модификации снижается в большей степени, чем к поверхности стекла [100].

В результате воздействия кремнийорганических жидкостей на поверхности (чаще на субстрат, реже на адгезив) образуется тонкий слой, наружная поверхность которого состоит из углеводородных радикалов. Наличие этого слоя обуславливает гидрофобизацию поверхности и снижение адгезионной прочности.

Для модификации поверхностей можно применять ПАВ. Такую модификацию осуществляли для изменения адгезии эпоксидно-фенольной смолы к стеклянному волокну [101]. При этом в качестве

ПАВ использовали два состава на основе аминопроизводных кремнийорганических мономеров (составы I и II) путем нанесения этих препаратов из раствора на поверхность волокна. Адгезионная прочность изменялась следующим образом:

Поверхность волокна	Необработанная	Обработка составом I	Обработка составом II
Адгезионная прочность смолы при сдвиге, Па·10 ⁵	365	532	467

В данном случае модификация поверхности способствует росту адгезионного взаимодействия. Адгезия смолы к стеклянному волокну происходит в результате образования водородной связи между гидроксильными группами эпоксидной смолы и стеклом

$\text{>Si-OH} \cdots \cdots \text{H-OR}$ и ионной связи. Амино-группа $-\text{NH}_2$, входящая в состав реагентов для обработки (ПАВ), способствует образованию водородных связей и усилению адгезии.

Кремнийорганические жидкости можно применять для уменьшения адгезии к стеклу и стали фенолоформальдегидных смол, модифицированных ацеталами, полиэпоксидов и полиуретанов. Кроме того, для модификации применяли полиэтилгидросилоксановую или полидиметилсилоксановую жидкости, которые в виде 5%-го раствора в бензине или водной 5—10%-ой эмульсии наносили на поверхность методом окунания.

Возможна регулировка адгезионного взаимодействия модификацией как адгезива, так и субстрата. Подобную модификацию проводили при адгезии нестабилизированного полиэтилена низкой плотности к стальной фольге [102]. Модификацию стальной поверхности проводили обработкой 1%-м раствором стеариновой кислоты при 40 °С в течение суток. Изменения свойств пленки достигали путем введения коалина в качестве наполнителя. Зависимость адгезионной прочности полиэтилена (в расчете на единицу времени контакта) от свойств контактирующих поверхностей будет следующая:

Степень наполнения полиэтилена, % . . .	0	10	20
Адгезионная прочность, Н/(м·с)			
исходной системы	1	11	23
при модификации субстрата	1	3	6
при модификации адгезива	1	6	8

Из приведенных данных следует, что модификация субстрата или адгезива приводит к снижению адгезионного взаимодействия по сравнению с исходной системой.

Итак, модификация поверхностей контактирующих тел является эффективным средством регулирования их адгезии.

Изменения молекулярного взаимодействия при контакте и отрыве пленок. Молекулярная компонента адгезионного взаимодействия после контакта адгезива и субстрата будет зависеть от числа связей и прочности этих связей. Поверхностные свойства адгезива и субстрата [103], определяющие молекулярное взаимодействие, могут изменяться в результате контакта двух тел. Происходит обращение причины и следствия. Причиной первоначальной адгезии является молекулярное взаимодействие между поверхностями адгезива и

субстрата. Следствием этого взаимодействия может быть адсорбция на поверхности молекул, которые изменяют величину молекулярной компоненты адгезии, т. е. первопричину адгезии.

Кроме того, в результате адсорбции в зоне контакта может произойти понижение адгезионной прочности. Адсорбционное понижение

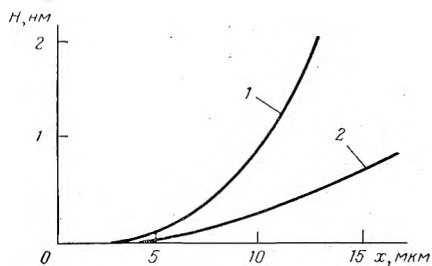


Рис. III,3. Зависимость между расстоянием H и x без взаимодействия (1) слоев слюды и при наличии (2) этого взаимодействия.

адгезионной прочности твердых тел (эффект Ребиндера) наблюдали [104] при взаимодействии двух металлов с одинаковым типом ионных кристаллов. При определении адгезионной прочности олова с медью, цинком и сталью путем отрыва со скоростью 40 мм/мин отрыв во всех случаях происходил по поверхности олова, т. е. имел место когезионный отрыв, когезия была меньше адгезии. После нанесения на оловянный стержень жидкого металла (эвтектики In — Ga — Sn) когезионная прочность снижалась примерно

в два раза. Если этот расплав наносили на место адгезионного соединения (применяли спай олова с двумя металлами), то имел место адгезионный отрыв. В этом случае адгезия становилась меньше когезии в результате адсорбционного понижения адгезионной прочности. Ниже приведены данные для этих систем:

Контактирующие системы	Cu—Sn—Cu	Zn—Sn—Zn	Сталь—Sn—Сталь
Исходная когезионная прочность $\times 10^{-5}$, Па	2,89	2,64	2,12
После нанесения расплава когезионная прочность $\cdot 10^{-5}$, Па	4,51	1,46	1,02
адгезионная прочность $\times 10^{-5}$, Па	1,37	0,50	0,93

В результате адсорбционного понижения адгезионной прочности реализуется чистый адгезионный отрыв.

Молекулярные силы обладают дальним действием, которое проявляется в процессе отрыва пленок при определении величины адгезионной прочности. После нарушения границы раздела адгезива и субстрата между ними сохраняется взаимодействие, которое оказывает влияние на процесс отрыва пленки [105].

Дальнее действие молекулярных сил можно показать на примере расщепления слюды. Под действием внешней силы между лепестками слюды образуется зазор H , зависимость которого от расстояния x между передней кромкой слюды и устьем показана на рис. III,3. При отсутствии молекулярного взаимодействия подобная зависимость характеризуется кривой 1.

В результате действия молекулярных сил эта зависимость дается кривой 2, причем кривая 2 проходит ниже кривой 1, т. е. зазор между

расщепленными лепестками слюды за счет молекулярного взаимодействия будет меньше, чем без него [18]. Молекулярные силы в зависимости от зазора между слоями слюды будут иметь следующие значения:

Величина зазора, нм	200	1000
Силы, Па	$3,0 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^5$

Итак, молекулярное взаимодействие может проявляться до непосредственного контакта адгезива и субстрата или после нарушения этого контакта.

Молекулярные силы проявляются в процессе отрыва пленок и влияют на величину адгезионной прочности. Для оценки этого влияния было проведено сопоставление между адгезионной прочностью и энергией молекулярного взаимодействия в случае адгезии металлических пленок. При использовании в качестве субстрата NaCl были получены следующие данные [138]:

Металлические пленки	Al	Cu	Ag	Zn	Au	Zn	Cr
Адгезионная прочность $\cdot 10^{-7}$, Па . .	8,0	9,0	8,0	5,7	6,8	4,8	4,0
Энергия молекулярного взаимодействия, мДж/м ²	334	300	238	200	176	167	140

Необходимо отметить, что адгезионная прочность определена путем одновременного отрыва пленок и измеряется в Па, а молекулярная компонента выражена величиной энергии, т. е. единицы измерения адгезионной прочности и энергии молекулярного взаимодействия не совпадают. Поэтому можно провести лишь оценку изменения адгезионной прочности в зависимости от изменения энергии молекулярного взаимодействия.

Полученные данные свидетельствуют об определенной тенденции роста адгезионной прочности с увеличением молекулярного взаимодействия. Эта тенденция для поверхностей, изготовленных из KCl и KBr, еще более явно выражена.

Для поверхностей из KCl получены следующие данные:

Металлические пленки	Al	Cu	Ag	Au	Cr
Адгезионная прочность $\cdot 10^{-7}$, Па . .	6,2	6,2	5,3	4,1	3,3
Энергия молекулярного взаимодействия, мДж/м ²	204	204	147	98	91

Для поверхностей из KBr получены следующие данные:

Металлические пленки	Al	Ag	Au	Cr
Адгезионная прочность $\cdot 10^{-7}$, Па	7,1	5,3	4,7	3,3
Энергия молекулярного взаимодействия, мДж/м ²	225	160	122	90

Как следует из приведенных данных, получена прямая взаимосвязь между адгезионной прочностью и энергией молекулярного взаимодействия в случае адгезии некоторых металлических пленок на поверхностях из KCl и KBr. Так, на поверхностях из KCl адгезионная прочность в ряду Al, Cu, Ag, Au и Cr уменьшается до $6,2 \times 10^7$ до $3,3 \cdot 10^7$ Па, т. е. примерно в два раза. В этом же ряду в два раза снижается энергия молекулярного взаимодействия [138].

Таким образом, в некоторых довольно редких случаях можно определить соотношение между молекулярным взаимодействием и адгезионной прочностью.

Удельная поверхностная энергия и молекулярное взаимодействие. В отличие от жидкости работа образования твердой поверхности не является обратимой, а поверхности твердых тел — энергетически неоднородны [2]. Поэтому величины удельной поверхностной энергии и поверхностного натяжения твердых тел не тождественны между собой. Если для жидкости поверхностное натяжение можно трактовать как силу, стремящуюся сократить свободную поверхность жидкости до минимальных размеров, то такой подход к определению поверхностного натяжения применительно к твердым телам неприемлем (см. с. 33). Под поверхностным натяжением твердого тела следует понимать некоторую среднюю избыточную свободную энергию, которая проявляется в процессе контакта этого тела с другим, в частности, с твердым телом.

Поверхностное натяжение твердых тел в случае адгезии пленок можно оценить расчетным и экспериментальным путями. Согласно ранее развитым представлениям [2], поверхностное натяжение при взаимодействии двух твердых тел равно:

$$\sigma_{T_1 T_2} = \sigma_{T_1 \Gamma} + \sigma_{T_2 \Gamma} - 2(\sigma_{T_1}^d \sigma_{T_2}^d) \quad (\text{III}, 10)$$

где $\sigma_{T_1 \Gamma}$, $\sigma_{T_2 \Gamma}$ и $\sigma_{T_1 T_2}$ — поверхностное натяжение тел 1 и 2 при контакте с газовой средой и между собой; $\sigma_{T_1}^d$ и $\sigma_{T_2}^d$ — компоненты поверхностного натяжения, обусловленные дисперсионными силами.

Если помимо дисперсионных сил молекулярное взаимодействие вызвано другими причинами, например ионной, водородной связью и др., которые в общем случае могут быть учтены при помощи величины I_{12} , то вместо уравнения (III,10) можно написать:

$$\sigma_{T_1 T_2} = \sigma_{T_1 \Gamma} + \sigma_{T_2 \Gamma} - 2(\sigma_{T_1}^d \sigma_{T_2}^d) - I_{12} \quad (\text{III}, 11)$$

Используя уравнение (III,10), определили дисперсионную компоненту поверхностного натяжения твердых тел $\sigma_{T_1}^d$, которая при 20 °С для некоторых поверхностей имеет следующие значения [106]:

Металлы	Al	Cu	Cd	Fe
$\sigma_{T_1}^d$, мДж/м ²	449	437	313	160
Полимеры	Полиметил- метакрилат	Поливинилхлорид	Полиэтилен	
$\sigma_{T_1}^d$, мДж/м ²	69	64	42	

Величина I_{12} , входящая в формулу (III,11), определяется не только свойствами твердой поверхности, но и свойствами пленки, прилипшей к этой поверхности. Значения этой величины для перечисленных выше поверхностей при 20 °С составляют:

Металлы	Al	Fe	Cd	Cu
I_{12} , мДж/м ²	67,2	56,9	53,2	22,8
Полимеры	Полиэтилен	Поливинилхлорид	Полиметил- метакрилат	
I_{12} , мДж/м ²	25,5	5,4	1,3	

Из приведенных данных видно, что для одних и тех же поверхностей величина σ_T^d значительно превышает величину I_{12} , т. е. компонента поверхностного натяжения за счет дисперсионных сил превосходит все другие компоненты, которые влияют на величину молекулярного взаимодействия.

Поверхностное натяжение твердых тел $\sigma_{T_1T_2}$ связано с равновесной адгезией следующим уравнением [92]:

$$W_a = \int_{H_0}^{\infty} \sigma_{T_1T_2} dH \quad (\text{III},12)$$

где $\sigma_{T_1T_2}$ — поверхностное натяжение при зазоре между телами, равном H_0 ; H — расстояние между контактирующими телами, адгезивом и субстратом при отрыве пленки.

При когезии взаимодействие однородных твердых тел равно:

$$W_k = \int_0^{\infty} \sigma_{TT} dH \quad (\text{III},13)$$

Величины W_a и W_k определяют энергию взаимодействия при бесконечном удалении ранее контактировавших тел.

Вычисленная по формуле (III,13) энергия когезионного взаимодействия, составляет для меди — $2,5 \cdot 10^8$, полиэтилена — $1,8 \cdot 10^6$, политетрафторэтилена — $9 \cdot 10^5$ мДж/м² [92].

Возможно экспериментальное определение молекулярных сил и энергии взаимодействия при расщеплении слюды. Расстояние между расщепляемыми лепестками слюды определяли при помощи интерференции. Это дало возможность находить молекулярное взаимодействие в зависимости от расстояния между лепестками слюды. Энергию за счет молекулярных сил определяли при помощи следующего уравнения [107]:

$$W_k = 1/2 \int_0^{\infty} b F_M(H) dH \quad (\text{III},14)$$

где b — ширина полосы лепестка; $F_M(H)$ — молекулярные силы, изменяющиеся в процессе расщепления; H — расстояние между лепестками слюды.

Расчеты показывают, что в общую энергию взаимодействия двух твердых тел 90—92% вносят дисперсионные силы, и только 8—10% приходится на ионную компоненту. С учетом природы сил, обуславливающих молекулярное взаимодействие, можно определить энергию для двух контактирующих твердых тел:

$$W_a = 1/2 \int_0^{\infty} [F_M^d(H) + F_M^i(H)] dH \quad (\text{III},15)$$

где $F_M^d(H)$, $F_M^i(H)$ — дисперсионная и ионная компоненты молекулярного взаимодействия соответственно.

Величина $F_M(H)$, входящая в уравнение (III,14), определяется значениями x и y (см. рис. I,4). Поэтому изменение молекулярного

взаимодействия можно связать с упругими свойствами отрываемой пленки — модулем Юнга E и моментом силы отрыва $M_{\text{отр}}$, т. е.:

$$(EM_{\text{отр}}/b) (d^4y/dx^4) = F_M(x) \quad (\text{III},16)$$

В целом уравнения (III,14) — (III,16) дают возможность связать энергию, определяемую при контакте твердых тел, с величиной молекулярного взаимодействия, изменяющегося в зависимости от расстояния между субстратом и адгезивом.

Удельная поверхностная энергия и поверхностное натяжение твердых тел изменяются с температурой [105]:

$$\sigma_{12}^t = \sigma + G (d\sigma/dG) \quad (\text{III},17)$$

где G — энергия Гиббса.

Различие между удельной поверхностной энергией и поверхностным натяжением в зависимости от температуры можно показать на примере MgO. При температуре от 0 до 70 К удельная поверхностная энергия и поверхностное натяжение равны между собой, т. е. $\sigma_{12}^t = \sigma$, и составляют 1040 мДж/м². При температуре от 70 до 330 К $\sigma_{12}^t > \sigma$, причем чем выше температура, тем больше различие между σ_{12}^t и σ . При 330 К $\sigma_{12}^t - \sigma = 1085 - 1000 = 85$ мДж/м².

В заключение следует отметить, что средняя удельная поверхностная энергия и молекулярные силы, ее обуславливающие, определяют равновесную адгезию, а не адгезионную прочность.

● § 11. Возникновение двойного электрического слоя на границе раздела адгезив — субстрат

Сила и работа отрыва пленок. Донорно-акцепторная связь, являющаяся одной из форм проявления химической связи (см. табл. I,1), приводит к появлению двойного электрического слоя в зоне контакта адгезива и субстрата (см. рис. III,1). При контакте кристаллических тел, которые можно представить в виде своеобразных гигантских молекул [8], образование двойного электрического слоя является следствием возникновения донорно-акцепторной связи.

Двойной электрический слой в зоне контакта проявляется только в процессе отрыва пленки. В обычном состоянии система адгезив — субстрат нейтральна, хотя на границе раздела двух тел имеется двойной электрический слой. Только при разъединении контактирующих тел, т. е. при определении адгезионной прочности, обнаруживается существование этого двойного слоя.

Рассмотрим более подробно адгезию за счет донорно-акцепторного взаимодействия и влияние этого взаимодействия на адгезионную прочность. Это рассмотрение проведено на основании работы [8] с учетом принятой схемы изложения, а именно: истинная адгезия не равна адгезионной прочности, а величина адгезии в соответствии с условием (I,2) определяется средней энергией связи и числом

таких связей. Адгезия определяется элементарным взаимодействием донорно-акцепторной пары и числом пар, участвующих в этом взаимодействии. В соответствии с развитыми представлениями [8] принята модель двойного слоя в виде плоского конденсатора. Согласно этой модели сила адгезии в расчете на единицу площади контакта определяется уравнением:

$$F_a^3 = 2\pi (en)^2/\epsilon \quad (\text{III}, 18)$$

где e — элементарный заряд; n — число донорно-акцепторных пар, участвующих в адгезионном взаимодействии.

Не все донорно-акцепторные пары, имеющиеся на поверхности контактирующих тел, участвуют в формировании адгезионного взаимодействия. Отношение числа прореагированных пар к числу донорно-акцепторных пар, не участвующих в формировании адгезии, равно [8]:

$$n/(N-n) = \exp \{ [Q_0 - e\beta_0 N(n)] / (kT) \} \quad (\text{III}, 19)$$

где N — общее число донорно-акцепторных пар; Q_0 — теплота реакции; β_0 — числовой коэффициент, близкий к 2.

Функция $N(n)$, входящая в уравнение (III,19), имеет вид:

$$N(n) = (4\pi en / H_c) (H_1/\epsilon_1 + H_2/\epsilon_2) \quad (\text{III}, 20)$$

где H_c — расстояние между обкладками двойного слоя; H_1, H_2 — расстояние донорного и акцепторного центров до поверхности раздела контактирующих тел; ϵ_1, ϵ_2 — диэлектрическая проницаемость контактирующих тел.

Уравнение (III,20) было решено графическим методом для адгезии эпоксидной смолы к политетрафторэтилену. Число донорно-акцепторных пар, участвующих в адгезионном взаимодействии, в соответствии с этим решением равно $1 \cdot 10^{13}$ на см^2 . Это значение совпадает с данными эксперимента, полученными при определении адгезионной прочности. По значению n была подсчитана плотность заряда двойного слоя, равная $4,8 \cdot 10^3$ ед. СГСЭ.

Определение силы адгезии путем суммирования донорно-акцепторных взаимодействий может дать лишь представление о порядке величины, так как значения входящих в формулы (III,18) и (III,20) исходных величин приближительны. Поэтому целесообразно адгезию за счет донорно-акцепторных связей выражать при помощи параметров, характеризующих двойной электрический слой. К числу таких параметров, в частности, относится напряженность электрического поля E , создаваемого обкладками двойного слоя в зоне контакта адгезива и субстрата. В этом случае сила адгезии в расчете на единицу площади контакта определяется следующим соотношением:

$$F_a^3 = \epsilon E^2 / 8\pi \quad (\text{III}, 21)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость зазора между контактирующими телами; E — напряженность электрического поля между обкладками двойного слоя в зазоре между контактирующими телами.

Из электростатики известно, что напряженность электрического поля, создаваемая конденсатором, связана с контактной разностью потенциалов V_K и плотностью зарядов двойного слоя q следующим соотношением:

$$V_K = E H_c \quad (III, 22)$$

$$V_K = 4\pi H_c q \quad (III, 23)$$

где H_c — расстояние между обкладками двойного слоя.

Вместо формулы (III, 21) силу взаимодействия между адгезивом и субстратом за счет двойного слоя можно представить в следующем виде [8]:

$$F_a^2 = 2\pi (q^2/\epsilon) \quad (III, 24)$$

Количественной характеристикой двойного слоя в зоне контакта является плотность заряда этого слоя q . Зная плотность заряда двойного слоя, можно подсчитать работу адгезии за счет электрического взаимодействия по следующему уравнению:

$$W_a^2 = (2\pi q^2/\epsilon) H_c \quad (III, 25)$$

Таким образом, для определения силы и работы адгезии под действием электрического взаимодействия необходимо знать расстояние между обкладками двойного слоя H_c и плотность зарядов этого слоя. В связи с тем что величина q достигает порядка 10^3 — 10^5 ед. СГСЭ, в соответствии с формулой (III, 24) сила адгезии составляет $(1 \div 10) \cdot 10^7$ Па, т. е. донорно-акцепторное взаимодействие оказывает заметное влияние на величину адгезионной прочности.

Плотность заряда двойного слоя может возникнуть в результате перехода части электронов из объема материала на его поверхность и в этих условиях подсчитывается по формуле:

$$q = \int_0^{\infty} q(H_x) dH_x \quad (III, 26)$$

где H_x — глубина распространения заряда в субстрате; $q(H_x)$ — объемная плотность заряда на расстоянии H_x от границы раздела.

Между величиной $q(H_x)$ и силой адгезии, рассчитанной по формуле (III, 24), обнаружена следующая корреляция [108]

$q(H_x)$, электрон/см ³	10^{17}	10^{18}	10^{19}	10^{20}	10^{21}
F_a^2 , Па	$4 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^6$

Из приведенных данных следует, что силы адгезии за счет донорно-акцепторного взаимодействия изменяются прямо пропорционально объемной плотности зарядов $q(H_x)$. В свою очередь объемная плотность заряда непосредственно связана с поверхностной плотностью q , при помощи которой можно определить также величину адгезионного взаимодействия [см. формулу (III, 24)]. Так, величине $q(H_x)$, равной 10^{14} электрон/см³, соответствует поверхностная

плотность зарядов q порядка 10^{10} — 10^{11} электрон/см². В некоторых случаях плотность заряда двойного слоя может быть определена, исходя из законов электростатики, по известным значениям емкости C и контактной разности потенциалов системы V_k , образующейся в результате адгезии или когезии. Таким путем была определена плотность заряда двойного слоя при расщеплении слюды [18]:

$$q = CV_k/S \quad (\text{III},27)$$

где S — площадь контактирующих поверхностей.

Если величины C и V_k поддаются измерению, то фактическую площадь S , соответствующую площади двойного слоя, определить сравнительно трудно. Поэтому расчеты по формуле (III,27) носят ориентировочный характер.

Расчеты, проведенные при помощи формулы (III,24), дают заниженные значения силы адгезии. Причины этого заключаются в том, что поверхностная плотность заряда q является некоторой средней величиной. Фактически имеет место дискретная и неоднородная структура двойного слоя, а контактирующие поверхности не являются идеально гладкими. Последнее обстоятельство приводит к тому, что величина H_c , входящая в уравнения (III,23) и (III,25), является тоже средней величиной, характеризующей расстояние между обкладками двойного слоя.

Учет дискретной структуры двойного слоя. Взаимодействующие между собой донорно-акцепторные пары расположены в зоне контакта адгезива и субстрата неравномерно. Это обстоятельство обуславливает прерывистость заряда двойного слоя, т. е. его дискретность, которая, в свою очередь, влияет на адгезионную прочность.

С учетом дискретной структуры двойного слоя и на основании закона Кулона сила адгезии на единицу площади контакта за счет зарядов двойного слоя будет равна [8, с. 25]:

$$F_a^3 = ne^2/H^2 \quad (\text{III},28)$$

где n — число пар зарядов на единицу площади контакта; e — элементарный заряд; H — расстояние между контактирующими поверхностями.

При помощи формулы (III,28) можно рассчитать силу адгезии в зависимости от числа единичных зарядов с учетом дискретности двойного слоя. Формула (III,24) дает возможность определять силу адгезии без учета дискретности двойного слоя. Для использования этой формулы в качестве расчетной следует учесть, что плотность заряда равна $q = ne$. Тогда при $\epsilon = 1$ формула (III,24) принимает вид:

$$F_a^3 = 2\pi n^2 e^2 \quad (\text{III},29)$$

Формулу (III,29) можно получить также из уравнения (III,18). Сопоставим расчетные значения сил адгезии, полученные при помощи формул (III,28) и (III,29), т. е. с учетом и без учета дискретности двойного слоя. Эти значения приведены на рис. III,4. По оси абсцисс рисунка отложены значения плотности заряда q двойного слоя

(плотность заряда определяется числом пар зарядов на см^2) и соответствующие им расстояния между этими зарядами H_c . Расчеты силы F_a^3 по формуле (III,28) в зависимости от расстояния между контактирующими телами H (кривые 2, 2' и 2'') дают либо завышенные, либо заниженные результаты по сравнению с расчетами по формуле (III,29). Хотя формула (III,28) учитывает дискретность двойного слоя, но при ее выводе не принимают во внимание действие соседних зарядов, а суммируют взаимодействие только противоположных зарядов. Формула (III,29), игнорируя дискретность двойного слоя, учитывает суммарное взаимодействие всех зарядов двойного слоя. Результаты расчетов по этой формуле приведены на рис. III,4 в виде кривой 1.

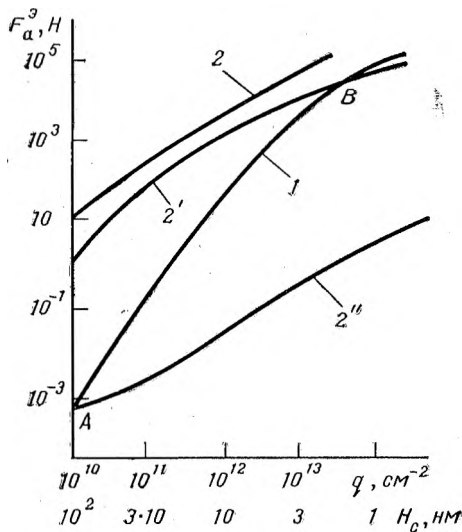


Рис. III,4. Зависимость силы адгезии от плотности заряда двойного слоя и от расстояния между этими зарядами:

1 — расчет по формуле (III,29); 2, 2', 2'' — расчет по формуле (III,28) для различных значений H : 2 — 0,3; 2' — 1; 2'' — 10^2 нм.

Только в том случае, когда расстояние между контактирующими телами H и расстояние между обкладками двойного слоя H_c совпадают, т. е. $H = H_c$, расчетные значения сил адгезии, полученные по формулам (III,28) и (III,29), совпадают. Это совпадение соответствует пересечению кривой 1 рис. III,4 с кривыми 2' и 2'' в точках А и В. В точке А $H = H_c = 10^2$ нм, а в точке В $H = H_c = 1$ нм.

Таким образом, расчеты сил адгезии по формулам (III,28) и (III,29) являются приближенными. Для определения адгезии за счет электрических сил необходимо учитывать как дискретность двойного слоя и его толщину, так и суммарное воздействие всех зарядов этого слоя.

Согласно принятой модели дискретность двойного слоя определяется наличием на границе раздела фаз ячеек [103]. Эти ячейки представляют собой изолированные друг от друга конденсаторы и расположены на некотором расстоянии. Ячейки характеризуются определенными размерами (a , b). На основании этой модели получены выражения для определения силы и энергии взаимодействия за счет электрических сил. Опуская промежуточные преобразования, приведем упрощенные выражения для определения силы, которая возникает за счет зарядов двойного слоя:

Согласно принятой модели дискретность двойного слоя определяется наличием на границе раздела фаз ячеек [103]. Эти ячейки представляют собой изолированные друг от друга конденсаторы и расположены на некотором расстоянии. Ячейки характеризуются определенными размерами (a , b). На основании этой модели получены выражения для определения силы и энергии взаимодействия за счет электрических сил. Опуская промежуточные преобразования, приведем упрощенные выражения для определения силы, которая возникает за счет зарядов двойного слоя:

$$F_a^3 = \frac{2\pi q^2}{\epsilon} \left[1 + \left(\frac{ab}{2\pi H^2} + \frac{\sqrt{a^2 + b^2}}{H} \right) \exp \left(- \frac{2\pi H \sqrt{a^2 + b^2}}{ab} \right) \right] \quad (\text{III,30})$$

где a , b — размеры ячеек двойного слоя.

Были сопоставлены значения сил адгезии, рассчитанные с учетом (F_a^3) и без учета (\bar{F}_a^3) дискретной структуры двойного слоя, для случая, когда $a = b$, в зависимости от соотношения H/a :

H/a	0	0,1	0,2	0,4	0,7—1,0
F_a^3/\bar{F}_a^3	400,0	16,0	2,5	1,6	1,0

При малых значениях соотношения H/a , когда расстояние между адгезивом и субстратом H значительно меньше величины a , силы адгезии F_a^3 с учетом дискретности двойного слоя превышают усредненные значения \bar{F}_a^3 в десятки и сотни раз. Это соответствует формуле (III,30). Когда $a = b \approx H$, т. е. соотношение $H/a = 1$ или близко к единице, то дискретность двойного слоя практически не влияет на адгезионное взаимодействие. При условии, что $a \approx b \gg H$, когда отношение H/a меньше единицы, экспонента формулы (III,30) близка к единице, а сама формула (III,30) по виду соответствует формуле (III,28), а именно $F_a^3 = (n_1 e)^2 / H^2 a b$, где n_1 — число зарядов в элементарной ячейке.

Итак, донорно-акцепторные связи приводят к появлению двойного слоя в зоне контакта адгезива и субстрата. Двойной слой проявляется в процессе отрыва пленок и оказывает влияние на величину адгезионной прочности. Это влияние можно оценить при помощи параметров, характеризующих двойной слой, с учетом его дискретности.

Причины возникновения двойного слоя. Параметры, определяющие величину адгезии за счет двойного слоя, зависят от свойств контактирующих поверхностей. Обычно различают адгезию полупроводников и кристаллов с регулярной структурой и полимеров и аморфных тел, имеющих сложную и нерегулярную молекулярную структуру [8].

Двойной слой возникает, когда при его образовании уменьшается поверхностная энергия системы. Причем одна из контактирующих поверхностей является поставщиком, т. е. донором электронов, а другая, принимая эти электроны, становится их акцептором. Каждая донорно-акцепторная пара будет находиться в электрическом поле, создаваемом другими взаимодействующими парами.

В состоянии равновесия изменение поверхностной энергии системы будет определяться следующим соотношением:

$$(\partial F_{12} / \partial n)_n = 0 \quad (\text{III, 31})$$

где F_{12} — поверхностная энергия системы; n — число взаимодействующих пар в расчете на единицу площади контакта.

Расчеты [8] показывают, что величина n составляет $10^{11}—10^{13}$ пар на 1 см^2 поверхности, что соответствует плотности заряда двойного слоя порядка $10^2—10^4$ ед. СГСЭ. Такие плотности зарядов двойного слоя могут обеспечить силы адгезии, равные $10^7—10^8$ Па.

Для выяснения причин возникновения двойного слоя рассмотрим более подробно адгезию следующих пар: металл — полупроводник и металл — диэлектрик. Эти пары соответствуют системам с регу-

лярной структурой. Плотность зарядов двойного слоя на границе металл — диэлектрик значительно меньше, чем на границе металл — полупроводник и тем более на границе полупроводник — полупроводник. Дело в том, что эффективная толщина двойного слоя (длина экранирования) диэлектрика больше, чем полупроводника. Эффективная толщина двойного слоя приблизительно обратна по величине дебаевскому радиусу κ , т. е. $H_c \approx 1/\kappa$. Величина дебаевского радиуса может быть определена расчетным путем [8]. Поэтому при определении контактной разности потенциалов заряд тем меньше, чем больше дебаевская длина.

Заряд двойного слоя в полупроводниках обусловлен нарушением периодичности структуры поверхности, дефектами поверхностей и наличием примесей. Плотность зарядов двойного слоя определяется числом свободных электронов. В пределе число свободных электронов равно числу атомов. В металлах концентрация электронов в поверхностном слое практически не изменяется при контакте с полупроводниками, хотя электрическое поле и проникает в глубь полупроводника. Поверхностная проводимость полупроводников весьма незначительна. Кроме того, полупроводники имеют большое число поверхностных состояний*, что создает благоприятные предпосылки для повышения адгезии за счет донорно-акцепторных связей.

В этих условиях плотность заряда двойного слоя определяется по формуле:

$$q = e(N_d - N_a) \quad (III, 32)$$

где N_d , N_a — соответственно концентрации свободных донорных и акцепторных центров на поверхности.

Контактная разность потенциалов при адгезии полупроводника с металлом с учетом поверхностного состояния проводника равна:

$$V_K = 2H [(\kappa kT\varepsilon/e) \operatorname{sh}(\tilde{\varphi}/2) + c\varepsilon \operatorname{sh} \tilde{\varphi}] + (kT/e) \quad (III, 33)$$

где H — расстояние между контактирующими телами; κ — дебаевский радиус; k — константа Больцмана; ε — диэлектрическая проницаемость; c — поверхностное состояние, или число ионизированных центров; $\tilde{\varphi}$ — средний изгиб зон у свободной поверхности полупроводника.

Контактная разность потенциалов V_K в соответствии с уравнением (III, 22) зависит от напряженности электрического поля E . Поэтому напряженность электрического поля E будет определяться поверхностным состоянием. Связь между поверхностным состоянием (числом ионизированных центров) и напряженностью поля контактной разности потенциалов, равной 0,1 В, будет следующей:

Число ионизированных центров c , см ⁻²	10 ¹⁰	10 ¹²	10 ¹³
Напряженность поля $E \cdot 10^{-6}$ В/см	0,17	1,35	1,87

(Расчеты проведены при условии: $H = 5 \cdot 10^{-8}$ см, $\kappa = 10^4$ см⁻¹, $kT = 4,16 \cdot 10^{-21}$ Дж при 300 К, $\varepsilon = 10$.)

* Поверхностное состояние определяется числом ионизированных центров на свободной поверхности и обозначается c .

При увеличении контактной разности потенциалов V_k до 0,3 В напряженность электрического поля при тех же значениях s составляет $(0,27 \div 5,75) \cdot 10^6$ В/см, а при увеличении V_k до 0,5 В — $(6,3 \div 10,0) \cdot 10^6$ В/см. С ростом контактной разности потенциалов и числа ионизированных центров растет напряженность электрического поля между контактирующими поверхностями. Этот рост обуславливает увеличение адгезионного взаимодействия за счет электрических сил. Зная напряженность электрического поля, по формуле (III,21) определяют силу адгезии. Так, напряженности электрического поля, равной 10^7 В/см, соответствует адгезионная прочность $4 \cdot 10^6$ Па. Такое значение адгезионной прочности определяет достаточно эффективную адгезию.

Следует заметить, что полупроводники с поверхностным состоянием типа германия и кремния, имеют окисные пленки, представляющие собой слой диэлектрика толщиной 10 нм. Расчетные значения адгезионного взаимодействия под действием электрических сил для таких пленок будут меньше фактического значения, т. е. расчет дает заниженный результат. При наличии тонкой окисной пленки диэлектрика возникает возможность образования двойного слоя между собственно поверхностью диэлектрика и окисной пленкой, что оказывает влияние на адгезионную прочность прилипшей пленки.

Таким образом, в соответствии с формулой (III,21) адгезия за счет электрических сил зависит от напряженности поля, которая для полупроводников с поверхностным состоянием определяется числом ионизированных центров и контактной разностью потенциалов.

Сила адгезии за счет двойного электрического слоя может быть рассчитана в случае взаимодействия металлических поверхностей с полупроводниками, не имеющими поверхностных состояний. В этих условиях сила адгезии определяется по формуле [8]:

$$F_a^2 = \sqrt{2\epsilon} \sqrt{N_d} (2\pi m^* / H^2)^{3/4} (kT)^{7/4} \exp[(2V_k - \Delta E) / (2kT)] \quad (\text{III},34)$$

где N_d — концентрация донорных примесей; m^* — эффективная масса электрона; ΔE — разность энергий между уровнем примесей и зонной проводимостью.

По формуле (III,34) были проведены расчеты сил адгезии при условии, что $H = 10^{-4}$ см, $T = 300$ К, $\epsilon = 10$. Получены значения сил адгезии от 10^4 до 10^8 Па, т. е. разброс значений составляет четыре порядка, что свидетельствует об ориентировочности этих расчетов. Таким значениям сил адгезии соответствует поверхностная плотность заряда, равная 10^2 — 10^4 ед. СГСЭ, что согласуется с данными эксперимента.

В заключение сопоставим экспериментальные значения адгезионной прочности и значения работы адгезии, рассчитанные по формуле (III,25). В качестве примера в табл. III,1 приведены данные по работе адгезии и адгезионной прочности пленок целлюлозы к германию. В этой же таблице приведены данные, необходимые для расчета работы адгезии [8].

Приведенные данные свидетельствуют об удовлетворительном совпадении расчетных значений работы адгезии с данными экспери-

● ТАБЛИЦА III,1. Расчетные и экспериментальные значения работы адгезии и адгезионной прочности для пленок целлюлозы на поверхности германия

Пленки	$c \cdot 10^{-10}$, см ⁻²	V_K , В	$E \cdot 10^{-5}$, В/см	Работа адгезии, рассчитанная по (III, 25), мДж/м ²	Адгезионная прочность, определенная экспериментально, мДж/м ²
Бензилцеллюлоза	7,1	0,50	72	2,0	2,0
Этилцеллюлоза	2,3	0,38	50	1,1	0,9
Нитроцеллюлоза	1,0	0,28	6,7	1,1	1,6
Ацетилцеллюлоза	1,8	0,20	7,0	0,8	2,3

мента по адгезионной прочности. Это совпадение иллюстрирует влияние электрических сил, образованных в результате донорно-акцепторных связей, на адгезионную прочность.

Подобное совпадение возможно только тогда, когда все другие величины, входящие в равенство (I,7) и определяющие адгезионную прочность (см. с. 26), кроме W_3 , незначительны или меньше этой величины. Помимо рассмотренных случаев работу, характеризующую адгезию двух переходных металлов, можно выразить расчетным путем при помощи параметров, определяющих донорно-акцепторную связь [112].

Работу адгезии можно выразить через энергию взаимодействия двух атомов, принадлежащих адгезиву и субстрату. Энергия взаимодействия определяется работой выхода электрона, уровнями Ферми контактирующих тел (E'_F и E''_F).

Энергия при взаимодействии двух твердых тел будет равна:

$$W'_a = (\varepsilon/\pi) [q_1 q_2 / (q_1 + q_2)] (\Delta V)^2 \quad (\text{III}, 35)$$

$$q_1^2 = (e^2/\varepsilon) n_0 E'^2_F; \quad q_2^2 = (e^2/\varepsilon) n_0 E''^2_F; \quad \Delta V = (\sigma_1 - \sigma_2)/e$$

где e — заряд электрона; ε — диэлектрическая проницаемость; n_0 — плотность состояния уровней Ферми на единицу объема; E'_F , E''_F — уровни Ферми контактирующих тел; σ_1 , σ_2 — исходная энергия контактирующих тел.

Формула (III,35) дает возможность получить значения энергии взаимодействия двух тел в расчете на один атом. Для переходных металлов эта энергия равна 0,05 эВ. Зная число атомов на поверхности раздела, можно рассчитать энергию взаимодействия двух тел, равную работе адгезии.

Определение заряда двойного слоя. Заряд двойного слоя, определенный экспериментально, позволяет оценить адгезию за счет донорно-акцепторного взаимодействия.

Плотность заряда пленок золота, серебра и меди, сублимированных на боросиликатное стекло, составляет 10^{10} — 10^{11} элементарных зарядов в расчете на 1 см² поверхности. Знак заряда для золота — положительный, а для пленок серебра и меди — отрицательный [409].

В случае адгезии таких полимеров, как эфиры целлюлозы, каучук, поливинилацетат, полиэтилен, полистирол, поливиниловый спирт и некоторые другие, к силикатному стеклу, буку и металлу плотность заряда составляет 10^9 — 10^4 ед. СГСЭ в расчете на 1 см^2 поверхности, что соответствует 10^{12} — 10^{13} элементарным зарядам или $3,3 \cdot 10^{-7}$ — $3,3 \cdot 10^{-6}$ Кл. Для всех испытываемых поверхностей получен положительный заряд на субстрате и отрицательный на адгезиве [110].

Как уже отмечалось, иногда поверхность полупроводника, а также поверхность металлов покрыта окисной пленкой. Это имеет место при использовании в качестве субстрата поверхности германия. В этих случаях двойной электрический слой образуется на границе раздела адгезив — окисная пленка и окисная пленка — субстрат (рис. III,5).

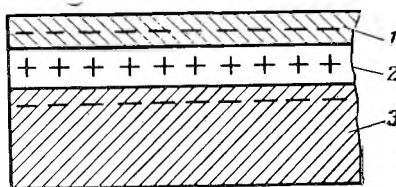


Рис. III,5. Двойной слой между пленкой (1) и поверхностью (3), имеющей слой окисла (2).

Суммарный заряд системы адгезив — окисная пленка — германий равен нулю. При отрыве адгезива по границе раздела адгезив — окисная пленка на исходной поверхности, представляющей собой германий с окисной пленкой, остается избыточный заряд. Действие этого заряда приводит к изменению поверхностной проводимости, которое можно обозначить через Δq . При отрыве адгезива происходит релаксация величины Δq , что соответствует рассредоточению остаточного заряда на поверхности полупроводника. Существование величины Δq и ее изменение в процессе отрыва пленок подтверждают наличие двойного слоя в зоне контакта.

Следует иметь в виду, что при отрыве пленки заряд полупроводниковой поверхности и поле, создаваемое им, изменяются, происходит перераспределение между поверхностными и объемными зарядами. Время релаксации этих процессов составляет обычно 10^{-12} с [8]. Изменение поверхностной проводимости, т. е. величины Δq , оказывает влияние на адгезионную прочность.

Для определения величины Δq и связанной с ней адгезии исследовали отрыв пленок гуттаперчи α -модификации. Зависимость между адгезионной прочностью, величиной Δq и интенсивностью электронной эмиссии от скорости отрыва пленок характеризуется следующими данными:

Скорость отрыва пленки, см/с	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}
Адгезионная прочность, Дж/м ²	$6,05 \cdot 10^2$	$1,25 \cdot 10^2$	52	8,45
Величина Δq , (мкОм) ⁻¹	30	25	6	0
Интенсивность эмиссии, имп/с	37	23	10	0,1

Из приведенных данных следует, что по мере уменьшения скорости отрыва снижается адгезионная прочность. Это снижение, в частности, может быть вызвано уменьшением интенсивности эмис-

сии электронов. Одновременно происходит снижение поверхностной проводимости, т. е. Δq . Чем меньше адгезионная прочность, тем менее значительное изменение поверхностной проводимости Δq . При нарушении адгезионного взаимодействия, когда скорость отрыва составляет 10^{-3} см/с, $\Delta q = 0$, что означает отсутствие релаксационных процессов.

По изменению проводимости Δq можно дать оценку величине плотности заряда двойного слоя, ответственного за формирование адгезионной связи [8]. Связь между величиной Δq и плотностью заряда двойного слоя можно выразить следующей формулой:

$$d(\Delta q)/dt = (R_0^2 i_e / L^2) b q v \quad (\text{III.36})$$

где R_0 — исходное сопротивление образца; i_e — подвижность электронов; L, b — длина и ширина отрываемой пленки; q — плотность заряда двойного слоя; v — скорость отрыва.

Сравнивали адгезионную прочность, определенную экспериментально и рассчитанную по формуле (III,25), с учетом плотности заряда двойного слоя [111]:

Эфиры целлюлозы	Бензил-	Этил-	Нитро-	Ацетил-	Метилцеллюлоза
Адгезионная прочность, Дж/м ²					
расчетная	64	43	28	21	13
экспериментальная	200	90	160	—	70

Как и следовало ожидать, экспериментальные значения адгезионной прочности превышают расчетные. Это превышение объясняется тем, что адгезионная прочность обусловлена не одними электрическими силами, возникающими в результате донорно-акцепторного взаимодействия.

Изменение адгезии за счет электрических сил. В связи с тем что электрические силы оказывают заметное влияние на адгезионное взаимодействие, можно изменять адгезию, варьируя эти силы. Эта возможность может быть реализована либо путем модификации поверхностей и изменения их донорно-акцепторных свойств, либо наложением внешнего поля, способного изменить параметры двойного слоя.

При контакте с поверхностью различных пленок изменяется заряд поверхности [8, см. с. 139]. Это изменение может быть вызвано модификацией исходной поверхности за счет адсорбции молекул из расплава адгезива на поверхности субстрата. Изменение поверхностной плотности заряда германия при нанесении различных полимерных пленок показано в табл. III.2. Поверхностную плотность заряда германия, находящегося в контакте с адгезивом, определяли по изменению поверхностной проводимости в отсутствие электрического поля.

Из приведенных данных следует, что пленки из полистирола и поливинилацетата снижают отрицательный заряд поверхности германия, а пленки, изготовленные из поливинилового спирта и перхлорвинила, обуславливают перезарядку поверхности германия.

● ТАБЛИЦА III,2. Поверхностная плотность заряда германия при контакте с пленками полимеров

Пленки	Функциональная группа молекул пленки	Поверхностная плотность заряда германия, (Кл/см ²) · 10 ⁻⁹
Отсутствуют		-2,5
Полистирол	Фенильная —C ₆ H ₅	-0,6
Поливинилацетат	Ацетатная —OCO—CH ₃	-0,1
Поливиниловый спирт	Гидроксильная —OH	+0,2
Перхлорвинил	Хлор —Cl	+3,8

Только в случае адгезии перхлорвиниловых пленок абсолютная величина заряда поверхности превышает заряд германия до контакта с ним полимерных пленок.

Опытным путем установлено, что наиболее приемлемые для модификации поверхностей функциональные группы молекул можно расположить в следующий ряд [8, см. с. 141]: (донор) —NH₂ > > —OH > —OR > —OCOR > —CH₃ > —CH₂ — > —C₆H₅ > —галогены > > CO > —CN (акцептор). Предполагается, что группы молекул образуют на поверхности сплошной монослой. Крайние функциональные группы молекул ряда по отношению ко всем другим функциональным группам являются либо донором (—NH₂), либо акцептором (—CN). Донорно-акцепторный ряд расположен по мере убывания донорных свойств и роста акцепторных. Для сообщения донорных свойств субстрату, поверхность которого имеет, например, функциональные группы, расположенные в правой части ряда, необходимо использовать для модификации функциональные группы молекул, расположенные левее групп, принадлежащих субстрату.

Приведем некоторые примеры практического использования донорно-акцепторного ряда. Как известно, полистирол имеет функциональные группы молекул —CH₂—. При адгезии его к стеклу, имеющему функциональные группы —OH, происходит взаимодействие этих групп. Группа —OH расположена в донорно-акцепторном ряду левее группы —CH₂—. Поэтому при отрыве полистирола он получает отрицательный заряд, а стекло получает положительный заряд, что и фиксируется экспериментально.

Обратная картина имеет место при адгезии полистирола к каучуку, функциональная группа которого —CN расположена правее —OH. Поэтому полистирол в этих условиях заряжается положительно, а каучук — отрицательно. Для лучшего варьирования адгезионными свойствами при модификации поверхностей рекомендуют применять функциональные группы молекул, расположенные по краям донорно-акцепторного ряда, т. е. —NH₂ или —CN.

Таким образом, модификация поверхностей может изменить их донорно-акцепторные свойства, что дает возможность управлять величиной адгезионного взаимодействия.

Покажем возможность применения модификации для изменения адгезии на примере инертного вещества политетрафторэтилена (ПТФЭ). Это вещество обладает рядом положительных свойств: достаточной прочностью, хорошими диэлектрическими данными и другими, но реализует незначительную адгезионную прочность. Для модификации ПТФЭ применяют сополимер метилметакрилата с различным содержанием метакриловой кислоты [8]. Модификация поверхности происходит под действием карбоксильных групп —COOH. В результате усиливается донорно-акцепторное взаимодействие и возрастает поверхностная плотность заряда германия, используемого в качестве субстрата.

Заряд поверхности германия после адгезии пленок ПТФЭ в зависимости от содержания метакриловой кислоты изменяется следующим образом:

Концентрация кислоты в пленке, % (масс.)	6,5	10,0	16,2	100,0
Поверхностная плотность заряда германия, (Кл/см ²)·10 ⁻⁹	—1,0	+1,0	+2,0	+3,5

По мере роста содержания в пленке метакриловой кислоты и соответственно карбоксильных групп —COOH происходит рост поверхностной плотности заряда, что обуславливает увеличение адгезионной прочности за счет электрических сил. При концентрации метакриловой кислоты, равной 9,8% (масс.), происходит изменение знака заряда пленки, что свидетельствует о перезарядке двойного слоя в зоне контакта.

Нитрильная функциональная группа —CN, находящаяся в правой части донорно-акцепторного ряда, сообщает поверхности акцепторные свойства. Заряд поверхности германия под действием этой функциональной группы составляет $3 \cdot 10^{-8}$ Кл/см². При этом изменяется потенциал поверхности. Так, потенциал поверхности германия составляет $-1,0kT/e$, а при адгезии пленки бутадиен-нитрильного каучука, содержащего группы —CN, этот потенциал увеличивается до $+2,25kT/e$, т. е. прилипающая пленка способствует росту положительного потенциала поверхности. В целом нитрильные каучуки создают положительный заряд поверхности германия благодаря своим акцепторным свойствам.

Таким образом, модификация поверхности может изменять не только заряд, но и знак заряда двойного слоя в зоне контакта. В области перезарядки двойного слоя адгезионное взаимодействие за счет электрических сил исчезает или близко к нулю. Поэтому для исключения электрических сил следует проводить модификацию контактирующих поверхностей или одной из них таким образом, чтобы попасть в область перезарядки двойного слоя. Так, адгезионная прочность пленки сополимера СКС-30 и метакриловой кислоты к модифицированным функциональным группами —СН₃ поверхностям стекла будет минимальна в области перезарядки двойного слоя. В этих условиях адгезионная прочность равна 0,71 Дж/м².

При положительном заряде поверхности субстрата адгезионная прочность увеличивается до 32 Дж/м^2 , а при отрицательном заряде адгезионная прочность составляет 12 Дж/м^2 .

Помимо модификации изменения плотности заряда двойного слоя в зоне контакта можно достигнуть путем ионизации среды, окружающей контактирующие тела, и помещением адгезива и субстрата в электрическое поле.

Под действием внешнего ионизирующего облучения [8, с. 48] можно изменять адгезионную прочность. Ионизация может действовать двояко: либо уменьшать, либо увеличивать адгезионную прочность. Уменьшение адгезии вызывается нейтрализацией части зарядов двойного слоя, а увеличение адгезии — повышением плотности зарядов этого слоя. Действие ионизации на адгезию определяется временем облучения, свойствами и расположением источника облучения относительно площади контакта, а также природой контактирующих тел. Так, при рентгеновском облучении пленки гуттаперчи, прилипшей к стеклу, минимальная адгезия наблюдается при времени облучения 30 мин [8]. Воздействие рентгеновского облучения на адгезионную прочность является обратимым, т. е. через некоторое время после облучения адгезионная прочность восстанавливается и принимает значение, равное адгезионной прочности до облучения. Для пленок гуттаперчи на стекле адгезионная прочность восстанавливается до первоначального значения через 15 ч после облучения.

Адгезию пленок полиэтилена можно изменять путем обработки адгезива и субстрата коронным разрядом в среде азота при потенциале на электроде 15 кВ. Адгезионную прочность определяли методом сдвига. С увеличением времени обработки в коронном разряде от 1 до 1000 с адгезионная прочность увеличивалась от $1,1 \cdot 10^6$ до $1,7 \cdot 10^6 \text{ Па}$ [113]. Рост адгезионной прочности объясняется сорбцией на поверхности пленки ионов, образующихся в результате разряда, возникновением двойного электрического слоя и увеличением электрических сил.

Адгезия серебряных пленок к стеклу изменяется при воздействии на систему ионов H^+ [114]. Пленка серебра получалась напылением в вакууме и имела толщину 0,1 мкм. Использовали ионы с энергией 20 и 35 кэВ при плотности тока соответственно $3 \cdot 10^{13}$ и $1 \cdot 10^{14}$ частиц/(см² · с). Воздействию ионов H^+ подвергались уже сформировавшиеся пленки, прилипшие к поверхности стекла. Адгезионную прочность определяли путем одновременного отрыва пленки.

Адгезионная прочность в зависимости от времени облучения и его энергии изменяется следующим образом:

Время облучения, с	0	5	100	1000
Адгезионная прочность (в Па × × 10 ⁶) при энергии облучения				
35 кэВ	17	1	7	8
20 кэВ	17	1	8	25

При облучении в течение 5 с наблюдается снижение адгезионной прочности по сравнению с образцами, которые не подвергались облучению, от $17 \cdot 10^6$ до $1 \cdot 10^6 \text{ Па}$, т. е. в 17 раз. Это снижение объяс-

няется разрядкой обкладок двойного слоя. Увеличение адгезионной прочности при облучении больше 5 с связано с ростом затрат внешнего воздействия на деформацию в ходе отрыва пленок.

После воздействия потоком электронов с энергией 10 мэВ в течение 5 с на серебряную пленку, прилипшую к стеклу, адгезионная прочность снижается за счет разряда двойного слоя от $3,2 \cdot 10^7$ до $2,0 \cdot 10^7$ Па. С ростом продолжительности облучения адгезионная прочность в этих условиях практически не изменяется [114].

Итак, теоретически и экспериментально можно определить вклад электрических сил в формирование адгезии. Путем модификации поверхности и изменением внешних условий можно изменять электрические силы, возникшие в результате донорно-акцепторных связей, и адгезию в целом.

В заключение следует отметить, что электрические силы не всегда оказывают влияние на формирование адгезии. В тех случаях, когда создаются условия для донорно-акцепторного взаимодействия между адгезивом и субстратом, а число прореагировавших донорно-акцепторных пар будет значительным, в зоне контакта может образоваться двойной электрический слой, который будет определять адгезию.

● § 12. Электрические силы в процессе отрыва пленок при определении адгезионной прочности

Зависимость адгезионной прочности от скорости отрыва пленок. Наличие в зоне контакта двойного электрического слоя обнаруживается в процессе отрыва пленок. Если до отрыва система адгезив — субстрат была нейтральной, то после отрыва пленок на поверхности субстрата остается избыточный заряд, противоположный по знаку заряду на отрываемой пленке. Образующиеся при отрыве пленок избыточные заряды на поверхностях адгезива и субстрата могут взаимодействовать между собой. Такое взаимодействие осуществляется в результате стекания зарядов по поверхности тел либо путем разряда через газовый промежуток, который образуется в результате отрыва пленок.

Стекание зарядов может происходить по поверхности адгезива и субстрата в том случае, когда осуществляется последовательный отрыв пленки (рис. III,6). Заряды, которые образуются на адгезиве и субстрате после отрыва пленки, могут стекать через оставшуюся часть зоны контакта. В результате происходит нейтрализация избыточных зарядов на адгезиве и субстрате. Кроме того, стекание зарядов происходит за счет туннельного эффекта, действие которого будет рассмотрено ниже (см. с. 135). Газовый разряд и эмиссия электронов характеризуют взаимодействие поверхностей, имеющих избыточные заряды и разделенных газовым промежутком. Вид взаимодействия зависит от расстояния между пленкой и поверхностью и скоростью отрыва пленок.

На преодоление побочных процессов, связанных с нейтрализацией двойного слоя в процессе отрыва, тратится значительная часть внешнего воздействия. В связи с этим адгезионная прочность значи-

тельно превышает равновесную адгезию и составляет около 10 Дж/м^2 , что на 2—3 порядка выше молекулярных сил, обуславливающих адгезию.

Рассмотрим процесс отрыва пленок более подробно. После отрыва адгезива от субстрата, что равносильно разведению обкладок конденсатора, ранее контактировавшие поверхности остаются заряженными (см. рис. III,6). В зоне *A* контакт между поверхностями еще не нарушен, имеющиеся заряды этих поверхностей взаимно нейтрализуются, в результате суммарный заряд системы в зоне *A* равен нулю. В зоне *B* на поверхностях остается избыточный заряд. Этот заряд может в результате поверхностной проводимости и туннельного эффекта перейти от одного тела к другому и взаимно нейтрализоваться. Кроме того, нейтрализация зарядов двойного слоя в зоне *B* может произойти в результате газового разряда и эмиссии электронов через газовый промежуток между адгезивом и субстратом.

Соотношение между процессами нейтрализации двойного слоя в результате газового разряда и проводимости зависит от скорости отрыва пленки от поверхности. Изменение адгезионной прочности, измеряемой работой отрыва $W_{\text{отр}}$, в зависимости от скорости отрыва пленки нитрата целлюлозы от стекла показано на рис. III,7. Можно выделить три характерных области. В областях I и III работа отрыва не зависит от скорости отрыва. Область I соответствует нейтрализации зарядов за счет поверхностной проводимости, а область III — за счет газового разряда. В области II имеет место нейтрализация зарядов как за счет проводимости, так и в результате газового разряда. Скорость отрыва, соответствующую переходу из области I в II, назовем первой критической скоростью, а соответствующую переходу из области II в III — второй критической скоростью отрыва пленок.

Первая критическая скорость отрыва $v'_{\text{кр}}$ зависит от проводимости материала адгезива и субстрата, находящихся в контакте. Вторая критическая скорость $v''_{\text{кр}}$ определяется еще свойствами газовой среды и ее давлением. Зависимость адгезионной прочности от скорости отрыва (см. рис. III.7) называют адгезиограммой [8].

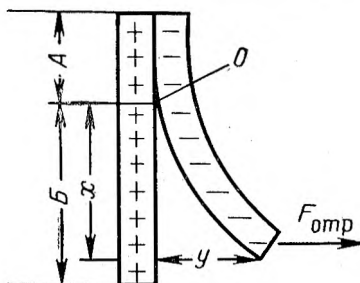


Рис. III,6. Двойной слой при отрыве пленки.

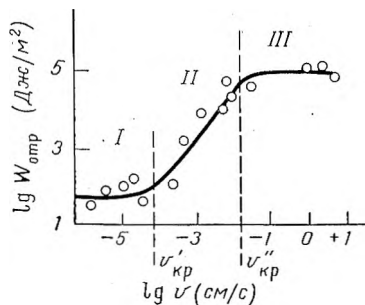


Рис. III,7. Зависимость работы отрыва пленки нитрата целлюлозы от стекла от скорости отрыва.

Итак, адгезионная прочность, определяемая работой отрыва, зависит от процесса разрядки двойного слоя, который, в свою очередь, зависит от скорости отрыва. Разрядка двойного слоя происходит в результате поверхностной проводимости контактирующих тел или газового разряда. Соотношение между этими процессами и их влияние на адгезионную прочность может быть оценено количественно.

Особенности проявления электрических сил при расщеплении слюды. Внешнее воздействие при расщеплении слюды расходуется на преодоление молекулярного взаимодействия и электрических сил. При наличии в воздухе паров воды может произойти капиллярная конденсация и образование водной прослойки между контактирующими телами [18]. Поэтому работа внешних сил равна:

$$W_{\text{отр}} = W_a^M + (\Delta W_a^M / \varepsilon) - W_{\text{рд}} + 2W_k + (W_a^3)' + (W_a^3)'' \quad (\text{III},37)$$

где W_a^M , $\Delta W_a^M / \varepsilon$ — работа, необходимая для преодоления молекулярных сил, и с учетом диэлектрической проницаемости воды ε соответственно; $W_{\text{рд}}$ — величина расклипывающего давления жидкости между лепестками слюды (см. § 16); W_k — работа сил когезии в условиях вторичного расщепления слюды во влажной атмосфере; $(W_a^3)'$, $(W_a^3)''$ — работа, идущая на преодоление электрических сил с учетом скорости расщепления и свойств (диэлектрической проницаемости) жидкой среды соответственно.

При помощи уравнения (III,37) можно найти работу внешних сил, затрачиваемую на расщепление, которая определяет когезионную прочность. Полученные ниже соотношения применимы также при определении адгезионной прочности методом отслаивания. В этом случае $W_{\text{отр}}$ будет определять адгезионную прочность.

В условиях первичного расщепления слюды величиной W_k можно пренебречь.

Оценим работу, идущую на преодоление электрических сил. Вначале оценим величину $(W_a^3)'$, которая определяется проводимостью разъединяемых поверхностей. При удельной поверхностной проводимости ρ_n на поверхности пленки, длина которой составляет $2x$, возникает ток плотностью:

$$i = (4\pi q H / 2x) \rho_n = -dq/d\tau \quad \text{или} \quad dq/q = -2\pi\rho_n (H/x) d\tau \quad (\text{III},38)$$

Интегрирование уравнения (III,38) проводят применительно к плотности тока в точке 0 (см. рис. III,6) при условии, что в процессе расщепления отношение y/x остается неизменным. После интегрирования было получено уравнение:

$$q = q_0 \exp[-2\pi\rho_n (H/x) \tau] \quad (\text{III},39)$$

Уравнение (III,39) подтверждается экспериментально при расщеплении слюды. Изменение зарядов на поверхности пленки в зависимости от времени после расщепления происходит по следующему закону:

$$q = q_0 e^{-\alpha\tau} \quad (\text{III},40)$$

где q_0 , q — поверхностная плотность заряда в начале расщепления и через время τ после расщепления соответственно; α — коэффициент.

Опытами установлено, что при расщеплении слюды на воздухе при атмосферном давлении и упругости водяных паров, равной 10^3 Па, коэффициент α равен $0,1 \text{ с}^{-1}$. В вакууме ($1,3 \cdot 10^2$ Па) и при упругости водяных паров $6,5$ Па коэффициент α составляет $0,5 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$. Коэффициент α , входящий в формулу (III,40), учитывает поверхностную проводимость, которая изменяется в зависимости от свойств поверхности и наличия паров воды [18].

При расщеплении с постоянной скоростью $v_{\text{отр}}$ длина расщепленной части пленки равна:

$$x = v_{\text{отр}} \tau \quad (\text{III,41})$$

В случае расщепления величина $v_{\text{отр}}$ означает скорость нарушения когезионного взаимодействия. Ее можно рассматривать как скорость отрыва одной расщепленной части слюды от другой.

На основании формул (III,39) и (III,41) можно написать выражение для определения части внешней работы, идущей на преодоление электрических сил:

$$(W_a^{\text{э}})' = (2\pi q_0 / \epsilon) \int_0^{H_M} e^{-4\pi \rho_n / v_{\text{отр}} d} dH \quad (\text{III,42})$$

где H_M — линейный размер элемента заряженной поверхности или расстояния между равноименно заряженными поверхностями, в данном случае между адгезивом и субстратом.

При интегрировании уравнения (III,42) полагают, что $H_M \gg H$. После интегрирования уравнения (III,42) окончательно получим:

$$(W_a^{\text{э}})' = [q_0 v_{\text{отр}} / (2\epsilon \rho_n)] (1 - e^{-4\pi \rho_n H_M / v_{\text{отр}}}) \quad (\text{III,43})$$

Работа разделения зарядов двойного слоя в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ равна [18]:

$$(W_a^{\text{э}})'' = n_1 e^2 (1/H_0 + 1/H_c) + [n_1 e^2 / (\epsilon H_c)] \quad (\text{III,44})$$

где n_1 — число зарядов на единицу поверхности; H_0 — начальное, до расщепления пленки, расстояние между зарядами; H_c — расстояние между зарядами, когда пространство между адгезивом и субстратом заполнено средой.

С учетом формул (III,43) и (III,44) суммарное значение работы внешних сил при расщеплении слюды в соответствии с уравнением (III,37) можно представить в виде:

$$W_{\text{отр}} = W_a^M + (\Delta W_a^M / \epsilon) - W_{\text{рд}} + (n_1 e^2 / H_0) - \{(\epsilon - 1) n_1 e^2 / [\epsilon (H_0 + h)]\} + \\ + [q_0^2 v_{\text{отр}} / (2\epsilon \rho_n)] (1 - e^{-4\pi \rho_n H_M / v_{\text{отр}}}) \quad (\text{III,45})$$

Уравнение (III,45) позволяет определить основные закономерности, характеризующие процесс расщепления: зависимость работы внешних сил от диэлектрической проницаемости среды ϵ , скорости отрыва пленок $v_{\text{отр}}$ и толщины отрываемой пленки h .

Можно разграничить некоторые характерные случаи зависимости работы внешних сил от скорости отрыва при расщеплении слюды

от отношения $v_{отр}/\rho_n$, т. е. от отношения скорости отрыва к удельной поверхностной проводимости. В случае, когда отношение $v_{отр}/\rho_n$ будет незначительным, т. е. при $v_{отр} \ll \rho_n$, скорость стекания зарядов будет небольшая, а удельная поверхностная проводимость значительная. Такие условия возникают при расщеплении пленок в жидких проводящих средах или в воздушной среде при высокой относительной влажности воздуха, когда скорости отрыва сравнительно небольшие (менее 0,2 мм/с). Тогда, пренебрегая величиной $(W_a^3)'$ вследствие ее незначительности, из уравнения (III,45) можно получить выражение для определения работы внешних сил в этих условиях:

$$W_{отр} = W_a^M + (\Delta W_a^M/\varepsilon) - W_{рд} + (n_1 e^2/H_0) - \{(e-1) n_1 e^2/[e(H_0+h)]\} \quad (III,46)$$

В соответствии с формулой (III,46) работа внешних сил не зависит от скорости отрыва и толщины пленки, что является особенностью этого случая расщепления.

Второй характерный случай имеет место, когда отношение $v_{отр}/\rho_n$ сравнительно велико. Этот случай ограничен условием: $v_{отр}/\rho_n \ll \ll 4\pi H_M$. Подобное условие соблюдается при относительно небольших скоростях отрыва слюды (менее 2 мм/с) во влажном воздухе, когда капиллярная конденсация не успевает проявить себя и не оказывает заметного влияния на когезионную прочность. Время утечки зарядов соизмеримо со временем расщепления слюды. Соотношение (III,45) для этого случая принимает следующий вид [18]:

$$W_{отр} = W_a^M + (\Delta W_a^M/\varepsilon) - W_{рд} + \{(e-1) n_1 e^2/[e(H_0+h)]\} + \\ + [q_0^2 v_{отр}/(2\varepsilon\rho_n)] \quad (III,47)$$

Согласно формуле (III,47), работа внешних сил растет пропорционально скорости отрыва, что и наблюдается на практике.

Наконец, третий случай реализуется, когда отношение $v_{отр}/\rho_n$ представляет собой относительно большую величину, не ограниченную предварительными условиями. Подобный случай имеет место в сухом воздухе и высоком вакууме при незначительной величине ρ_n . В этих условиях скорость отрыва будет значительной и заряды на поверхности не успеют нейтрализоваться за счет проводимости поверхности. Преобразуя уравнение (III,45), получим следующее выражение для последнего случая:

$$W_{отр} = W_a^M + (\Delta W_a^M/\varepsilon) - W_{рд} + (n_1 e^2/H_0) - \{(e-1) n_1 e^2/[e(H_0+h)]\} + \\ + (2\pi q^2 H_M/\varepsilon) \quad (III,48)$$

Согласно уравнению (III,48), работа при расщеплении слюды, или когезионная прочность, не зависит от скорости отрыва. Рост работы внешних сил обусловлен увеличением толщины отрываемой пленки, которая, в свою очередь, определяет увеличение H_M .

При помощи формулы (III,48) можно определить концентрацию зарядов на поверхности при расщеплении пленки в воздушной среде,

когда капиллярная конденсация отсутствует. При $H_0 = 2 \cdot 10^8$ см, $W_{отр} = 1,27$ Дж/м² получим: $n_1 \approx (W_{отр} - W_a^M - \Delta W_a^M)/e^2 = 3 \times 10^{13}$ см⁻². Это число соответствует среднему значению плотности зарядов, участвующих в формировании когезионной связи на расстояниях примерно до 1,5 нм. Фактическая плотность зарядов оказалась равной порядка 20—30 ед. СГСЭ на 1 см², что соответствует величине n_1 , равной $(4 \div 6) \cdot 10^{11}$ см⁻².

Сопоставление экспериментального значения n_1 с расчетными данными свидетельствует о том, что расчеты дают по сравнению с экспериментом завышенные значения этой величины. Поэтому расчетные данные следует рассматривать как ориентировочные, а формула (III,48) позволяет оценить изменение когезионной прочности.

На основе вышеизложенного можно выделить четыре наиболее характерных случая расщепления слюды в зависимости от скорости отрыва.

При $v_{отр} < 0,2$ мм/с работа внешних сил, или когезионная прочность, не зависит от скорости отрыва и толщины пленки. Капиллярная конденсация влаги устраняет электрические заряды на поверхности и уменьшает взаимодействие между адгезивом и субстратом в процессе отрыва пленки.

При $v_{отр}$ от 0,2 до 1 мм/с когезионная прочность пропорциональна скорости отрыва вследствие уменьшения действия капиллярной конденсации. Если относительная влажность воздуха незначительна и капиллярная конденсация отсутствует, то изменение поверхностной проводимости происходит за счет адсорбции паров воды. Это изменение, пропорциональное скорости отрыва, и определяет величину когезионной прочности.

При скорости отрыва, изменяющейся от 2 до 10 мм/с, капиллярная конденсация не успеет проявиться, а когезионная прочность остается примерно постоянной и не зависит от скорости отрыва. Линия отрыва продвигается довольно быстро, а плотность заряда на разделяемых поверхностях изменяется незначительно. Расщепление слюды происходит скачкообразно. В этих условиях расчет по формуле (III,48) дает значение когезионной прочности, равное 2,4 Дж/м², что согласуется с экспериментом.

При скорости отрыва выше 10 мм/с отдельные скачки при расщеплении слюды сливаются в общий фронт отрыва, который движется как единое целое. Когезионная прочность растет вследствие роста величины H_M , которая достигает значения 0,5 см и в соответствии с уравнением (III,48) становится равной $W_{отр} = 0,92 + 0,35 + 2\pi \cdot 30^2 \cdot 0,5 = 4,1$ Дж/м².

Заметим попутно, что по формуле (III,48) можно определить когезионную прочность в жидкой среде, так как она учитывает величину расклинивающего действия тонкого слоя жидкости в зазоре между контактирующими телами (подробнее см. гл. IV).

Рассмотренные случаи зависимости работы внешних сил от скорости отрыва приведены применительно к расщеплению слюды. Они могут иметь место и при отрыве пленок, т. е. при определении

адгезионной прочности. В этих случаях значения характерных скоростей будут другими.

Стекание зарядов за счет поверхностной проводимости. До отрыва адгезива от субстрата система в целом является нейтральной. После отрыва (см. рис. III,6) на поверхностях остается избыточный заряд. Этот заряд может стекать и частично нейтрализоваться, т. е. происходит рекомбинация двойного слоя. Стекание заряда происходит через устье (точка 0 на рис. III,6) за счет поверхностной проводимости материала адгезива и субстрата или в результате туннельного эффекта.

При стекании зарядов за счет поверхностной проводимости уменьшение зарядов происходит до некоторого предела, который можно определить экспериментально. Уменьшение заряда после отрыва пленки зависит прежде всего от свойств материала контактирующих тел. Высокая проводимость металла приводит к тому, что двойные слои, которые возникают при адгезии металлов, не обнаруживаются при нарушении адгезионного контакта. На пленках, изготовленных из полиэтилена, поливинилацетата и других, заряды практически не стекают. С поверхности древесины, стекла, целлофана и некоторых каучуков, которые обладают изоляционными свойствами, возможно быстрое стекание зарядов. Это явление объясняется большим сродством к воде указанных материалов и наличием адсорбированной пленки воды. Максимальный заряд, который измеряют экспериментально на поверхностях после их разъединения, составляет $2,9 \cdot 10^{-5}$ Кл/м², а средний заряд колеблется в пределах от 10^{-8} до 10^{-6} Кл/м² [8].

Заряд, остающийся на поверхностях после отрыва пленки, зависит также от скорости отрыва. Связь между адгезионной прочностью, скоростью отрыва и знаком заряда, оставшегося на пленке после отрыва, можно продемонстрировать на примере отрыва от стекла полиэтиленкаучуковой пленки [40]:

Скорость отрыва, см/с	до 0,04	0,04—0,09	0,09—0,25
Адгезионная прочность, Дж/м ²	до 135	135—200	200—315
Знак заряда пленки	+	0	—

Нулевой заряд означает отсутствие электрических сил. Однако адгезионная прочность и скорость отрыва в этих условиях не являются минимальными. Это свидетельствует о возможности разряда двойного слоя.

Остаточный заряд, как уже отмечалось, зависит от скорости отрыва. Изменение плотности заряда на поверхности металла при быстром отрыве пленок, когда рекомбинация зарядов не происходит, определяется по формуле:

$$dq/d\tau = -i_{рек}(\tau) \quad (III,49)$$

где $i_{рек}(\tau)$ — сила тока, возникающего в результате рекомбинации зарядов.

Учитывая увеличение расстояния между контактирующими телами при отрыве пленок и наличие избыточной плотности заряда, вместо уравнения (III,49) можно написать следующее:

$$dq/d\tau = -[q - q_{равн}(\tau)] 4\pi(hc + II) [i_{рек}(\tau)/\varphi_{\Delta}] \quad (III,50)$$

Из уравнения (III,50) следует, что отношение $i_{\text{рек}}(\tau)/\varphi_{\Delta}$ не зависит от исходной плотности заряда и определяется расстоянием между поверхностями H . Расстояние H является функцией времени и скорости отрыва. При отрыве пленок с постоянной скоростью, когда $H = v_{\text{отр}}\tau$, уравнение (III,50) легко интегрируется. Такое интегрирование, однако, невозможно при больших расстояниях и значительных скоростях отрыва металлических поверхностей. Причиной этого является автоэлектронная эмиссия (см. с. 135), при которой величина q будет зависеть от τ и $v_{\text{отр}}$, т. е. $q = f(\tau, v_{\text{отр}})$.

Остаточный заряд на пленке может быть определен экспериментально. В качестве примера приведем значения адгезионной прочности и остаточного заряда, который возникает после отрыва полистирола от натурального каучука (при адгезии полистирол обнаруживал положительный заряд, а натуральный каучук — отрицательный), в зависимости от скорости отрыва [8, с. 45]:

Скорость отрыва, см/с	0,01	0,03	0,65	1,20
Адгезионная прочность, Дж/м ²	26	50	110	130
Остаточный заряд · 10 ¹⁴ , од. СГСЭ	1,1	2,3	9,5	20,0

При оценке полученных результатов следует иметь в виду, что в работе не указана площадь, по отношению к которой определен остаточный заряд. Приведенные данные свидетельствуют лишь о том, что с увеличением скорости отрыва растет остаточный заряд, который измеряли на поверхности после газового разряда. Одновременно растет адгезионная прочность. Таким образом, условия рекомбинации двойного слоя в процессе отрыва пленки влияют на адгезионную прочность и остаточный заряд.

Помимо непосредственного измерения плотности зарядов двойного слоя в процессе адгезии и отрыва пленок эту величину можно определить косвенным путем. Адгезионную прочность можно связать с электрохимическими свойствами пленок, в частности с критическим током анодной пассивации [115]. С увеличением критического тока анодной пассивации адгезионная прочность пленок растет. Так, при увеличении критического тока анодной пассивации от 10⁻³ до 50 мкА/см² для различных лакокрасочных покрытий адгезионная прочность, полученная измерением на сдвиг, увеличивается от 2 · 10⁵ до 2 · 10⁶ Па. Чем выше плотность заряда двойного слоя на границе адгезива и субстрата, тем больше адгезионная прочность и тем меньше критический ток анодной пассивации.

Итак, проводимость поверхностей после нарушения адгезионного взаимодействия оказывает влияние на адгезионную прочность. Это влияние зависит не только от свойств адгезива и субстрата, но и от скорости отрыва пленок, внешней среды и других факторов. В некоторых случаях по величине поверхностной проводимости можно определить заряд двойного слоя контактирующих тел. Изменение поверхностной проводимости после отрыва пленок соответствует участку II кривой рис. III,7, который характеризуется прямо пропорциональной зависимостью между адгезионной прочностью и

скоростью отрыва пленок. Указанная зависимость в некоторых случаях может быть выражена при помощи эмпирических формул.

При оценке этих формул следует иметь в виду, что рассеивание зарядов вследствие проводимости происходит с конечной скоростью, что и объясняет зависимость адгезионной прочности от скорости отрыва и толщины отрываемой пленки. Чем толще пленка, тем меньше она изгибается при отрыве и тем меньше разность потенциалов между разделяемыми частями — субстратом и адгезивом, необходимая для нейтрализации зарядов двойного слоя.

Существует определенная скорость отрыва, ниже которой наблюдается независимость внешней силы отрыва от скорости, точнее, от отношения $F_{отр}/b$, т. е. силы отрыва в расчете на ширину отрываемой полосы пленки [19]. В случае адгезии силиконовой резины толщиной 0,01 и 0,04 см к полиметилметакрилату такая скорость равна 0,1 мм/с. При повышении скорости отрыва связь между величиной $F_{отр}/b$ и скоростью отрыва будет линейной, подчиняющейся следующему эмпирическому соотношению:

$$F_{отр}/b = 0,3 + 0,0725Av_{отр}; A = \sin k^{-1} \quad (\text{III}, 51)$$

В случае отрыва пленки метилениодида от нейлона получено следующее соотношение:

$$F_{отр}/b = 7,7 \cdot 10^{-6}A \quad (\text{III}, 52)$$

Входящие в эти эмпирические соотношения величины необходимо измерять в следующих единицах: $F_{отр}$ — г; b — см; $v_{отр}$ — мм/с; A — числовые коэффициенты, зависящие от толщины пленки h .

Следует еще раз отметить, что знак заряда на пленке при ее отрыве может отличаться от знака заряда при формировании адгезионного взаимодействия. Отличие в знаке заряда может быть вызвано процессами, которые сопутствуют отрыву пленки (деформация, разряд двойного слоя и т. д.). Например, знак заряда меняется при отрыве полиэтилена от силикатного стекла и при отрыве силикатного стекла от полиэтилена. В первом случае в качестве адгезива применяли полиэтилен, а во втором — силикатное стекло. В обоих случаях адгезив заряжался отрицательно, а субстрат — положительно [110].

Причиной изменения знака заряда пленки при адгезии и при ее отрыве могут быть особенности отрыва пленок, а также те процессы, которые сопутствуют отрыву. Так, перезарядка поверхности в процессе отрыва пленки методом сдвига происходит в результате трения однородных тел, когда изменяется относительная скорость трущихся поверхностей. Кроме того, причиной перезарядки может быть эмиссия электронов.

Электризация пленки и ее перезарядка в процессе отрыва может изменять форму этой пленки. При расщеплении слюды в воздушной среде, когда расстояние между удаляемыми частями (пленками) превышает сферу действия молекулярных сил, отрываемая пленка изгибается и принимает форму, описываемую параболой [18]:

$$y = Bx^n \quad (\text{III}, 53)$$

где x, y — координаты отрываемой пленки в соответствии с рис. III,6; B — коэффициент; n — коэффициент, характеризующий свойства среды и действие электрических сил.

При отрыве пленки на воздухе $n = 2$. Если отрыв осуществляется в вакууме, то $n = 3$. При наличии электрических сил между отрываемой пленкой и поверхностью субстрата коэффициент n изменяется в пределах: $2 \leq n \leq 3$.

Стекание заряда за счет туннельного эффекта. Помимо поверхностной проводимости стекание заряда может происходить за счет туннельного эффекта. Туннельный эффект заключается в просачивании электронов и других частиц сквозь потенциальный барьер. Он проявляется при первоначальном нарушении контакта двух тел, но только в том случае, когда зазор между ними незначителен и не превышает 2 нм. Туннельный эффект характерен для адгезии металлов и полупроводников. Следствием его может быть автоэлектронная эмиссия — выход электронов с поверхности металла или полупроводника под действием сильного электрического поля, которое создается у поверхности (адгезива или субстрата).

Таким образом, для реализации туннельного эффекта обязательны следующие процессы: разрыв обкладок двойного слоя и образование между ними определенного зазора, хотя и незначительного.

При разрядке за счет туннельного эффекта можно определить критическое расстояние между контактирующими телами, при котором практически исключается туннельный эффект. Критическое расстояние обратно пропорционально наименьшему значению разности потенциалов между обкладками двойного слоя адгезива или субстрата. Обычно разность потенциалов составляет около 10 В. В этих условиях критическое расстояние равно 0,1 нм. Для того чтобы оценить влияние туннельного эффекта, следует рассмотреть работу отрыва, направленную на преодоление электрического взаимодействия адгезива и субстрата. Часть адгезионной прочности, идущая на преодоление электрических сил, зависит не только от плотности двойного слоя, но и от его толщины h_c . В состоянии равновесия плотность заряда двойного слоя при адгезии двух поверхностей будет равна [18]:

$$q(H) = \varphi_k / [4\pi(H + h_c)] \quad (\text{III}, 54)$$

где φ_k — контактная разность потенциалов.

Для преодоления адгезии за счет электрических сил необходимо внешнее воздействие:

$$F_a^3 = \varphi_k^2 / [8\pi(H + h_c)^2] \quad (\text{III}, 55)$$

Тогда адгезионная прочность будет равна:

$$W_{\text{отр}} = \int_0^{\infty} F_a^3(H) dH = \varphi_k^2 / (8\pi h_c) = \varphi_k q(0) / 2 \quad (\text{III}, 56)$$

Формула (III,56) выражает работу, необходимую для разведения пластин конденсатора, или обкладок двойного электрического слоя,

когда в процессе разъединения сохраняется постоянной разность потенциалов φ_k . Однако формула (III,56) не учитывает рекомбинации двойного слоя в процессе отрыва. В действительности могут иметь место два взаимоисключающих друг друга процесса: при расстояниях между контактирующими телами 2 нм потенциальный барьер становится практически непроницаем для электрона, что исключает возможность туннельного эффекта. В этих условиях на разделяемых поверхностях остаются заряды, а напряженность электрического поля в зазоре между контактирующими поверхностями достигает 10^6 В/см. При расстояниях 0,5—1,0 нм проницаемость барьера относительно велика, и отрыв пленок можно представить в условиях рекомбинации двойного слоя. Когда рекомбинация зарядов происходит в результате туннельного эффекта, то работа отрыва выражается следующей формулой:

$$W_{отр} = [\varphi_k^2 / 8\pi (h_c + \delta)^2] H_{кр} \quad (\text{III},57)$$

где $H_{кр}$ — толщина зазора, выше которого начинается газовый разряд; δ — поправка, учитывающая туннельный эффект, зависящая от скорости отрыва пленки и изменяющаяся в пределах 0,5—2,0 нм.

Толщина $H_{кр}$ изменяется в пределах 10^{-6} — 10^{-4} см.

Следует рассмотреть несколько случаев проявления туннельного эффекта в зависимости от соотношения между h_c и δ . Если $h_c \gg \delta$, то туннельный эффект практически не влияет на адгезионную прочность. Для случая, когда $h_c \approx \delta$ или h_c и δ одного порядка, туннельный эффект может уменьшить адгезионное взаимодействие в 5—10 раз.

Формула (III,57) выведена из предположения, что при отрыве поверхностей между ними действует постоянная сила. Фактически взаимодействие между адгезивом и субстратом изменяется в процессе отрыва, что в соответствии с формулой (III,56) должно менять адгезионную прочность. Поэтому для определения адгезионной прочности в процессе отрыва пленок необходимо учитывать в уравнении (III,57) изменение взаимодействия между адгезивом и субстратом, которое определяется формулой (III,56). Окончательно получим следующую формулу для расчета адгезионной прочности в процессе медленного отрыва пленки после рекомбинации двойного слоя:

$$W_{отр} = \frac{\varphi_k^2}{8\pi (h_c + \delta)} \left(\frac{H_{кр} - \delta}{h_c + \delta} + \frac{\delta}{h_c} \right) \quad (\text{III},58)$$

Формула (III,58) справедлива в случае, когда $h_c \leq 0,5$ нм, $H_{кр} \leq 10$ нм, $\delta \leq 2$ нм, что реализуется при относительно небольших скоростях отрыва. В остальных случаях расчеты по формулам (III,57) и (III,58) дают примерно одинаковые результаты. Формулы (III,57) и (III,58) позволяют определить эффективную толщину двойного слоя. В случае адгезии металлов эта толщина имеет порядок межатомных расстояний 0,3—0,5 нм.

Итак, можно рассчитать адгезионную прочность при отрыве пленок в условиях изменения электрических сил под действием туннельного эффекта.

Изменение электрических сил в результате нейтрализации двойного слоя через газовый промежуток. Процесс нейтрализации двойного слоя не ограничивается стеканием зарядов. Разряд двойного слоя происходит через газовый промежуток, образующийся между адгезивом и субстратом в процессе отрыва пленок.

Возможны два механизма разряда двойного слоя: под действием ионизированных молекул воздуха или газа и в результате эмиссии электронов. В основном разряд идет по первому механизму. Инициаторами процесса разряда являются электроны, которые обладают способностью ионизировать молекулы воздуха или газа, находящиеся между двумя поверхностями. Для осуществления ионизации электроны должны иметь определенную энергию. Электроны низкой энергии не могут быть инициаторами разряда.

Помимо автоэмиссии, вызванной туннельным эффектом, может осуществляться механоэмиссия. Механоэмиссия является одной из разновидностей эмиссии электронов. Она может проявляться при когезионном или адгезионном отрыве, когда эмиссия электронов вызвана механическими процессами (например, деформацией пленок, возникновением внутренних напряжений).

Рассмотрим условия возникновения электрического разряда в газах. Вначале определим поверхностную плотность заряда, способную вызывать разряд. Для осуществления электрического разряда необходимо, чтобы на пути свободного пробега электронов приобреталась энергия, равная потенциалу ионизации молекул газа [18]:

$$W_i = E \lambda_e \quad (\text{III}, 59)$$

где E — напряженность поля в зоне разряда; λ_e — длина свободного пробега электронов.

Напряженность электрического поля в области разряда можно выразить следующей формулой:

$$E = W_i / \lambda_e = 4\pi q \quad (\text{III}, 60)$$

Поверхностная плотность зарядов равна:

$$q = (1/4\pi) (W_i / \lambda_e) \approx 1,4 \cdot 10^{-2} (W_i / \lambda) \quad (\text{III}, 61)$$

где $\lambda_e = 5,6\lambda$; λ — среднее значение свободного пробега молекул в газе.

При атмосферном давлении на воздухе $\lambda = 0,7 \cdot 10^{-5}$ см значение плотности заряда q составляет 10^2 ед. СГСЭ в расчете на 1 см^2 . Эта плотность соответствует $2 \cdot 10^{11}$ элементарных зарядов на 1 см^2 поверхности.

Таким образом, при плотности заряда двойного слоя после отрыва пленок, равного или выше 10^2 ед. СГСЭ на 1 см^2 , происходит электрический разряд в газе, или газовый разряд. При меньшей плотности заряда он отсутствует.

В вакууме ионизация маловероятна и пробой между обкладками двойного слоя осуществляется за счет одной из разновидностей

автоэлектронной эмиссии, которая заключается в вырывании электронов с поверхности, имеющей отрицательный заряд.

Величину газового разряда можно оценить количественно при помощи характерной длины L_p и разрядного потенциала V_p . При отрыве пленки газовый разряд происходит лишь на определенной ее части, имеющей характерную длину L_p . При дальнейшем отрыве пленки процесс газового разряда будет повторяться. Длина L_p определяет прерывистый скачкообразный механизм газового разряда и характеризует его особенности, которые могут влиять на работу отрыва и адгезионную прочность.

Длина L_p поддается экспериментальному определению по известной скорости отрыва пленок и времени вспышки, сопровождающей газовый разряд. Так, при отрыве от стекла пленок нитроцеллюлозы, гуттаперчи, каучука, ацетилцеллюлозы при скорости отрыва, равной десятым и сотым долям м/с, длина L_p колеблется в пределах 3—11 мм. В условиях отрыва пленки поливинилхлорида от стекла [8, с. 41] со скоростью 0,25 см/с в вакууме 118 Па длина L_p равна 3 мм, при уменьшении скорости отрыва до $1,1 \cdot 10^{-5}$ см/с и вакууме 74 Па длина L_p снижается до $2 \cdot 10^{-3}$ мм.

Газовый разряд сопровождается вспышкой. По наличию вспышки и ее интенсивности можно определить условия отрыва пленок и те зоны, которые соответствуют этим условиям (имеются в виду зоны, приведенные на рис. III,7).

В качестве примера в табл. III,3 приведены данные по отрыву пленки бензилцеллюлозы от стекла в зависимости от скорости отрыва [8, с. 40].

По интенсивности вспышки (иногда это явление называют свечением) можно судить о влиянии скорости отрыва на адгезионную прочность и о закономерностях нейтрализации зарядов двойного слоя при разьединении контактирующих тел. Помимо вспышки доказательством газового разряда являются электромагнитные изменения, которые можно регистрировать.

Газовый разряд, который соответствует участку III кривой рис. III,7, имеет место, когда потенциал на поверхностях достигает значения, равного разрядному V_p . Разрядный потенциал зависит

● ТАБЛИЦА III,3. Результаты отрыва пленки бензилцеллюлозы от стекла в вакууме 13 Па

Скорость отрыва, см/с	Характер нарушения адгезии	Адгезионная прочность, Дж/м ²	Зоны по рис. III, 7
$7,0 \cdot 10^{-4}$	Вспышка отсутствует	40	I
$4,2 \cdot 10^{-4}$	» »	40	I
$2,1 \cdot 10^{-3}$	» »	40	I
$1,4 \cdot 10^{-2}$	Слабая вспышка	40	Начало II
5,0	Вспышка и разряд	20	III
7,5	То же	20	III

от длины пробега электронов, которая, в свою очередь, определяется давлением газовой среды P и расстоянием между обкладками двойного слоя H_c . Газовый разряд произойдет при условии:

$$V_k \geq V_p \quad (\text{III},62)$$

где V_k — потенциал обкладки двойного слоя при отрыве пленок.

Значения разрядного потенциала можно связать с адгезионной прочностью при помощи следующих соотношений [8, с. 36]:

$$V_p^2 = 8\pi (W_{\text{отр}}/P) PH_c \text{ или } W_{\text{отр}} = V_p^2 P / (8\pi PH_c) \quad (\text{III},63)$$

Разрядный потенциал V_p зависит от произведения PH_c , которое входит в знаменатель формулы (III,63). Величина разрядного потенциала и расстояние H_c , определяющие адгезионную прочность, в свою очередь, зависят от свойств газовой среды, в которой происходит отрыв пленок.

Величина адгезионной прочности при отрыве перхлорвиниловой пленки от стекла в зависимости от свойств газовой среды и в вакууме $2 \cdot 10^4$ Па составляет в аргоне — 7, в азоте — 20 и на воздухе — 60 Дж/м².

В соответствии с формулой (III,63) адгезионная прочность определяется величиной разрядного потенциала V_p , который, в свою очередь, зависит от давления газовой среды P . Влияние давления газовой среды на величину потенциала V_p и адгезионную прочность $W_{\text{отр}}$ можно показать на примере отрыва перхлорвиниловой пленки от стеклянной поверхности:

Давление воздуха P , Па	10^5	$3 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^6$
Разрядный потенциал V_p , В	$3,8 \cdot 10^3$	$3,5 \cdot 10^5$	$4,2 \cdot 10^5$
Расстояние $H_c \cdot 10^4$ см	1,65	1,13	0,10
Плотность зарядов $q \cdot 10^{-3}$, ед. СГСЭ	6,01	0,75	1,12
Адгезионная прочность $\cdot 10^3$, Дж/м ²	6,0	18,0	35,0

Приведенные данные соответствуют скорости отрыва пленки, равной 1 см/с. С увеличением давления воздушной среды происходит рост разрядного потенциала и одновременно снижается величина H_c , характеризующая разрядные промежутки между обкладками двойного слоя. Все это в соответствии с уравнением (III,63) обуславливает увеличение адгезионной прочности.

Зная величины V_p и P , можно определить поверхностную плотность заряда двойного слоя q , которая изменяется непропорционально величине давления воздушной среды. Так, при изменении разрядного потенциала на два порядка поверхностная плотность заряда изменяется не столь значительно, что, по-видимому, объясняется диэлектрическими свойствами и ограниченной поверхностной проводимостью контактирующих тел.

Теперь остановимся более подробно на процессе разрушения двойного слоя за счет механоэмиссии. В целом механоэмиссия оказывает меньшее влияние на величину адгезионной прочности по сравнению с газовым разрядом. Для некоторых систем, однако, она

может превалировать и проявляться в глубоком вакууме, когда газовый разряд исключен. Количественно механоэмиссия оценивается при помощи интенсивности эмиссии, равной числу импульсов в единицу времени.

Подобно тому как установлена связь между адгезионной прочностью и газовым разрядом, была определена зависимость между адгезионной прочностью и интенсивностью эмиссии электронов для некоторых систем. Так, эмиссия электронов имеет место при отрыве хлоропренового каучука от резины с различной проводимостью, которая достигалась введением порошков в резину [116]. С ростом интенсивности эмиссии от $2 \cdot 10^4$ до $5 \cdot 10^4$ имп/с адгезионная прочность возрастала от $2,5 \cdot 10^2$ до $13 \cdot 10^2$ Дж/м². Удельное поверхностное сопротивление снижалось при этом от $1,4 \cdot 10^{14}$ до $7,8 \cdot 10^9$ Ом.

Связь между интенсивностью газоразрядного излучения и адгезионной прочностью установили [117] при отрыве от β -гуттаперчи пленки политетрафторэтилена, подвергшейся модификации путем обработки в тлеющем разряде (1) и прививкой поливинилацетата (2):

Характеристика пленки	Обычная (без обработки)	Обработка 1	Обработка 2
Интенсивность газоразрядного излучения, имп/с	200	3584	5120
Адгезионная прочность, Дж/м ²	Незначительная	35	49

Наблюдается рост адгезионной прочности по мере увеличения интенсивности газоразрядного излучения.

Газоразрядные процессы, влияющие на адгезионную прочность, зависят от скорости отрыва пленок. При увеличении скорости отрыва в зазоре между адгезивом и субстратом возникают сильные электрические поля, что приводит к интенсификации эмиссии и росту величины зазора H_c . Поэтому отрыв пленки и интенсивность эмиссии являются функциями одной и той же величины — напряженности электрического поля в зазоре между отрываемой пленкой и поверхностью.

Связь между адгезионной прочностью и энергией эмитируемых электронов можно показать на примере отрыва перхлорвиниловой пленки от различных поверхностей в вакууме 0,013 Па при скорости отрыва 1 см/с [8]:

Поверхности	Латунь	Стекло	Желатина
Энергия электронов $\cdot 10^{-3}$, эВ	2,45	6,25	10,0
Адгезионная прочность, Дж/м ²	24,5	31,6	316

С увеличением энергии электронов, которая пропорциональна их скорости, адгезионная прочность увеличивается.

Интенсивность эмиссии электронов зависит от скорости отрыва пленки от поверхности. Эта зависимость может быть показана на примере

Скорость отрыва пленки, см/с	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1,0
Адгезионная прочность, Дж/м ²	28,0	42,0	40,4	29,0
Интенсивность эмиссии, имп/с	350	$8 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4$

● ТАБЛИЦА III,4. Интенсивность эмиссии электронов при отрыве некоторых пленок от стеклянной поверхности (скорость отрыва 1 см/с)

Пленки	Группы молекул	Интенсивность эмиссии $\cdot 10^{-3}$, имп/с
Эфиры целлюлозы	—OCOR	1,4—5,5
Каучук *	—C ₆ H ₅	7,2
Гуттаперча	—COOH	55,0
Каучук СКН-40	—CN	80,0

* Соподимер бутадиенстирольного каучука с метакриловой кислотой.

С увеличением скорости отрыва на три порядка эмиссия электронов возрастает примерно на два порядка, т. е. несколько меньше, чем скорость отрыва. Вместе с тем не наблюдается определенной закономерности между адгезионной прочностью и скоростью отрыва, что, по-видимому, связано с различным расстоянием между контактирующими телами и особенностью электронной эмиссии.

Интенсивность эмиссии зависит от свойств раздвигаемых тел и главным образом от функциональных групп молекул, формирующих поверхности этих тел. В табл. III,4 приведены данные этой зависимости для некоторых пленок при отрыве их от стеклянной поверхности.

Наименьшая интенсивность эмиссии наблюдается для пленок эфиров целлюлозы, имеющих группы —OCOR, а наибольшая — для каучука с группой —CN. По мере увеличения интенсивности эмиссии в соответствии с табл. III,4 группы молекул можно расположить в следующий ряд: —OCOR < —C₆H₅ < —COOH < —CN. Этот ряд обратен донорно-акцепторному ряду, приведенному на с. 123.

В то же время интенсивность эмиссии в этих условиях пропорциональна адгезионной прочности. Так, для различных эфиров целлюлозы с ростом интенсивности эмиссии от $1,4 \cdot 10^3$ до $5,5 \times 10^3$ имп/с адгезионная прочность растет от $1,7 \cdot 10^{-3}$ до $5,3 \times 10^{-3}$ Дж/м².

Как следует из данных табл. III,4 и приведенного на основе этой таблицы ряда, имеется возможность изменять интенсивность эмиссии, а с ней и адгезионную прочность. Для этой цели осуществляют модификацию поверхности, используя, в частности, алкилхлорсиланы. Адгезионная прочность пленки бензилцеллюлозы на обычной и модифицированной поверхности германия изменяется в зависимости от интенсивности эмиссии следующим образом [8]:

Образец германия	Обычный	Модифицированный
Адгезионная прочность, Дж/м ²	350	1,9
Интенсивность эмиссии электронов, имп/с	$54,6 \cdot 10^3$	860

Адгезионная прочность обычной поверхности германия примерно на два порядка больше, чем модифицированной поверхности; во столько же раз примерно увеличивается и интенсивность эмиссии.

Возможно рассеивание зарядов двойного слоя путем сочетания эмиссии электронов и изменения поверхностной проводимости. Такое сочетание имело место при отрыве пленки гуттаперчи от поверхности германия. При росте поверхностной проводимости в 30 раз и увеличения скорости отрыва от 10^{-3} до 1 м/с адгезионная прочность увеличивалась от 8,1 до $6,1 \cdot 10^2$ Дж/м². Одновременно наблюдался рост интенсивности эмиссии от 100 до $3,7 \cdot 10^4$ имп/с.

Итак, электрические силы проявляются в процессе отрыва пленок лишь при наличии двойного слоя в зоне контакта адгезива и субстрата. На их преодоление затрачивается часть внешнего воздействия. Адгезионная прочность может изменяться за счет электрических сил в зависимости от скорости отрыва пленок, проводимости поверхности и условий нейтрализации зарядов через газовый промежуток между адгезивом и субстратом.

● § 13. Влияние на адгезионную прочность состояния контактирующих поверхностей и свойств внешней среды

Адгезия пленок на шероховатых поверхностях. Шероховатость поверхностей (главным образом субстрата) влияет на адгезионное взаимодействие пленок как в процессе их формирования, так и при их отрыве. Влияние шероховатости на адгезию при формировании пленок в результате застывания слоя жидкости и из слоя прилипшего порошка будет подробно рассмотрено в гл. V. Поэтому остановимся лишь на зависимости адгезионной прочности уже сформированных пленок от шероховатости субстрата.

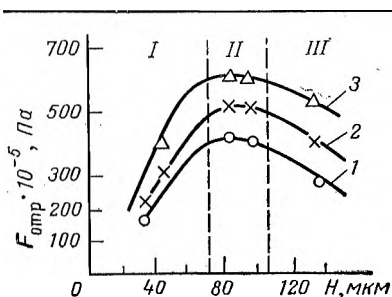


Рис. 11.8. Зависимость адгезионной прочности, определяемой сдвигом, от глубины выемов шероховатой поверхности чугуна при адгезии пленок:

1 — латуни; 2 — цинка; 3 — алюминия

единение. Адгезионная прочность прямо пропорциональна площади фактического контакта.

Влияние шероховатости, точнее, высоты выступов поверхности субстрата на адгезионную прочность может быть различным. Проследим это влияние на примере адгезии некоторых пленок к поверх-

Шероховатость контактирующих тел определяет площадь фактического контакта адгезива с субстратом и величину зазора, разделяющего поверхности, которые образуют адгезионное со-

ности серого чугуна (рис. III,8) в зависимости от глубины выемов шероховатой поверхности, превышающей 20 мкм [118]. Как следует из приведенных на рис. III,8 данных, имеет место максимум адгезии при глубине выемов 80 мкм. Можно условно выделить три зоны, характеризующие влияние выемов шероховатой поверхности на адгезионное взаимодействие. В зоне I имеет место рост, а в зоне III — уменьшение адгезионной прочности с увеличением выемов шероховатой поверхности. В зоне II наблюдается незначительная зависимость адгезионной прочности от величины выемов шероховатой поверхности.

Анализируя данные рис. III,8, можно сделать вывод, что влияние шероховатости на адгезионную прочность определяется размерами выступов или выемов поверхности. Частота этих выступов и их рельеф зависят от свойств контактирующих тел. Поэтому соотношения между зонами I, II и III рис. III,8 могут быть различными для различных конкретных систем. Так, для пленок, изготовленных из полимерного материала стиракрила, с увеличением шероховатости поверхности адгезионная прочность увеличивается (что соответствует зоне I рис. III,8) следующим образом [119]:

Характеристика шероховатости стальной поверхности	6-й класс чистоты обработки	Рваная резьба	Типа «ласточкин хвост»
Адгезионная прочность $\cdot 10^{-5}$, Па	191	158	327

В данном случае шероховатость характеризуется чистотой обработки поверхности и способом обработки. На стальных поверхностях, имеющих выступы поверхности типа ласточкин хвост, т. е. более сложный рельеф, чем в двух других случаях, обнаружена повышенная адгезионная прочность. Поэтому помимо размеров и выступов шероховатой поверхности следует иметь в виду еще и форму этих выступов.

Определяли адгезионную прочность [118] некоторых металлических пленок к образцам, изготовленным из серого чугуна после пескоструйной обработки его поверхности. Результаты этих определений следующие:

Глубина выемов чугуна, мкм	9	14	17	20
Адгезионная прочность на срез (в Па $\cdot 10^5$) для пленок				
алюминия	210	320	390	390
латуни	120	230	310	310

Из приведенных данных следует, что с увеличением глубины выемов шероховатой поверхности чугуна адгезионная прочность вначале растет (что соответствует зоне I рис. III,8), а затем остается постоянной. Рост адгезионной прочности имеет место, когда глубина выемов поверхности колеблется в пределах от 9 до 17 мкм.

Для образцов стальной поверхности, подвергшихся пескоструйной обработке и имеющих глубину выемов от 8 до 18 мкм, также наблюдаются закономерности, соответствующие зоне I рис. III,8,

т. е. увеличение адгезионной прочности по мере роста глубины выемов. Для пленок из латуни адгезионная прочность растет от 125×10^5 до $270 \cdot 10^5$ Па, для цинковых пленок — от $180 \cdot 10^5$ до 310×10^5 Па и для алюминиевых пленок — от $200 \cdot 10^5$ до $330 \cdot 10^5$ Па.

Увеличение адгезионной прочности с ростом выемов шероховатой поверхности наблюдали при адгезии льда к латуни и дюралюмину. Шероховатость определяли глубиной канавок, образованных на поверхности в результате токарной обработки [120]. Зависимость адгезионной прочности льда от глубины канавок в латуни характеризуется следующими данными:

Глубина канавок, мкм	18,0	113,2	241,1	444,4
Адгезионная прочность $\cdot 10^{-5}$, Па	1,54	3,78	4,76	6,30

Подобная закономерность наблюдалась и при адгезии льда к дюралюмину с увеличением глубины канавок от 16,4 до 101,6 мкм адгезионная прочность растет от $1,68 \cdot 10^5$ до $3,60 \cdot 10^5$ Па.

В работе [121] влияние шероховатости на адгезионную прочность оценивали при помощи относительного показателя R_0 :

$$R_0 = \Delta H_i / Y_B \quad (\text{III}, 64)$$

где ΔH_i — среднеарифметическое отклонение высоты выступов шероховатой поверхности от среднего значения при расфигурке профилограмм; Y_B — вертикальное увеличение профиля выступа шероховатой поверхности.

Кроме того, шероховатость оценивали по отношению длин линий профилограммы, причем за исходную принята длина линии гладкой стальной фольги. Шероховатость создавали дробеструйной обработкой адгезива и субстрата.

Адгезионная прочность увеличивается с ростом относительного показателя R_0 и отношения длин линий профилограмм [121]. Причем увеличение адгезионной прочности показано в работе [121] лишь качественно. Количественно влияние шероховатости на адгезионную прочность можно оценить также путем сопоставления фактической и номинальной площадей контакта адгезива с субстратом.

При контакте двух шероховатых поверхностей фактическая площадь контакта пленки с поверхностью субстрата будет меньше номинальной площади контакта [122]. Фактическая площадь контакта равна:

$$S_\Phi = W_n / P_T \quad (\text{III}, 65)$$

где W_n — нагрузка на контакты, т. е. величина, характеризующая силу взаимодействия адгезива и субстрата (в качестве нагрузки может быть внешняя сила, а также сила, вызванная адгезией); P_T — давление течения металла.

Фактическая площадь контакта двух поверхностей будет не сплошной, а в виде зон. Адгезионная прочность будет зависеть также от числа зон контакта n . Отношение фактической площади контакта к номинальной равно $D_\Phi = S_\Phi / (L_x L_y)$, где L_x и L_y — линейные размеры номинальной площади контакта. Число зон контакта в расчете на единицу площади номинального контакта будет равно:

$\bar{n} = n/(L_x L_y)$. В соответствии с этим нагрузка на один контакт \bar{W}_n равна:

$$\bar{W}_n = W_n/\bar{n} \quad (\text{III,66})$$

При контакте пленки алюминия со стальной или алюминиевой поверхностями и медной пленки со стальной поверхностью зависимость между D_ϕ и \bar{W}_n будет обратно пропорциональной, т. е. с увеличением нагрузки на один контакт доля фактической площади контакта увеличивается. При увеличении внешней нагрузки W_n одновременно с ростом средней нагрузки на один контакт \bar{W}_n может происходить рост доли фактической площади контакта за счет увеличения числа зон контакта n . При этом надо иметь в виду, что увеличение числа зон контакта может происходить до определенного значения нагрузки \bar{W}_n .

Важным показателем, характеризующим адгезию пленок, является соотношение между площадями фактического и номинального контакта. Адгезив не полностью копирует неровности поверхности субстрата. Поэтому адгезионное взаимодействие реализуется только на части номинального контакта. Эта часть и определяет площадь фактического контакта адгезива и субстрата. В пределе площадь фактического контакта стремится к площади номинального контакта. Совпадение площадей фактического и номинального контакта имеет место при адгезии гладких поверхностей и в случае полного копирования адгезива шероховатой поверхности субстрата, что на практике встречается довольно редко.

Соотношение между площадями фактического и номинального контакта может быть определено эмпирическим путем в случае расщепления слюды [123]. Когезионную прочность после соприкосновения пластинок слюды сравнивали с когезионной прочностью при расщеплении слюды. Кроме того, измеряли площадь фактического контакта оптическим методом. Площадь фактического контакта пластинок слюды (мусковита) зависит от толщины этих пластинок и без приложения внешней нагрузки принимает следующие значения:

Толщина пластинки, мкм . . .	10	30	50	70
Площадь фактического контакта, % от номинальной площади	92	73	38	5

С увеличением толщины пластинки от 10 до 70 мкм площадь фактического контакта уменьшается от 92 до 5% по отношению к номинальной. Чем тоньше пластинки, приводимые в соприкосновение, тем лучше они копируют поверхность противоположного твердого тела и тем больше площадь фактического контакта.

Для определения влияния геометрии поверхности на когезионную прочность проводили две серии опытов. В одной серии поверхности после расщепления слюды вновь приводили в контакт так, чтобы достигалось их полное совпадение, которое было до расщепления.

В этом случае площадь фактического контакта составляла 93% от номинальной площади.

Во второй серии опытов осуществляли произвольное совмещение поверхностей, ранее контактировавших между собой. Площадь фактического контакта в этом случае снижается до 66% по отношению к номинальной. Такое снижение площади фактического контакта обусловлено несовпадением выступов одной поверхности с выемками другой [123]. Пропорционально снижению площади фактического контакта уменьшается прочность вновь вводимых в соприкосновение частиц слюды по сравнению с первичной когезионной прочностью при расщеплении. Выступы шероховатой поверхности могут служить дополнительным препятствием при определении адгезионной прочности методом сдвига. Если исходить из предположения, что фактический контакт осуществляется по выступам шероховатой поверхности, то сила $F_{сд}$ сдвига расходуется на следующие составляющие: деформацию материала F_1 , противодействие адгезионному взаимодействию F_2 , силу, возникшую в результате перемещения тел и обуславливающую создание царапин или вмятин F_3 ($F_{сд} = F_1 + F_2 + F_3$). Силы F_1 , F_2 , F_3 определяются соотношениями:

$$F_1 = d^3 T / 12r; \quad F_2 = 1/4 F_a \pi d^2; \quad F_3 = h T' d \quad (III,67)$$

где d — диаметр основания выступа; T — твердость контактирующих поверхностей; r — радиус кривизны выступов, по которым происходит фактический контакт поверхностей; F_a — сила адгезии в расчете на единицу площади h — толщина прилипшей пленки; T' — твердость вмятин.

При проведении ориентировочных расчетов по формулам (III,67) значения T и T' приняты равными $4 \cdot 10^8$ и $1 \cdot 10^8$ Па. Для диаметра основания выступа 0,001 см сила F_a равна $1,6 \cdot 10^9$ Па. Величины T , T' и F_a , входящие в формулы (III,67), измеряются в Па. В соответствии с этим силы F_1 , F_2 и F_3 должны измеряться в Н. Составляющие, на которые расходуется сила $F_{сд}$, приведены в табл. III,5.

Данные табл. III,5 позволяют проследить изменение составляющих сил, расходуемых при отрыве пленок, в зависимости от толщины пленок. Сила $F_{сд}$ увеличивается при росте толщины пленки от 10,5 до 45,7 нм. При дальнейшем увеличении толщины пленки от 45,7 до 189,4 нм $F_{сд}$ растет не столь значительно [123].

Шероховатость поверхности определяют тип отрыва пленки — когезионный или адгезионный. Когезионный отрыв определяют по

● ТАБЛИЦА III,5. Значения составляющих F_1 , F_2 и F_3 для адгезии пленок серебра на стекле

Составляющие	Значения сил (в Н · 10 ⁻²) при толщине пленки, нм					
	10,5	26,5	45,7	77,0	103,8	189,4
F_1	0,2	0,8	1,0	1,0	1,0	1,0
$F_2 + F_3$	0,1	0,1	0,2	0,4	0,5	0,6
$F_{сд}$	0,3	0,9	1,2	1,4	1,5	1,6

оставшемуся количеству адгезива на поверхности субстрата после отрыва пленки в зависимости от шероховатости исходной поверхности. Эта зависимость при адгезии полиуретановых пленок и алюминиевой поверхности (пленки образовывались в результате затвердевания полиуретана из раствора при 66 °С и времени контакта 16 ч) характеризуется следующими данными [14]:

Высота выступов шероховатой поверхности алюминия, мкм	0,76—1,03	0,38—0,51	0,13—0,25
Средняя толщина оставшейся пленки адгезива, нм	20	12	8

Приведенные данные свидетельствуют о том, что наблюдается когезионно-адгезионный тип отрыва, а толщина оставшегося на субстрате части адгезива зависит от шероховатости исходного материала.

Адгезионная прочность в зависимости от состояния поверхности. Наличие загрязнений и окисной пленки в значительной мере определяет состояние поверхности субстрата и влияет на адгезионную прочность. Обычно с уменьшением загрязнения поверхности без изменения ее свойств наблюдается рост адгезионной прочности. Поэтому очистка поверхности будет способствовать росту адгезионной прочности.

Адгезионную прочность пленок можно увеличить путем удаления с поверхности загрязнений с помощью различных растворителей. Адгезионную прочность можно связать со свойствами растворителя. Так, адгезия органозолей определена в зависимости от параметра, характеризующего природу растворителя. В качестве такого параметра принята удельная энергия когезии [126]:

$$W'_K = [(Q_m - RT)/V_m]^{1/2}$$

где Q_m — мольная теплота испарения раствора; V_m — мольный объем растворителя.

Адгезия органозолей зависит от свойств растворов, применяемых для предварительной обработки поверхности. Адгезионная прочность увеличивается от $7,8 \cdot 10^7$ до $8,7 \cdot 10^7$ Па (при отрыве полоски шириной 5 мм) после обработки стальной поверхности циклогексаном, четыреххлористым углеродом, бензолом, хлороформом, ацетоном; при этом параметр W'_K растет от $1,6 \cdot 10^{-3}$ до $20,1 \cdot 10^{-3}$ (Дж/м³)^{1/2}. В случае обработки этой же поверхности такими растворителями, как пентанол, *n*-бутанол, *n*-пропанол, этанол, адгезионная прочность снижается от $3,0 \cdot 10^4$ до $2,2 \cdot 10^4$ Па, а параметр W'_K увеличивается от $22,0 \cdot 10^{-3}$ до $25,0 \cdot 10^{-3}$ (Дж/м³)^{1/2}.

Одним из способов очистки поверхности является обезжиривание. Влияние обезжиривания на адгезионную прочность изучали [124] при адгезии пленок, изготовленных из наполненного тальком (в количестве 10%) полиэтилена низкого давления, к стальной пластинке (сталь марок Ст-3, Ст-4 и Ст-20 в виде фольги толщиной от 70 до 1500 мкм). Обезжиривание стальной поверхности осуществляли кипящими органическими растворителями, химическим и электро-

химическим путем. Химическую очистку и обработку поверхности субстрата проводили декапированием*, травлением, пассивацией, фосфатированием, щелочным окислением, термическим окислением в воздушной среде при температуре от 200 до 400 °С в течение 15 с. Фосфатирование и окисление вызывают уменьшение адгезионной прочности, электрохимическое травление, декапирование и пассивация — увеличение. Снижение адгезионной прочности при фосфатировании и окислении объясняется тем, что одновременно с удалением загрязнений изменяются свойства поверхности, приводящие к уменьшению адгезионной прочности.

Удаление загрязнений можно осуществить механическим путем, в частности пескоструйной обработкой. Для оценки влияния пескоструйной обработки на адгезионную прочность одновременно проводили обработку стальной поверхности травлением.

Адгезионная прочность цинксиликатного грунта к поверхности малоуглеродистой стали в зависимости от вида обработки изменяется следующим образом [125]:

Вид обработки стальной поверхности	Травление, нейтрализация, металлической щеткой	Пескоструйная	Тщательная пескоструйная
Адгезионная прочность · 10 ⁻³ , Дж/м ²	2,32	4,13	4,52

Адгезионная прочность максимальна при тщательной пескоструйной обработке, так как одновременно с удалением загрязнений поверхности сообщается определенная шероховатость.

Для оценки влияния на адгезионную прочность загрязнений их создавали искусственно [120]. Так, на стальную поверхность наносили пленку толуола, которая выполняла роль загрязнения. Стальная поверхность имела канавки глубиной 100 мкм. Пленка толуола экранировала шероховатость исходной поверхности и уменьшала адгезию льда к этой поверхности. Адгезионная прочность льда к стальной поверхности без пленки толуола составляла $1,2 \cdot 10^6$ Па, а при наличии пленки толуола — $3 \cdot 10^5$ Па. Приведенный пример является наглядным свидетельством снижения адгезионной прочности за счет загрязнений.

На металлических поверхностях может образовываться окисная пленка, которая влияет на адгезионную прочность. Влияние на адгезию окисной пленки исследовали для системы, в которой в качестве адгезива применяли лак, а в качестве субстрата — медную и алюминиевую фольгу [127]. Адгезионную прочность определяли путем отслаивания полоски лака шириной 4 мм силой, направленной под углом 180° к площади контакта поверхностей. Адгезионная прочность пленки лака характеризуется следующими данными:

Материал фольги	Медь	Алюминий	Медь, покрытая железом
---------------------------	------	----------	------------------------

* Декапированием обычно называют удаление химическим или электрохимическим способом пленок окислов с металлических изделий. Одновременно происходит и обезжиривание поверхности.

Адгезионная прочность лака,

Дж/м ²			
КО-916	15	285	371
КО-921	0	100	135

На медной фольге образуется рыхлая окисная пленка, которая обуславливает отсутствие адгезии.

Влияние окисной пленки на адгезионную прочность можно показать на примере адгезии некоторых металлических планок к поверхности стекла [12]. Адгезионную прочность определяли путем одновременного отрыва пленки силой, направленной нормально к площади контакта. Получены следующие результаты:

Металлы	Ag	Au	Pt	Sn	Mg	Cu	Zn	Al
Оксиды металлов	—	—	—	SnO ₂	MgO	Cu ₂ O	ZnO	Al ₂ O ₃
Адгезионная прочность, ед. g	5	2	1	2	500	25	3	6

Адгезионная прочность пленок, изготовленных из благородных металлов — серебра, золота и платины, а также пленок из цинка и алюминия, на поверхности которых находятся окислы ZnO и Al₂O₃, относительно небольшая. В то же время пленки из меди и, особенно, из магния обладают повышенной адгезионной прочностью, что, по-видимому, объясняется особенностями взаимодействия этих окислов с поверхностью стекла.

Адгезионная прочность к германию некоторых пленок колеблется от $9,4 \cdot 10^5$ до $32,8 \cdot 10^5$ Па, а к поверхности, изготовленной из кремния, адгезия этих пленок составляет лишь $(4,7 \div 6,7) \cdot 10^5$ Па. Усиление адгезионной прочности к поверхности германия объясняется пористой структурой самого германия и наличием окисной пленки [97].

Итак, наличие масляных и других загрязнений, а также окисной пленки на поверхности субстрата (реже — на поверхности адгезива) может оказать влияние на адгезионную прочность пленки. Путем очистки поверхности можно изменять величину адгезионного взаимодействия.

Влияние относительной влажности воздуха на адгезионную прочность. Влажность воздуха оказывает влияние на адгезионную прочность пленок. Это влияние обусловлено проникновением влаги в зазор между контактирующими телами в результате адсорбции и капиллярной конденсации. Влага воздуха в состоянии изменить некоторые свойства поверхности, например проводимость, которые определяют адгезионную прочность. Кроме того, появляются дополнительные силы, снижающие адгезию. Показателем, который характеризует наличие влаги в воздухе, является относительная влажность воздуха. Поэтому в дальнейшем будем рассматривать адгезию в зависимости от относительной влажности воздуха.

Прежде всего рассмотрим влияние на адгезионную прочность относительной влажности воздуха для систем, которые не претерпевают физико-химических изменений под действием паров воды. К подобным системам можно отнести некоторые фторопласты (марки Ф-3) и фторлон (марки Ф-42), прилипшие к поверхности из стали

марки Сталь-3. Адгезионную прочность определяли методом отслаивания пленки, толщина которой составляла 0,15 мм. Показателем адгезионной прочности была скорость отслаивания: чем больше скорость отслаивания при одной и той же величине внешнего воздействия, тем меньше адгезионное взаимодействие. Изменение адгезионной прочности пленки Ф-3 к стальной поверхности изучали в зависимости от относительной влажности воздуха и времени нахождения этой системы в подобных условиях. Адгезионная прочность при внешнем воздействии, равном $1,31 \cdot 10^{-2}$ МДж/м², изменяется следующим образом [128]:

Время выдержки системы, ч . . .	0	100	200	300
Скорость отслаивания $v_{отр} \times 10^3$ (в см/с) при относительной влажности воздуха, %				
от $3 \cdot 10^{-3}$ до 4,8	0,65	0,50	0,20	0,10
50	1,0	2,5	10,0	16,0
98	1,3	158	1000	—

При небольшой относительной влажности воздуха, не превышающей 4,8%, имеет место некоторое увеличение адгезионной прочности (снижение скорости отслаивания) по мере роста времени выдержки системы, т. е. времени контакта адгезива и субстрата. Такое увеличение адгезионной прочности, по-видимому, связано с формированием площади контакта и не определяется относительной влажностью воздуха. При относительной влажности воздуха 50% наблюдается некоторое снижение адгезионной прочности (увеличение скорости отслаивания) по мере роста времени выдержки системы, но значительное падение адгезионной прочности имеет место при относительной влажности воздуха 98%. Скорость отслаивания пленок с увеличением времени выдержки до 200 ч возрастает в 770 раз. Такое увеличение скорости, соответствующее уменьшению адгезионного взаимодействия по мере роста времени контакта адгезива и субстрата, объясняется проникновением влаги в зазор между контактирующими телами и ее расклинивающим действием.

Изменение адгезионной прочности во влажной атмосфере можно выразить в долях от исходной прочности при отсутствии влаги в воздухе. Такое изменение изучали в случае адгезии полиэтилена к стальной поверхности при адгезионной прочности, которая колебалась в пределах 8—10 Дж/м². За 1 ч экспозиции во влажной атмосфере адгезионная прочность полиэтилена к стали снижалась до постоянного уровня [129]:

Относительная влажность воздуха, % . .	80	85	90	95
Адгезионная прочность, % по отношению к сухой атмосфере	48	34	23	7

В данном случае с увеличением относительной влажности воздуха адгезионная прочность резко снижается. Однако приведенные данные не дают полного представления о влиянии относительной влажности

на адгезию, так как относительная влажность меняется не столь значительно — только от 80 до 95%.

Влияние относительной влажности воздуха на адгезионную прочность можно показать на примере адгезии белой эпоксидной смолы к стальной поверхности (рис. III,9). Первоначально адгезион-

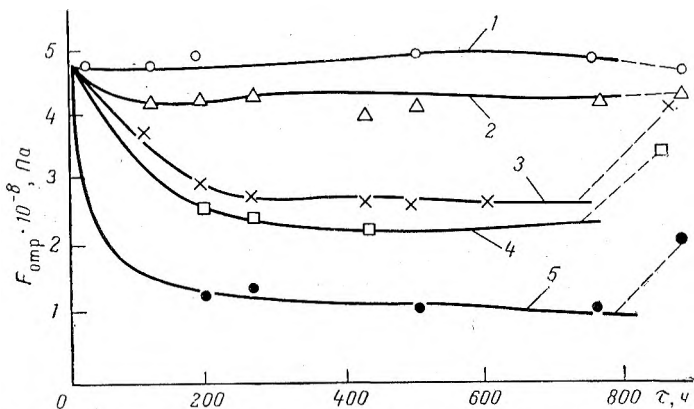


Рис. III,9. Зависимость адгезионной прочности белой эпоксидной смолы к стальной поверхности и при различном времени выдержки от относительной влажности воздуха:

1 — 0; 2 — 65; 3 — 80; 4 — 90; 5 — 100%.

ную прочность определяли в атмосфере с относительной влажностью 0%. Затем образцы переносили в атмосферу, относительная влажность которой отличалась от нуля.

Так же как и в случае адгезии частиц [1], имеет место незначительное изменение адгезионной прочности от относительной влажности воздуха, изменяющейся от 0 до 65% (кривые 1 и 2). При росте относительной влажности воздуха выше 65% (кривые 3—5) адгезионная прочность зависит от влажности воздуха. Но если в случае адгезии частиц имеет место рост адгезионного взаимодействия с увеличением относительной влажности, то в случае адгезии пленок адгезионная прочность снижается. При адгезии частиц конденсированная в зазоре между контактирующими телами влага вызывает появление дополнительных капиллярных сил, способствующих росту адгезии. При адгезии пленок влага между контактирующими телами вызывает расклинивающее действие, что снижает адгезионную прочность. Закономерности, представленные на рис. III,9, справедливы для других систем.

Предельное значение относительной влажности воздуха, выше которого имеет место рост адгезионной прочности, зависит от свойств контактирующих тел и метода определения адгезионной прочности пленок. Проводили сопоставление адгезионной прочности образцов при различной относительной влажности воздуха. В качестве образцов использовали стальные (марка стали 30ХГСА) и дюралюминиевые (марка дюралюмина не указана) поверхности с нанесенной на

них пленкой полиэтилена [130, 131]. Образцы проходили циклы испытания в течение 24 ч путем выдерживания их при определенной температуре (+20 °С и -60 °С) и различной относительной влажности воздуха (2 и 55%) [130]. При относительной влажности воздуха 2% адгезионная прочность, измеряемая методом сдвига, составляет $115 \cdot 10^5$ Па и не изменяется после 40 циклов испытания. В то же время адгезионная прочность образцов при относительной влажности воздуха 55% после 40 циклов испытаний резко снижается, а в некоторых случаях доходит до нуля.

Помимо относительной влажности воздуха количество паров воды может быть выражено при помощи давления паров воды. При температуре 100 °С и экспозиции 50 ч изменение адгезионной прочности в зависимости от давления паров воды характеризуется следующей формулой [132]:

$$F_{\text{отр}} = 640 \exp(-1,86 \cdot 10^4 P_{\text{в}})$$

где $P_{\text{в}}$ — давление паров воды (в мм рт. ст.).

Согласно этой формуле с увеличением давления паров воды от 0 до 10^5 Па (760 мм рт. ст.) адгезионная прочность прилипшей к стальной поверхности пленки, определяемая методом отрыва пленок на срез, снижается примерно в 5 раз.

Влияние относительной влажности воздуха на работу расщепления слюды. При выдерживании системы адгезив — субстрат во влажной атмосфере возможно проникновение паров воды и их последующая конденсация в зазоре между контактирующими поверхностями до момента отрыва пленок. Кроме того, влияние влаги может проявиться и в процессе отрыва пленок, когда имеет место «сухой» контакт между адгезивом и субстратом. При отрыве пленок влага обычно не может проникнуть в зазор между адгезивом и субстратом, а конденсируется в устье, которое образуется между отрываемой пленкой и субстратом. Это имеет место при расщеплении слюды (рис. III,10). Работа, затрачиваемая на расщепление слюды, в значительной степени зависит от влажности воздуха. Эту зависимость можно проиллюстрировать на примере расщепления слюды, которую предварительно в течение 20 ч при температуре 20 °С выдерживали в условиях различной влажности воздуха. Работа расщепления слюды, определяющая когезионную прочность, когда расщепление слюды происходило со скоростью 0,2 мм/с, имеет следующие значения [48]:

Относительная влажность воздуха, %	0	1,5	25	50	75	100
Когезионная прочность, Дж/м ²	1,30	0,80	0,70	0,65	0,50	0,35

Максимальная когезионная прочность имеет место в атмосфере сухого воздуха, относительная влажность которого равна нулю. При увеличении относительной влажности воздуха до 1,5% когезионная прочность резко уменьшается. Дальнейший рост относительной влажности воздуха способствует постепенному уменьшению когезионной прочности. Увеличение когезионной прочности в сухом

воздухе объясняется тем, что при относительной влажности воздуха примерно до 1% наблюдается высыхание кромки кристалла слюды и снижение влияния расклинивающего давления пленки воды. При относительной влажности воздуха, близкой к нулю, происходит исчезновение капиллярной влаги из зазора между контактирующими телами, что способствует уменьшению этого зазора и росту когезионного взаимодействия.

При расщеплении слюды во влажном воздухе за счет адсорбции влаги и образования водной пленки происходит рассеивание зарядов двойного слоя, что также способствует снижению когезионной прочности.

Влажность воздуха определяет не только когезионную прочность при расщеплении слюды, но и так называемую вторичную когезионную прочность. Вторичная когезионная прочность характеризует взаимодействие поверхностей слюды, образованных после расщепления и вновь вводимых в контакт. Вторичная когезионная прочность измеряет работу, необходимую для вторичного расщепления слюды.

Таким образом, при расщеплении определяется когезионная прочность цельной слюды, а при вторичном расщеплении — вторичная когезионная прочность слюды, состоящей из двух частей. Если при относительной влажности 5% и 20 °С в течение 24 ч выдержки вторичная когезионная прочность составляет $10 \cdot 10^5$ Па, то при том же времени выдержки, но относительной влажности воздуха 95% вторичная когезионная прочность снижается до $8,7 \times 10^5$ Па [131]. Во влажной атмосфере между контактирующими поверхностями образуется пленка воды, которая и обуславливает снижение вторичной когезионной прочности. Наличие пленки воды подтверждается тем фактом, что после выдерживания контактирующих поверхностей на воздухе при относительной влажности 95% площадь фактического контакта, которую определяли оптическим методом, резко снижалась и составляла всего 10% от номинальной площади контакта.

Вторичная когезионная прочность образцов зависит от времени выдержки образцов. Поверхности приводили в контакт после расщепления в воде и сушили на воздухе. Вторичная когезионная прочность в зависимости от времени выдержки на воздухе изменяется следующим образом [123]:

Время выдержки на воздухе, ч	0,25	0,5	1,0	24,0
Вторичная когезионная прочность $\cdot 10^{-5}$, Па	4,1	6,1	6,4	10,2

С увеличением времени выдержки растет вторичная когезионная прочность, которая через 24 ч достигает своего первоначального

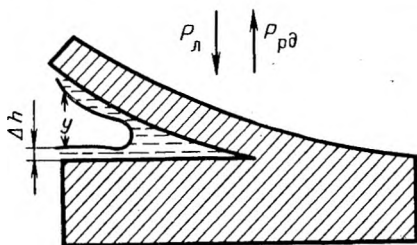


Рис. III.10. Схема капиллярной конденсации при расщеплении слюды.

значения, т. е. когезионной прочности при расщеплении слюды в воздушной среде. Это свидетельствует об испарении воды из зазора между контактирующими телами и увеличении площади фактического контакта между адгезивом и субстратом.

Влияние на когезионную прочность адсорбционной воды можно проследить путем сопоставления работы расщепления цельной слюды и работы, затрачиваемой на вторичное расщепление. Работа расщепления цельного куска слюды (мусковита) составляет $4,1 \text{ Дж/м}^2$ при скорости расщепления 1 см/с . После контакта ранее расщепленных поверхностей вторичная работа расщепления (вторичная когезионная прочность) снижается и составляет $1,0$ и $0,2 \text{ Дж/м}^2$ после 1 и 30 мин пребывания поверхностей на воздухе соответственно. Для слюды типа флогопита работа расщепления цельного куска составляет $2,3 \text{ Дж/м}^2$, а после контакта расщепленных поверхностей, предварительно выдержанных на воздухе в течение 30 мин, вторичная работа расщепления снижается до $0,18 \text{ Дж/м}^2$ [110]. Причина такого снижения вторичной когезионной прочности заключается в адсорбции на свежееобразованных поверхностях воды, пленка которой увеличивает расстояние между контактирующими поверхностями и снижает молекулярную компоненту когезионного взаимодействия, а тем самым и когезионную прочность в целом.

Влияние адсорбционных процессов на вторичное расщепление можно оценить, исходя из представлений о поверхностном натяжении твердых тел. Для определения равновесной работы вторичного расщепления W''_k воспользуемся уравнением (I,22), при помощи которого можно связать равновесную работу вторичного расщепления с поверхностным натяжением твердых тел: $W''_k = 2\sigma_{тг}$. Снижая величину $\sigma_{тг}$, можно уменьшить равновесную работу вторичного расщепления и вторичную когезионную прочность в целом. Величина $\sigma_{тг}$ в вакууме равна для поверхности слюды 5000 мДж/м^2 , а на воздухе в результате адсорбции паров воды эта величина снижается до 300 мДж/м^2 . Помимо адсорбции паров воды снижение величины $\sigma_{тг}$ может происходить в результате адсорбции паров гексана до 255 мДж/м^2 . Если в воде имеются примеси, то поверхностное натяжение $\sigma_{тг}$ может определяться природой этих примесей. Подобное влияние можно показать на примере адсорбции паров воды, содержащих небольшое количество лауриновой кислоты. При образовании на поверхности слюды монослоя, состоящего из молекул лауриновой кислоты $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$, поверхностное натяжение $\sigma_{тг}$ снижается до 37 мДж/м^2 .

При высокой относительной влажности воздуха может происходить капиллярная конденсация, которая влияет на когезионную прочность. Влияние капиллярной конденсации изучали при расщеплении слюды со скоростью расщепления $0,2 \text{ см/с}$ [18]. Схема процесса расщепления и действующие при этом силы представлены на рис. III,10. При расщеплении возникает расклинивающее давление $P(H)$, которое стремится ослабить когезионное взаимодействие поверхностей. Кроме того, наличие мениска жидкости между контактирующими телами приводит к возникновению давления

Лапласа $P_{\text{Л}}$, стремящегося сблизить поверхности. Суммарное воздействие капиллярной прослойки жидкости равно:

$$P_{\text{к}} = P_{\text{Л}} + P(H) \quad (\text{III}, 68)$$

Величина расклинивающего давления в расчете на единицу площади равна:

$$P(H) = -dW(H)/dH \quad (\text{III}, 69)$$

где $W(H)$ — дополнительная энергия тонкого слоя жидкости.

Расклинивающее давление начинает проявляться, когда зазор между контактирующими телами становится меньше 10^{-4} см.

Давление Лапласа равно:

$$P_{\text{Л}} = \frac{\sigma_{\text{жг}}}{(y/2) - \Delta h - (\Delta h/n)} \quad (\text{III}, 70)$$

где $\sigma_{\text{жг}}$ — поверхностное натяжение жидкости; y — толщина водного клина (см. рис. III,40) у его устья; Δh — толщина пленки жидкости за мениском; n — коэффициент, характеризующий снижение по мере изменения толщины пленки удельной поверхностной энергии, имеющий значение обычно больше единицы.

Под действием расклинивающего давления возникает дополнительная работа, используемая для расщепления слюды:

$$W_{\text{рд}} = \int_0^H P(H) dH \quad (\text{III}, 71)$$

Суммарно работа отрыва при расщеплении пленки с учетом воздействия расклинивающего давления будет определяться уравнением (III,45).

Таким образом, присутствие между адгезивом и субстратом воды, образующейся в результате капиллярной конденсации, может либо увеличивать, либо уменьшать работу расщепления, т. е. величину когезионной прочности. Увеличение работы расщепления вызвано давлением Лапласа, которое определяется уравнением (III,70). Кроме того, рост когезионной прочности в соответствии с уравнением (III,37) может быть обусловлен молекулярными силами в связи с изменением диэлектрической проницаемости воды по сравнению с воздушной средой. Это изменение характеризуется величиной $\Delta W_{\text{м}}/\epsilon$. Снижение когезионной прочности происходит в результате проявления расклинивающего давления, которое можно определить при помощи уравнения (III,71).

Суммарное проявление различных причин, снижающих и увеличивающих когезионную прочность, зависит от скорости заполнения влагой зазора между адгезивом и субстратом в процессе расщепления слюды. Эта скорость, в свою очередь, определяется скоростью расщепления. С увеличением скорости расщепления могут возникнуть условия, когда капиллярная конденсация не успеет произойти. Тогда влага практически не будет оказывать влияния на величину когезионной прочности.

влажности 95%. В отличие от пленки Ф-3 адгезионная прочность пленки из фторопласта Ф-42 после помещения ее из атмосферы с влажностью 95% в комнатные условия, где влажность воздуха составляла 40—50%, в течение 1,5 ч почти полностью восстанавливалась до исходного значения, которое было до помещения пленки в атмосферу с относительной влажностью 95%.

Восстановление адгезионной прочности (обратимый характер адгезионного взаимодействия) пленок Ф-42 с металлической поверхностью после десорбции воды происходит в том случае, когда молекулы, формирующие поверхность адгезива или субстрата, на границе раздела фаз вновь занимают первоначальное положение [128]. Процесс формирования поверхности адгезива в условиях изменяющейся влажности воздуха связан с адсорбцией молекул адгезива, которая, в свою очередь, определяется температурой внешней среды. В частности, адсорбция связана с температурой стеклования, которая для пленки Ф-42 лежит ниже комнатной температуры, а для пленки Ф-3 равна 50 °С, т. е. выше комнатной температуры. Поэтому пленка Ф-42 при комнатной температуре находится в стеклообразном состоянии, которое и предопределяет восстановление адгезионных свойств после десорбции воды. Поэтому влияние влажности воздуха на адгезию следует рассматривать в некоторых случаях одновременно с учетом температурных условий формирования адгезионной связи.

Для определения влияния на адгезию влаги и температуры были проведены исследования [132] при относительной влажности 100%, температуре окружающей среды, изменяющейся от 40 до 105 °С, и при выдержке системы в этих условиях в течение 50 сут. Сила адгезии эпоксидных пленок к металлическим поверхностям изменяется в соответствии со следующим эмпирическим уравнением:

$$F_a = F_0 e^{-at}$$

где F_0 — сила адгезии при °С; a — коэффициент.

Теперь остановимся более подробно на изменении адгезионной прочности пленок под действием влажности воздуха. Такое изменение проследим для пленок, сформированных из полимерных материалов. Так, адгезионная прочность некоторых полимерных красок [133] резко снижается при относительной влажности 80—90%. Выдерживание этих систем при относительной влажности в пределах от 0 до 65% сопровождается повышением адгезионной прочности, что связано с особенностями затвердевания алкидной смолы, формирующей покрытие. Для красок, содержащих летучие растворители, повышение влажности воздуха в пределах от 0 до 65% практически не оказывает влияния на адгезионную прочность. Только при относительной влажности около 80% имеет место некоторое увеличение адгезии. Напротив, у пленок, сформированных из полибутилметакрилата, замечено некоторое снижение адгезионной прочности при относительной влажности, превышающей 90%. Адгезионная прочность красок на акрильных смолах при относительной влажности

более 90% изменяется незначительно, а при относительной влажности, близкой к 100%, адгезионная прочность снижается до значения, составляющего 60% от первоначального. Почти все краски этого типа сохраняют лишь 50—75% исходной адгезионной прочности, когда относительная влажность воздуха достигает 100%.

Таким образом, влажность воздуха оказывает влияние на свойства поверхности, от которых зависит адгезионная прочность.

Зависимость адгезионной прочности пленок от давления газовой (воздушной) среды. Адгезионная прочность пленок зависит от давления (избыточное или вакуум) внешней среды. Эта зависимость проявляется как в процессе формирования пленок, так и в процессе отрыва пленок при определении адгезионной прочности.

Рассмотрим сначала влияние избыточного давления на адгезионную прочность пленок из расплава полиэтилена с различной относительной вязкостью [134]:

Относительная вязкость расплава	0,04	0,07	0,09	0,12	0,65
Адгезионная прочность [в Н/(м·с)] при давлении среды:					
2·10 ⁵ Па	3,5	2,4	2,2	1,1	0,9
9·10 ⁵ Па	5,0	2,9	3,0	3,0	2,3
20·10 ⁵ Па	10,0	5,0	4,0	4,0	3,8

С увеличением давления внешней среды, при котором происходит формирование пленки из расплава адгезива, адгезионная прочность растет (адгезионную прочность определяли методом отслаивания). Адгезионная прочность зависит также от вязкости исходного расплава: снижается по мере увеличения относительной вязкости расплава адгезива.

Теперь покажем влияние вакуума на процесс формирования адгезионной связи для тонких пленок золота, причем адгезионную прочность этих пленок определяли методом отслаивания при скорости 53 мкм/с [56]. Исследования проводились в условиях вакуума, когда остаточное давление все время повышалось, оставаясь меньше атмосферного давления и только в одном случае равным ему. Получены следующие данные:

Давление внешней среды, Па	1,0·10 ⁻¹	2,6	1,3·10	1,0·10 ²	6,5·10 ²	1,0·10 ³	1,3·10 ⁴	1,0·10 ⁵
Адгезионная прочность, Дж/м ²	0,50	0,50	0,28	0,30	0,40	0,48	0,30	0,22

Из приведенных данных следует, что адгезионная прочность изменяется с изменением давления внешней среды (давление меньше атмосферного и только в последнем случае равно ему — 1,0·10⁵ Па) неоднозначно. Сначала по мере увеличения давления внешней среды от 1,0·10⁻¹ до 1,0·10² Па наблюдается снижение адгезионной прочности, а при дальнейшем увеличении давления имеет место вначале рост, а затем снижение адгезионной прочности.

Из приведенных данных следует, что как повышение, так и понижение давления воздушной среды по отношению к атмосферному

давлению может способствовать росту адгезионного взаимодействия. Рассмотрим причины этого явления. Роль внешнего давления лучше проследить в условиях непосредственного формирования адгезионной связи, когда до контакта адгезива и субстрата исходные поверхности выдерживали при определенном давлении внешней среды. Предварительное выдерживание в вакууме, как правило, приводит к увеличению адгезии. Так, адгезионная прочность эпоксидной пленки к металлической поверхности при относительной влажности воздуха 5% составляет $2,36 \cdot 10^3$ Н (размер образца не указан), а после выдерживания образца в вакууме в течение 24 ч при 90°C и последующего выдерживания его в атмосферных условиях в течение 10—50 сут с относительной влажностью 5% адгезионная прочность несколько увеличивается и достигает $2,50 \cdot 10^3$ Н. Еще большее влияние предварительного выдерживания в вакууме наблюдается в тех случаях, когда относительная влажность воздуха составляет 100%. После выдерживания образца в вакууме в течение 24 ч адгезионная прочность составляла $2,0 \cdot 10^3$ Н, а без предварительного выдерживания в вакууме она снижается до $1,4 \cdot 10^3$ Н при времени выдержки на воздухе 10—30 ч и температуре 90°C [132].

Влияние вакуума на адгезионную прочность пленок целлюлозы к поверхности германия характеризуется следующими данными [8]:

Вид целлюлозы	Бензил	Нитро	Ацетил	Этил	Метил
Адгезионная прочность $\cdot 10^{-2}$, Дж/м ²					
при атмосферном давлении	2,1	1,8	1,5	1,3	1,1
в вакууме $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па	3,2	2,6	2,3	1,9	1,7

Вакуум усиливает адгезионную прочность различных видов целлюлозы. По-видимому, вакуум способствует удалению влаги из атмосферы, что, в свою очередь, обуславливает сближение контактирующих тел и увеличение адгезии.

Одновременное влияние на адгезию вакуума и влажности воздуха можно показать на примере расщепления слюды [18]. Так, работа расщепления слюды — флогопита во влажном воздухе составляет $1,5$ Дж/м². В сухом воздухе в вакууме $1,3 \cdot 10^2$ Па работа расщепления увеличивается до $3,0$ Дж/м², т. е. увеличивается вдвое. В глубоком вакууме ($1,3 \cdot 10^{-4}$ Па) работа расщепления возрастает более значительно и составляет 20 Дж/м². Такое увеличение работы расщепления, т. е. когезионной прочности, происходит не только в результате исключения действия на адгезию влаги, но и объясняется слабой эмиссией электронов и незначительным разрядом двойного слоя через зазор между контактирующими телами.

Вакуум изменяет относительную влажность воздуха, которая, в свою очередь, влияет на адгезионную прочность. Так, в вакууме $2,6 \cdot 10^3$ Па работа расщепления слюды такая же, как и при атмосферном давлении и относительной влажности 100%. Причина заключается в том, что при комнатной температуре и давлении $2,6 \times 10^3$ Па относительная влажность воздуха близка к 100%.

Таким образом, вакуум влияет на относительную влажность воздуха, от которой зависит адгезионная (когезионная) прочность.

При отсутствии влаги в воздухе, т. е. в атмосфере сухого воздуха, вакуум не оказывает влияния на адгезионную прочность и работу расщепления слюды. Так, в атмосфере сухого воздуха при изменении давления от $1,3 \cdot 10^2$ до $1 \cdot 10^5$ Па работа расщепления мусковита составляет $1,1-1,3$ Дж/м² и флогопита $2,0-3,0$ Дж/м². По существу, при изменении давления в атмосфере сухого воздуха на три порядка адгезионная прочность остается неизменной.

Изменение влажности в вакууме влияет на электрические силы, обуславливающие адгезионную прочность. Поверхностная проводимость слюды зависит от наличия адсорбционной влаги, температуры и вакуума [135]. При температуре 100 °С в вакууме около $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па поверхностная проводимость слюды снижается, но после помещения образцов в атмосферные условия при комнатной температуре поверхностная проводимость возрастает в $1,5-2,0$ раза за счет адсорбированных слоев воды.

Вакуум влияет на адсорбцию паров воды. С поверхности слюды, которая выдерживалась в вакууме, происходит удаление адсорбционной влаги. После помещения этой поверхности в атмосферные условия наблюдается вторичная адсорбция паров воды на очищенную в вакууме поверхность. Влияние адсорбционных слоев на адгезионную прочность можно проиллюстрировать следующим примером. Работа расщепления цельной слюды (мусковита) составляет $1,1$ Дж/м² при скорости расщепления 1 см/с. Если после расщепления поверхности предварительно выдерживать на воздухе, а затем снова осуществить контакт, то работа расщепления снижается в зависимости от времени пребывания поверхности на воздухе и становится равной [18]:

Время нахождения поверхности мусковита на воздухе после расщепления, мин	0,2	1	5	30
Работа расщепления, Дж/м ²	1,00	0,95	0,80	0,20

Наличие адсорбционных слоев воды приводит к снижению когезионной прочности.

Итак, одна из причин увеличения адгезионного взаимодействия в вакууме заключается в своеобразной очистке поверхности от адсорбционных слоев воды.

Изменение работы расщепления слюды в зависимости от температуры связано с процессами, проходящими на поверхности слюды. При давлении 10^5 Па (атмосферное давление) наблюдается рост работы расщепления от $2,0$ до $3,6$ Дж/м² с ростом температуры среды от 20 до 120 °С. В вакууме при давлении $6,5 \cdot 10^2$ Па имеет место обратная закономерность — снижение работы расщепления от $3,6$ до $2,0$ Дж/м² при увеличении температуры среды с 20 до 120 °С. Уменьшение работы расщепления в вакууме при повышении температуры объясняется проходящими на поверхности слюды необратимыми процессами, связанными с термическими превращениями [18].

На адгезионную прочность оказывает влияние внешнее давление, которое обуславливает прижим адгезива и субстрата. Это внешнее

давление может быть создано за счет избыточного давления газовой или воздушной среды либо путем механического усилия. Прижим адгезива и субстрата за счет внешнего давления способствует росту площади фактического контакта и адгезионной прочности в целом.

Увеличение адгезионной прочности под действием давления воздушной среды наблюдается при соприкосновении пленок поливинилбутиралевой фольги к стальной поверхности [136]:

Давление воздушной среды, Па · 10 ⁵	1	5	10	15
Адгезионная прочность, Дж/м ²	180	250	600	630

Адгезионную прочность определяли методом отслаивания. С увеличением давления воздушной среды от $1 \cdot 10^5$ до $15 \cdot 10^5$ Па адгезионная прочность растет от 180 до 630 Дж/м², причем наибольший рост адгезионной прочности имеет место при увеличении давления в относительно небольшом диапазоне от $5 \cdot 10^5$ до $10 \cdot 10^5$ Па.

Рост адгезионной прочности за счет механического усилия можно показать на примере взаимодействия металлических поверхностей, изготовленных из поликристаллической меди и алюминия технической чистоты (99,9%) [121]. Если после соприкосновения двух металлических поверхностей произвести отрыв, то адгезионная прочность будет меньше, чем механическое усилие, которое было приложено для контакта этих поверхностей. Так, контакт медных поверхностей осуществляли под действием внешнего механического усилия, равного $(1,0 \div 1,25) \cdot 10^8$ Па, в течение 14—19 ч. Сила отрыва, направленная на преодоление адгезии, составляет $(1,7 \div 5,5) \cdot 10^7$ Па, т. е. значительно меньше механического усилия при контакте этих же поверхностей. Для алюминиевых поверхностей сила отрыва составляет $1,21 \cdot 10^8$ Па, т. е. примерно равна механическому усилию при контакте поверхностей. Это объясняется повышенной пластичностью алюминиевых поверхностей по сравнению с медными. Под действием механического усилия происходит увеличение площади фактического контакта адгезива и субстрата.

Косвенно влияние внешнего давления на площадь фактического контакта и в целом на адгезионную прочность можно оценить по электрическому сопротивлению зоны контакта — чем больше сопротивление зоны контакта, тем больше зазор между контактирующими поверхностями и тем меньше адгезия. В случае контакта цинковых поверхностей увеличение механического усилия от 10^7 до $4,5 \cdot 10^7$ Па приводит к снижению сопротивления зоны от 22 до 15 мОм. Для алюминиевых поверхностей сопротивление зоны контакта снижается от 18 до 15 мОм при увеличении механического усилия, осуществляющего прижим поверхностей, от $1 \cdot 10^7$ до $2,5 \cdot 10^7$ Па, т. е. по мере роста механического усилия происходит более прочный контакт поверхностей, что сказывается на величине сопротивления зоны контакта, которая снижается при уменьшении величины зазора между контактирующими телами.

Таким образом, внешнее давление, которое обуславливает контакт двух тел, изменяет адгезионную прочность.

Влияние свойств газовой среды на адгезионную прочность. Адгезия имеет место не только в воздушной среде, но и в атмосфере других газов. Помимо воздействия паров влаги может происходить адсорбция газов и в связи с этим изменение свойств контактирующих тел, которые влияют на адгезию. В целом можно ожидать изменения адгезионной прочности в атмосфере, отличной от воздушной. Так, при замене воздушной среды на кислород и аргон изменяется адгезия полиэтилена к стальной поверхности. Это изменение в зависимости от степени наполнения полиэтилена при незначительном времени контакта и температуре, не превышающей температуру плавления материала адгезива, характеризуется следующими данными [26]:

Степень наполнения полиэтилена, %	0	5	10	20
Адгезионная прочность, Н/(м·с)				
на воздухе	1	4	8	23
в атмосфере кислорода	7	11	26	49
в атмосфере аргона	1	—	1	2

По сравнению с воздухом в кислороде адгезионная прочность, определенная методом отслаивания, резко увеличивается, а в среде аргона — снижается. Кислород способствует росту адгезии за счет химического взаимодействия контактирующих тел, которое возникает в результате процесса термоокисления. Термоокисление способствует появлению полярных групп на поверхности адгезива и увеличению адгезии за счет взаимодействия этих групп с поверхностью субстрата.

Проводили сопоставление значений адгезионной прочности пленок золота, определяемой в присутствии паров воды и в атмосфере кислорода [56]. Адгезионную прочность определяли методом отслаивания при скорости отрыва 8,8 мкм/с. В условиях вакуума, изменяющегося от $2,6 \cdot 10^{-4}$ до 0,66 Па, адгезионная прочность в среде паров воды и в атмосфере кислорода примерно одна и та же и составляет 2 Дж/м². При увеличении давления в условиях вакуума от 0,66 до $1,3 \cdot 10^3$ Па адгезия в атмосфере кислорода становится больше, чем в среде паров воды. Адгезионная прочность при давлении $1,3 \times 10^3$ Па в атмосфере кислорода равна 1,4 Дж/м², а в среде паров воды она снижается до 0,6 Дж/м².

Изучено влияние кислорода на адгезионную прочность в процессе образования металлических покрытий [82]. Адгезионная прочность в этих условиях оценивается косвенно по величине электрического сопротивления зоны контакта адгезива и субстрата (см. гл. II, с. 90). Образование покрытий проходило в защитной атмосфере, лишенной кислорода, и на воздухе в присутствии кислорода. В качестве субстрата применяли армко-железо. Величина сопротивления зоны контакта R_k при условии, что время контакта составляло 7 с, для различных пленок имеет следующие значения:

Металл адгезива	Mo	W	Ni
Сопротивление $R_k \cdot 10^6$ Ом:			
на воздухе	5,2	6,6	10,4
в защитной атмосфере	1,1	2,5	4,5

В защитной атмосфере (без кислорода) сопротивление зоны контакта значительно меньше, чем на воздухе, а адгезионная прочность, соответственно, больше. При увеличении времени формирования покрытий (образование покрытий происходило методом напыления) от 7 до 40 с на воздухе и до 20 с в защитной атмосфере сопротивление R_k для пленок молибдена увеличивается от $5,2 \cdot 10^{-6}$ до $46,6 \times 10^{-6}$ Ом на воздухе и от $1,1 \cdot 10^{-6}$ до $6,3 \cdot 10^{-6}$ Ом в защитной атмосфере. Такое увеличение сопротивления свидетельствует о снижении адгезионной прочности. Это снижение вызвано проходящими в зоне контакта диффузионными процессами. О влиянии диффузионных процессов свидетельствует тот факт, что после отжига сформированной системы при температуре 1350°C сопротивление зоны контакта увеличивается от $46,6 \cdot 10^{-6}$ до $82,2 \cdot 10^{-6}$ Ом.

Для выяснения влияния среды на адгезионную прочность исследовали адгезию полиэтилена к различным металлам на воздухе, в атмосфере аргона и при наличии вакуума в диапазоне от 13 до $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па. Пленка формировалась из нестабилизированного полиэтилена низкой плотности и имела толщину 100 мкм. В качестве субстрата применяли следующие материалы: сталь (Ст. 3), титан БТ-1, никель, электролитическую медь, дюралюминий, технический свинец, золото, серебро, платину. Адгезионную прочность измеряли методом штифтов, а характер отрыва — когезионный, адгезионный или смешанный — люминесцентным методом [137].

В воздушной среде с увеличением температуры субстрата (титана и стали) от 125 до 200°C и при времени контакта до 6 ч адгезионная прочность пленки полиэтилена растет от $1,2 \cdot 10^7$ до $1,6 \cdot 10^7$ Па, а для меди и дюралюминия — до $1,4 \cdot 10^7$ Па. Адгезионное взаимодействие с поверхностью свинца на воздухе не изменяется с увеличением температуры субстрата и времени контакта. При определении адгезионной прочности полиэтилена к свинцу, меди и никелю наблюдали адгезионный отрыв. При использовании в качестве субстрата титана, когда адгезионная прочность пленки полиэтилена не превышала $1,4 \cdot 10^7$ Па, имел место адгезионный отрыв, а при дальнейшем увеличении силы отрыва адгезионный отрыв переходил в когезионный. Одной из причин изменения адгезионной прочности полиэтилена является окисная пленка на металлической поверхности. Образование окисной пленки можно предотвратить в атмосфере, исключающей возможность окисления металла.

При помещении системы в среду аргона рост температуры вызывал снижение адгезионной прочности для титана от $1,6 \cdot 10^7$ до $1,4 \times 10^7$ Па, а для стали — до $1,2 \cdot 10^7$ Па. В среде аргона, которая содержит всего 0,003% кислорода, отсутствовали условия для образования окислов на поверхности никеля и меди. Поэтому адгезионная прочность практически не изменялась при росте температуры и времени контакта. В условиях вакуума образование окислов на поверхности металлов зависит от остаточного давления. При остаточном давлении $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па для всех металлов при 130°C адгезионная прочность примерно одинакова и составляет $1,6 \cdot 10^7$ Па, т. е. она выше, чем на воздухе и в среде аргона. Исключение соста-

влияет свинец, адгезионная прочность пленки полиэтилена к которому составляет $0,8 \cdot 10^7$ Па, так же как и в среде аргона. Причина низкой адгезии полиэтилена к свинцу заключается в наличии окисной пленки, которая в отличие от других металлов не исчезает в условиях глубокого вакуума.

Для таких поверхностей, как титан, сталь, дюралюминий, медь и никель, по мере увеличения остаточного давления в разреженной атмосфере происходит увеличение адгезионной прочности за счет окислительных процессов. Полиэтилен под действием кислорода воздуха окисляется, а металлы оказывают каталитическое воздействие на этот процесс. В условиях глубокого вакуума $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па адгезионная прочность пленки полиэтилена к указанным металлическим поверхностям обусловлена хемосорбцией макромолекул полимера на окисленной поверхности субстрата. Каталитическое окисление полимера в этих условиях отсутствует, что и определяет относительно небольшую адгезионную прочность.

При небольшом вакууме (1,3—13 Па), а также в атмосфере воздуха хемосорбция макромолекул полимера сопровождается каталитическим окислением, что и обуславливает рост адгезионной прочности.

В случае, когда в качестве субстрата применяют благородные металлы — золото и платину, окислительные процессы на поверхности которых исключены, адгезионная прочность практически мало зависит от остаточного давления в условиях разреженной атмосферы.

Таким образом, влияние газовой среды на адгезионную прочность может сводиться к исключению или усилению окислительных процессов, влияющих на формирование адгезионных связей.

Влияние окисной пленки на адгезионную прочность можно показать на примере взаимодействия пленок железа и алюминия со стеклянной поверхностью. Исследования проводили в вакууме при остаточном давлении 0,13 Па на воздухе и в среде водорода, исключаяющего возможность окисления поверхности [138]. Адгезионная прочность в зависимости от времени нахождения пленки в вакууме и среды, в которой формировалась адгезия, изменялась следующим образом:

Время контакта пленки, мин	0	200	400	600
Адгезионная прочность $\cdot 10^{-7}$, Па				
алюминия:				
на воздухе	300	300	300	300
в среде водорода	3	3	2	2
железа:				
на воздухе	150	300	300	300
в среде водорода	20	180	190	200

Как следует из приведенных данных, на воздухе при наличии окисной пленки адгезионная прочность значительно выше, чем в среде водорода. Наличие окисной пленки на поверхности алюминия в воздушной среде приводит к значительному росту адгезионной прочности по сравнению с адгезионной прочностью в среде водорода,

когда окисная пленка отсутствует. По сравнению с алюминием для железной поверхности наличие окисной пленки не столь существенно сказывается на увеличении адгезионной прочности.

В заключение можно сделать вывод, что адгезионная прочность пленок зависит от свойств среды, в которой находится система. Варьируя эти свойства (давление, влажность, температуру, состав газа), можно изменить адгезионную прочность.

● § 14. *Изменение адгезии после контакта адгезива и субстрата*

Влияние на адгезию физико-химического взаимодействия. После контакта в результате взаимодействия адгезива и субстрата могут изменяться энергия единицы связи и число связей, что в соответствии с условиями (1,2) и (1,7) будет определять величину равновесной адгезии и адгезионной прочности.

На границе раздела адгезива и субстрата могут происходить физико-химические процессы, которые влияют на величину адгезионной прочности. К числу таких процессов относятся химическое взаимодействие контактирующих тел, адсорбция молекул и групп молекул (главным образом адгезива) на границе раздела фаз, диффузия молекул одного из контактирующих тел в объем другого. Физико-химические процессы инициируются повышением температуры и зависят от времени контакта адгезива с поверхностью субстрата [139, 140].

Остановимся сначала на тех качественных превращениях, которые могут происходить в зоне контакта между адгезивом и субстратом. Эти превращения обусловлены химическим взаимодействием и оказывают влияние на адгезионную прочность.

Например, адгезионная прочность металлических пленок к деревянным поверхностям зависит от кислотно-щелочных свойств адгезива. Адгезив, обладающий щелочными свойствами, гидролизует древесину, в результате создается недостаточная адгезия между деревянным изделием и этим адгезивом. Материалы с кислыми свойствами нельзя использовать в качестве адгезива в том случае, когда в качестве субстрата используется медь, цинк, железо и другие чувствительные к кислотам металлы [14]. Поэтому для усиления адгезионной связи с деревом следует применять кислые, а не щелочные адгезивы.

При адгезии некоторых резиновых смесей к меди или ее соединениям снижение адгезионной прочности может происходить в результате образования сернистой меди (сера входит в состав резиновой смеси). Сернистая медь имеет рыхлую порошкообразную структуру, образуется на поверхности раздела фаз и обуславливает снижение адгезионной прочности. Поэтому для усиления адгезии целесообразно уменьшить или исключить серу из резиновой смеси или же использовать в качестве субстрата металлические поверхности, в которых отсутствует медь.

Адгезионная прочность стальных и других металлических поверхностей к стальной основе определяется содержанием углерода в стали, так как в зависимости от этого содержания могут образовываться карбиды металлов. Адгезионная прочность стальных пленок к стальной поверхности (сталь марки Ст 38) в зависимости от содержания углерода имеет следующие значения [14]:

Содержание углерода в пленке, % (масс.)	0,10	0,45	0,80
Адгезионная прочность $\cdot 10^{-5}$, Па	109	149	138

Адгезионную прочность определяли методом тангенциального отрыва. Из приведенных данных следует, что максимальная адгезионная прочность имеет место при содержании углерода в стальной пленке 0,45% (масс.).

Карбиды, образующиеся в зоне контакта хромовых пленок с углеродистой сталью, снижают адгезию. Для исключения их отрицательного влияния на адгезионную прочность в состав пленок вводят легированные карбидообразные элементы. Усиления адгезии металлов, в частности стальных поверхностей, можно также достигнуть в результате применения промежуточного слоя между адгезивом и субстратом. В качестве материала для промежуточного слоя применяют алюминий, который в 2—5 раз увеличивает адгезионную прочность стальных поверхностей.

В случае адгезии резины к некоторым металлическим поверхностям на поверхности могут образоваться соединения типа $[Zn(NH_3)_6][Zn_3[Fe(CN)_6]_2]$. Эти соединения и определяют величину адгезионной прочности [14].

Таким образом, в результате химического взаимодействия на границе раздела фаз могут образовываться химические соединения, которые в конечном счете определяют адгезионную прочность.

Адгезионная прочность серебряных пленок, используемых для металлизации керамики, кварца, стекла, слюды и других неметаллических субстратов, является недостаточной. При толщине серебряного покрытия до 1 мкм адгезионная прочность составляет $1,5 \times 10^9$ Па. Для усиления адгезионной прочности пленок серебра производят предварительное химическое никелирование неметаллических материалов с последующей термообработкой при температуре 350—400 °C [140]. Наличие промежуточного подслоя между адгезивом и субстратом в виде пленки никеля и термообработки приводят к росту адгезионной прочности серебряных покрытий до $5 \cdot 10^9$ Па, что позволяет успешно использовать подобные пленки для кварцевых резонаторов.

Как уже отмечалось, при формировании пленок из жидкого адгезива происходят адсорбционные и диффузионные процессы, которые способствуют росту площади истинного контакта и усилению адгезии за счет молекулярных сил. Наличие диффузионных и адсорбционных процессов можно оценить по количеству остающегося на поверхности субстрата материала адгезива после отрыва пленок. Это количество зависит от времени контакта и величины внешнего усилия, которое обуславливает отрыв пленки. Для определения

остатков адгезива в его состав вводили радиоактивный пропилен. Зависимость адгезионной прочности и количества адгезива, остающегося на поверхности стекла, от времени контакта будет следующей [14]:

Время контакта, мин	10	60	120
Адгезионная прочность, Дж/м ²	113	226	236
Эквивалентная толщина пленки адгезива	2,4	3,4	5,5

За единицу толщины пленки адгезива принята толщина мономолекулярного слоя; эквивалентная толщина пленки характеризуется числом мономолекулярных слоев. С увеличением времени контакта наблюдается рост эквивалентной толщины пленки адгезива, что свидетельствует о наличии диффузионных и адсорбционных процессов.

Для количественной оценки адсорбции и влияния ее на адгезионную прочность можно применять метод меченых атомов [142]. Адгезив формировался из фенольной смолы, меченой ¹⁴C, путем адсорбции смолы из растворов на поверхности металлов, в частности алюминия. Предварительно металлическую поверхность обезжиривали, обрабатывали травлением и наждаком, а после нарушения адгезионного взаимодействия — растворителем. Установлено наличие остаточного количества адгезива после обработки субстрата растворителем. Это свидетельствует об образовании химической связи в результате хемосорбции между низкомолекулярной фенольной смолой и металлом. Остаточное количество адгезива имеет толщину в несколько молекулярных слоев. Адсорбция с ростом концентрации смолы от 10⁻¹ до 10² г/л увеличивается от 6 · 10⁻⁴ до 110 × 10⁻⁴ мг/см². После обработки растворителем адсорбция уменьшается и остается равной 20 · 10⁻⁴ мг/см².

Между адсорбцией адгезива и адгезионной прочностью имеется определенная корреляция. Так, при температуре формирования пленки 30 °С в течение 1 ч наблюдаются максимальная адсорбция и адгезионная прочность, которая составляет 1,6 · 10³ Дж/м². При увеличении адсорбции от 3 · 10⁻⁴ до 13,5 · 10⁻⁴ мг/см² наблюдается рост адгезионной прочности от 0,7 · 10³ до 2,3 · 10³ Дж/м². Однако подобная корреляция между адсорбцией и адгезионной прочностью наблюдается не всегда. Отсутствует прямая связь между адсорбцией из растворов воды, желатины и из органических растворителей сополимера стирола с метакриловой кислотой [6].

За счет диффузии при контакте одного металла с другим в зоне контакта могут образовываться пустоты на поверхности того металла, из которого происходит диффузия. В результате снижается площадь истинного контакта и уменьшается адгезионная прочность. Так, у меди, на которую нанесена пленка латуни или алюминиевой бронзы (состав 93% (масс.) Cu, 7% (масс.) Al), через 25 дней после контакта и при нагревании до 800 °С обнаружены на границе раздела фаз выемы, диаметр которых составляет 10 мкм.

Адгезионная прочность и свойства граничных слоев контактирующих тел. Фактически адгезия за счет молекулярных сил фор-

мируется в граничном слое, состоящем, как правило, не более чем из двух слоев молекул и имеющем толщину до 1 нм. Граничный слой определяет не только величину адгезионного взаимодействия, но и тип отрыва — когезионный или адгезионный. Граничный слой может быть «слабым», т. е. уменьшать адгезионную прочность, и «сильным», т. е. усиливать адгезионную прочность.

Граничный слой сам по себе может иметь сложную многослойную структуру. В центре этой структуры будет образовываться собственно граничный слой, а по периферии его образуются промежуточные структуры, которые характеризуют переход, с одной стороны, от граничного слоя к адгезиву, а с другой стороны — к субстрату.

Итак, граничный слой формирует адгезионное взаимодействие за счет межмолекулярных и химических связей и в то же время он сам формируется в процессе контакта адгезива и субстрата.

Проведем анализ возможных путей образования граничного слоя и его влияние на адгезию. Граничный слой может образоваться по следующим причинам: в результате химического взаимодействия между адгезивом и субстратом; за счет примесей, находящихся в твердых телах; под действием различной растворимости компонентов, входящих в адгезив; в результате изменения смачивания поверхности субстрата расплавом адгезива при формировании пленок; как следствие диффузии, адсорбции и окислительных процессов. Некоторые из этих причин образования граничных слоев были рассмотрены ранее (химическое взаимодействие контактирующих фаз, влияние на адгезию свойств поверхности и шероховатости и некоторые другие). Такая причина, как формирование адгезионной связи при смачивании расплавом адгезива, будет рассмотрена в гл.V. Здесь же остановимся на некоторых специфических причинах образования граничного слоя.

Образование граничного слоя может происходить из-за наличия в адгезиве примесей. Характерным примером в этом смысле является адгезия полиэтилена [14]. Недостаточная адгезия пленок полиэтилена объясняется тем, что полиэтилен содержит примеси соединений парафинового цикла $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, которые инертны в смысле адгезии и обуславливают образование слабого граничного слоя. После тщательной очистки от этих примесей, что исключает возможность образования слабого граничного слоя, адгезионная прочность увеличивается.

Введение олеиновой кислоты, которая является типичным полярным соединением, должно было бы повысить адгезионную прочность полиэтилена. Фактически происходит снижение ее — при введении олеиновой кислоты [1% (масс.)] в состав адгезива адгезионная прочность, определяемая методом отслаивания, снижалась от 65 до 10 Дж/м², т. е. в 6,5 раз. Причина снижения адгезионной прочности заключается в образовании за счет олеиновой кислоты слабого граничного слоя.

Об образовании сильных граничных слоев можно судить по адгезионной прочности после введения в пленку полиэтилена соли жирных кислот типа $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOEt}$, дипольный момент которой равен

дипольному моменту олеиновой кислоты. Если введение олеиновой кислоты снижает адгезию, то введение соли жирных кислот увеличивает адгезионную прочность за счет образования сильных граничных слоев. Это увеличение составляет 1—2 порядка и объясняется повышенной растворимостью в адгезиве соли жирных кислот.

Граничные слои могут возникнуть в результате окислительных процессов и адсорбции. Если в качестве адгезива использовать полиэтилен, пленка из которого формируется на воздухе, то на ее поверхности образуется слой окисла, который при адгезии с субстратом определяет величину адгезионной прочности.

При введении в эпоксидную смолу небольшого количества стеариновой кислоты (0,004 мг в расчете на 1 см² площади контакта) адгезионная прочность по отношению к поверхности жести снижается примерно на 30—40%. Причиной такого снижения является адсорбция стеариновой кислоты на границе раздела фаз и образование слабого граничного слоя. Адгезионная прочность пленки полипропилена к металлу является недостаточной. После обработки адгезива парами трихлорэтилена адгезионная прочность повышается примерно в 6 раз. Граничный слой в этих условиях усиливает адгезию и выполняет роль сильного граничного слоя.

Граничный слой может возникать под воздействием жидкой среды в том случае, когда пленка формируется из расплава адгезива. Силикатные стекла и стеклянные нити, например, набухают в водной среде. На их поверхности образуются гели гидроокиси алюминия, которые снижают адгезионную прочность и являются причиной образования слабых граничных слоев.

При образовании пленок из жидкого адгезива смачивание способствует формированию площади фактического контакта [2] и может привести к ликвидации пустот между адгезивом и субстратом, т. е. выполняет роль, которая присуща сильным граничным слоям. Подобную роль может выполнять и диффузия. В результате взаимного проникновения молекул адгезива и субстрата создаются условия для усиления адгезионной прочности [4].

Наличие слабых граничных слоев предполагает уменьшение адгезионной прочности по сравнению с когезионной. Иными словами, будет предпочтительнее адгезионный отрыв по сравнению с когезионным. Напротив, сильные граничные слои способствуют росту адгезионной прочности, что может быть причиной когезионного типа отрыва.

Ранее (см. с. 39) отмечалась трудность определения типа отрыва. Однако по мере развития методов исследования эта трудность может быть преодолена. Достаточно отметить такие методы, как ИК-спектроскопия и метод «меченых атомов». Большая трудность заключается в определении смешанного адгезионно-когезионного отрыва. Поэтому при выборе методики определения типа отрыва необходимо обращать внимание не только на наличие функциональных групп и примесей на поверхностях субстрата и адгезива, но и на места расположения этих групп, а также на занимаемую ими площадь по отношению к общей площади контакта пленки с поверхностью.

Влияние температурно-временной характеристики на адгезионную прочность. Физико-химические процессы, которые происходят в зоне контакта, осуществляются во времени и зависят от температуры адгезива и субстрата. Изменение адгезионной прочности в зависимости от температуры и времени контакта является косвенным показателем протекающих на границе раздела фаз физико-химических процессов.

Рассмотрим некоторые характерные примеры изменения адгезионной прочности от температурно-временных характеристик. В зависимости от времени контакта определяли адгезионную прочность пленки полиэтилена путем отслаивания со скоростью 50 см/с при направлении внешнего воздействия под углом 80°. Адгезионная прочность пленки полиэтилена шириной 2 см с увеличением времени контакта от 5 до 90 мин [67] увеличивается от $0,74 \cdot 10^3$ до $3,50 \times 10^3$ Дж/м², а затем при увеличении времени контакта от 90 до 150 мин происходит некоторое снижение адгезионной прочности от $3,50 \cdot 10^3$ до $2,95 \cdot 10^3$ Дж/м².

Обычно одновременно с оценкой влияния на адгезионную прочность времени контакта определяют и влияние температуры. Так, адгезионная прочность пленки поливинилбутиралевого фольги к стеклу при температуре 60 °С увеличивается от 60 до 140 Дж/м² при росте времени контакта от 1 до 20 ч. При таком же увеличении времени контакта, но при температуре 100 °С адгезионная прочность растет от 200 до 850 Дж/м². Дальнейшее увеличение времени контакта до 200 ч практически не влияет на адгезионную прочность.

Изменение адгезионной прочности в зависимости от температуры имеет место при адгезионном и аутогезионном взаимодействии двух металлов. Одновременно наблюдается диффузия металлов, начало которой связано с определенной температурой. Температура, при которой происходит диффузия и наблюдается аутогезия однородных металлов, примерно в два раза меньше температуры плавления и составляет [139]:

Металл	Pt	Ni	Au	Ag	Pb	In
Температура диффузии, К	880	780	520	480	300	300
Температура плавления, К	2046	1728	1315	1233	600	429

Возникновение диффузии обуславливает наличие аутогезионного взаимодействия, для нарушения которого необходима внешняя сила. Подобные процессы наблюдаются в случае адгезии металлов.

Таким образом, диффузия является одной из причин увеличения аутогезионного и адгезионного взаимодействия с ростом температуры. Изменение адгезионной прочности в зависимости от температуры может быть оценено количественно. Для этой цели работу отрыва пленок можно представить в виде [136]:

$$W_{отр} = A_0 \exp(E_k/RT_k) \text{ или } \lg W_{отр} = \lg A_0 + (E_k/2,3)(1/RT_k) \quad (\text{III}, 72)$$

где A_0 — опытная константа; E_k — энергия связи на 1 моль при контакте адгезива и субстрата; R — универсальная газовая постоянная; T_k — температура в зоне контакта.

Если энергия связи составляет $E_k = 3,7$ кал/моль (или 15,5 Дж/моль), то с учетом формулы (III,72) получим следующее выражение для работы отрыва:

$$\lg W_{\text{отр}} = 4,63 - (818/T_k) \quad (\text{III},73)$$

В соответствии с формулой (III,73) имеет место уменьшение адгезионной прочности с ростом обратной температуры ($1/T_k$), т. е. с ростом температуры адгезионная прочность должна увеличиваться.

При энергии связи, равной $E_k = 10,7$ кал/моль (или 45 Дж/моль), выражение для определения адгезионной прочности будет иметь следующий вид:

$$\lg W_{\text{отр}} = -4,91 + (2334/T_k) \quad (\text{III},74)$$

Сопоставляя уравнения (III,73) и (III,74), можно сделать заключение, что при использовании уравнения (III,74) имеет место обратно пропорциональная зависимость адгезионной прочности от температуры.

Таким образом, в зависимости от соотношения между величинами A_0 и E_k , входящими в формулу (III,72), можно получить различную зависимость адгезионной прочности от температуры формирования адгезионной связи. Связь между температурой формирования адгезионных связей и адгезионной прочностью была установлена для пленок, полученных из наполненного тальком полиэтилена. В качестве субстрата применяли стальную холоднокатанную фольгу. Адгезионную прочность оценивали методом отслаивания.

Рост адгезионной прочности в зависимости от температуры можно представить при помощи некоторой величины $\Delta W_{\text{отр}}$, равной [142]:

$$\Delta W_{\text{отр}}^l = k (W_{\text{отр}}^{\text{макс}} - W_{\text{отр}}^l)^n \quad (\text{III},75)$$

где $W_{\text{отр}}^{\text{макс}}$ — максимальное значение адгезионной прочности; $W_{\text{отр}}^l$ — текущее значение адгезионной прочности; k и n — опытные коэффициенты.

Величина $\Delta W_{\text{отр}}^l$ характеризует изменение адгезионной прочности по сравнению с максимальным ее значением. Коэффициент n учитывает изменение равновесной адгезии в зависимости от температуры в интервале 110—250 °С, а коэффициент k показывает влияние температуры на адгезионную прочность. Опытным путем определены значения коэффициента k , изменяющиеся примерно в 1,2—2,5 раза. Ниже приведены данные, характеризующие связь коэффициента n с энергией активации при адгезионном взаимодействии некоторых марок полиэтилена и стали (С — сталь обычная; СТ — сталь трапленая):

Марки полиэтилена	ПЭ-С	ПЭ-СТ	ПЭН-С	ПЭН-СТ
Энергия активации при 160 °С, Дж/моль	40	56	54	130
Коэффициент n	1,5	1,8	3,0	4,2

По мере роста энергии активации наблюдается увеличение коэффициента n и рост адгезионного взаимодействия.

Итак, физико-химические процессы зависят от температурно-временных характеристик и влияют на адгезионную прочность.

Влияние температурно-временной характеристики на площадь фактического контакта. Адгезия и адгезионная прочность определяются не только энергией связи, но и числом этих связей. Число связей зависит от площади фактического контакта между адгезивом и субстратом, которая изменяется в зависимости от температурно-временной характеристики.

Влияние на адгезионную прочность площади фактического контакта в зависимости от температурно-временной характеристики исследовали [9] применительно к адгезии пленки полиэтилена. Для образования этой пленки расплав экструзионным способом наносили на алюминиевую фольгу. Расплав копировал неровности поверхности субстрата (алюминиевую фольгу). Пленка полиэтилена после остывания принимала рельеф, характерный для поверхности фольги. Расчет фактической площади контакта проводили по высоте выступов пленки, рельеф которой представлял зеркальное отображение рельефа фольги. На пленке обнаружены выступы, сечение которых соответствует треугольнику и цилиндру.

При затекании расплава в выемы треугольной формы площадь фактического контакта равна:

$$S_1 = 2n_1 l_i = 2n_1 (H_i / \cos \alpha) \quad (\text{III}, 76)$$

где n_1 — число борозд на единицу поверхности фольги; H_i — среднее значение высоты треугольника, равное глубине затекания расплава; α — угол в соответствии с рис. III,12.

Величины, входящие в правую часть уравнения (III,76), определяли на основе анализа профилограмм.

При затекании адгезива в выем цилиндрической формы площадь фактического контакта будет пропорциональна глубине затекания H_i и с учетом уравнения (III,76) равна:

$$S_2 = \pi d H_i = \pi d^2 \sqrt{P\tau/\eta} \quad (\text{III}, 77)$$

где d — диаметр цилиндрического выема; P , τ , η — давление, время контакта и вязкость расплава соответственно.

Суммарная площадь фактического контакта при учете выемов треугольной и цилиндрической формы в расчете на единицу площади фольги при затвердевании расплава полиэтилена равна:

$$S = 2n_1 (H_i / \cos \alpha) (1 + n_2 \pi^2 d^2 \sqrt{P\tau/\eta}) \quad (\text{III}, 78)$$

где n_2 — число пор на единицу поверхности борозды (поры возникали в том случае, когда фольга подвергалась травлению).

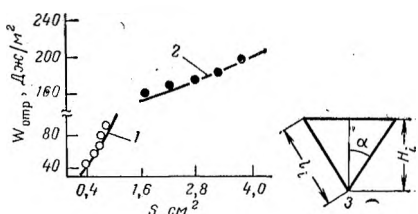


Рис. III,12. Зависимость адгезионной прочности, определяемой методом отслаивания пленки полиэтилена от алюминиевой фольги, от площади фактического контакта при температуре расплава адгезива:

1 — 120; 2 — 190 °С; 3 — профиль выема фольги.

Адгезионная прочность так же, как и равновесная адгезия (см. с. 15), равна адгезионной прочности $\bar{W}_{отр}$, приходящейся на единицу связи между адгезивом и субстратом, умноженной на число этих связей. Поэтому адгезионная прочность будет равна [9]:

$$W_{отр} = \bar{W}_{отр} [2n_1 (H_i / \cos \alpha) (1 + n_2 \pi^2 d^2 \sqrt{P\tau/\eta})] \quad (\text{III, 79})$$

Количественно влияние температурно-временной характеристики на площадь фактического контакта и адгезионную прочность в соответствии с уравнениями (III,77)—(III,79) определяется величиной $\sqrt{P\tau/\eta}$. Помимо вязкости расплава η и времени τ в эту величину входит давление P , от которого зависит степень копирования расплавом адгезива неровности поверхности субстрата и в целом площадь фактического контакта. Влияние величины $\sqrt{P\tau/\eta}$ на адгезионную прочность в связи с формированием пленок будет рассмотрено в гл. V (см. с. 248).

Зависимость адгезионной прочности от площади фактического контакта представлена на рис. III,12. Адгезионная прочность определяется температурой расплава адгезива. При температуре 120 °С площадь фактического контакта формируется главным образом за счет затекания расплава в борозды и определяется уравнением (III,77). При температуре расплава 190 °С резко снижается его вязкость и в соответствии с уравнением (III,78) увеличивается площадь фактического контакта за счет затекания расплава в поры. Наклон кривых 1 и 2 рис. III,12 обусловлен числом связей на единицу площади контакта.

Таким образом, изменение адгезионной прочности в зависимости от температурно-временной характеристики является еще одним доказательством справедливости равенства (1,2) и его количественной интерпретации — адгезионная прочность равна прочности единичной связи, умноженной на их число.

● Адгезия пленок в жидкой (водной) среде

● § 15. Особенности адгезии пленок в жидкой среде

Сопоставление адгезионной прочности пленок в воздушной и в жидкой средах. Особенности адгезионного взаимодействия пленок в жидкой и воздушной средах можно сравнить опытным путем при помощи количественных показателей адгезионной прочности для аналогичных систем. Чаще в качестве жидкой среды применяют воду. Поэтому прежде всего сопоставим адгезионную прочность пленок в водной и воздушной средах.

Изучали адгезионную прочность некоторых пленок в воздушной и водной средах к таким поверхностям, как алюминий, нержавеющая сталь и медь [143]. В качестве адгезива применяли покрытия на основе следующих смол: алкидных (АС), эпоксидных (ЭС), бутадиенстирольного сополимера (БСС), терморективных акрильных (ТРС), меламиноэпоксидных (МЭС). Если на воздухе адгезионная прочность этих пленок находится в пределах $(1,76 \div 4,0) \times 10^7$ Па, то в водной среде адгезионная прочность, определяемая нормальным отрывом, снижается. После нахождения прилипшей пленки в течение 10—15 ч в воде адгезионная прочность по сравнению с воздухом снижается: для АС и ЭС примерно на 80—90%, а для ТРС, МЭС, БСС — на 70%. Приведенные данные свидетельствуют о значительном снижении адгезионной прочности при попадании системы из воздушной в водную среду.

Адгезионная прочность в водной среде зависит от температуры этой среды. Если при изменении температуры воздушной среды от 20 до 100 °С адгезионная прочность эпоксидных пленок к алюминию, определяемая сдвигом, остается практически постоянной и составляет $9,5 \cdot 10^8$ Дж/м², то при увеличении температуры воды адгезионная прочность уменьшается и принимает следующие значения [131]:

Температура воды, °С	1	20	50	85	95	100
Адгезионная прочность $\cdot 10^8$, Дж/м ²	8,2	7,7	7,1	5,9	3,7	3,5

Приведенные данные свидетельствуют о том, что адгезионная прочность в воде меньше, чем в воздушной среде, причем с повышением температуры воды адгезионная прочность уменьшается, что особенно заметно, когда температура воды превышает 85 °С.

Помимо температуры на адгезионную прочность оказывает влияние время нахождения системы в жидкой среде и свойства этой среды.

● ТАБЛИЦА IV,1. Работа расщепления кристаллов слюды в различных средах [8, 18]

Среда	Диэлектрическая проницаемость при 20 °С	Работа расщепления, Дж/м ²	
		мусковита	флогопита
Воздух			
сухой	1	1,15	2,50
влажный	1	0,55	1,25
Бензол	2,3	0,65	1,40
Спирт этиловый	25,2	0,36	0,75
Вода дистиллированная	80,0	0,25	0,46

Так, адгезионная прочность эпоксидной эмали к стальной поверхности при помещении образца из воздушной в водную среду снижалась от $4,6 \cdot 10^7$ до $2,8 \cdot 10^6$ Па при экспозиции 20 ч, а при кратковременном погружении в воду адгезионная прочность уменьшалась незначительно, лишь до $2,8 \cdot 10^7$ Па, т. е. менее чем в два раза [131].

В качестве жидкой среды может быть использована не только вода, но и другие жидкости. В табл. IV,1 приведены данные по работе расщепления слюды в различных жидких средах и для сравнения — в воздушной среде.

Данные табл. IV,1 показывают, что работа расщепления слюды как мусковита, так и флогопита в жидкой среде меньше, чем в воздушной. Причем с повышением диэлектрической проницаемости жидкости работа расщепления снижается.

Жидкая среда оказывает влияние на адгезионную прочность не только в том случае, когда систему (адгезив вместе с субстратом) помещают в жидкую среду, но и при нахождении жидкости в составе прилипшей пленки. Это влияние можно иллюстрировать на примере адгезии пленки поливинилбутираля к поверхности стекла:

Содержание влаги в пленке, %	0,2	0,4	1,2	2,0
Адгезионная прочность, Дж/м ²	1800	1300	500	100

С увеличением влажности пленки от 0,2 до 2,0%, т. е. в 10 раз, адгезионная прочность пленки, определяемая методом отслаивания, снижается в 18 раз [136].

К числу других причин, определяющих адгезионную прочность пленок в жидкой среде, можно отнести процесс формирования покрытия, который осуществляется в воздушной среде. Как уже отмечалось, адгезионная прочность зависит от того, в каких условиях формируется покрытие: в условиях атмосферного давления или в вакууме. Влияние процесса формирования покрытия на адгезионную прочность в водной среде исследовали [137] применительно к пленкам полиэтилена, прилипшим к следующим металлическим поверхностям: титану, стали, дюралюминию, никелю, меди

и свинцу. Адгезионная прочность покрытий, сформированных на воздухе и помещенных затем в воду на 2,5—3 ч, снижалась от $1,5 \times 10^7$ Па до 0. В то же время эти же покрытия, сформированные в условиях вакуума ($1,3 \cdot 10^{-3}$ Па), за 40 ч нахождения в жидкой среде не теряют своей адгезионной прочности. Только при времени нахождения покрытия в воде более 40 ч адгезионная прочность несколько падает [137]. Указанные закономерности справедливы для всех перечисленных субстратов, кроме свинца. У свинца адгезионная прочность пленок полиэтилена не зависит от условий формирования покрытий (вакуум, воздух при атмосферном давлении, среда аргона) и снижается уже после 7,5 мин нахождения системы в воде.

По сравнению с воздушной средой в жидкости изменяется отношение между адгезионной прочностью и равновесной работой адгезии [см. соотношение (1,7)]. Это изменение обусловлено тем, что работа, затрачиваемая на деформацию пленки W_d , на преодоление электрического взаимодействия W_e и на другие неучтенные потери, в жидкой среде отличается от работы в воздушной среде. Кроме того, равновесная работа адгезии W_a в жидкой среде будет не такой, какой она является в воздушной среде.

В некоторых случаях можно провести сравнение между адгезионной прочностью и работой деформации пленки в процессе ее отрыва в водной и воздушной средах. Деформацию оценивали путем удлинения пленки (в %) в процессе ее отрыва по отношению к длине прилипшей пленки. Адгезионная прочность самого покрытия в воде меньше, а удлинение больше, чем на воздухе [132]. К такому выводу пришли в результате исследования адгезионной прочности эпоксидных пленок на алюминиевой поверхности. Адгезионная прочность этих пленок в воде составляет $5,3 \cdot 10^4$ Па и удлинение равно 14—20%; на воздухе при 20 °С адгезионная прочность увеличивается и составляет $7,9 \cdot 10^5$ Па, а удлинение фактически отсутствует.

При увеличении температуры воздуха до 100 °С адгезионная прочность снижается до $4,0 \cdot 10^4$ Па, а удлинение пленки составляет 0,9—2,2%.

В данном случае различие между адгезионной прочностью в водной и воздушной средах зависит от температуры последней: при температуре 100 °С адгезионная прочность на воздухе меньше, а при температуре 20 °С — больше, чем в жидкой среде. Причем деформация максимальная в водной среде, а в условиях повышенной адгезионной прочности на воздухе при температуре 20 °С деформация пленки в процессе отрыва практически отсутствует. Приведенные данные свидетельствуют о влиянии жидкой среды на адгезионную прочность, определенную в процессе отрыва пленок.

Под действием жидкой среды можно изменить адгезионную прочность за счет работы, затрачиваемой на деформацию пленок. Для этой цели в состав среды вводят компоненты, которые способны снизить внутреннее напряжение, возникающее в процессе отрыва пленки. Для снятия внутренних напряжений, которые возникают,

например, в покрытиях из нестабилизированного полиэтилена, в жидкую среду, представляющую водный раствор ПАВ (102 Т), добавляют компонент. Этот компонент сообщает пленке эластичные свойства. Он состоит из смеси полиэфира 24 и каучука СКН-40. Изменение адгезионной прочности полиэтилена к стальной поверхности, которое определяли по числу циклов изгиба пленки до разрушения покрытия, характеризуется следующими данными [144]:

Среда	Вода	3%-ый рас- твор NaCl	1 M рас- твор H ₂ SO ₄
Число циклов до разрушения			
без добавок	430	350	180
с добавкой	590	420	470

Приведенные данные свидетельствуют о том, что после введения добавки число циклов до разрушения покрытий увеличивается. Это соответствует увеличению адгезионной прочности за счет снижения потерь на деформацию пленки в процессе отрыва и снятия внутренних напряжений, возникающих при этом.

Итак, при помещении прилипшей пленки в жидкую среду происходит изменение адгезионной прочности по сравнению с воздушной средой. В рассмотренных нами случаях наблюдается снижение адгезионной прочности. Однако в некоторых случаях имеет место рост адгезионной прочности при помещении прилипшей пленки в жидкую среду. Это может быть вызвано химическим взаимодействием между контактирующими телами, которое инициируется жидкой средой.

В качестве примера влияния жидкой среды рассмотрим адгезионную прочность некоторых пленок на стальных поверхностях. Уменьшение адгезионной прочности в воде характерно для покрытий из поликапролактана: на воздухе адгезионная прочность составляет $5 \cdot 10^4$ Па, в воде она снижается до нуля в течение нескольких минут. Подобное снижение адгезионной прочности наблюдается также для пленок, сформированных из алкидных и эпоксидных смол [29].

Для полиэтиленовых пленок и пленок из поликапроамида на стальной поверхности действие водной среды будет аналогичным. Так, адгезионная прочность полиэтиленовых пленок в воде снижается от $2,4 \cdot 10^{-3}$ до $1,6 \cdot 10^{-3}$ Па по сравнению с воздушной средой, а затем после извлечения системы из водной среды и 57 ч нахождения на воздухе адгезионная прочность восстанавливается до $2,4 \cdot 10^{-3}$ Па.

Подобная закономерность имеет место для этих же покрытий после выдерживания их в ксилоле в течение 25 ч: адгезионная прочность снижается от 5 Дж/м² до 0, а после помещения в сухой воздух в течение 57 ч она восстанавливается до исходного значения. Восстановление адгезионной прочности наблюдается, таким образом, не только в среде полярной (вода, ацетон), но и неполярной, к которой относятся такие жидкости, как ксилол и бензол. Такое восстановление объясняется тем, что адгезионное взаимодействие обус-

ловлено не только дисперсионными силами, а иондипольными и водородными связями. Возможен переход атома металла субстрата в цепь макромолекулы полимера, образующего адгезив. В воде такая связь может рваться, а в сухой атмосфере воздуха она восстанавливается [29].

Итак, помимо воды и водных растворов на адгезионную прочность оказывают влияние и другие жидкие среды, в том числе органические растворители. В некоторых случаях на пленки воздействуют смазочные материалы. В работе [145] проводили сопоставление адгезионной прочности карбамидоформальдегидного покрытия в водной среде и в среде трансформаторного масла. Толщина покрытия составляла 400—600 мкм. После выдерживания этого покрытия в трансформаторном масле в течение суток адгезионная прочность снижалась в два раза, а в течение месяца — в четыре раза. После трех месяцев выдержки этого покрытия в воде адгезионная прочность самопроизвольно нарушалась. Изменение адгезионной прочности в жидкости по сравнению с воздушной средой может быть связано с воздействием жидкой среды на материал пленки. Выдерживание карбамидоформальдегидного покрытия в трансформаторном масле в течение трех месяцев не привело к изменению адгезионных свойств и внешнего вида покрытия. Если же это покрытие поместить в воду, то уже через сутки оно приобретает матовый оттенок и наблюдается набухание. В карбамидоформальдегидном покрытии содержатся полярные гидроксильные группы, которые способствуют набуханию покрытия в воде и противодействуют влиянию трансформаторного масла.

Кремнийорганические покрытия, материал которых не содержит функциональных групп, взаимодействующих с жидкостью, не набухают в воде и в масле. Такие покрытия не снижают своих адгезионных свойств даже после трехмесячного нахождения как в воде, так и в трансформаторном масле.

Таким образом, жидкая среда либо изменяет адгезионное взаимодействие, либо влияет на свойства покрытий, которые могут изменять адгезионную прочность.

Равновесная адгезия пленок в жидкой среде. Замена воздушной среды жидкой изменяет условия адгезии и отрыва пленок. Рассмотрим более подробно особенности адгезионного взаимодействия и отрыва пленок в жидкой среде, исходя из представлений о поверхностной энергии твердых тел и равновесной адгезии.

Термодинамически работу адгезии при контакте двух тел в жидкой среде (рис. IV,1) можно выразить по аналогии с адгезией на воздухе, которая определяется при помощи уравнения (I,3). На преодоление адгезионного взаимодействия необходимо затратить работу, равную:

$$W_a^{\text{ж}} = \sigma_{\text{T}_1\text{ж}} + \sigma_{\text{T}_2\text{ж}} - \sigma_{\text{T}_1\text{T}_2} \quad (\text{IV},1)$$

Поверхностное натяжение твердого тела на границе с жидкой средой ($\sigma_{\text{T}_1\text{ж}}$, $\sigma_{\text{T}_2\text{ж}}$) поддается измерению или расчету [2]. Поэтому

в формуле (IV,1), так же как и в формуле (I,3), неизвестной величиной является поверхностное натяжение на границе раздела двух твердых тел $\sigma_{T_1T_2}$. Рассмотрим условие, которое позволит исключить неизвестную величину $\sigma_{T_1T_2}$ и выразить ее через те величины, которые поддаются измерению или расчету.

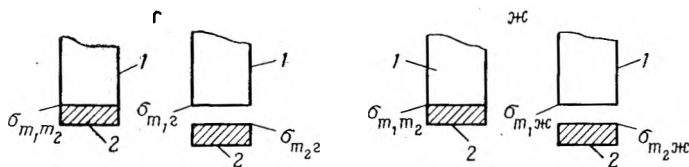


Рис. IV.1. Схема адгезионного взаимодействия адгезива (2) и субстрата (1) в газовой (г) и жидкой (ж) средах.

По аналогии с формулой (III,10) при нахождении поверхности в жидкой среде поверхностное натяжение на границе раздела двух твердых фаз равно:

$$\sigma_{T_1T_2} = \sigma_{T_1T_2} + \sigma_{T_2T_2} - 2 \left[(\sigma_{T_1T_2}^d \sigma_{T_2T_2}^d)^{1/2} + (\sigma_{T_1T_2}^p \sigma_{T_2T_2}^p)^{1/2} \right] \quad (IV,2)$$

где $\sigma_{T_2T_2}^d$, $\sigma_{T_2T_2}^p$ — дисперсионная и полярная компоненты поверхностного натяжения соответственно.

С учетом уравнения (IV,2) по аналогии с адгезионным взаимодействием в воздушной среде (см. с. 110) равновесная работа адгезии пленок в жидкой среде равна:

$$W_a^{ж} = 2 \left[(\sigma_{T_1T_2}^d \sigma_{T_2T_2}^d)^{1/2} + (\sigma_{T_1T_2}^p \sigma_{T_2T_2}^p)^{1/2} \right] \quad (IV,3)$$

Обычно в случае взаимодействия двух тел как в газовой, так и в жидкой средах [2] дисперсионная компонента поверхностного натяжения превышает полярную. В этих условиях равновесная работа адгезии пленок в жидкой среде может быть выражена при помощи упрощенной формулы:

$$W_a^{ж} = 2 (\sigma_{T_1T_2}^d \sigma_{T_2T_2}^d)^{1/2} \quad (IV,4)$$

Формулы (IV,3) и (IV,4) позволяют получить выражение для равновесной работы адгезии в жидкой среде. Подобное выражение для работы адгезии в газовой среде получают с использованием формул (I,3) и (I,53).

По известным значениям равновесной работы адгезии в газовой и жидкой средах можно определить разность между ними, которую обозначим через ΔW_a :

$$\Delta W_a = W_a^g - W_a^{ж} \quad (IV,5)$$

Таким образом, величина ΔW_a показывает, насколько равновесная работа адгезии пленок в газовой среде больше, чем в жидкой среде, для одной и той же системы адгезив — субстрат. Для полу-

чения значений ΔW_a были проведены исследования по адгезии пленок полиэтилена к окисленной поверхности алюминия [23]. Для расчета равновесной работы адгезии в газовой среде в соответствии с формулой (I,53) необходимо знать дисперсионную компоненту поверхностного натяжения пленки полиэтилена $\sigma_{T_2\Gamma}^d$ и окисленной поверхности алюминия $\sigma_{T_1\Gamma}^d$. При отсутствии полярной компоненты поверхностных натяжений для этих тел получены следующие значения дисперсионной компоненты поверхностного натяжения: для окиси алюминия $\sigma_{T_1\Gamma}^d = 100$ мДж/м², для полиэтилена $\sigma_{T_2\Gamma}^d = 36$ мДж/м². В этих условиях дисперсионная компонента определяет величину поверхностного натяжения [24].

Равновесная работа адгезии в газовой среде W_a^r , полученная по формуле (I,53), равна 120 мДж/м². В то же время равновесная работа адгезии в жидкой среде для этих же поверхностей W_a^j , рассчитанная по формуле (IV,4), равна -312 мДж/м². На основании условия (IV,5) ΔW_a равна 432 мДж/м². Отрицательное значение W_a^j показывает, что адгезионная связь в жидкой среде самопроизвольно нарушается. Для ее восстановления необходимо приложить внешнюю работу или изменить свойства (в частности, поверхностное натяжение) контактирующих тел.

Определение величины ΔW_a по известным поверхностным натяжениям контактирующих тел $\sigma_{T_1\Gamma}$ и $\sigma_{T_2\Gamma}$ представляет определенную трудность. Поэтому ΔW_a выражают при помощи других величин, которые поддаются довольно точному нахождению.

Равновесную работу адгезии в газовой и жидкой средах W_a^r и W_a^j можно рассчитать по известному краевому углу θ и поверхностному натяжению жидкости на границе с газовой средой $\sigma_{ж\Gamma}$ или жидкости на границе с воздушной средой при помощи уравнения Юнга [2]. Эти величины легко поддаются измерению для всех поверхностей, которые выступают в качестве адгезива или субстрата, при смачивании их различными жидкостями.

Величины поверхностных натяжений $\sigma_{T_1ж}$ и $\sigma_{T_2ж}$, входящих в формулу (IV,4), можно выразить при помощи краевого угла смачивания и поверхностного натяжения на границе жидкости с газовой средой:

$$\sigma_{T_1ж} = \sigma_{T_1\Gamma} - \sigma_{ж\Gamma} \cos \theta_{T_1ж} \quad (IV,6)$$

$$\sigma_{T_2ж} = \sigma_{T_2\Gamma} - \sigma_{ж\Gamma} \cos \theta_{T_2ж}$$

Комбинируя уравнения (I,3), (IV,1) и (IV,6), получим выражение, связывающее равновесную работу адгезии в газовой и жидкой средах:

$$W_a^j = W_a^r - \sigma_{ж\Gamma} (\cos \theta_{T_1ж} + \cos \theta_{T_2ж}) \quad (IV,7)$$

На основе формулы (IV,7) можно определить величину ΔW_a :

$$\Delta W_a = \sigma_{ж\Gamma} (\cos \theta_{T_1ж} + \cos \theta_{T_2ж}) \quad (IV,8)$$

в формуле (IV,1), так же как и в формуле (I,3), неизвестной величиной является поверхностное натяжение на границе раздела двух твердых тел $\sigma_{T_1T_2}$. Рассмотрим условие, которое позволит исключить неизвестную величину $\sigma_{T_1T_2}$ и выразить ее через те величины, которые поддаются измерению или расчету.

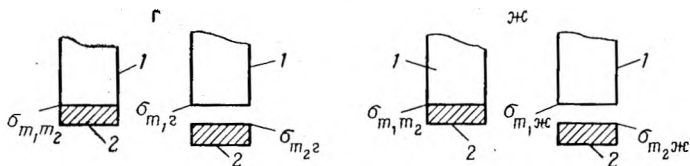


Рис. IV,1. Схема адгезионного взаимодействия адгезива (2) и субстрата (1) в газовой (г) и жидкой (ж) средах.

По аналогии с формулой (III,10) при нахождении поверхности в жидкой среде поверхностное натяжение на границе раздела двух твердых фаз равно:

$$\sigma_{T_1T_2} = \sigma_{T_1ж} + \sigma_{T_2ж} - 2 \left[(\sigma_{T_1ж}^d \sigma_{T_2ж}^d)^{1/2} + (\sigma_{T_1ж}^p \sigma_{T_2ж}^p)^{1/2} \right] \quad (IV,2)$$

где $\sigma_{гж}^d$, $\sigma_{жж}^p$ — дисперсионная и полярная компоненты поверхностного натяжения соответственно.

С учетом уравнения (IV,2) по аналогии с адгезионным взаимодействием в воздушной среде (см. с. 110) равновесная работа адгезии пленок в жидкой среде равна:

$$W_a^{ж} = 2 \left[(\sigma_{T_1ж}^d \sigma_{T_2ж}^d)^{1/2} + (\sigma_{T_1ж}^p \sigma_{T_2ж}^p)^{1/2} \right] \quad (IV,3)$$

Обычно в случае взаимодействия двух тел как в газовой, так и в жидкой средах [2] дисперсионная компонента поверхностного натяжения превышает полярную. В этих условиях равновесная работа адгезии пленок в жидкой среде может быть выражена при помощи упрощенной формулы:

$$W_a^{ж} = 2 (\sigma_{T_1ж}^d \sigma_{T_2ж}^d)^{1/2} \quad (IV,4)$$

Формулы (IV,3) и (IV,4) позволяют получить выражение для равновесной работы адгезии в жидкой среде. Подобное выражение для работы адгезии в газовой среде получают с использованием формул (I,3) и (I,5,3).

По известным значениям равновесной работы адгезии в газовой и жидкой средах можно определить разность между ними, которую обозначим через ΔW_a :

$$\Delta W_a = W_a^г - W_a^{ж} \quad (IV,5)$$

Таким образом, величина ΔW_a показывает, насколько равновесная работа адгезии пленок в газовой среде больше, чем в жидкой среде, для одной и той же системы адгезив — субстрат. Для полу-

чения значений ΔW_a были проведены исследования по адгезии пленок полиэтилена к окисленной поверхности алюминия [23]. Для расчета равновесной работы адгезии в газовой среде в соответствии с формулой (I,53) необходимо знать дисперсионную компоненту поверхностного натяжения пленки полиэтилена $\sigma_{т,г}^d$ и окисленной поверхности алюминия $\sigma_{т,г}^d$. При отсутствии полярной компоненты поверхностных натяжений для этих тел получены следующие значения дисперсионной компоненты поверхностного натяжения: для окиси алюминия $\sigma_{т,г}^d = 100$ мДж/м², для полиэтилена $\sigma_{т,г}^d = 36$ мДж/м². В этих условиях дисперсионная компонента определяет величину поверхностного натяжения [24].

Равновесная работа адгезии в газовой среде W_a^r , полученная по формуле (I,53), равна 120 мДж/м². В то же время равновесная работа адгезии в жидкой среде для этих же поверхностей $W_a^{жк}$, рассчитанная по формуле (IV,4), равна -312 мДж/м². На основании условия (IV,5) ΔW_a равна 432 мДж/м². Отрицательное значение $W_a^{жк}$ показывает, что адгезионная связь в жидкой среде самопроизвольно нарушается. Для ее восстановления необходимо приложить внешнюю работу или изменить свойства (в частности, поверхностное натяжение) контактирующих тел.

Определение величины ΔW_a по известным поверхностным натяжениям контактирующих тел $\sigma_{т,г}$ и $\sigma_{т,г}$ представляет определенную трудность. Поэтому ΔW_a выражают при помощи других величин, которые поддаются довольно точному нахождению.

Равновесную работу адгезии в газовой и жидкой средах W_a^r и $W_a^{жк}$ можно рассчитать по известному краевому углу θ и поверхностному натяжению жидкости на границе с газовой средой $\sigma_{жг}$ или жидкости на границе с воздушной средой при помощи уравнения Юнга [2]. Эти величины легко поддаются измерению для всех поверхностей, которые выступают в качестве адгезива или субстрата, при смачивании их различными жидкостями.

Величины поверхностных натяжений $\sigma_{т,ж}$ и $\sigma_{т,ж}$, входящих в формулу (IV,1), можно выразить при помощи краевого угла смачивания и поверхностного натяжения на границе жидкости с газовой средой:

$$\sigma_{т,ж} = \sigma_{т,г} - \sigma_{жг} \cos \theta_{т,ж} \quad (IV,6)$$

$$\sigma_{т,ж} = \sigma_{т,г} - \sigma_{жг} \cos \theta_{т,ж}$$

Комбинируя уравнения (I,3), (IV,1) и (IV,6), получим выражение, связывающее равновесную работу адгезии в газовой и жидкой средах:

$$W_a^{жк} = W_a^r - \sigma_{жг} (\cos \theta_{т,ж} + \cos \theta_{т,ж}) \quad (IV,7)$$

На основе формулы (IV,7) можно определить величину ΔW_a :

$$\Delta W_a = \sigma_{жг} (\cos \theta_{т,ж} + \cos \theta_{т,ж}) \quad (IV,8)$$

В соответствии с формулами (IV,7) и (IV,8) для определения величины ΔW_a необходимо знать поверхностное натяжение жидкой среды на границе с газовой $\sigma_{жг}$ и краевые углы смачивания адгезива и субстрата $\theta_{г,ж}$ и $\theta_{т,ж}$. Определение этих величин не представляет трудности.

Из формулы (IV,7) можно получить упрощенное выражение при условии, что смачивание адгезива и субстрата будет одинаковым, т. е. когда $\theta_{г,ж} = \theta_{т,ж} = \theta$, то $\Delta W_a = 2\sigma_{жг} \cos \theta$. Если адгезионное взаимодействие возникает между двумя поверхностями, которые полностью смачиваются, т. е. когда $\theta_{г,ж} = \theta_{т,ж} = 0$, то величина ΔW_a в этом случае равна: $\Delta W_a = 2\sigma_{жг}$, т. е. удвоенному поверхностному натяжению жидкости на границе с газовой средой.

Для нахождения величины ΔW_a были проведены экспериментальные исследования по определению смачивания адгезива и субстрата. Данные этих исследований и полученные на их основе рассчитанные по формуле (IV,8) значения величины ΔW_a представлены в табл. IV,2 [24].

Из приведенных данных следует, что в большинстве случаев величина ΔW_a положительная. Это в соответствии с формулой (IV,5) означает, что $W_a^r > W_a^k$, т. е. равновесная работа адгезии в жидкой среде меньше, чем в воздушной. Отрицательное значение W_a^k в водной среде означает самопроизвольное нарушение адгезионного взаимодействия.

Следует заметить, что при рассмотрении величины ΔW_a и возможности самопроизвольного отрыва пленок не учитывалось отсутствие равенства между равновесной работой адгезии и работой отрыва пленок, т. е. адгезионной прочностью. В связи с этим необходимо сопоставить значения адгезионной прочности $W_{отр}$ и обратной работы адгезии в воздушной W_a^r и жидкой W_a^k средах. Обратимая работа адгезии в воздушной среде определяется при помощи уравнения (I,3), а в жидкой среде — при помощи термодинамического уравнения (IV,4).

● ТАБЛИЦА IV,2. Экспериментальные данные смачивания полиэтилена и алюминия и расчетные значения величины ΔW_a

Жидкости	$\sigma_{жг}$, мДж/м ²	Краевой угол смачивания, градус		ΔW_a , мДж/м ²
		$\theta_{г,ж}$	$\theta_{т,ж}$	
Вода	72,2	98	76	-7
Этанол (10%-ый)	51,3	90	64	14
Глицероль	63,4	82	60	28
Метанол (50%-ый)	35,0	60	54	35
Этиленгликоль	48,3	70	51	40
Этанол	22,7	20	0	44
n-Бутанол	24,7	10	0	49

Отношение между адгезионной прочностью и равновесной работой адгезии в воздушной и жидкой средах равно [24]:

$$W_{отр}^{ж} / W_{отр}^{г} = W_a^{ж} / W_a^{г} \quad (IV, 9)$$

Из уравнения (IV,9) следует, что отношение равновесной работы адгезии в жидкой и воздушной средах равно отношению адгезионной прочности в тех же средах для тех же систем. Однако условие (IV,9) проверено для ограниченного числа жидкостей. Для пяти испытываемых жидкостей (воды, 10%-го водного раствора этанола, 50%-го водного раствора метанола, этанола и *n*-бутанола) условие (IV,9) соблюдается. В то же время для глицероля и этиленгликоля наблюдаются существенные отклонения от соотношения (IV,9). Эти отклонения объясняют [24] повышенной вязкостью данных соединений. Поэтому соотношение (IV,9) носит частный характер.

Связь между равновесной работой адгезии и адгезионной прочностью при отрыве пленок методом отслаивания была рассмотрена в гл. I (см. с. 34). Эта связь определяется соотношением (I,36) в зависимости от скорости отслаивания пленки.

Таким образом, имеется принципиальная возможность связать равновесную работу адгезии с адгезионной прочностью при нахождении системы в жидкой среде. Кроме того, прослеживается определенная связь между адгезионной прочностью и равновесной адгезией при нахождении системы в воздушной и жидкой средах.

Обратимся еще раз к данным табл. IV,2. Как уже было сказано, отрицательное значение величины $W_a^{ж}$ означает возможность самопроизвольного отрыва пленок. Условия для самопроизвольного отрыва пленок, когда преодолевается адгезионная прочность и когда нарушается равновесная адгезия, характеризующаяся величиной $W_a^{ж}$, неодинаковы. В процессе отрыва пленки при определении адгезионной прочности в результате деформации в пленке возникают внутренние напряжения $\sigma_{вн}$, которые должны превышать адгезионное взаимодействие. Условие отрыва пленок можно выразить следующим образом [23]:

$$\partial W_a / \partial L = 0 \text{ для } \sigma_{вн} = \sigma_{вн}^{кр} \quad (IV, 10)$$

где L — длина прилипшей пленки; $\sigma_{вн}^{кр}$ — критические внутренние напряжения, при которых происходит самопроизвольное отслаивание пленки.

Для случая, когда твердые поверхности соприкасаются с газовой средой, не воздействующей на эти поверхности, нарушение адгезионной прочности произойдет, когда ее значение будет равно:

$$2LW_a^{г} - [2\pi L^2 (\sigma_{вн г}^{кр})^2 / E_g] = 0 \quad (IV, 11)$$

где E_g — модуль Юнга в газовой среде.

Из уравнения (IV,11) можно выразить условия самопроизвольного отрыва пленок длиной L в жидкой среде:

$$W_{отр}^{ж} = W_a^{ж} - [\pi L (\sigma_{вн ж}^{кр})^2 / E_{ж}] = 0 \quad (IV, 12)$$

где $E_{ж}$ — модуль Юнга материала пленки в жидкой среде.

Когда жидкость не растворяет адгезив или субстрат, то при $E_{ж} = E_{г}$ и $\sigma_{вн г}^{кр} \neq \sigma_{вн ж}^{кр}$ из уравнений (IV,11) и (IV,12) можно найти отношение между критическими внутренними напряжениями в жидкой и газовой средах и работой адгезии в жидкой и газовой средах:

$$\left(\sigma_{вн ж}^{кр} / \sigma_{вн г}^{кр}\right)^2 = W_a^{ж} / W_a^г \quad (IV,13)$$

Согласно уравнению (IV,13) при снижении адгезии после помещения системы в жидкую среду, т. е. при уменьшении величины $\sigma_{вн ж}^{кр} / \sigma_{вн г}^{кр}$, отношение $W_a^{ж} / W_a^г$ понижается. Когда критические внутренние напряжения в жидкой среде значительно меньше, чем в воздушной, т. е. когда $\sigma_{вн ж}^{кр} < \sigma_{вн г}^{кр}$, то самопроизвольное отслаивание пленки в жидкой среде будет более интенсивным, чем в воздушной. Однако следует иметь в виду, что при помощи соотношения (IV,13) определяется равновесная работа адгезии, а само условие выведено из предположения, что адгезионная прочность равна нулю. В случае, если равновесные работы адгезии в воздушной и жидкой средах равны между собой ($W_a^{ж} \approx W_a^г$), то критические внутренние напряжения покрытия на воздухе и в жидкой среде будут иметь одно и то же значение.

Изменение адгезии пленок в жидкой среде. Термодинамический подход к определению равновесной работы адгезии позволяет наметить пути управления величиной адгезионного взаимодействия. В соответствии с условием (IV,13) и уравнениями (IV,1) — (IV,9) изменить адгезию пленок в жидкой среде можно путем изменения поверхностного натяжения твердых тел. Такое изменение можно осуществить путем модификации контактирующих поверхностей, т. е. так же, как и в случае адгезии пленок в газовой среде. Модификация поверхностей может быть достигнута применением гидрофобизирующих средств. В случае адгезии полиэтилена к окисленной поверхности алюминия такая модификация осуществлялась стеариновой кислотой.

Равновесную работу адгезии рассчитывали для двух случаев. В первом случае равновесную работу адгезии определяли на границе раздела между окисью алюминия и полиэтиленом. Поверхность алюминия не подвергали модификации. Во втором случае равновесную работу адгезии определяли на границе раздела между окисленной поверхностью алюминия с монослоем стеариновой кислоты и полиэтиленом, т. е. в условиях модификации алюминиевой поверхности. Наличие монослоя стеариновой кислоты снижает дисперсионную компоненту поверхностного натяжения окиси алюминия от 100 до 24 мДж/м², в то же время поверхностное натяжение полиэтилена остается неизменным и равным 36 мДж/м². Снижение поверхностного натяжения алюминия под действием стеариновой кислоты изменяет равновесную работу адгезии в воздушной $W_a^г$ и в жидкой $W_a^{ж}$ средах. Значения равновесной работы адгезии будут следующими [23]:

Поверхности	Обычная	Модифицированная монослоем стеариновой кислоты
Равновесная работа адгезии, мДж/м ²		
на воздухе W_a^r	120	56
в водной среде $W_a^{жк}$	-312	101,8
Величина ΔW_a , мДж/м ²	432	-45,8

Из приведенных данных следует, что наличие монослоя стеариновой кислоты понижает равновесную работу адгезии W_a^r в воздушной среде, одновременно увеличивая работу адгезии в жидкой среде $W_a^{жк}$. Работа адгезии в жидкой среде становится положительной, что свидетельствует о невозможности самопроизвольного нарушения равновесных адгезионных связей. Разница между работами адгезии на воздухе и в жидкости становится отрицательной, что показывает превышение работы адгезии в жидкой среде по сравнению с воздушной.

Таким образом, путем модификации поверхности, в данном случае при помощи стеариновой кислоты, можно добиться увеличения адгезионного взаимодействия при нахождении контактирующих поверхностей в водной среде по сравнению с воздушной средой.

Изменение адгезии после обработки поверхности жирными кислотами отмечали [146] также по отношению к стальной поверхности (сталь марки Х18Н9Т). Применяли стеариновую и олеиновую кислоты, которые наносили на стальную поверхность методом окунания. После сушки образовывался слой кислоты на обеих сторонах полиэтиленовой пленки, каждая сторона этой пленки соприкасалась со стальной поверхностью, т. е. пленка полиэтилена была заключена между двумя стальными поверхностями. Адгезионная прочность, определяемая методом сдвига, в зависимости от времени выдержки в воде приобретала следующие значения:

Состояние стальной поверхности	Исходная	Обработанная олеиновой кислотой	Обработанная стеариновой кислотой
Адгезионная прочность (в Па·10 ⁶)			
без выдержки	74	114	84
при времени выдержки в воде			
1 сутки	16	109	54
30 суток	3	55	18

После обработки стальной поверхности стеариновой кислотой адгезионная прочность увеличивается не столь значительно, как при обработке олеиновой кислотой. Причем на образцах, обработанных кислотами, наблюдается преимущественно когезионный отрыв по полиэтилену, а для необработанных образцов осуществляется преимущественно адгезионный отрыв. Адгезионная прочность обработанных поверхностей после выдерживания в воде даже в течение 30 суток остается достаточно высокой, особенно после обработки олеиновой кислотой.

Как уже отмечалось, под действием водной среды может происходить самопроизвольное нарушение адгезионного взаимодействия. Модификация поверхности субстрата может предотвратить этот процесс. Так, в результате модификации окисленной поверхности алюминия стеариновой кислотой увеличивается адгезионная прочность пленки полиэтилена [147].

Для усиления адгезии пленок в жидкой среде поверхности можно обрабатывать кремнийорганическими соединениями. Такую обработку использовали, например, для усиления адгезии пленок полиэтилена к поверхностям, изготовленным из алюминия, стали и магния [130].

Адгезионную прочность определяли методом сдвига и отслаиванием. В водной среде при температуре 100 °С адгезионная прочность пленки полиэтилена к алюминиевой поверхности снижалась от 0,05 Дж/м² до нуля после выдерживания образцов в течение 2 ч. В результате обработки алюминиевой поверхности кремнийорганическими соединениями адгезионная прочность увеличивалась до 0,15 Дж/м² и не снижалась в течение 20 ч выдерживания в кипящей воде [130]. Аналогичные закономерности получали после обработки стальных и магниевых поверхностей.

Таким образом, модификация поверхностей является мощным средством, противодействующим снижению адгезионной прочности в жидкой среде.

Соотношение между когезией и адгезией в жидкой среде. Так же как и в воздушной среде, в жидкости в результате внешнего воздействия на прилипшую пленку может произойти нарушение адгезионной или когезионной прочности. Рассмотрим в связи с этим особенности адгезионного и когезионного типов отрыва в условиях нахождения адгезива и субстрата в жидкой среде.

В жидкой среде может произойти когезионное нарушение прочности, условия которого можно представить в виде, аналогичном уравнению (IV,10):

$$\partial W_{\text{к}}^{\text{ж}} / \partial L = 0 \text{ для } \sigma_{\text{вн}} = \sigma_{\text{вн}}^{\text{кр}} \quad (\text{IV}, 14)$$

где $W_{\text{к}}^{\text{ж}}$ — работа когезии, отнесенная к единице длины трещины, обуславливающей когезионный отрыв.

На основании соотношения (IV,13) можно связать когезионный тип отрыва с тем внутренним напряжением, которое обуславливает этот отрыв:

$$\left(\sigma_{\text{вн ж}}^{\text{кр}} / \sigma_{\text{вн г}}^{\text{кр}} \right)^2 = \sigma_{\text{тж}} / \sigma_{\text{тг}} \quad (\text{IV}, 15)$$

$$\text{или } \left(\sigma_{\text{вн ж}}^{\text{кр}} / \sigma_{\text{вн г}}^{\text{кр}} \right)^2 = W_{\text{к}}^{\text{ж}} / W_{\text{г}}^{\text{г}}$$

При нахождении пленки в жидкой среде, которая не взаимодействует с твердыми телами, когезионная прочность определяется значениями поверхностных натяжений $\sigma_{\text{тж}}$ и $\sigma_{\text{тг}}$ и их отношением

$\sigma_{тж}/\sigma_{тг}$. Для устранения самопроизвольного когезионного разрушения отношение $\sigma_{вн ж}^{кр}/\sigma_{вн г}^{кр}$ должно быть достаточно большим. Рост величины $\sigma_{вн ж}^{кр}$ после помещения пленки в жидкую среду по сравнению с величиной $\sigma_{вн г}^{кр}$ в воздушной среде в соответствии с условиями (IV,15) обеспечивается высоким значением поверхностного натяжения $\sigma_{тж}$. Для устранения когезионного разрушения пленки в жидкой среде поверхностное натяжение твердого тела на границе с жидкой средой должно быть достаточно высоким.

Отношение (IV,15) можно получить из условия когезионного отрыва пленки на основании уравнения (I,22), согласно которому равновесная когезия равна удвоенному поверхностному натяжению твердого тела на границе с газовой (жидкой) средой.

Когезионное разрушение пленки зависит от дисперсионной и поляризационной компонент поверхностного натяжения. Жидкости, для которых соблюдается соотношение $\sigma_{жг}^d > \sigma_{жг}^p$, т. е. дисперсионная компонента поверхностного натяжения больше поляризационной компоненты, более сильно взаимодействуют с пленкой полиэтилена и действуют как вызывающие растрескивание реагенты, снижая когезию $W_k^ж$ [148].

Влияние соотношения полярной и дисперсионной компонент поверхностного натяжения на когезию можно проследить на примере адгезии пленки полиэтилена к алюминиевой поверхности, окруженной водным раствором с различным содержанием этанола. Эти данные приведены в табл. IV,3.

По мере роста дисперсионной компоненты поверхностного натяжения по отношению к поляризационной компоненте работа когезии пленки полиэтилена уменьшается (в данном случае речь идет о равновесной работе когезии). Уменьшение равновесной работы когезии в соответствии с условием (IV,15) создает благоприятные условия для растрескивания пленок. С целью предотвращения самопроизвольного растрескивания пленок следует стремиться к повышению когезии пленок, что можно достигнуть путем уменьшения соотношения $\sigma_{жг}^d/\sigma_{жг}^p$.

● ТАБЛИЦА IV,3. Когезия пленки полиэтилена на алюминиевой поверхности в зависимости от содержания этанола в водном растворе

Содержание этанола, % (масс.)	Отношение $\sigma_{жг}^d/\sigma_{жг}^p$	Когезия $W_k^ж$, мДж/м ²	Содержание этанола, % (масс.)	Отношение $\sigma_{жг}^d/\sigma_{жг}^p$	Когезия $W_k^ж$, мДж/м ²
0	0,43	105	60	1,67	27
20	0,82	51	80	2,08	23
40	1,38	32	90	2,54	21

● § 16. Влияние жидкой среды на адгезию пленок

Воздействие жидкости на прилипшие пленки. Влияние жидкости на величину адгезионной прочности и равновесную адгезию связано с воздействием жидкости на материал пленки и возможностью проникновения жидкости через пленку в зону контакта [149, 150].

Можно условно отметить два возможных механизма воздействия жидкости на прилипшие пленки. В первом случае материал пленок нейтрален по отношению к жидкой среде. Эти пленки не растворяются в жидкости; отсутствуют диффузия и набухание, а также другие явления, которые способствуют проникновению жидкости в зону контакта. Пленка выполняет роль своеобразного экрана. Подобный механизм воздействия жидкости на прилипшую пленку можно назвать условно изоляционным. Равновесная работа адгезии для этого типа воздействия жидкости в течение времени не изменяется. В то же время адгезионная прочность по сравнению с воздушной средой и в соответствии с условиями (I,7) и (I,8) может изменяться.

Во втором случае пленка не является препятствием для проникновения жидкости в зону контакта. Прилипшая пленка не может экранировать субстрат от жидкой среды. Подобный механизм воздействия жидкости на прилипшие пленки можно назвать неизоляционным. Причины проникновения жидкости в зазор между адгезивом и субстратом могут быть различными: диффузия, проницаемость, и др. Кроме того, в покрытиях могут быть дефекты в виде трещин, через которые происходит проникновение жидкости.

В результате попадания жидкости между адгезивом и субстратом между ними вместо воздушной среды образуется слой жидкости. Этот слой обуславливает изменения равновесной адгезии, адгезионной прочности и появление нового фактора, снижающего адгезию. Этим фактором является расклипывающее давление тонкого слоя жидкости. Кроме того, под воздействием жидкости могут происходить другие побочные процессы, которые оказывают влияние на адгезию. К числу этих процессов относится коррозия.

Наличие жидкости между адгезивом и субстратом изменяет поверхностное натяжение на границе раздела двух твердых фаз. По сравнению с воздушной средой вместо поверхностных натяжений $\sigma_{т,г}$ и $\sigma_{т,г}$ в жидкой среде проявляются поверхностные натяжения $\sigma_{т,ж}$ и $\sigma_{т,ж}$. Равновесная работа адгезии в жидкой среде будет определяться при помощи формулы (IV,1).

Для определения механизма воздействия жидкости на прилипшую пленку необходимо проследить за изменением адгезионной прочности в зависимости от времени контакта жидкой среды с прилипшей пленкой. Это можно показать на примере измерения адгезионной прочности к стальной проволоке лака ЭД-4100 в водной среде при температуре 80 °С (1) и смолы ЭД-5 в водном растворе, содержащем 18% (масс.) Na_2S при 70 °С (2). Адгезионная прочность указанных систем в зависимости от времени нахождения в жидкой среде изменяется следующим образом [65]:

Время нахождения в жидкости, ч	0	10	40	120	160
Адгезионная прочность (в Па·10 ⁶)					
для системы 1	320	200	30	30	30
» » 2	250	—	160	120	80

Как следует из приведенных данных, с увеличением времени контакта адгезионная прочность снижается. Причем для системы 1 в водной среде адгезионная прочность после 40 ч нахождения в жидкости остается постоянной. Для системы 2 в течение 160 ч наблюдается постепенное снижение адгезионной прочности. Оценить при помощи приведенных данных механизм воздействия жидкости на прилипшую пленку не представляется возможным.

Неизоляционный механизм воздействия жидкой среды может быть оценен количественно при помощи такого параметра, каким является проницаемость. Проницаемость характеризуется количеством жидкости, проходящей через единицу толщины покрытия в единицу времени:

$$P = K_p P$$

где K_p — константа, характеризующая проницаемость и измеряемая в г·см⁻¹·ч⁻¹ в расчете на 1 мм рт. ст.; P — парциальное давление, которое в данном случае измерено в мм рт. ст. (1 мм рт. ст. $\approx 1,3 \cdot 10^2$ Па).

Связь между проницаемостью и адгезионной прочностью была установлена [151] в случае адгезии пленки полиэтилена, прилипшей к стальной поверхности (табл. IV,4).

Для перечисленных в табл. IV,4 растворов с увеличением проницаемости адгезионная прочность снижается, а когезионный тип отрыва уступает место адгезионному.

Помимо проницаемости неизоляционный механизм воздействия жидкой среды можно оценить количественно путем определения времени прохождения жидкости через покрытие. Такая оценка была проведена в случае адгезии пленок хлорсульфированного полиэтилена к стальной фольге в растворах серной кислоты [152]. Адгезионную прочность определяли методом отслаивания при скорости 70 мм/мин, когда внешнее воздействие было направлено под углом 180° к поверхности субстрата.

Адгезионная прочность зависит от концентрации серной кислоты, окружающей пленку, и от времени контакта с кислотой. С умень-

● ТАБЛИЦА IV,4. Связь между проницаемостью полиэтиленовой пленки и ее адгезионной прочностью, определяемой методом отслаивания после 100 ч нахождения в жидкой среде

Среда	Концентрация, % (масс.)	Проницаемость P , г·см ⁻¹ ·ч ⁻¹	Адгезионная прочность, Дин/м ²	Тип отрыва
Азотная кислота . . .	60	4,4	1600	Когезионный
Соляная кислота . . .	36	42,0	1000	Смешанный
Гидроксид алюминия	24	69,4	50	Адгезионный

пением концентрации кислоты от 60 до 5% (масс.) происходит снижение адгезионного взаимодействия. После 100 ч контакта с 60%-м раствором серной кислоты адгезионная прочность составляет 260 Дж/м² и практически не изменяется с увеличением времени контакта. В то же время для 5%-го раствора адгезионная прочность снижается до 220 Дж/м². Причем снижение адгезионной прочности происходит в начальный период контакта пленки с разбавленным раствором кислоты. Это время соответствует времени проникновения раствора кислоты через пленку. Оно составляет для 5%-го и 30%-го растворов соответственно 18 и 40 мин [152].

Различный механизм воздействия жидкой среды можно наблюдать в случае адгезии покрытий, образованных напылением из нестабилизированного полиэтилена. В качестве субстратов применяли стальные, алюминиевые и магниевые поверхности, обработанные растворами ПАВ. Применяли два типа ПАВ: раствор I — аминопропилтриэтоксилан (АГМ-9), раствор II — дигликольуретан (ДГУ). Адгезионную прочность определяли методом отслаивания и сдвигом до и после воздействия водной среды. Изменение адгезионной прочности, определяемой методом отслаивания, после воздействия воды в зависимости от свойств и обработки алюминиевой поверхности характеризуется следующими данными [144]:

Время воздействия воды, сут	0	1	5	10
Адгезионная прочность · 10 ⁻³ , Дж/м ²				
без обработки	0,5	0	0	0
обработка раствором I	0,8	—	0,5	0,5
» » II	1,7	1,7	1,7	1,7

Обработка алюминиевой поверхности растворами ПАВ увеличивает адгезионное взаимодействие в водной среде при температуре 100 °С. Для необработанной поверхности уже через 1 ч контакта с водной средой наблюдается самопроизвольный отрыв покрытия. В то же время после обработки алюминиевой поверхности раствором II адгезионная прочность практически не изменяется. Сопоставление адгезионной прочности необработанной и обработанной поверхностей свидетельствует об изоляционном механизме воздействия жидкой среды, так как при неизоляционном механизме обработка поверхности субстрата не могла бы обеспечить постоянную адгезионную прочность в течение продолжительного времени контакта пленки с жидкой средой. Аналогичная зависимость имеет место при обработке стальной поверхности и поверхностей, изготовленных из магниевых сплавов. Причем адгезионная прочность покрытий после обработки субстрата ПАВ осталась неизменной не только по отношению к кипящей воде, но и парам воды при высокой температуре (более 100 °С). Если на стальной поверхности (сталь марки Х18Н9Т) после многократных испытаний адгезионная прочность после нахождения в жидкой среде снижается от 95 · 10⁵ Па до нуля, то после обработки стальной поверхности ПАВ (водным раствором толуилендиизоцианата-102Т) после 40 ч выдержки адге-

зионная прочность оставалась примерно постоянной и составляла $117 \cdot 10^5$ Па.

В некоторых случаях механизм воздействия жидкой среды на адгезию можно определить при помощи косвенных величин. Неизоляционный механизм воздействия жидкости оценивали посредством электрической емкости прилипшей пленки, измеряемой в мкФ/см^2 [153]. Емкость покрытия связана с пористостью, которая, в свою очередь, определяет возможность проникновения через покрытие жидкой среды. Рассматривали адгезию пленок на основе полиметилфенилсилоксанового лака (ПМФС) к стальным пластинам. На прилипшую пленку воздействовал водный раствор 0,5 н. NaCl, имитирующий морскую воду. Адгезионную прочность определяли методом нормального отрыва в зависимости от времени термообработки покрытия. При температуре термообработки 200 °C адгезионная прочность и емкость изменяются следующим образом:

Время термообработки, ч . . .	1	2	6	10
Емкость $\cdot 10^{-5}$, мкФ/см^2 . . .	4,0	2,3	2,2	2,2
Адгезионная прочность $\cdot 10^{-5}$, Па	170	220	245	257

Имеет место обратно пропорциональная зависимость между емкостью и адгезионной прочностью. С увеличением емкости растет пористость и проницаемость прилипшей пленки и одновременно снижается адгезионная прочность. Это обстоятельство является косвенным доказательством неизоляционного механизма воздействия жидкой среды на прилипшую пленку.

Изменение адгезионной прочности в результате проникновения жидкости в зону контакта. Жидкость может проникнуть в зону контакта между адгезивом и субстратом через трещины и другие дефекты покрытия. Исследования адгезионной прочности проводили в лабораторных условиях на образцах ограниченного размера. При погружении этих образцов в жидкость она может проникнуть в зону контакта через торцевые сечения по периметру этих образцов [154].

Каким бы путем не проникла жидкость в зону контакта, ее воздействие на адгезионную прочность можно разделить на следующие стадии: смачивание и растекание жидкости, образование слоя жидкости в зоне контакта, расклинивающие действия этого слоя. Рассмотрим прежде всего стадии воздействия жидкой пленки на адгезионную прочность за исключением расклинивающего давления.

Для определения процесса образования слоя жидкости в зоне контакта исследовали адгезию пленок полиэтилена, наполненных тальком [154]. Частицы талька находятся не только в глубине, но и на поверхности адгезива, сообщая ему определенную шероховатость. В свою очередь, шероховатость адгезива обуславливает наличие воздушных промежутков в зоне контакта. К этим промежуткам жидкость подходит через торцевые поверхности образца. Поэтому проникновение жидкости в зону между контактирующими телами связано с содержанием талька в полиэтилене. Пленку полиэтилена низкой плотности толщиной 75 мкм наносили на стальную

фольгу. Образцы имели размеры: ширина 5 мм, длина 50 мм и толщина 0,6 мм. Адгезионную прочность определяли методом отслаивания. С увеличением времени выдержки образца ограниченного размера в бензоле до 100 ч адгезионная прочность снижается примерно в три раза по сравнению с адгезионной прочностью на воздухе. Причем адгезионная прочность зависит от содержания талька в полиэтилене. Если талька содержится 5% (масс.), то адгезионная прочность после выдержки в бензоле в течение 100 ч составляет 383 Дж/м². При увеличении содержания талька до 10% (масс.) адгезионная прочность снижается и составляет 217 Дж/м² при том же времени выдержки в бензоле. Чем больше содержание талька в адгезиве, тем меньше площадь фактического контакта и больше вероятность проникновения жидкости в зону между контактирующими телами.

Возможность проникновения жидкости между поверхностями субстрата и адгезива определяется рыхлой структурой окисной пленки, которая может находиться на металлической поверхности. Для оценки влияния процесса проникновения жидкости в зону контакта исследовали адгезию пленок нестабилизированного полиэтилена к алюминиевой фольге. Толщина пленки составляла 100 мкм, а фольги — 50 мкм. Адгезионную прочность определяли методом отслаивания, внешнее усилие действовало под углом 180° к линии отрыва. Исследовали два типа пленок, помещенных в воду. В зависимости от времени контакта с водой адгезионная прочность пленок полиэтилена изменялась следующим образом [155]:

Время нахождения в воде, с	0	3,6	7,2	18,0	86,4
Адгезионная прочность · 10 ⁻³ , Дж/м ²					
пленок первого типа	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6
пленок второго типа	1,8	1,0	0,7	0,7	0,6

Для пленки первого типа, сформированной в течение 10 ч при температуре 120° С, водная среда не влияет на адгезионную прочность. Во втором случае, когда время формирования пленки увеличивается до 15,5 ч, имеет место снижение адгезионной прочности, что свидетельствует о проникновении воды в зону контакта.

Проникновение и непроникновение воды в зазор между контактирующими телами связывают с процессом окисления полиэтилена. Наличие рыхлой окисной пленки полиэтилена во втором случае обуславливает проникновение воды в зазор между контактирующими телами и снижение адгезионного взаимодействия. Распространение жидкости в зазоре между адгезивом и субстратом зависит не только от величины этого зазора, но и от способности твердых тел смачиваться [2]. Для определения роли смачивания исследовали адгезию пленок полиэтилена (в качестве наполнителей применяли тальк и окись алюминия) к стальной поверхности. Смачивание зависит от физико-химических процессов, происходящих на поверхности адгезива. К числу этих процессов относится термодокисление в ходе формирования пленки из полиэтилена. Использовали металлический субстрат в виде проволоки длиной 50 мм,

шириной 10 мм и толщиной 0,7 мм; систему (субстрат с адгезивом) погружали в жидкость и осуществляли адгезионный отрыв методом отслаивания. В бензоле, который хорошо смачивает стальную поверхность и пленку полиэтилена, даже при низком содержании наполнителей в адгезиве (не более 5%) жидкость проникает в зону контакта, и уже через 144 ч происходит самопроизвольное нарушение адгезионной связи, т. е. адгезионная прочность становится равной нулю.

С ростом степени наполнения полиэтилена до 15% интенсивность термоокисленных процессов возрастает, что приводит к ухудшению смачивания и росту адгезионного взаимодействия. После 400—500 ч выдержки в бензоле адгезионная прочность системы практически не изменяется. Если применять метанол, который хорошо смачивает адгезив и плохо — субстрат, то адгезионная прочность несколько снижается и достигает некоторого постоянного значения по истечении 50 сут нахождения в жидкой среде.

Смачивание адгезива определяли путем измерения краевого угла по отношению к воде до и после контакта пленки со стальной поверхностью [156]:

Условия измерения	До контакта	После контакта
Краевой угол, градус		
полиэтилен без наполнителя	77	42
полиэтилен, наполненный тальком (12%)	58	39

Краевой угол после контакта пленки полиэтилена со стальной поверхностью меньше, чем на исходной поверхности. Это свидетельствует о том, что в результате адгезии происходят термоокислительные процессы, которые влияют на смачивание.

Наблюдается снижение краевого угла после контакта и поверхности субстрата, в данном случае стальной поверхности. Краевой угол после контакта с пленкой полиэтилена, содержащей до 18% наполнителей, снижается от 80 до 55°.

Проникновение жидкости в зону контакта связано также с диффузионными процессами. Для выяснения влияния этих процессов на адгезию исследовали адгезионную прочность пленок полиэтилена, полипропилена и пентапласта на стеклянной поверхности. Покрытия формировались из порошков указанных материалов при температуре 222, 272 и 252 °С соответственно. После формирования покрытий их выдерживали в 23%-м растворе серной кислоты при температуре 27 °С. Адгезионную прочность определяли методом отслаивания при постоянной внешней нагрузке, равной 500 Н/с [157].

Скорость отслаивания пропорциональна скорости диффузии жидкой среды в зону адгезионного контакта j

$$dS/d\tau = \kappa j \quad (\text{IV}, 16)$$

где S — площадь фактического контакта адгезива и субстрата; κ — коэффициент пропорциональности.

На основании условия (IV,16) можно выразить адгезионную прочность:

$$W_{\text{отр}} = W_{\text{отр}}^0 \exp [-(5,8D_0\tau/h^2) e^{Q/RT}] \quad (\text{IV},17)$$

где $W_{\text{отр}}^0$ — начальная адгезионная прочность; D_0 — коэффициент диффузии; τ — время воздействия жидкой среды; h — толщина пленки; Q — энергия активации диффузии.

Значение коэффициента диффузии электролита в зоне адгезионного контакта находится в пределах $(0,23 \div 0,26) \cdot 10^{-11}$ м²/с.

В соответствии с формулой (IV,17) адгезионная прочность $W_{\text{отр}}$ снижается по сравнению с начальной адгезионной прочностью $W_{\text{отр}}^0$. Это снижение пропорционально величине коэффициента диффузии D_0 и времени воздействия жидкой среды. Кроме того, адгезионная прочность зависит от толщины покрытия и температуры среды.

Расклинивающее давление тонкого слоя жидкости. Смачивание контакта и образование между адгезивом и субстратом пленки жидкости создают условия для уменьшения адгезии. Основной причиной снижения адгезии пленок в жидкой среде является расклинивающее давление тонкого слоя жидкости в зазоре между контактирующими телами. Влияние расклинивающего давления на уменьшение адгезии частиц подробно рассмотрено в работе [4]. Там же разобраны причины возникновения этого явления. Поэтому остановимся лишь на особенностях проявления расклинивающего давления в случае адгезии пленок.

Расклинивающее давление тонкого слоя жидкости, заключенного между адгезивом и субстратом, определяет усилие, которое испытывает каждое из контактирующих тел. Это давление, действуя одновременно на адгезив и субстрат, снижает адгезионное взаимодействие. Возникновение расклинивающего давления вызвано тем, что значения термодинамического и химического потенциалов тонкого слоя жидкости отличаются от их значений для объемной фазы.

Оценим составляющие расклинивающего давления и сопоставим его значения со значениями адгезионной прочности пленок. Расклинивающее давление $P(H)$ состоит из трех компонент: ионно-электростатической, молекулярной и термодинамической [158]. Эти компоненты проявляются в водных растворах электролитов.

Ионно-электростатическая компонента расклинивающего давления согласно теории Дерягина и Ландау для высоких потенциалов поверхностей (более 100 мВ) и малых концентраций электролитов равна:

$$P_{\text{и}}(H) = (\pi\varepsilon/8) (kT/eZ)^2 (1/H^2) \quad (\text{IV},18)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость среды; k — константа Больцмана; e — заряд электрона; Z — валентность ионов; H — толщина тонкого слоя жидкости.

Молекулярная компонента расклинивающего давления равна:

$$P_{\text{м}}(H) = -A/(6\pi H^3) \quad (\text{IV},19)$$

где A — константа молекулярного взаимодействия.

Компонента расклинивающего давления $P_d(H)$ обусловлена термодинамическими особенностями граничных слоев воды, структура которых изменяется под действием твердой поверхности. Величина $P_d(H)$ равна $\partial F/\partial H$. Она определяется изменением энергии W по Гельмгольцу жидкой пленки при деформации граничных слоев жидкости.

Расклинивающее давление $P(H)$ между двумя полубесконечными плоскими диэлектриками, разделенными слоем электролита толщиной H , можно рассчитать. На основе теории Дерягина — Ландау — Фервея — Овербека (ДЛФО) определяют разность между общей энергией системы W по Гельмгольцу и величиной энергии W_H при условии, когда она определена для расстояния H . Эта разность равна расклинивающему давлению $P(H)$, которое определяется соотношением [159]:

$$P(H) = W - W_H = 2Sq \int_0^{\infty} d\lambda [\Phi(S)]_{\lambda} \quad (\text{IV}, 20)$$

где S — площадь контакта; q — поверхностная плотность заряда; $\Phi(S)$ — потенциал поверхности; λ — характеристика распределения зарядов.

Проведя интегрирование уравнения (IV,20) и преобразование полученных результатов, которое здесь опускается, получим формулу для определения величины $P(H)$. Эта формула приемлема для практических расчетов:

$$P(H) = [A/(2\pi\beta)] \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} k \ln(1 - \Delta^2 e^{-4BH}) dH \quad (\text{IV}, 21)$$

где $B = (k^2 + \kappa^2)^{1/2}$; $\Delta = (k\epsilon_1 - B\epsilon_2)/(k\epsilon_1 + B\epsilon_2)$ для $n=0$;

$\kappa = 8\pi\beta q^2 n/\epsilon_2$; $\Delta = (\epsilon_1 - \epsilon_2)/(\epsilon_1 + \epsilon_2)$ для $n > 0$;

k — константа Больцмана; n — заряд двойного слоя; H — расстояние между пластинами; ϵ_1, ϵ_2 — диэлектрическая проницаемость поверхности и раствора.

При помощи уравнения (IV,20) можно определить расклинивающее давление с точностью до порядка. Для конкретных случаев адгезии пленок расклинивающее давление можно определить экспериментально. Такие определения были проведены [160] для расположенного между пластинами плавленого кварца тонкого слоя (толщиной 7 нм) водных растворов LiCl, NaCl и KCl, концентрация которых изменялась от 10^{-4} до 1 моль/л при 20 °C (рис. IV,2).

Как следует из данных рисунка, с увеличением концентрации электролитов расклинивающее давление изменяется неравномерно. При незначительных концентрациях, меньше 10^{-3} М, рост концентрации раствора обуславливает снижение расклинивающего давления до значения первого минимума, который наблюдается при $c = 10^{-3}$ М. Это снижение соответствует теории ДЛФО. При концентрациях выше 10^{-3} М расклинивающее давление растет и достигает максимума при $c = 10^{-2}$ М. Образование максимума не объясняется теорией. Появление максимума связано, по-видимому, с дальнедействующими силами, которые вызваны ориентацией молекул

воды в прилегающих к твердым поверхностям слоях раствора. При концентрации раствора в интервале 10^{-1} — 1 М наблюдается второй минимум значений расклинивающего давления. Он также необъясним теорией. Растворы галогенидов щелочных металлов резко изменяют свои физические свойства при этой концентрации,

что может быть одной из причин, обуславливающих изменение расклинивающего давления.

Для относительно разбавленных растворов с концентрацией до 10^{-3} М расклинивающее давление убывает в такой последовательности: KCl, NaCl и LiCl. При концентрации этих же растворов от 10^{-3} до 10^{-1} М последовательность нарушается и изменение расклинивающего давления происходит в следующем порядке: LiCl, NaCl и KCl. Подобная закономерность обнаружена при адгезии частиц в водной среде [1], что определяется положением электролита в лиотропном ряду для разбавленных концентраций. Лиотропный ряд совпадает с рядом электролитов, в котором они расположены по мере убывания

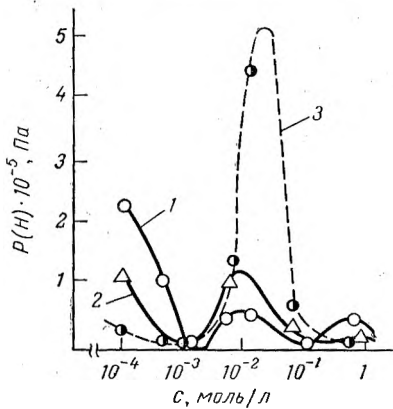


Рис. IV, 2. Зависимость расклинивающего давления при 20°C и расстоянии между кварцевыми пластинами 7 нм от концентрации растворов электролитов: 1 — KCl; 2 — NaCl; 3 — LiCl.

толщины остаточного слоя жидкости. Для более концентрированных растворов электролитов эта закономерность не проявляется.

Зависимость адгезионной прочности пленок от величины расклинивающего давления, изменяющегося при различных концентрациях электролитов, можно показать на основе экспериментальных данных. Для этой цели осуществляли отрыв пленки гуттаперчи от стекла при постоянной нагрузке, равной $2,55\text{ Дж/м}^2$. Адгезионную прочность оценивали по скорости отрыва пленки под действием постоянной нагрузки. Результаты экспериментов приведены в табл. IV, 5.

● ТАБЛИЦА IV, 5. Скорость отрыва пленки гуттаперчи от стекла в зависимости от концентрации некоторых электролитов [8, см. с. 47]

Электролиты	Скорость отрыва [в (см/с) · 10^{-3}] при концентрации электролитов, н.				
	0,001	0,01	0,1	0,5	1,0
KCl	—	18,5	18,0	13,3	12,7
BaCl ₂	—	18,5	26,2	18,1	16,1
FeCl ₂	23,7	17,2	14,5	—	—

Наблюдается тенденция уменьшения скорости отрыва, т. е. рост адгезионной прочности, с увеличением концентрации электролитов. Это соответствует тем представлениям, которые были развиты ранее в отношении адгезии частиц [1]. С увеличением концентрации электролитов происходит сжатие диффузного слоя, уменьшение расклинивающего давления тонких слоев между контактирующими телами и, как следствие этого, снижение адгезионного взаимодействия пленок в жидкой среде.

Значения расклинивающего давления определены для некоторых электролитов на стекле и кварце. Так, для 10^{-4} н. раствора NaCl и $2 \cdot 10^{-5}$ н. раствора KCl расклинивающее давление снижается от $3 \cdot 10^2$ до $0,8 \cdot 10^2$ Па по мере увеличения толщины пленки жидкости от 60 до 200 нм [158].

Сопоставление полученных значений расклинивающего давления с адгезионной прочностью, которая в жидкой среде может на два-три порядка превышать расклинивающее давление, позволяет сделать следующий вывод: в данном случае (при фиксированном значении зазора между контактирующими телами и в сильно разбавленных растворах NaCl и KCl) расклинивающее давление не столь значительно и не может оказать существенного влияния на адгезионную прочность.

При окончательной оценке влияния расклинивающего давления на адгезионную прочность следует учесть, что значение расклинивающего давления растет по мере утоньшения жидкой пленки между контактирующими телами. Зазор между поверхностями адгезива и субстрата может составлять 11 нм. (Заметим, что экспериментально расклинивающее давление определено для пленок значительной толщины, в частности, равной 200 нм [158].) Если жидкость в состоянии проникнуть в такие тонкие зазоры, то расклинивающее давление значительно возрастет и станет соизмеримым с адгезионной прочностью.

Для сопоставления адгезионной прочности и расклинивающего давления тонких пленок были проведены исследования по расщеплению слюды [135]. В отсутствие капиллярных сил работа расщепления слюды в различной среде и расклинивающее давление имеют следующие значения:

Жидкая среда	Вода	Этиловый спирт
Работа расщепления, Дж/м ²	0,3	0,4
Расклинивающее давление, Дж/м ²	0,4	0,3

Работа расщепления слюды на воздухе составляет 0,7 Дж/м². Приведенные данные свидетельствуют, что работа расщепления слюды на воздухе равна сумме работы расщепления слюды в жидкой среде и расклинивающего давления. Величина же расклинивающего давления соизмерима с работой расщепления, т. е. с адгезионной прочностью в жидкой среде.

Итак, расклинивающее давление обуславливает в некоторых случаях значительное снижение адгезионной прочности. Величину расклинивающего давления иногда, главным образом водных растворов электролитов, можно рассчитать или найти экспериментально.

● § 17. Адгезия пленок в зависимости от свойств жидкости и контактирующих тел

Адгезия в водных растворах. При наличии жидкой пленки между адгезивом и субстратом адгезионная прочность будет зависеть как от свойств жидкости, так и свойств контактирующих тел. В качестве жидкой среды часто применяется вода или водные растворы. Рассмотрим влияние на адгезию пленок свойств водной среды, ее рН, наличие электролитов и других примесей.

Исследовали влияние рН среды на адгезию эпоксидных пленок к алюминиевой поверхности в диапазоне рН от 1 до 13. Адгезионную прочность определяли на срез при температуре жидкости 20 °С [132]. Минимальная адгезионная прочность наблюдается в нейтральной среде, когда рН = 7, она равна $7,15 \cdot 10^3$ Дж/м². При увеличении рН от 7 до 13 в растворе гидрата окиси кальция, т. е. в щелочной среде, адгезионная прочность растет от $7,15 \cdot 10^3$ до $8,95 \cdot 10^3$ Дж/м². Рост адгезионной прочности наблюдается также по мере увеличения кислотности среды, когда рН снижается от 7 до 1. В этих условиях адгезионная прочность составляет $8,80 \cdot 10^3$ Дж/м² в среде раствора азотной кислоты.

С увеличением температуры водной среды от 20 до 95 °С адгезионная прочность снижается для всех значений рН. Так, при рН = 13 адгезионная прочность снижается от $8,95 \cdot 10^3$ до $7,45 \cdot 10^3$ Дж/м².

Определение адгезионной прочности эпоксидных пленок проводили в водных растворах различных солей при температуре 20 и 100 °С [132]. Если в воде при рН = 7 адгезионная прочность составляла $7,15 \cdot 10^3$ Дж/м², то в 5%-м растворе NaCl она снижалась до $6,75 \cdot 10^3$ Дж/м². В насыщенных растворах NaCl, MgCl₂ и NaNO₃ адгезионная прочность составляла соответственно $8,2 \cdot 10^3$, $8,6 \cdot 10^3$ и $8,35 \cdot 10^3$ Дж/м², т. е. больше, чем в нейтральной среде. По-видимому, в насыщенных растворах солей имеет место частичное выпадение солей в осадок в виде кристаллов, которые соприкасаются с контактирующими поверхностями и усиливают адгезию.

Изучали влияние растворов электролитов на адгезию некоторых полимерных пленок — полиэтиленовых и пентоновых, сформированных на стальных подложках методом вихревого напыления при различных температурах [161]. В качестве электролитов использовались растворы кислот, щелочей и солей. Отслаивание пленок оценивали электрохимическим методом путем создания искусственного точечного дефекта (прокола). Адгезионная прочность исследуемых покрытий зависит от температуры их формирования. Полиэтиленовые пленки, сформированные при 162 и 129 °С, обладают минимальной и максимальной устойчивостью к отслаиванию (адгезионной прочностью) в водных растворах электролитов соответственно. В данном случае адгезионная прочность обратно пропорциональна температуре формирования пленок.

Пентоновые пленки на стальной поверхности более устойчивы к действию электролитов, чем пленка полиэтилена к стальной по-

верхности. Так, минимальная площадь отслаивания в воде для полиэтилена составляет 10 см², а для пентоновых пленок — 2,5 см². В растворах серной кислоты и едкого натра после двух суток выдерживания площадь отслаивания полиэтиленовых пленок в 10 раз превышает площадь отслаивания пентоновых пленок.

Скорость отслаивания покрытий, имеющих точечный дефект, в водной среде зависит от времени пребывания в этой среде следующим образом:

$$\ln v = A\tau + B \quad (IV,22)$$

где v — скорость отслаивания; τ — время; A и B — опытные коэффициенты

Скорость отслаивания равна $v = dS/d\tau$, где S — площадь участка, в котором произошло нарушение адгезионного взаимодействия, т. е. произошло отслаивание покрытий. Тогда вместо уравнения (IV,22) можно написать:

$$\ln (dS/d\tau) = A\tau + B \text{ или } dS/d\tau = \exp(A\tau + B) \quad (IV,23)$$

Интегрируя выражение (IV,23), получим:

$$S = \kappa (e^{A\tau} - 1) \quad (IV,24)$$

где κ — постоянная, имеющая размерность площади.

Постоянная κ зависит от адгезионных свойств контактирующих тел, а постоянная A , входящая в уравнения (IV,22) — (IV,24), учитывает свойства жидкой среды: природу и концентрацию реагентов, температуру и т. д. Экспериментальным путем определены значения постоянных κ и A при воздействии на пленки насыщенного раствора NaCl при температуре 22 °С. Для полиэтиленовых пленок $A = 0,2$ и $\kappa = 0,16$ см², для пентоновых покрытий $A = 0,0015$ и $\kappa = 1$ см² [161].

В водной среде могут находиться примеси в виде взвешенных частиц, которые оказывают влияние на адгезию пленок. Наличие загрязнений в воде в виде частиц может снижать адгезию пленок по следующим причинам. Частицы вместе с жидкостью проникают в зону контакта и обуславливают снижение площади фактического контакта. Площадь контакта определяли оптическим методом при взаимодействии поверхностей слюды, у которых не происходило совмещения соприкасаемых поверхностей по ранее имеющимся точкам контакта. Площадь фактического контакта для поверхностей слюды в процентах от номинальной площади в зависимости от свойств среды изменяется следующим образом [123]:

Среда	Дистиллированная вода	1%-ная суспензия	
Воздействие на поверхность слюды	Отсутствует	Промывка водой	Отсутствует
Площадь фактического контакта, %	78,6	36,0	8,4

Частицы суспензии прилипают к соприкасающимся поверхностям и значительно уменьшают площадь их фактического контакта. Промывка поверхностей водой после воздействия суспензии

не обеспечивает удаления всех прилипших частиц, хотя площадь контакта увеличивается от 8,4 до 36,0%. В среде дистиллированной воды наблюдается максимальная площадь фактического контакта, достигающая 78,6%.

Влияние свойств жидкой среды на адгезионную прочность определяли по отношению к пленкам каучука и гуттаперчи. Причем адгезионную прочность оценивали по скорости отрыва пленки под постоянным внешним воздействием, которое составляло для гуттаперчи 2,55 Дж/м², а для каучука 1,4 Дж/м². Чем больше скорость отрыва в этих условиях, тем меньше адгезионная прочность. Результаты измерений приведены ниже [8]:

Среда	Вода	Ацетон	Изоамиловый спирт	Этиловый спирт
Скорость отрыва пленки, (см/с) × 10 ⁻³				
каучука	1,8	6,0	10,6	23,8
гуттаперчи	12,0	15,9	10,5	114,0

Как следует из приведенных данных, минимальная адгезия наблюдается для пленок каучука и гуттаперчи в среде этилового спирта. Если минимальная адгезионная прочность реализуется для каучука и гуттаперчи в одной и той же среде, то максимальная адгезионная прочность (наименьшая скорость отрыва) наблюдается в среде различных жидкостей: для каучука — вода, для гуттаперчи — изоамиловый спирт. Такое различие в адгезионной прочности связано, по-видимому, с особенностями выдерживания адгезива и субстрата в жидкой среде.

Влияние жидкой среды на адгезионную прочность исследовали для эпоксидных покрытий после выдерживания их в жидкости в течение 10—50 сут [132]. В водной среде отрыв эпоксидных покрытий осуществлялся силой 8,95 · 10³ Н/м. В то же время в среде этанола эта сила уменьшалась для поверхности одного и того же размера до 4,47 · 10³ Н/м. Адгезионная прочность, измеряемая методом на срез, в среде этанола в 2 раза меньше по сравнению с водной средой, т. е. как и в работе [8], имеет место снижение адгезионного взаимодействия в этиловом спирте по сравнению с водной средой.

Адгезионная прочность в жидкой среде выражается количественно путем измерения (см. гл. II, с. 84) времени нарушения адгезионного взаимодействия τ под действием постоянной нагрузки F . Связь между τ и $W_{отр}$ может быть представлена в виде [162]:

$$\tau = ae^{-bW_{отр}} \quad (IV,25)$$

где a и b — экспериментальные коэффициенты.

Значения этих коэффициентов в случае адгезии пленок, изготовленных из малеинового ангидрида, отвержденного эпоксидной смолой ЭД-5, к стальной поверхности будут следующими:

Среда	Вода	Буферный раствор	Раствор КОН (рН = 12)
Коэффициенты			
b	0,0258	0,231	0,0109
a	2350	1663	342

Дистиллированная вода разрушает адгезионные связи, так же действует и раствор КОН. [В соответствии с уравнением (IV,25) чем меньше коэффициент b , тем более продолжительно время, необходимое для разрушения адгезионной связи, и тем прочнее сама связь.] Буферный раствор при тех же значениях b способствует более устойчивой адгезии. В кислой среде адгезионная прочность резко снижается по сравнению со щелочной средой. Не только сильные кислоты (соляная, серная и уксусная), но и слабая борная кислота разрушает адгезионное соединение в течение часа, в то же время в щелочной среде подобное разрушение адгезионной прочности достигается при времени выдержки 100—120 ч [162].

При адгезии эпоксидных смол марки ЭД-5, ЭД-6 и ЭД-4 долговечность адгезионной связи определяли как функцию, зависящую от содержания эпоксидных групп в смоле. Долговечность адгезионной связи, т. е. время от начала приложения нагрузки до момента нарушения адгезионной связи, равна: $\tau = 16 + 13,1K_3$, где K_3 — содержание эпоксигрупп в смоле, % (масс.).

Таким образом, величина адгезионной прочности зависит от свойств жидкой среды. Для оценки влияния жидкости на адгезию проводят сопоставление адгезионной прочности в среде какой-либо жидкости и в воде, которая служит своеобразным эталоном.

Адсорбционное понижение адгезионной прочности. Как уже отмечалось, жидкая среда изменяет физико-химические свойства контактирующих тел, которые, в свою очередь, изменяют адгезию. Под действием жидкости происходит адсорбционное понижение прочности, названное эффектом Ребиндера, о котором упоминалось на с. 108, а также коррозионные процессы.

Адсорбционное понижение прочности имеет место в растворах ПАВ. Это можно наблюдать в случае адгезии пленок парафина и полиметилметакрилата к дюралюминиевой поверхности. В качестве ПАВ применяли органические жидкости различной полярности: неполярный гексан, насыщенный парафином для устранения растворения парафина, нормальные одноатомные спирты от метилового до децилового. Изменения адгезионной прочности после помещения прилипших к дюралюминиевой поверхности пленок в жидкую среду даны в табл. IV,6 [163].

Из приведенных данных следует, что вода и гексан, насыщенный парафином, не вызывают заметного изменения адгезионной прочности по сравнению с воздухом. В то же время растворы некоторых спиртов обуславливают резкое снижение адгезионной прочности по сравнению с воздушной и водной средами. Снижение адгезионной прочности тем значительнее, чем меньше групп $-\text{CH}_2-$ содержится в молекуле спирта. Адгезионная прочность в метиловом спирте в четыре-пять раз меньше, чем на воздухе. При переходе от метилового спирта ($\text{C}_1\text{H}_3\text{OH}$) к пропиловому ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) адгезионная прочность несколько увеличивается, а затем при увеличении числа групп $-\text{CH}_2-$ до трех и более остается примерно постоянной, равной $(1,24 \div 1,25) \cdot 10^5$ Па. По-видимому, лишь небольшие по размеру молекулы низших спиртов способны проникать в зону кон-

● ТАБЛИЦА IV,6. Адгезионная прочность пленок на воздухе и в жидкой среде

Среда	Адгезионная прочность (в Па·10 ⁵) для пленок	
	парафина	полиметилмет- акрилата
Воздух	1,21	2,88
Вода дистиллированная	1,25	2,46
Гексан, насыщенный парафи- ном	1,24	—
Спирты		
CH ₃ OH	0,26	0,83
C ₂ H ₅ OH	0,60	—
C ₃ H ₇ OH	0,98	—
C ₄ H ₉ OH	1,24	1,71
C ₆ H ₁₃ OH	1,25	—
C ₁₀ H ₂₁ OH	1,24	1,77

такта и снижать адгезионное взаимодействие. С увеличением молекул спирта снижается возможность проникновения его в зону контакта, чем и объясняется повышение адгезии в среде высших спиртов (см. табл. IV,7).

Равновесная адгезия, влияющая на адгезионную прочность, зависит от концентрации спирта. Такая зависимость, в частности, определена для метилового спирта. Причем адгезионная прочность связана с термодинамической активностью* метилового спирта; с увеличением термодинамической активности метилового спирта от 0 до 0,1 адгезионная прочность снижается от $0,26 \cdot 10^5$ до $0,11 \times 10^5$ Па. Термодинамическая активность связана с величиной адсорбции (Γ) следующим соотношением [163]:

$$\Gamma = \left\{ -2W_a^{\text{ж}} \sigma_T / [(W_a^{\text{г}})^2 RT] \right\} (adW_a^{\text{ж}}/da) \quad (\text{IV}, 26)$$

где $W_a^{\text{ж}}$ и $W_a^{\text{г}}$ — работа адгезии в жидкой и воздушной средах; σ_T — удельная поверхностная энергия твердого тела; a — термодинамическая активность компонента, в данном случае метилового спирта.

Величина $adW_a^{\text{ж}}/da$ выражает изменение адгезионной прочности в зависимости от концентрации метилового спирта в воде, которая определяет термодинамическую активность компонента.

Предельная адсорбция возникает при концентрации метилового спирта, равной 6—8% (масс.), и составляет $3 \cdot 10^{-10}$ моль/см². Такая адсорбция соответствует площади, занимаемой молекулой метилового спирта диаметром 6 нм. Адсорбция в этих условиях определяет понижение прочности контактирующих поверхностей, следствием чего является уменьшение адгезионного взаимодействия.

* Термодинамическая активность — это отношение фугитивности компонента в данном растворе к фугитивности чистого компонента при тех же условиях.

Адсорбционное понижение прочности объясняет обратимость адгезионных процессов. Обратимый характер адгезии можно продемонстрировать на примере адгезионного взаимодействия полиэтиленовых пленок к стальной поверхности (Ст-3) в воде (кривая 1 рис. IV,3). В воздушной среде при 20 °С адгезионная прочность восстанавливается, что соответствует кривой 2 рис. IV,3.

Для полиэтиленовых пленок обратимый характер адгезии наблюдается не только в водной среде, но и в органических растворителях: бензоле, ксилоле и др. Такая обратимость адгезии объясняется адсорбционным понижением прочности в указанных жидких средах и восстановлением прочности и, соответственно, адгезионного взаимодействия при помещении системы в воздушную среду.

Физико-химические свойства контактирующих тел в жидкой среде можно изменить в результате обработки ультрафиолетовыми лучами. Такая обработка была проведена при контакте лавсана и полиэтилена [15]. Если адгезионная прочность лавсана к полиэтилену с увеличением времени выдержки в дистиллированной воде от 10 мин до 90 ч падает от 110 Дж/м² до нуля (адгезионную прочность определяли методом отслаивания), то адгезионная прочность этих же пленок, но подвергшихся предварительному ультрафиолетовому облучению, снижается лишь от 260 до 200 Дж/м² за то же время, т. е. остается довольно значительной. В среде хлороформа снижение адгезионной прочности тех же пленок в обычных условиях до нуля происходит в течение 5 мин, а после ультрафиолетового облучения через 120 мин выдержки в жидкой среде адгезионная прочность сохраняется равной 200 Дж/м².

Усиление адгезионной прочности после ультрафиолетового облучения свидетельствует о химическом взаимодействии между полиэтиленом и полиэтилентерефталатом (лавсаном), которое осуществляется по радикальному механизму. Радикалы образуются под действием облучения и в результате нарушения молекулярной структуры органических веществ. В ходе этих процессов на поверхности полиэтилена накапливаются карбонильные, карбоксильные и гидроксильные группы, а также увеличивается число двойных связей. Под действием ультрафиолетового облучения окисляется полиэтилентерефталатная пленка. Все эти процессы приводят к возникновению химической связи и росту адгезионного взаимодействия в жидкой среде.

Итак, под действием жидкой среды, а также внешних условий (в частности, ультрафиолетового облучения) меняется физико-химическая природа контактирующих тел и их адгезионная прочность.

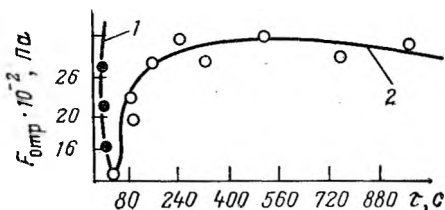


Рис. IV,3. Зависимость адгезионной прочности полиэтиленовых пленок к стальной поверхности от времени с учетом свойств окружающей среды:

1 — вода; 2 — воздух.

Адгезия пленок и коррозионные процессы. После проникновения жидкости в зону контакта пленки с металлической поверхностью возможно коррозионное воздействие жидкости на эту поверхность. Коррозионные процессы изменяют свойства поверхности и влияют на адгезионную прочность пленки. Это влияние сводится к уменьшению адгезионной прочности, нарушению целостности покрытия и в целом является нежелательным.

Возможность коррозионных процессов, их возникновение и предотвращение зависят от выбора материала пленок и поверхности, от подготовки поверхности и технологии нанесения пленок. На стальных поверхностях, например, при их механической очистке коррозия возникает через 5 лет, при травлении — через 6 лет, а после пескоструйной обработки — через 8 лет в случае адгезии пленок полимеров [164]. Адгезионная прочность связана с предварительной подготовкой следующих поверхностей, которые использовались в качестве субстрата: цинка, алюминия, оцинкованной стали.

Влияние коррозионных процессов, которые происходят на поверхности субстрата, на адгезионную прочность может быть оценено количественно. Такая оценка была проведена при адгезии цинкового покрытия толщиной 0,05—0,18 мм к стальным поверхностям. Адгезионную прочность определяли количеством циклов перегибов при углах $\pm 30^\circ$, приводящих к нарушению адгезионной прочности в условиях коррозионного воздействия керосина и воды. Число циклов перегибов n , при котором происходит нарушение адгезионной прочности, зависит от поверхностного электрического сопротивления R [165]. Поверхностное электрическое сопротивление характеризует адгезионное взаимодействие в зоне контакта цинкового покрытия со стальной поверхностью и наличие коррозионного процесса. Чем меньше поверхностное сопротивление, тем хуже контакт и тем меньше адгезионное взаимодействие.

Поверхностное электрическое сопротивление связано с числом циклов перегиба следующим соотношением:

$$\lg n = \lg n' - \kappa(\tau)(R - R') \quad (\text{IV}, 27)$$

где n и R — число циклов перегиба и сопротивление зоны контакта без коррозионного процесса; n' , R' — то же, при наличии коррозии; $\kappa(\tau)$ — показатель коррозии.

При адгезии цинка к стали величина R изменялась от 20 до 200 мкОм. Существует значение поверхностного электрического сопротивления, названное критическим $R_{кр}$, выше которого адгезионная связь непрочная, и ее нарушение происходит при одном перегибе образца субстрата с адгезивом. Величина $R_{кр}$ зависит от свойств среды и времени выдержки покрытия в этой среде. Эта зависимость характеризуется следующими данными [165]:

Время выдержки в жидкости, месяцы	12	60	120
Критическое сопротивление $R_{кр}$, мкОм			
в керосине	183	117	88
в парах керосина и в вакууме . . .	182	100	80
попеременно в воде и керосине . .	143	84	69

Приведенные данные свидетельствуют о том, что с увеличением выдержки прилипшей пленки в агрессивной среде значение критического поверхностного сопротивления снижается. Это свидетельствует об уменьшении адгезионной прочности. Процесс разрушения адгезионной связи, который фиксируется при помощи $R_{кр}$, неодинаков, он связан с теми коррозионными процессами, которые происходят на границе контакта двух металлов. В наибольшей степени коррозионные процессы имеют место при попеременном воздействии воды и керосина.

Влияние на адгезию площади фактического контакта. Как и в воздушной среде, адгезионная прочность пленок в жидкости зависит от площади фактического контакта между адгезивом и субстратом. Площадь контакта двух поверхностей в жидкой среде, когда в качестве субстрата применяли железо, можно определить электрохимическим методом (см. гл. II, с. 89).

Наличие прилипшей пленки на железе изменяет поверхностную энергию и электрохимические характеристики поверхности железа. К числу электрохимических характеристик можно отнести стационарный потенциал и критический ток анодной пассивации. Пассивация железа с прилипшей пленкой стимулируется наличием скачка потенциала в поверхностном слое на границе металл — прилипшая пленка диэлектрика. Величина критического тока анодной пассивации пропорциональна площади фактического контакта между адгезивом и субстратом.

На основании этих предпосылок была исследована адгезионная прочность различных пленок толщиной 30 мкм к поверхности, изготовленной из углеродистой стали марки Ст-3. Адгезионную прочность определяли методом сдвига. Электрохимическую поляризацию при силе тока в 20 А и адгезионную прочность изучали в следующих растворах: 1 — 0,5 н. H_2SO_4 и 2 — слабощелочной буферный раствор 0,5 М сульфата калия, 0,05 М карбоната натрия и 0,05 М бикарбоната натрия с рН = 10,6 и температурой 25 °С. Связь между критическим током анодной пассивации (I_a) и адгезионной прочностью характеризуется следующими данными:

Адгезионная прочность · 10 ⁻⁵ , Па	5	10	15	20
Критический ток анодной пассивации, lg I_a · 10 ⁻⁶ , А/см ²				
для раствора 1	3,0	2,5	2,0	1,5
» » 2	1,5	1,1	0,7	0,3

С увеличением адгезионной прочности снижается значение критического тока анодной пассивации. Это объясняется тем, что с ростом адгезии увеличивается площадь фактического контакта пленки с поверхностью, следствием чего является снижение критического тока анодной пассивации.

Исследована связь адгезионной прочности и тока анодной пассивации при изменении температуры жидкой среды от 10 до 75 °С при одном и том же времени выдержки, составляющем 2—3 ч. Эта связь при адгезии пленок эпоксидно-полиамидной эмали ЭП-140

к стальной поверхности характеризуется следующими данными [166]:

Температура раствора, °С	10	40	75
Для раствора 1			
адгезионная прочность $\cdot 10^{-5}$, Па	21	6	3
критический ток анодной пассивации			
$\lg I_a \cdot 10^{-6}$, А/см ²	1,7	2,9	4,0
Для раствора 2			
адгезионная прочность $\cdot 10^{-5}$, Па	22	8	6
критический ток анодной пассивации			
$\lg I_a \cdot 10^{-6}$, А/см ²	0	1,9	3,5

Для одного и того же покрытия, в данном случае эмаль ЭП-140, наблюдается корреляция между адгезионной прочностью и критическим током анодной пассивации. С увеличением температуры раствора, в который помещали образцы, адгезия падает, а критический ток анодной пассивации растет. Причины уменьшения адгезионной прочности с ростом температуры жидкой среды заключаются в диффузии и возможности проникновения жидкости в зазор между контактирующими телами. Образовавшаяся прослойка жидкости в зоне контакта снижает площадь фактического контакта и адгезионное взаимодействие в целом.

С ростом температуры жидкой среды увеличивается скорость электрохимических процессов, а для перехода железа в пассивное состояние необходимы более высокие плотности тока анодной пассивации. Кроме того, формирование адгезионной связи приводит к уменьшению удельной поверхности энергии металла, что непосредственно связано с площадью фактического контакта между адгезивом и субстратом.

Имеется принципиальная возможность использовать жидкую среду для формирования площади контакта, с тем чтобы впоследствии после удаления жидкости из зазора обеспечить необходимую прочность между контактирующими телами. Для этой цели применяли [167] модифицированный полиэтилен с низкой поверхностной энергией, критическое поверхностное натяжение которого составляло 31 мДж/м². Модификацию поверхности проводили прививкой полиэтилену адгезионно-активных кислородсодержащих функциональных групп: —ОН, —СО, —СООН и др. Модификация осуществлялась обработкой полиэтилена окислителями, ультрафиолетовым облучением и другими методами. В результате обработки критическое поверхностное натяжение возрастало до 46 мДж/м². Если такие поверхности ввести в контакт, то адгезионная прочность их будет незначительной.

Для повышения адгезионной прочности поверхностей полиэтилена между ними первоначально помещают слой воды, толщина которого не превышает 10 мкм. Этот слой воды способствует сближению поверхностей и действует между ними как своеобразная смазка. Затем происходит сушка, в процессе которой слой воды становится тоньше, что способствует сближению твердых поверхностей. В результате этого адгезионная, а в случае однородных

поверхностей когезионная прочность усиливается. Адгезионная прочность может усиливаться настолько, что для ее преодоления потребуется значительное внешнее воздействие: происходит так называемый процесс самослипания поверхностей.

Регулируя толщину жидкого слоя путем удаления части жидкости, можно варьировать величину адгезионной или когезионной прочности. С целью снижения толщины слоя жидкости между двумя поверхностями образцы ограниченного размера сушили при температуре 20 °С в течение 120 ч [167]. Удаление воды из образцов ограниченного размера в лабораторных условиях происходит за счет испарения влаги из торцов адгезионного шва, а также в результате диффузии через прилипшую пленку. Причем в случае адгезии полиэтилена удаление воды происходит преимущественно в результате диффузии. Об этом свидетельствует тот факт, что при увеличении толщины пленки время самослипания их растет.

Самослипание поверхностей более интенсивно, чем в воде, происходит в среде органических жидкостей, таких, как ацетон и этанол. Применение, однако, *n*-гексана, бензина, уайт-спирита не приводит к значительной адгезии или когезии. Самослипание поверхностей наблюдается не только для пленок полиэтилена, но и для системы полиэтилен — сталь, полиэтилен — целлофан и других материалов.

Для удаления пленки воды помимо сушки можно использовать и другие методы, в частности метод прокатки валиком прилипшей пленки. В результате происходит механическое вытеснение части жидкости. Для реализации этого метода необходимо, чтобы прилипшая пленка обладала эластичностью.

Таким образом, при постепенном уменьшении толщины слоя жидкости происходит сближение контактирующих тел, формируется площадь контакта между ними, что способствует росту адгезионной или когезионной прочности.

● *Адгезия в зависимости от способа формирования пленок*

● § 18. *Адгезия пленок, сформированных из слоя жидкости*

Методы и процессы образования пленок. Пленка может образовываться в результате затвердевания слоя жидкости на поверхности субстрата. В свою очередь, слой жидкости получается при растекании жидкого адгезива, наносимого на поверхность в виде сплошной пленки, или при слиянии капель, что также приводит к образованию сплошной пленки. Растеканию должно предшествовать смачивание жидким адгезивом поверхности субстрата.

В каком бы виде ни наносился жидкий адгезив, при формировании прилипшей пленки происходят следующие процессы: смачивание и растекание жидкости: образование площади контакта между двумя фазами; возникновение адгезионной связи. Рассмотрим сначала условия смачивания и растекания при нанесении жидкого адгезива в виде капель. Процесс слияния и растекания капель подробно рассмотрен в работе [2]. В данной монографии рассмотрены только те особенности растекания, которые непосредственно влияют на адгезионную прочность сформированных из жидкости пленок.

Количественно процесс растекания капель жидкости характеризуется коэффициентом растекания [2, с. 139], являющимся разностью между равновесной работой адгезии и когезии, т. е.

$$W_p = W_a - W_k \quad (V,1)$$

С учетом формул (I,3) и (I,22), выражающих равновесную работу адгезии и когезии через поверхностные натяжения, для высокоэнергетических поверхностей коэффициент растекания равен:

$$W_p = \sigma_{\tau\Gamma} - (\sigma_{ж\Gamma} + \sigma_{\tauж}) \quad (V,2)$$

Чем больше коэффициент растекания, тем интенсивнее сам процесс растекания. Для определения коэффициента растекания, равновесной работы адгезии и адгезионной прочности были проведены исследования [31], результаты которых даны в табл. V,1. Коэффициент растекания и равновесную работу адгезии измеряли количественно при температуре, соответствующей вязкотекучему состоянию, а адгезионную прочность определяли только качественно.

Равновесная работа адгезии в вязкотекучем состоянии не может служить характеристикой адгезии пленок, и тем более адгезионной

прочности. Отсутствует корреляция между равновесной работой адгезии и адгезионной прочностью. В то же время получена прямая связь между коэффициентом растекания и адгезионной прочностью: чем более положителен коэффициент растекания, тем выше адгезионная прочность.

Как уже отмечалось ранее (см. с. 33), переносить условия растекания жидкости на взаимодействие твердых тел нет основания. Растекание жидкого адгезива способствует лишь увеличению площади фактического контакта. Только в этом смысле следует рассматривать полученную прямую связь между коэффициентом растекания и адгезионной прочностью.

Представленные здесь закономерности, выраженные при помощи коэффициента растекания, справедливы для высокоэнергетических поверхностей [2, с. 49]. На этих поверхностях имеет место полное смачивание, т. е. краевой угол смачивания равен нулю. Для низкоэнергетических поверхностей объективными показателями смачивания являются краевой угол и поверхностное натяжение жидкости.

Таким образом, смачивание создает благоприятное условие формирования площади контакта между адгезивом и субстратом. Отсутствие прямой зависимости между адгезионной прочностью и смачиванием было отмечено ранее (см. § 5).

Растекание жидкости зависит еще от вязкости и происходит во времени. Полнота растекания каплей характеризуется при помощи фактора растекания α . Фактор растекания — отношение между диаметром пятна капли d_k (рис. V,1) и диаметром капли до ее контакта с твердой поверхностью d :

$$\alpha = d_k/d \quad (V,3)$$

Фактор растекания, как это было показано ранее [2, с. 129], зависит от времени, прошедшего после контакта капли с поверх-

● ТАБЛИЦА V,1. Связь между коэффициентом растекания, равновесной работой адгезии и адгезионной прочностью для некоторых полимерных материалов

Контактирующие поверхности	Коэффициент растекания мДж/м ²	Равновесная работа адгезии, мДж/м ²	Адгезионная прочность
Полиметилметакрилат — полиэтилен . .	-6,5	51,1	Очень слабая
Полиметилметакрилат — полистирол . .	-1,6	62,4	То же
Поливинилацетат — полистирол	-0,2	57,0	Слабая
Поливинилацетат — поли- <i>n</i> -бутилметакрилат	+1,6	49,8	»
Полиметилметакрилат — поли- <i>n</i> -бутилметакрилат	+6,0	54,2	Хорошая
Полихлоропрен — полидиметилсилоксан	+12,0	40,8	»

ностью, размера капли, вязкости жидкости и ее поверхностного натяжения. В связи с тем что зависимость коэффициента растекания от этих параметров была рассмотрена подробно ранее с выявлением количественных закономерностей, остановимся лишь на качественной характеристике. Эта характеристика дает возможность

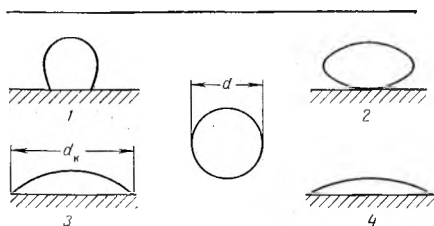


Рис. V,1. Различные стадии процесса растекания капли в зависимости от соотношения между вязкостью η и поверхностным натяжением жидкости:

1 — η и σ имеют относительно большие значения; 2 — σ — относительно велико, η — относительно невелико; 3 — σ — относительно невелико, η — относительно велико; 4 — η и σ имеют относительно небольшие значения.

оценить фактор растекания, который определяет площадь контакта капли в зависимости от двух параметров: вязкости и поверхностного натяжения жидкости. Выбор этих параметров обусловлен повышенной вязкостью жидкого адгезива.

Различные случаи растекания капли в зависимости от соотношения между вязкостью и поверхностным натяжением жидкости представлены на рис. V,1. Наиболее благоприятные условия для растекания капель жидкого адгезива, который имеет повышенную вязкость или поверхностное натяжение, соответствуют случаям 2 и 3 рис. V,1.

Случай 1 на практике встречается редко, а случай 4 не всегда обеспечивает необходимые условия формирования пленки.

Капли могут быть нанесены на поверхность при помощи различных распыляющих устройств, которые сообщают капле определенную кинетическую энергию. В этих условиях образование прилипшего слоя из капель расплавов происходит в результате последовательных стадий: удара капель о поверхность, слияния капель и схватывания (застывания) слившихся капель; взаимодействия капель расплава с ранее образованным прилипшим слоем. Кроме того, возможно механическое зацепление капель с образовавшимися в результате их охлаждения выступами поверхности [168, 169].

Жидкий адгезив может быть нанесен на поверхность субстрата в виде пленки. Физикохимия процесса, сопутствующего нанесению пленок, рассмотрена в работе [170], а процессы смачивания — в работе [2]. Отметим, что при нанесении пленки определяющими параметрами являются поверхностное натяжение и вязкость жидкого адгезива.

Образование пленки жидкого адгезива может происходить в результате слияния капель. При нанесении жидкости в виде пленок исключается стадия слияния капель. Это благоприятно сказывается на процессе формирования твердой пленки, в частности на получении прилипших пленок равномерной толщины [168].

Адгезия пленок будет зависеть не только от методов нанесения жидкого адгезива, но и от тех процессов, которые происходят при образовании из слоя жидкости прилипшей пленки. К числу этих процессов следует отнести затвердевание жидкой пленки. Затверде-

вание жидкого адгезива* может происходить в результате его охлаждения или в условиях постоянной температуры. Поэтому следует различать два случая формирования твердой пленки. Первый случай имеет место, когда температура жидкого адгезива значительно выше температуры прилипшей пленки, а в процессе формирования твердого адгезива происходит его охлаждение. Второй случай имеет место, когда температура адгезива в процессе формирования пленки остается неизменной.

Для первого случая слияния капле, образование слоя жидкости и переход адгезива в твердое состояние связано с процессом теплопередачи между контактирующими телами. В результате теплопередачи от адгезива к поверхности субстрата и к окружающей среде происходит охлаждение адгезива. Повышенная температура капле расплава обуславливает отвод тепла и некоторый нагрев субстрата. Кроме того, первый случай формирования адгезива может быть реализован при нанесении холодного адгезива (обычно в виде порошка) на нагретый субстрат. В этих условиях образование жидкого адгезива из твердого происходит за счет тепла субстрата. Затем происходит охлаждение системы адгезив — субстрат в целом и образование твердого адгезива.

Таким образом, охлаждение жидкого адгезива определяется двумя процессами: отводом тепла в результате теплопередачи и притоком тепла за счет повышенной температуры капле или нагрева субстрата.

Процесс охлаждения металлического адгезива зависит от слоя окислов, образующихся на его поверхности. Слой окислов, находящийся между металлическими частицами, является своеобразным припоем, когда температура плавления частиц ниже температуры плавления металлического субстрата. Такое явление наблюдается при нанесении металлических поверхностей на сталь, содержащую менее 0,5% углерода [61].

Во втором случае температура адгезива и субстрата одинакова и не изменяется в процессе образования твердой пленки. Формирование прилипшей пленки из жидкого адгезива происходит в результате различных физико-химических процессов (полимеризация, схватывание, испарение части растворителя адгезива и т. д.).

Вязкость, поверхностное натяжение и процесс теплопередачи определяются температурой жидкого адгезива и субстрата. Влияние температуры на адгезионную прочность можно показать на примере пленок полиамида (капролактама) к стальной поверхности. Адгезионную прочность определяли методом нормального отрыва. Наибольшая адгезионная прочность на стальной поверхности с окисной пленкой получена при нагревании поверхности субстрата

* Затвердевание жидкого адгезива для низкомолекулярных материалов и металлов определяется температурой плавления, а для высокомолекулярных материалов и полимеров (аморфных и аморфнокристаллических) — температурой, соответствующей вязкотекучему состоянию. В дальнейшем под жидким адгезивом будем подразумевать либо расплав, либо вязкотекучее состояние материалов.

до 350 °С. Она колеблется от $2,1 \cdot 10^7$ до $3,5 \cdot 10^7$ Па. Если поверхность субстрата не нагревать, то [адгезионная прочность снижается [41].

Итак, в какой бы форме ни происходило нанесение жидкого адгезива (в виде капель или жидкой пленки), условием достаточной адгезионной прочности является смачивание поверхности субстрата.

Смачивание и адгезия пленок. Смачивание обуславливает формирование зоны контакта между адгезивом и субстратом, что оказывает непосредственное влияние на величину адгезионной прочности. Смачивание твердой поверхности жидким адгезивом должно обеспечивать вытеснение воздуха из зоны контакта и заполнение выемов поверхности субстрата. Смачивание, например, происходит в процессе пайки, когда расплавленная канифоль удаляет окислы с поверхности, вытесняет воздух и заполняет неровности поверхности [14]. В то же время поверхность вольфрама, покрытая слоем окисла, не смачивается расплавом меди, что приводит к образованию между контактирующими телами прослойки воздуха. Удаление окислов с поверхности вольфрама и улучшение смачивания приводит к росту адгезионной прочности пленок меди примерно в шесть раз.

При оценке смачивания жидким адгезивом поверхности субстрата используют правило Дебройна. Правило гласит, что высокая адгезионная прочность не может быть получена между неполярными адгезивами и полярными субстратами. Полярные субстраты имеют более высокую удельную поверхностную энергию, чем неполярные адгезивы, и плохо ими смачиваются.

При трактовке правила Дебройна нельзя отождествлять адгезию жидкости, которая носит равновесный характер, с неравновесной адгезионной прочностью (см. гл. I, с. 00). Поэтому о корреляции между смачиванием и адгезионной прочностью можно говорить лишь в плане растекания капель жидкого адгезива или пленки в той стадии формирования площади контакта пленки, которая предшествует переходу адгезива в твердое состояние.

Соотношение между адгезионной прочностью и смачиванием поверхности субстрата можно проиллюстрировать на примере адгезии наполненного полиэтилена к стальной поверхности в различных условиях [4]. В первом случае пленка из наполненного полиэтилена формировалась на стальной поверхности при температуре 170 °С в течение 30 с [124]. Адгезионную прочность определяли методом отслаивания. Зависимость между смачиванием (краевым углом) и адгезионной прочностью будет следующей:

Краевой угол, градусы	40	35	30	20	10
Адгезионная прочность, мДж/м ²	0,1	0,6	1,0	1,1	1,3

С уменьшением краевого угла, т. е. с ростом смачивания, адгезионная прочность усиливается. Это объясняется увеличением площади фактического контакта на хорошо смачиваемых поверхностях.

Во втором случае использовали полиэтилен низкой плотности с наполнителем тальком. Краевой угол определяли по отношению к капле жидкого адгезива при 200 °С [171]. Опытным путем находили минимальное значение краевого угла и время, необходимое для достижения этого значения. Измерения адгезионной прочности и других показателей проводили в зависимости от содержания в полиэтилене талька. Одновременно определяли время достижения максимальной адгезионной прочности. Получены следующие экспериментальные данные:

Содержание талька в полиэтилене, % (масс.)	0	5	15	25
Время растекания, с	50	35	17	3
Краевой угол, градусы	60	80	100	120
Время достижения максимальной адгезионной прочности, мин	150	60	48	10
Адгезионная прочность, мДж/м ²	0,4	1,2	3,0	—

Из приведенных данных следует, что связь между смачиванием и адгезионной прочностью отсутствует. С увеличением краевого угла, т. е. с ухудшением смачивания, адгезионная прочность не снижается, а увеличивается. Кроме того, рост краевого угла способствует снижению времени растекания и времени достижения максимальной адгезионной прочности. В этих условиях адгезионная прочность будет определяться уже не условиями растекания жидкого адгезива, а изменением свойств полиэтилена, влияющих на формирование адгезионного взаимодействия, при введении в полиэтилен талька.

Таким образом, растекание и значение краевого угла по отношению к жидкому адгезиву не могут служить показателем адгезионной прочности будущей пленки. Растекание и смачивание создают необходимые условия для адгезии: заполнение трещин, увеличение площади контакта и т. д., что в соответствии с равенством (1,2) приводит к росту числа связей и адгезии в целом.

Следует отметить, что время формирования прилипшей пленки из жидкого адгезива, как правило, всегда больше, чем время смачивания и растекания жидкого адгезива. Это лишний раз подтверждает, что смачивание является необходимым, но еще недостаточным условием формирования адгезионного взаимодействия пленок.

Смачивание шероховатых поверхностей расплавами адгезива. На смачивание поверхности субстрата оказывает влияние шероховатость этой поверхности. Смачивание шероховатых поверхностей рассмотрено подробно ранее [2, с. 212]. Здесь же остановимся лишь на тех вопросах смачивания шероховатых поверхностей, которые непосредственно связаны с адгезионной прочностью пленок.

Обычно смачивание шероховатых поверхностей сопоставляют со смачиванием гладких поверхностей. Гидрофильные шероховатые поверхности смачиваются лучше, чем гидрофильные гладкие поверхности. Наоборот, смачивание гидрофобных шероховатых поверхностей ухудшается по сравнению со смачиванием гидрофобных гладких поверхностей. Смачивание шероховатых поверхностей

определяет площадь фактического контакта жидкости с поверхностью и может быть учтено при помощи коэффициентов R_{Δ} и R'_{Δ} [2, с. 217].

Коэффициент R_{Δ} равен отношению площади фактического контакта капли с учетом шероховатости поверхности S'_k (рис. V,2б) к площади капли на гладкой поверхности S_k (рис. V,2а):

$$R_{\Delta} = \frac{S'_k}{S_k} = \frac{\int_0^{r_k} 2\pi x [1 + (\partial z / \partial x)^2]^{1/2} dx}{\pi r_k^2} \quad (V,4)$$

где z , x — текущие значения, характеризующие высоту выступов и расстояние между ними (рис. V,2б).

Площадь S'_k и коэффициент R_{Δ} зависят от высоты выступов шероховатой поверхности $z_{ш}$ и расстояния между этими выступами x_b (рис. V,2б). Из сопоставления рис. V,2а и рис. V,2б, а также на основании формулы (V,4) видно, что $S'_k \geq S_k$, т. е. значения коэффициента R_{Δ} всегда больше единицы: $R_{\Delta} \geq 1$. Однако такое положение не всегда реализуется на практике. Дело в том, что неравенство $R_{\Delta} > 1$ справедливо при условии смачивания жидкостью выемов шероховатой поверхности и замены границы раздела твердое тело — газ полностью на границу раздела жидкость — твердое тело в этих выемах.

Фактически жидкость не полностью заполняет выемы шероховатой поверхности (рис. V,2б). Если обозначить часть площади под каплей, которая не соприкасается с твердой поверхностью, через S''_k , то фактическая площадь контакта капли с твердой шероховатой поверхностью уменьшится и будет равна: $S'_k - S''_k$. Тогда относительная площадь контакта капли на шероховатой поверхности по сравнению с гладкой поверхностью с учетом ограниченного смачивания выемов шероховатой поверхности будет определяться коэффициентом R'_{Δ} , который равен:

$$R'_{\Delta} = (S'_k - S''_k) / S_k = R_{\Delta} - \eta_{\Delta}, \quad \text{где } \eta_{\Delta} = S''_k / S_k \quad (V,5)$$

Относительная величина η_{Δ} характеризует часть выемов шероховатой поверхности, которая не смачивается жидкостью, по отношению к площади контакта капли на гладкой поверхности. При смачивании и заполнении жидкостью всех выемов шероховатой поверхности, т. е. при переходе из положения, изображенного на рис. V,2а, к положению, изображенному на рис. V,2б, получим: $S''_k = 0$, $\eta_{\Delta} = 0$ и $R'_{\Delta} = R_{\Delta}$.

Таким образом, посредством коэффициентов R_{Δ} и R'_{Δ} можно учесть особенности формирования площади контакта при смачивании шероховатых поверхностей расплавами адгезива.

При помощи несколько измененного коэффициента R_{Δ} оценивали адгезионную прочность фарфоровой эмали, к стальной поверхности [172]. Величину R_{Δ} определяли как отношение линии фактического контакта к прямой линии, проведенной в качестве касательной к выступам шероховатой поверхности. Линия фактического контакта

пропорциональна площади фактического контакта на шероховатой поверхности, а прямая линия характеризует площадь контакта на гладких поверхностях. Поэтому числовые значения коэффициента R_{Δ} не изменяются, если вместо отношения площадей брать пропорциональное отношение отрезков. В данных исследованиях [172]

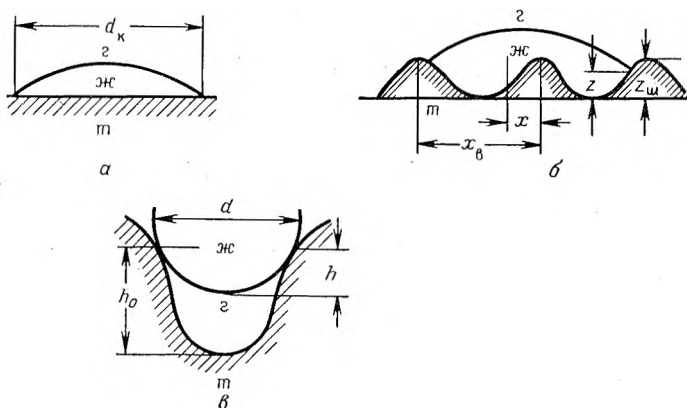


Рис. 5.2. Контакт капли жидкости с гладкой (а) и шероховатой (б) поверхностями; смачивание выемов шероховатой поверхности (в).

значение коэффициента R_{Δ} колебалось в пределах более 1 до 2. Адгезионную прочность оценивали посредством относительной характеристики — так называемого индекса адгезии. Индекс адгезии характеризует число точек контакта с воображаемой линией, проведенной в качестве касательной к выступам шероховатой поверхности. Чем больше индекс адгезии, тем выше адгезионная прочность.

Влияние шероховатости на адгезию стальной обезжиренной поверхности к фарфоровой эмали при изменении содержания кобальта в ней характеризуется следующими данными [172]:

Содержание кобальта, % (масс.)	0	0,1	0,4	0,8	1,6	3,2	6,4
Коэффициент R_{Δ}	1,11	1,24	1,41	1,48	1,59	1,53	1,68
Индекс адгезии	5,7	4,9	62,8	93,9	91,6	74,4	65,3

С увеличением содержания кобальта в эмали растет значение коэффициента R_{Δ} , т. е. увеличивается площадь контакта эмали с шероховатой стальной поверхностью. В то же время адгезионная прочность (индекс адгезии) растет до определенного значения коэффициента R_{Δ} , равного 1,48, а затем падает.

Подобные изменения адгезионной прочности в зависимости от коэффициента R_{Δ} можно показать на примере адгезии эмали при введении в ее состав различных окислов в количестве 0,8% (масс.). Как и в предыдущем случае, стальные поверхности предварительно подвергали обезжириванию, прежде чем на них наносили

эмаль. Получены следующие данные, характеризующие связь коэффициента R_{Δ} и адгезионную прочность фарфоровой эмали:

Вводимые окислы	Cr_2O_7	CdO	CaO	NiO	Sb_2O_3	Co_2O_4
Коэффициент R_{Δ}	1,07	1,14	1,18	1,36	1,43	1,48
Индекс адгезии	0,9	2,8	2,9	76,3	62,5	93,9

Обнаруженная ранее тенденция роста индекса адгезии по мере увеличения R_{Δ} соблюдается и в этом случае. Однако, как в случае добавки в эмаль кобальта, так и в случае введения в эмаль различных окислов, не всегда наблюдается прямая связь между коэффициентом R_{Δ} и индексом адгезии, т. е. адгезионной прочностью. Хотя в обоих случаях (при введении в эмаль кобальта и окислов) максимальная адгезионная прочность достигается при $R_{\Delta} = 1,48$, отсутствует прямая зависимость между коэффициентом R_{Δ} и адгезионной прочностью (индексом адгезии). Дело в том, что в работе [172] не учтена возможность неполного смачивания выемов контактирующих поверхностей, которое представлено на рис. V,2*в* и учитывается коэффициентом R'_{Δ} . Фактически произошло смешение значений коэффициентов R_{Δ} и R'_{Δ} , а в некоторых случаях вместо коэффициента R'_{Δ} смачивание выемов шероховатой поверхности учитывается ошибочно при помощи коэффициента R_{Δ} . Если бы эти коэффициенты были бы разграничены, то зависимость между адгезионной прочностью и смачиванием шероховатых поверхностей была бы однозначной.

Полного смачивания выемов шероховатой поверхности достигнуть трудно [14]. Если имеется клинообразный выем высотой h_0 и основанием d (см. рис. V,2*в*), то можно оценить время, необходимое для его полного смачивания. Это время равно:

$$\tau = [6\eta^2 / (d\sigma \cos \theta)] \ln [h_0 / (h - h_0)] \quad (\text{V}, 6)$$

где σ , η — поверхностное натяжение и вязкость жидкости; θ — краевой угол смачивания.

В соответствии с формулой (V,6) для полного заполнения выема, когда $h = h_0$, необходимо, чтобы $\tau = \infty$. Поэтому при формировании площади фактического контакта расплав адгезива не в состоянии достигнуть нижней точки выема и происходит заполнение только части выема (см. рис. V,2*в*).

При нанесении жидкого адгезива возможно копирование только одного размера, характеризующего выем шероховатой пористой поверхности. Таким размером является диаметр пор d . Электронно-микроскопические исследования полиэтилентерефталатной пленки свидетельствуют о том, что на ее поверхности имеются микропоры, диаметр которых равен 0,08 мкм. После нарушения адгезионной связи определяли диаметр выступов адгезива — полиэтилена. Медианный диаметр этих выступов составлял 0,08 мкм, что свидетельствует о процессе затекания полиэтилена в выемы субстрата при нахождении адгезива в вязкотекучем состоянии [15].

Влияние глубины выемов шероховатой поверхности на формирование адгезионного контакта можно показать на примере адгезии

пленок льда, сформированных после охлаждения пленки воды [120]. Адгезионная прочность льда зависит от способности шероховатых поверхностей смачиваться. В связи с этим исследовали адгезию льда к поверхностям, которые полностью (краевой угол равен нулю) и ограниченно смачиваются, в последнем случае краевые углы равны соответственно 45 и 90°. При глубине канавок 100 мкм адгезионная прочность льда на полностью смачиваемых поверхностях составляет $14 \cdot 10^5$ Па. На ограниченно смачиваемых поверхностях адгезионная прочность снижается до $6 \cdot 10^5$ и $2 \cdot 10^5$ Па соответственно.

Уменьшение адгезионной прочности при увеличении краевого угла связано со смачиванием шероховатой поверхности и формированием площади контакта между этой поверхностью и льдом. В соответствии с формулой (V,6) по мере увеличения краевого угла, или снижения его косинуса $\cos \theta$, происходит снижение величины h (см. рис. V,2), характеризующей проникновение жидкости в выем шероховатой поверхности. В результате уменьшается площадь фактического контакта и снижается адгезионная прочность льда, что и наблюдается практически.

В зависимости от способа создания шероховатой поверхности изменяются размеры выемов и условия формирования адгезионного взаимодействия. Для иллюстрации этого рассмотрим зависимость адгезионной прочности некоторых покрытий, образованных в результате нанесения металлов в жидком виде на стальную поверхность, от вида обработки стальной поверхности (марка стали Ст-38), применяемой в качестве субстрата (табл. V,2).

Меньшей адгезионной прочностью обладает пленка олова. Способ обработки стальной поверхности и ее шероховатость оказывают решающее влияние на адгезионную прочность. Максимальная адгезионная прочность имеет место к поверхности, обработанной нарезкой с накаткой. Наименьшая адгезионная прочность имеет место

● ТАБЛИЦА V,2. Адгезионная прочность к стали некоторых металлических покрытий, наносимых в жидком состоянии путем распыления [169]

Распыляемый металл	Адгезионная прочность (в Па · 10 ⁷) при обработке субстрата				
	песко-струйным способом	обдувкой корундом	химическим обезжириванием	нанесением резьбы	нарезкой с накаткой
Олово	44	57	57	60	75
Латунь	61	176	244	303	402
Цинк	102	119	130	160	225
Медь	130	248	197	293	392
Алюминий	128	175	216	262	290
Нержавеющая сталь	142	372	331	675	1119
Бронза	172	399	215	428	603

после пескоструйной обработки. К сожалению, автор [169] не приводит характеристики шероховатости стальной поверхности, что не дает возможности более точно оценить влияние шероховатости на адгезионную прочность, которую в данном случае определяли методом среза.

Адгезионная прочность на шероховатой поверхности. После затвердевания жидкого адгезива на шероховатой поверхности возможно образование дефектов, которые впоследствии могут привести к ослаблению или нарушению адгезионного взаимодействия. К числу таких дефектов относятся: неполное заполнение углублений шероховатой поверхности, образование трещин и пор в результате затвердевания пленки и другие. К числу дефектов можно отнести возникновение внутренних напряжений, влияние которых на адгезионную прочность подробно рассмотрено в гл. VII.

Влияние шероховатости на формирование адгезионного взаимодействия нашло свое отражение в микрореологической теории [5]. Суть теории сводится к тому, что адгезионная прочность и площадь контакта между адгезивом и субстратом зависят от микрореологических процессов. К микрореологическим процессам относится затекание расплава адгезива в трещины и поры субстрата, которые имеют микроскопические размеры. Само же адгезионное взаимодействие реализуется за счет молекулярных сил и химической связи между контактирующими поверхностями.

Таким образом, микрореологические процессы создают предпосылки для реализации адгезионного взаимодействия. С учетом происходящих на поверхности субстрата микрореологических процессов адгезионная прочность определяется по уравнению [5, 15]:

$$W_{отр} = [P\tau e^{\alpha(P)} / (Ae^{U/RT_k})] \Phi_1 \quad (V,7)$$

где P , τ и T_k — давление, время и температура в процессе контакта адгезива с поверхностью субстрата соответственно; $\alpha(P)$ — функция, учитывающая изменение давления при формировании адгезионного взаимодействия; U — энергия вязкого течения жидкого адгезива; Φ_1 — функция, учитывающая условия отрыва пленок.

Формула (V,7) дает возможность определить адгезионную прочность в процессе формирования адгезии. После формирования контакта адгезия обусловлена химическими и межмолекулярными связями, которые реализуются с частотой:

$$\nu = \exp(-U_{1,2}/RT_p) \quad (V,8)$$

где $U_{1,2}$ — кажущаяся энергия активации при определении адгезионной прочности, получаемая при экстраполяции зависимости $U_{1,2}$ от $W_{отр}$ до $W_{отр} = 0$; T_p — температура при разрушении адгезионной связи.

Величину $W_{отр}$ с учетом уравнения (V,8) можно выразить следующим образом:

$$W_{отр} = \Phi_2 \nu_t \exp(-U_{1,2}/RT_p) \quad (V,9)$$

где Φ_2 — функция, учитывающая условия формирования адгезионного взаимодействия; ν_t — скорость разрушения образовавшихся тяжей*, равная $\nu_t = k\nu^n$; ν — скорость нарушения адгезионной связи.

* Тяжи могут образовываться у адгезивов, обладающих липкостью.

С учетом формул (V,8) и (V,9) вместо уравнения (V,7) можно написать:

$$W_{отр} = (P\tau kv^n/A) \exp [\alpha (P) + U_{1,2}/RT_p - U/RT_k] \quad (V,10)$$

Анализируя уравнение (V,10), следует отметить, что помимо величины $U_{1,2}$, характеризующей взаимодействие двух тел, и энергии вязкого течения U адгезионная прочность зависит от давления и температуры формирования и разрушения адгезионной связи.

Таким образом, уравнение (V,10) в отличие от уравнения (V,7) учитывает формирование контакта за счет микрореологических процессов, а также и химических и межмолекулярных связей, которые возникают между адгезивом и субстратом.

Рассмотрим влияние температуры и времени контакта на адгезионную прочность. Температура контакта адгезива с субстратом T_k

оказывает влияние на энергию вязкого течения U , время контакта и ряд других величин, входящих в формулу (V,10). Фактическая зависимость адгезионной прочности пленки, например полиэтилена к пленке лавсана (полиэтилентерефталата), от температуры контакта носит S-образный характер (рис. V,3). Данные, приведенные на этом рисунке, соответствуют случаю, когда давление при контакте двух пленок составляло $2 \cdot 10^6$ Па [15].

Увеличение адгезионной прочности с ростом температуры контакта объясняется как вследствие диффузии концов макромолекул полиэтилена в полиэтилентерефталат, так и в результате затекания полиэтилена в микропоры. После заполнения выемов контактирующих поверхностей повышение температуры не приводит к увеличению площади контакта и адгезионной прочности в целом.

Процесс затекания адгезива подтверждается также зависимостью адгезионной прочности от времени контакта. При температуре контакта 180°C и давлении $2 \cdot 10^6$ Па зависимость между временем контакта и адгезионной прочностью характеризуется следующими данными:

Время контакта, мин	2	5	10	15	20
Адгезионная прочность, Дж/м ² . . .	58	85	90	95	100

Увеличение времени контакта до 5 мин приводит к значительному росту адгезионной прочности. Это время соответствует времени затекания расплава адгезива в микропоры субстрата. Поэтому дальнейшее, сверх пяти минут, увеличение времени контакта не оказывает существенного влияния на адгезионную прочность.

Таким образом, зависимость адгезионной прочности от времени контакта при определенной температуре является косвенным до-

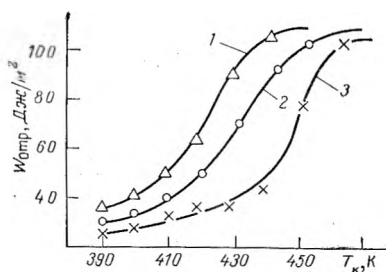


Рис. V,3. Зависимость адгезионной прочности пленки полиэтилена к пленке лавсана (полиэтилентерефталата) от температуры при времени контакта: 1 — 10; 2 — 5; 3 — 2 мин.

казательством реологических процессов, связанных с заполнением выемов поверхностей и формированием зоны контакта.

Влияние вязкости расплава адгезива и давления на адгезионную прочность. Заполнение выемов шероховатой поверхности расплавом адгезива зависит от вязкости этого расплава и от внешнего давления, при котором происходит формирование прилипшей пленки. Влияние внешнего давления и вязкости расплава адгезива на процесс заполнения выемов шероховатой поверхности можно оценить количественно [9]. Отношение глубины выема h к его диаметру d (см. рис. V,2e) можно представить в виде:

$$h/d \sim (P\tau/\eta)^{1/2} \quad (V,11)$$

где P — давление внешней среды; τ — время контакта; η — вязкость расплава адгезива.

Площадь фактического контакта S_k пропорциональна глубине выемов h , а следовательно, и отношению $(P\tau/\eta)^{1/2}$. В свою очередь, адгезионная прочность пропорциональна площади контакта и должна быть пропорциональна величине $(P\tau/\eta)^{1/2}$. При адгезии пленки полиэтилена к различным субстратам наблюдалась линейная зависимость между адгезионной прочностью и величиной $(P\tau/\eta)^{1/2}$ [15]. С увеличением адгезионной прочности от 10 до 85 Н/м величина $(P\tau/\eta)^{1/2}$ растет от 0,1 до 0,6.

Таким образом, правая часть соотношения (V,11) определяет величину адгезионной прочности при формировании адгезии путем заполнения микропор расплавом адгезива. Поэтому рассмотрим более подробно каждый из параметров, характеризующий правую часть условия (V,11), а именно, вязкость расплава адгезива и давление в процессе формирования адгезионной связи.

Зависимость адгезионной прочности от реологической характеристики расплава адгезива (вязкости) показана в работе [134]. В качестве адгезива применяли наполненный тальком нестабилизированный полиэтилен низкой плотности. Пленку полиэтилена наносили на стальную фольгу толщиной 70 мкм, поверхность которой для придания шероховатости подвергалась дробеструйной обработке. Адгезионную прочность определяли методом отслаивания. Вязкость расплава адгезива оценивали по отношению к наиболее вязкому расплаву данного полимера, вязкость которого принимали за 100%.

Результаты исследований приведены в табл. V,3.

● ТАБЛИЦА V,3. Влияние вязкости расплава полиэтилена и шероховатости поверхности стали на адгезионную прочность пленки полиэтилена [134]

Характеристика шероховатости		Адгезионная прочность (в Дж/м ²) при относительной вязкости расплава, %		
высота выступов, мкм	расстояние между выступами, мкм	4	12	65
1,0	0,24	43	24	4
2,6	2,4	10	7	5
3,2	1,8	59	38	25

С увеличением относительной вязкости расплава адгезива от 4 до 65% адгезионная прочность сформированной из этого расплава пленки уменьшается, что соответствует правой части соотношения (V,11). Увеличение высоты выступов шероховатой поверхности сначала приводит к уменьшению адгезионной прочности, а затем к ее увеличению. Одна высота выступов не может служить характеристикой рельефа шероховатой поверхности. Необходимо также учитывать расстояние между выступами. Это расстояние соответствует величине d , входящей в левую часть отношения (V,11).

Теперь рассмотрим влияние второго параметра условия (V,11), а именно, давления, на адгезионную прочность. Давление может воздействовать в процессе нанесения расплава адгезива, а также в том случае, когда происходит контакт пленки с субстратом при температуре, соответствующей температуре размягчения материала пленки. Внешнее давление, которое способствует формированию адгезионного взаимодействия расплава адгезива или размягченного материала адгезива, часто называют давлением прессования. Давление прессования практически не влияет на диффузионные процессы в зоне контакта, но способствует микрореологическим процессам.

Для обеспечения более полного контакта между лавсаном и полиэтиленом низкой плотности при 180 °С применяли внешнее давление [5, 15]. Адгезионная прочность при увеличении давления прессования от 0 до $20 \cdot 10^5$ Па увеличивалась от 20 до 85 Дж/м², достигая максимального значения. Эти условия соответствуют полному затеканию расплава адгезива в микропоры. Дальнейшее увеличение давления прессования сверх $20 \cdot 10^5$ Па до $90 \cdot 10^5$ Па приводит к снижению адгезионной прочности до 30 Дж/м². Такое снижение объясняется, по-видимому, тем, что в условиях формирования полного контакта, когда площадь фактического контакта равна площади номинального контакта, дальнейший рост давления прессования может привести к тангенциальному сдвигу контактирующих поверхностей. Тангенциальный сдвиг отражается на адгезионной прочности, снижая ее. Поэтому в условиях формирования адгезионной связи между лавсаном и полиэтиленом повышение давления прессования сверх $20 \cdot 10^5$ Па является нецелесообразным.

Подобный процесс происходит при формировании покрытий из расплава в условиях центробежного литья. Роль давления прессования в этом случае выполняют центробежные силы. Центробежное литье применяется на практике [11]. Величина центробежной силы при 1450, 2700, 5000 и 10 000 об/мин составляет соответственно $7,97 \cdot 10^5$; $14,15 \cdot 10^5$; $27,5 \cdot 10^5$ и $55,5 \cdot 10^5$ Па. С ростом центробежной силы от $7,97 \cdot 10^5$ до $14,15 \cdot 10^5$ Па адгезионная прочность повышается. При дальнейшем росте числа оборотов рост адгезионной прочности прекращается, а в некоторых случаях и снижается. Это объясняется тем, что после заполнения микронеровностей поверхностей возникает тангенциальное усилие, которое препятствует формированию адгезионной связи.

Проводили исследования адгезионной прочности металлополимерных пленок, получаемых в результате литья под давлением [173].

В качестве адгезива применяли полиэтилен, в качестве субстрата — стальную поверхность (Ст-45). Между адгезивом и субстратом для увеличения адгезионной прочности находился подслои, состоящий из диспергированного поликапроамида. Адгезионную прочность определяли методом штифтов. При температуре формирования, покрытия, равной 300 °С, и толщине покрытия 6 мкм адгезионная прочность в результате применения литья под давлением увеличивалась от $50 \cdot 10^5$ до $85 \cdot 10^5$ Па.

Таким образом, внешнее давление, которое воздействует на адгезив в процессе формирования площади контакта, определяет адгезионную прочность прилипших пленок.

● § 19. Адгезия пленок, сформированных из слоя прилипших частиц

Основные стадии образования прилипшей пленки из слоя частиц. Прилипшая пленка может сформироваться в результате нанесения на поверхность слоя частиц. Основные стадии этого процесса будут следующими (рис. V,4): адгезия отдельных частиц (1), образование слоя прилипших частиц (2). Образовавшийся слой прилипших частиц еще не является пленкой. Сила адгезии прилипшего слоя в расчете на единицу площади контакта может быть выражена при помощи следующего уравнения [1]:

$$F_c = F_a N \quad (V,12)$$

где F_a — сила адгезии между частицей и поверхностью; N — число частиц на единицу площади поверхности.

Экспериментально установлено, что имеет место распределение прилипших частиц по силам адгезии. Существует минимальная сила, которая обуславливает удержание слабо прилипших частиц. При отрыве слоя прилипших частиц методом наклона поверхности или центрифугированием определяется сила адгезии слоя частиц F_c . В этих условиях под величиной адгезионного взаимодействия F_a , входящей в формулу (V,12), следует подразумевать минимальные силы адгезии.

Это приводит к тому, что отрыв слоя прилипших частиц происходит довольно легко. Так, адгезионная прочность слоя стеклянных шарообразных частиц диаметром 20—30 мкм составляет всего 20,8 Па, т. е. является незначительной. Поэтому для образования пленки из слоя прилипших частиц необходимо усиление адгезионного взаимодействия между частицами и поверхностью, а также усиление аутогезионного взаимодействия между самими частицами. Усиление адгезионного взаимодействия можно достигнуть путем увеличения площади контакта между частицами и поверхностью, что осуществляется применением частиц плоской формы и приложением внешнего давления. Кроме того, возможно усиление адгезии за счет процесса «схватывания».

Рассмотрим более подробно пути усиления адгезионного взаимодействия слоя частиц и образование из этого слоя сплошных пленок

Образование пленок из слоя прилипших частиц в результате трения. Адгезию высокодисперсного порошка можно усилить путем внешнего воздействия, приводящего к уплотнению прилипшего

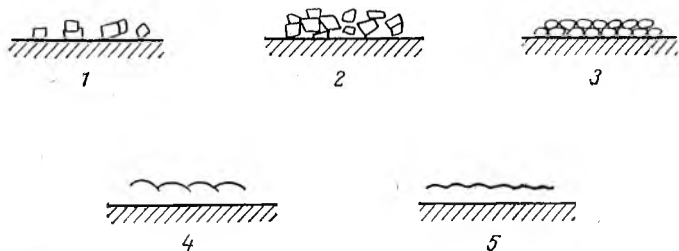


Рис. V,4. Стадии образования прилипшей пленки при нанесении на субстрат частиц:

1 — адгезия отдельных частиц; 2 — адгезия слоя частиц; 3 — размягчение, образование сферических частиц и капель; 4 — слияние капель; 5 — формирование прилипшей пленки.

слоя. Подобный метод получения тонких пленок используют для создания твердых смазочных материалов. Образовавшийся прилипший слой порошка, находясь между трущимися частями, еще в большей степени уплотняется и превращается в монолит. Такие смазочные слои противодействуют высокой температуре, вакууму, избыточному давлению и агрессивной среде и находят широкое применение в промышленности.

Пленка твердых смазочных материалов может получаться из графита, дисульфида молибдена и некоторых фтористых соединений [174]. Подобные материалы в виде частиц, имеющих чешуйчатую форму, наносят тонким слоем на экралируемую поверхность. При помощи электронной микроскопии установлено, что после удаления избытка порошка образуется слой прилипших частиц, который заполняет не только выемы поверхности, но и покрывает ее полностью, в том числе и выступы поверхности.

При трении о другую поверхность происходит ориентация кристаллов прилипшего слоя по отношению плоскости спайности частиц параллельно поверхности металла, выступающего в качестве субстрата. Наклон базовых поверхностей кристаллов твердых смазок к поверхности металла составляет приблизительно $9-10^\circ$ [174]. При нанесении слоя частиц твердой смазки в испарителе подобная ориентация происходит после испарения растворителя в ходе приработки трущихся поверхностей. В процессе ориентации частиц одновременно осуществляется их аутогезия с образованием монолитной прочной пленки. При этом слой прилипших частиц будет представлять собой единое целое. При отрыве этого слоя преодолевается адгезионная прочность. Натирание и приработка трущихся поверхностей способствует формированию однородной по толщине

прочно прилипшей пленки. Долговечность пленки определяется ее износом до появления обнаженных участков экранируемой поверхности.

Для создания пленки из твердых смазочных материалов наиболее подходящим является графит. После очистки графита в вакууме между частицами графита и плоскостями металла возникает взаимодействие. Для усиления адгезии графит можно наносить через промежуточный слой, который обладает хорошей адгезией, как к исходной поверхности, так и к частицам графита. Если графит инертен к металлу, то другой материал, например порошок из MoS_2 , является химически активным по отношению к металлам. Он используется в качестве промежуточного слоя.

Адгезия твердых смазочных материалов зависит как от свойств самого порошка, так и от свойств поверхности субстрата. Твердые смазочные покрытия прочно прилипают к стальным поверхностям и менее прочно — к алюминиевым и титановым поверхностям [175]. Предварительная обработка поверхностей обезжириванием, удалением продуктов коррозии, фосфатированием, анодированием и другими методами способствует росту адгезионной прочности и долговечности твердой смазки.

Влияние поверхности субстрата на адгезионную прочность было определено по отношению к некоторым твердым смазочным покрытиям [175]. В качестве поверхности субстрата применяли сталь различных марок: 30ХГСА — хромомарганцевокремневая; ШХ — шарикоподшипниковая хромистая; 1Х18Н9Т — хромоникелетитанистая. В качестве материалов для смазочных покрытий применяли следующие полимеры: Э — диэпоксидные; ЭП — эпоксиэфирные; КО — малополярные кремнийорганические пленкообразователи; БМК-5, сополимер бутилметакрилата с метакриловой кислотой.

Адгезионную прочность определяли методом скручивания штифтов для покрытий толщиной 400—600 мкм. Результаты исследования приведены в табл. V,4.

Из приведенных в табл. V,4 данных следует, что лигирующие добавки в стали не оказывают заметного влияния на адгезионную

● ТАБЛИЦА V,4. Адгезионная прочность смазочных покрытий к стальным поверхностям

Марка полимера	Адгезионная прочность (в Па·10 ⁸) к стали марки				Марка полимера	Адгезионная прочность (в Па·10 ⁸) к стали марки			
	Ст-45	30ХГСА	ШХ-15	1Х18Н9Т		Ст-45	30ХГСА	ШХ-15	1Х18Н9Т
ЭП-96	356	374	370	307	ЭП-076	307	426	447	—
Э-49	344	327	430	—	БМК-5	185	148	—	128
Э-44	334	427	433	341	КО-916	149	170	—	159

прочность смазочных материалов. Поэтому в качестве основы для смазочных пленок следует подбирать стали, которые должны удовлетворять другим требованиям, например: термостойкость, устойчивость к агрессивным средам и т. д. [175].

Адгезионная прочность смазочных пленок, как и других пленок, зависит от шероховатости исходной поверхности и метода ее обработки. Так, после шлифования и пескоструйной обработки Ст-45 адгезионная прочность к ней пленок КО-916 будет различной. Адгезионная прочность пленок к Ст-45 после пескоструйной обработки на 20% выше, чем после шлифования. Пескоструйная обработка приводит к образованию выступов и выемок, не имеющих определенной ориентации и обладающих неправильной формой, к увеличению площади контакта адгезива — субстрата, а также адгезионной прочности. При шлифовании срезается вершина выступов шероховатой поверхности, что способствует снижению площади контакта и адгезионной прочности.

Для улучшения адгезии и аутогезии в твердые смазки вводят связующие вещества. Адгезия и аутогезия достигаются за счет контакта связующего с экранируемой поверхностью и частицами в результате липкости и химического взаимодействия. В качестве связующих применяют органические смолы и неорганические вещества в виде солей различных металлов. Связующие предохраняют твердые частицы смазки от воздействия внешней среды, а в процессе трения они способствуют ориентации частиц относительно трущихся поверхностей [174]. Для повышения адгезии частиц MoS_2 вводят фталоциан, который применяют в виде расплава. Этот же препарат добавляют в смесь графита и CdO [176]. Адгезию порошка алмаза увеличивают путем применения органической смазки. В состав смазки входят наполнитель и отвердитель. Для наполнителя применяют металлические порошки, обладающие высокой теплопроводностью и пластичностью, а для отвердителя используют различные смолы, чаще других — фенолформальдегидную [177].

В некоторых случаях связующие влияют в основном на аутогезию частиц между собой и в меньшей степени на адгезионную прочность слоя. Так, введение в кремнийорганические покрытия до 33% (масс.) дисульфида молибдена изменяет адгезионную прочность к стали марки 30ХГСА лишь с $130 \cdot 10^5$ до $132 \cdot 10^5$ Па. Такой же результат получается при введении нитрида бора. Добавки графита несколько больше усиливают адгезионную прочность, которая становится равной $162 \cdot 10^5$ Па. В данном случае основная функция наполнителя сводится к созданию сплошного покрытия, т. е. к усилению когезионной прочности образовавшейся пленки [175].

Адгезия и когезия твердых смазочных материалов сопровождается адсорбционными процессами. Адсорбционные слои оказывают двойное действие: с одной стороны, они могут снижать адгезию между прилипшей пленкой и экранируемой поверхностью, а с другой стороны, они улучшают смазочное действие прилипшей твердой пленки. В глубоком вакууме графит теряет свои свойства из-за

отсутствия адсорбционного слоя. Смазочный слой восстанавливает свои свойства, когда трущиеся поверхности обрабатывают парами воды. Аналогичное воздействие оказывают пары органических веществ, причем обнаружена прямая зависимость между числом адсорбированных молекул органических веществ и смазочными свойствами графита [176]. Смазочные свойства твердой пленки в вакууме можно сохранить, если применять частицы дисульфида молибдена и дисульфида вольфрама. Они создают на прилипшей поверхности слой аморфной серы, выполняющей роль смазки и сохраняющей свое смазочное действие в глубоком вакууме.

Кроме того, адгезионная и когезионная прочности прилипшего слоя и его смазочное действие зависят от содержания влаги. Влага способствует аутогезии между частицами, образованию сплошного прилипшего слоя. Однако повышенное содержание влаги в покрытии может привести к уменьшению его адгезионной прочности (см. гл. IV). Повышенная влажность обнаружена у покрытий, полученных из графита и дисульфида молибдена, хотя отсутствуют сведения о влиянии избытка влаги на адгезионную прочность [176].

Таким образом, прилипший слой частиц под действием трения и других причин (формы частиц, наличия добавок и т. д.) может превратиться в монолитный слой, выполняющий роль смазочного материала.

Образование прилипших пленок в результате процесса схватывания. Адгезию металлических порошков к металлическим поверхностям можно усилить в результате процесса схватывания металла, или, как его иначе называют, «холодной сварки».

Рассмотрим в общих чертах причины усиления адгезионной прочности в результате процесса схватывания. Как мы уже неоднократно отмечали, площадь фактического контакта поверхностей зависит от их шероховатости. Внешнее давление способствует росту площади контакта. При наличии внешнего давления металл в зоне контакта может находиться в упругом и пластическом состояниях.

При сближении поверхностей под воздействием внешнего усилия происходят следующие процессы: пластическая деформация выступов шероховатой поверхности, по которым осуществляется фактический контакт; осадка деформированных поверхностей и возникновение новых точек контакта. Эти новые точки контакта, в свою очередь, способствуют дальнейшей осадке контактирующих поверхностей. Процесс будет идти до тех пор, пока контакт между поверхностями будет осуществляться не только по выступам, но и по впадинам шероховатых поверхностей. При дальнейшем росте внешней нагрузки может начаться деформация материала у впадин. Упрочнение поверхности будет оказывать влияние на дальнейшую деформацию выступов [178]. В результате всех этих процессов произойдет сближение контактирующих тел.

Расстояние между контактирующими металлическими поверхностями без внешнего воздействия не превышает 1 нм, что дает возможность проявиться межмолекулярным связям. В результате внешнего воздействия и осадки деформированных поверхностей

расстояние между контактирующими поверхностями снижается до 0,3—0,5 нм, при этом начнут проявляться металлические связи.

Таким образом, в процессе схватывания наблюдается усиление адгезии, которое происходит при сближении двух тел за счет внешнего давления и вызвано возникновением металлических связей.

Помимо осадки выступов шероховатой поверхности, которая происходит под действием внешней силы, направленной нормально к площади контакта, имеют место другие процессы, которые могут влиять на адгезионную прочность. К числу этих процессов можно отнести деформацию при тангенциальном перемещении контактирующих тел, а также диффузионные процессы и явление спекания, которое происходит при повышении температуры.

Рассмотрим сначала более подробно процесс схватывания двух поверхностей под действием нагрузки, направленной перпендикулярно к зоне контакта. При сдавливании двух поверхностей происходит деформация выступов шероховатой поверхности и возникают внутренние напряжения (рис. V,5). После снятия нагрузки может происходить упругий возврат поверхностей. Упругий возврат характеризуется тем, что после снятия нагрузки расстояние между контактирующими поверхностями увеличивается, но не достигает первоначального, до приложения внешней нагрузки, значения. Упругий возврат после снятия нагрузки приводит к тому, что адгезионная прочность повышается по сравнению с той, которая была до приложения внешней нагрузки.

Если выступы шероховатой поверхности имеют сферическую форму, то при сжатии этих тел площадь фактического контакта между ними (см. рис. V,5), точнее, радиус площади круга r_k можно рассчитать по формуле Герца [178]:

$$r_k = \sqrt{(3\pi/8) Fr (K_1 + K_2)}; K = (1 - \nu)/(E) \quad (V,13)$$

где F — внешняя нагрузка; ν и E — коэффициент Пуассона и модуль Юнга контактирующих тел; индексы 1 и 2 означают принадлежность адгезиву и субстрату.

При упругом сжатии двух поверхностей возникает напряжение, средняя величина которого равна: $\sigma_{сж} = F/(\pi r_k^2)$. Подставляя это выражение для напряжения сжатия в формулу (V,13), можно при $\nu = 0,3$ получить следующее выражение для определения радиуса кривизны r при взаимодействии двух сферических поверхностей:

$$r = (r_k/2,38) (E/\sigma_{сж}) \quad (V,14)$$

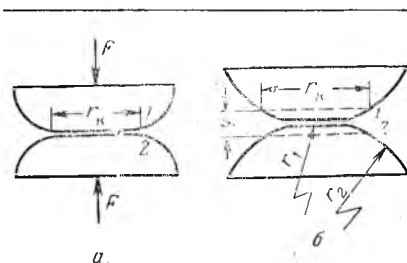


Рис. V,5. Деформация сферических выступов контактирующих поверхностей:
а — под действием нормальной нагрузки;
б — при упругом возврате.

При контакте шероховатой и гладкой поверхностей, т. е. при взаимодействии сферы с плоскостью, вместо формулы (V,14) получим следующее выражение:

$$r = (r_k/4,76) (E/\sigma_{сж}) \quad (V,15)$$

Из формул (V,14) и (V,15) следует, что радиус кривизны (меньшему радиусу кривизны соответствует более выпуклая поверхность) тем меньше, чем меньше отношение $E/\sigma_{сж}$, т. е. чем большее сопротивление осадки контактирующих поверхностей под действием внешней нагрузки. С уменьшением радиуса кривизны увеличивается возможность искажения формы шероховатой поверхности после снятия нагрузки.

Если обозначить расстояние между точками 1 и 2 (см. рис. V,5), расположенными на адгезиве и субстрате, через y , то после снятия нагрузки оно будет равно [178] $y/r_k \approx (0,6E/\sigma_{сж})^{-1}$. С увеличением $E/\sigma_{сж}$ происходит лучшая осадка контактирующих поверхностей и снижается y , что приводит к росту адгезионного взаимодействия.

Под действием внешнего усилия, а также в результате повышенной адгезии при схватывании в адгезиве и субстрате возникают остаточные внутренние напряжения.

Остаточные напряжения могут вызвать как усиление адгезионных связей, так и их разрушение. Для оценки соотношения между процессами усиления и разрушения адгезионных связей необходимо знать величину, при которой начинается пластическая деформация, ведущая к разрушению адгезионного взаимодействия. После снятия нагрузки могут образоваться остаточные упругие напряжения, которые вызывают деформацию металла в зоне контакта и могут привести к растрескиванию металла, что может снизить упругие напряжения, вызванные внешним давлением. Когда к моменту достижения предела текучести вероятность возникновения внутренних напряжений велика, то может начаться пластическая деформация и разрушение адгезионного взаимодействия.

Помимо процесса деформации для схватывания металлов необходимо выполнение ряда других условий, способных усилить адгезионное взаимодействие. К числу этих условий относится удаление загрязнений, окисных и адсорбционных пленок.

Окисные и адсорбционные пленки, которые покрывают поверхность металлов, препятствуют непосредственному контакту металлических поверхностей и деформации под действием внешней нагрузки. Основной причиной, препятствующей схватыванию металлических поверхностей, являются масляные загрязнения, которые могут адсорбироваться на металлических поверхностях. Существуют различные способы удаления масляных загрязнений. Для реализации процесса схватывания масляные загрязнения удаляют термическим путем, так как при этом обеспечивается лучшая адгезия с одновременной очисткой вводимых в контакт поверхностей. При удалении масляных загрязнений с алюминиевой поверхности их подвергают прокаливанию на воздухе при температуре 450 °С в течение 30 мин [179]. Помимо термического существуют другие

методы удаления масляных загрязнений. Влияние этих методов на адгезионную прочность никеля к меди характеризуется следующими данными [178].

Метод обработки поверхности	Промывка	Очистка
	водой	щетками
Адгезионная прочность $\cdot 10^4$, Па	3,0	2,7

Без очистки адгезионная прочность составляет $(2,0 \div 2,5) \times 10^4$ Па.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что промывка водой и очистка щетками не являются достаточно эффективными способами удаления масляных загрязнений.

Для интенсификации процесса схватывания необходимо подбирать контактирующие металлические пары. Большая адгезионная прочность наблюдается у металлов, которые взаимно растворимы друг в друге. Так, адгезионная прочность пары никель — медь составляет $3 \cdot 10^7$ Па, а при замене меди серебром, которое хуже растворяется в никеле, чем медь, адгезионная прочность снижается до $1,25 \cdot 10^7$ Па. Растворимость хрома и алюминия в железе относительно хорошая, адгезионная прочность этих контактирующих пар тоже значительная. Магний фактически нерастворим в железе, и его адгезионная прочность весьма незначительна.

Адгезия при схватывании зависит от температуры плавления контактирующих партнеров. Адгезионную прочность металлов, имеющих низкую точку плавления, можно повысить путем нанесения подслоя металла с более высокой температурой плавления. Влияние подслоя определяли при контакте двух однородных металлов, когда имела место так называемая вторичная когезия (см. с. 145). Вторичная когезионная прочность алюминия, определяемая на срез, составляет $1,88 \cdot 10^7$ Па. При нанесении подслоя из стали, содержащей 0,1% (масс.) углерода, вторичная когезионная прочность повышается до $2,54 \cdot 10^7$ Па. Но если нанести подслоя металла с более низкой температурой плавления, то адгезионная прочность снижается. Вторичная когезионная прочность по отношению к стали, содержащей 0,8% (масс.) углерода, равна $4,09 \cdot 10^7$ Па, а при нанесении подслоя из цинка она снижается до $1,19 \cdot 10^7$ Па [169].

Интенсификацию процесса схватывания металлов можно осуществить под действием ультразвука. Ультразвук способствует пластической деформации соприкасающихся поверхностей [179]. Пластическая деформация вызывается действием переменных внутренних напряжений, генерируемых ультразвуком. В результате увеличивается площадь контакта и усиливается адгезионная прочность. Это усиление определяется мощностью генератора ультразвуковых колебаний.

При увеличении толщины покрытия адгезионная прочность под действием ультразвука растет до определенного значения этой толщины. Выше этого значения адгезия снижается. Причем адгезия твердых и хрупких металлических пленок под действием ультразвука будет меньше, чем мягких металлических пленок. При

помощи ультразвука можно усиливать адгезию трехслойных металлических покрытий, причем центральный слой будет выполнять роль субстрата. Ультразвук можно применять для нанесения пленок, однородных по своему составу с материалом субстрата. В качестве материалов для таких пленок используют алюминий, латунь, нержавеющую сталь, сплавы магния и некоторые другие. Толщина листового материала при этом должна быть в пределах от 0,2 до 1,0 мм [179].

Некоторые особенности образования металлических покрытий схватыванием. Металлические покрытия могут образовываться под действием силы, направленной тангенциально относительно поверхности субстрата. При этом возникает сила трения между контактирующими поверхностями, увеличивается площадь контакта и адгезионное взаимодействие.

В результате перемещения поверхностей, одна из которых является шероховатой, могут происходить следующие процессы: сдирание поверхностных пленок, в том числе окисных и обусловленных загрязнением; оголение поверхности; деформация сдвига боковых поверхностей выступов шероховатой поверхности. Деформация боковых поверхностей выступов при тангенциальном воздействии внешнего давления более значительна, чем при нормальном воздействии. Это создает предпосылки для увеличения площади контакта и для усиления адгезионного взаимодействия по всей зоне соприкосновения адгезива и субстрата.

Тангенциальное перемещение адгезива по отношению к субстрату происходит под действием внешней силы. Эта же сила является причиной усиления или возникновения адгезионной прочности. Поэтому оценку адгезионной прочности в подобных случаях проводят при помощи коэффициента схватывания [178]. Коэффициент схватывания есть отношение адгезионной прочности к максимальному значению внешней силы, направленной тангенциально к адгезионному шву. При формировании покрытия из алюминия коэффициент схватывания составляет 0,75, а из железа — 0,3. Это означает, что адгезионная прочность на отрыв покрытия значительно меньше того внешнего воздействия, которое обуславливает формирование адгезионной связи.

Используя процесс схватывания, можно получить тонкие металлические пленки методом натирания [180]. Подобным методом производят серебрение металлических поверхностей. Для получения серебряных покрытий используют порошки серебра, полученные электролитическим методом или методом химического восстановления. В зависимости от метода получения серебряные порошки имеют соответственно дендритообразную* или плоскую форму частиц. В последнем случае толщина их составляет 0,1 мкм, а эквивалентный диаметр 2—3 мкм. Для нанесения покрытий порошки серебра применяют в виде смеси. Смесь готовят из серебра, хлористого

* Дендриты — это кристаллы незавершенной древовидной формы; их иногда называют елочными кристаллами.

натрия (соотношение 1 : 10) с добавлением воды. В процессе натирания смеси возникает адгезионное взаимодействие между частицами и экранируемой поверхностью. Одновременно происходит укрупнение частиц и возникает сплошная пленка. Медианный диаметр прилипших частиц увеличивается от 2,3 до 47,5 мкм.

Адгезия частиц серебра и образование сплошного слоя наблюдалось по отношению к следующим металлам и сплавам: медь, цинк, кадмий, свинец, золото, платина, палладий, серебро, латунь, томпак, бронза, золото и медь, золото и серебро. После обработки поверхностей 2%-м раствором HCl наблюдалась адгезия частиц серебра к железу, никелю, кобальту и нержавеющей стали.

Адгезия частиц серебра недостаточна к таким поверхностям, как алюминий, титан, молибден, хром, олово, сурьма, тантал, ниобий, цирконий, вольфрам, дюралюмин. Отсутствует адгезионное взаимодействие между частицами серебра, органическим и силикатным стеклом, полистиролом, капроном, фарфором, керамикой и рядом других материалов [180].

Образование металлических покрытий натиранием может сопровождаться воздействием электрического тока путем применения высоких плотностей тока при использовании движущихся электродов. Этот метод можно рассматривать как разновидность гальваностегии. Анодами служат диски или стержни, изготовляемые из графита и копирующие поверхность субстрата [181].

Подобным методом образуется покрытие путем натирания сплава олова с индием, содержащего 25% индия. Средняя толщина таких покрытий составляет 75 мкм, а адгезионная прочность их очень высока. На алюминиевые изделия наносят никель, золото и серебро. Кроме того, для натирания других металлов применяют кадмий, медь и серебро. Толщина покрытия очень незначительна и составляет от 5 до 12,5 мкм. Может осуществляться и хромирование методом натирания. Для усиления адгезии хромовых покрытий применяют подслои никеля. В целом метод нанесения покрытий натиранием с использованием электрического тока можно применять для создания покрытий, ограниченных по размерам, на различных поверхностях, в том числе и сложной конфигурации.

Процесс схватывания лежит в основе создания покрытий методами плакирования, или прокатки. Суть этого метода заключается в нанесении уже готовой пленки на гибкую основу и создании адгезионного взаимодействия за счет прокатки. Подобным методом можно обеспечить адгезионную прочность серебра к меди, железу и никелю к стальной поверхности, алюминия к стальной поверхности и т. д. Обязательным условием адгезии является отсутствие загрязнений на соединяемых поверхностях.

Прокатка может осуществляться как при комнатной температуре, так и при повышенной температуре. Лучшая адгезионная прочность достигается при нагреве соединяемых поверхностей. Нагрев снижает сопротивление деформации зоны контакта, увеличивает площадь фактического контакта поверхностей и способствует диффузии. Следует отметить, что обычно под процессом

схватывания подразумевают такое соединение металлов, которое не сопровождается диффузионными процессами. Диффузионное соединение металлов называют «припеканием». В данном случае диффузия не является основной причиной адгезии, и поэтому считается, что превалирует процесс схватывания.

Нагрев контактирующих поверхностей может вызвать появление хрупкости части поверхностей в зоне контакта, которая не способствует хорошей адгезии. Для исключения отрицательного воздействия этого явления и для повышения адгезионной прочности возможно соединение двух металлов через прослойку третьего металла [179]. С целью увеличения адгезионного взаимодействия стали с алюминиевым антифрикционным сплавом в качестве прослойки вводят чистый алюминий. Для повышения адгезии алюминия к железу при комнатной температуре применяют промежуточный слой из кремния или бериллия. В промышленности широко используются пленки титана, обладающие хорошими антикоррозионными свойствами. Эти пленки в связи с большой стоимостью титана наносят на другую металлическую основу, используя метод прокатки.

Таким образом, в процессе прокатки адгезия возникает между уже сформировавшимися твердыми поверхностями. Причина возникновения адгезионной прочности в этих условиях та же, что и в случае формирования адгезии пленок из слоя прилипших частиц, а именно: деформация зоны контакта под действием внешнего давления и усиление адгезионной прочности за счет этого.

● § 20. Адгезия пленок, образовавшихся в результате нагрева слоя прилипших частиц

Процесс перехода от адгезии частиц к адгезии пленок. Образование пленки из слоя прилипших частиц (см. рис. V,4) может произойти в результате нагрева и последующего охлаждения субстрата. При этом имеют место следующие процессы: размягчение материала частиц и превращение частиц неправильной формы в шарообразные (см. 3, рис. V,4); образование капель расплава и их слияние (4); появление слоя жидкости на поверхности, затвердевание этого слоя и формирование прилипшей пленки (5).

Таким образом, в процессе формирования прилипшей пленки имеют место основные виды адгезионного взаимодействия, а именно: адгезия отдельных частиц и слоя частиц; адгезия жидкости и смачивание поверхности субстрата и адгезия пленок. Каждый из видов адгезионного взаимодействия выполняет свои функции. Адгезия частиц с поверхностью определяет число частиц, которые прилипли к поверхности, что, в свою очередь, оказывает влияние впоследствии на толщину пленки адгезива. Взаимодействие частиц между собой, т. е. их аутогезия, влияет на сплошность пленки. Кроме того, адгезия индивидуальных частиц обуславливает адгезию слоя прилипших частиц. Смачивание твердой поверхности слоем жидкости (этот слой образуется после расплавления прилипшего слоя частиц)

обуславливает формирование площади фактического контакта между адгезивом и субстратом, что определяет величину адгезионной прочности.

Две предшествующие формы адгезионного взаимодействия — адгезия частиц и жидкости — все же выполняют вспомогательную роль, которая заключается в создании благоприятных предпосылок для формирования адгезионного взаимодействия пленки адгезива. Как и в случае образования пленки адгезива из жидкости, конечной, завершающей стадией процесса и в этом случае является адгезионное взаимодействие в ходе затвердевания слоя жидкости.

В процессе адгезионных превращений происходит одновременно и фазовое изменение. Ликвидируется граница раздела частицы — частицы и частицы — твердая поверхность. После образования сплошной пленки появляется новая граница раздела адгезив — субстрат. Аутогезия частиц трансформируется в когезию пленки, а адгезия слоя частиц — в адгезионное взаимодействие между пленкой и твердой поверхностью. Различные формы адгезионного взаимодействия проявляются в зависимости от времени и температуры нагрева субстрата. Это можно показать на примере образования пленок из нестабилизированного поливинилбутираля. При нагреве слоя прилипших частиц в течение 10 мин адгезионная прочность к алюминиевой фольге изменяется в зависимости от температуры следующим образом:

Температура, °С	160	180	220
Адгезионная прочность, Дж/м ²	30	150	240

Этот пример показывает, хотя и косвенно, роль различных форм адгезионного взаимодействия на формирование адгезионной прочности пленки [182].

Первоначальной формой адгезионного взаимодействия является адгезия слоя прилипших частиц (см. 2, рис. V,4). Для получения слоя прилипших частиц необходимо исходный порошок диспергировать и нанести его на подложку, которая выполняет роль будущего субстрата. Диспергирование порошка и получение из него слоя прилипших частиц может быть осуществлено в результате применения следующих методов [182]: вихревого, вибрационного, вибровихревого, пневматического и ряда других. Особенности образования покрытий плазменным методом будут рассмотрены в § 22, а при использовании электрических полей — в гл. VI. Пневматический и вибрационный методы диспергирования частиц основаны на распыливании порошка воздушным или газовым потоком и в результате воздействия колебаний. Вихревой метод является разновидностью пневматического метода.

Для расплавления слоя прилипших частиц осуществляется нагрев поверхности субстрата. Возможны различные способы нагрева, в том числе индукционный, термодиффузионный, токами высокой частоты, УФ-излучением и др.

Адгезия в зависимости от свойств порошка и поверхности. В связи с тем что адгезия отдельных частиц и слоя частиц подробно

рассмотрена ранее [1], остановимся лишь на некоторых особенностях адгезионного взаимодействия, которое обуславливает впоследствии адгезионную прочность между адгезивом и субстратом.

Первоначальная адгезия порошка и образовавшегося из него слоя (см. 1, 2, рис. V,4) зависит от физико-химических свойств контактирующих тел, дисперсного состава порошка, свойств экранлируемой поверхности, в том числе ее шероховатости, наличия загрязнений на ней и ряда других. В качестве порошков часто применяют полимерные материалы: полиэтилен, поливинилхлорид, поливинилбутираль, полистирол, полиамиды, фторопласты, различные эпоксидные смолы и ряд других. Замечено, что большие силы адгезии поливинилхлоридные пленки имеют к веществам, близким к ним по химическому составу. В данном случае находит свое подтверждение правило Дебройна: максимальная адгезия наблюдается к поверхностям, обладающим аналогичными свойствами по отношению к частицам (например, полярностью).

Адгезия слоя частиц зависит от их размеров. Кроме того, размеры частиц определяют и последующие стадии процесса формирования пленки: расплавление частиц, образование капель и т. д. Опытным путем установлены следующие оптимальные размеры для частиц порошков, применяемых при создании пленок [183]:

Материал порошка . .	Полиэтилен высокой плотности	Полиэтилен низкой плотности	Поли- амид	Пентон	Поливинил- хлорид
Диаметр частиц, мкм . .	75—175	147—285	75—175	75—175	147—285

Для каждого из применяемых порошков можно установить свой оптимальный диапазон размеров частиц порошка. Опытным путем установлено, что для создания равномерного покрытия дисперсный состав порошка должен быть в пределах 50—400 мкм с различием размеров частиц во фракциях около 100 мкм. В противном случае будет неравномерным прогрев прилипшего слоя частиц и неодинаковы силы адгезии, что в конечном счете скажется на качестве получаемого покрытия.

Помимо основных компонент в порошкообразные материалы вводят пигменты и красители, придающие покрытию термостойкость и другие свойства. В частности, для усиления адгезии к стали порошков полиэтилена и образующейся затем пленки вводят в исходный порошок графит или полистирол [182]. Если адгезив формируется из порошка поливинилбутираля, то добавляют окись хрома. Адгезию порошков, изготовленных из полиамидных смол, к алюминиевым поверхностям, а также к меди и ее сплавам (латунь, бронза) можно усилить путем введения в исходный продукт ультрамарина и алюминиевой пудры. Для закрепления частиц к пластмассовым изделиям используют растворитель, сообщающий поверхности липкость.

На адгезию слоя частиц влияют свойства исходной поверхности, наличия загрязнения на ней и ее шероховатость [1]. Эти же свойства будут определять адгезионную прочность сформированной пленки.

Опытным путем сопоставляли адгезионную прочность покрытий, сформированных на черных и цветных металлах [183]. Покрытия формировали из порошкообразного полипропилена марки ПШ-1 с дисперсностью менее 250 мкм к стальным поверхностям и поверхностям, изготовленным из цветных металлов. Адгезионную прочность определяли методом отслаивания через 24 ч после нанесения покрытий вибровихревым способом. Скорость отслаивания составляла 4—10 мм/мин. Максимальная адгезионная прочность для стальных поверхностей, сформированных при температуре 235—265 °С, составляла $2,25 \cdot 10^7$ Па. Адгезионная прочность для цветных металлов, на которых покрытия формировались при 290—300 °С, составляла: для алюминия — $0,8 \cdot 10^7$ Па, меди и бронзы — $0,5 \cdot 10^7$ Па. Приведенные данные свидетельствуют о том, что адгезионная прочность пленки полиэтилена на цветных металлах меньше, чем на стальной поверхности. Способ очистки поверхностей оказывает влияние на адгезионную прочность пленок, сформированных из слоя прилипших частиц. Для определения этого влияния проводили исследования по адгезии пленки фторопласта-4 толщиной 200 мкм, нанесенной на стальную поверхность. Адгезионную прочность определяли методом отслаивания [184]. В зависимости от методов очистки поверхности адгезионная прочность пленки фторопласта к стали марки Ст-3 изменялась следующим образом:

Очистка поверхности *	Шкуркой и обезжириванием	Фосфатированием	Дробеструйная	Дробеструйная и фосфатированием
Адгезионная прочность $\cdot 10^{-3}$, Дж/м ²	0,1	0,1	2,0	1,5

* В работе [184] не указаны методы контроля полноты очистки поверхности.

Максимальная адгезионная прочность имеет место после дробеструйной обработки, когда снимается окисный слой со стальной поверхности.

На адгезию частиц оказывает влияние шероховатость поверхности субстрата. При нанесении частиц может происходить механическое зацепление частиц за выступы шероховатой поверхности. Сила адгезии частиц определяется шероховатостью поверхности субстрата и шероховатостью самих частиц. Подробно эти вопросы рассмотрены в обобщенном виде в работе [1]. Здесь же отметим, что частицы, формирующие покрытие, имеют размеры в пределах 50—400 мкм. Частицы подобных размеров относятся к классу систем, у которых радиус частицы значительно больше радиуса кривизны выступа шероховатой поверхности. Адгезия таких частиц будет определяться помимо других свойств еще и числом точек контакта с поверхностью, которое будет больше двух. Что касается влияния шероховатости после расплавления частиц и образования пленки, то оно было рассмотрено ранее (см. с. 213).

Адгезия и особенности процесса нагрева. Одним из необходимых условий образования пленки жидкости из прилипших частиц

(см. 4, рис. V,4) является нагрев исходной поверхности. Адгезионная прочность сформированных таким образом пленок зависит от температуры нагрева исходной поверхности, толщины слоя адгезива, времени нагрева и режима охлаждения.

Рассмотрим влияние температуры нагрева поверхности субстрата на адгезионную прочность. Адгезионная прочность, определяемая скручиванием штифтов, для полиэтиленовых покрытий, которые получены методом газопламенного напыления, зависит от температуры предварительного нагрева стальной поверхности следующим образом [78]:

Температура нагрева, °С	20	100	200	300	400
Адгезионная прочность $\cdot 10^{-5}$, Па	25	80	140	180	125

Максимальная адгезионная прочность имеет место при температуре нагрева стальной поверхности 300 °С. Эту температуру следует считать оптимальной. По данным работы [28], оптимальная температура, обуславливающая максимальную прочность пленки полиэтилена к стальной поверхности, составляет 307 °С, т. е. примерно такая же, как и по данным работы [78]. Максимальная адгезионная прочность составляет $2 \cdot 10^7$ Па. При увеличении температуры нагрева до 440 °С и снижении этой температуры до 170 °С адгезионная прочность уменьшается до $0,4 \cdot 10^7$ Па [28].

Влияние температуры нагрева металлического субстрата (в работе [186] не указано, о каком металле идет речь) на адгезионную прочность полиамидной пленки характеризуется следующими данными:

Температура нагрева, °С	230	250	265	280	300
Адгезионная прочность $\cdot 10^{-5}$, Па	385	450	480	450	350

Максимальная адгезионная прочность имеет место при нагреве поверхности до 265 °С. Повышение и понижение этой температуры снижает адгезионную прочность. При относительно небольших температурах происходит недостаточный нагрев прилипшего слоя частиц, что сказывается на величине адгезионной прочности. При больших температурах происходит термоокислительная деструкция полиамида. Понижение температуры металлического субстрата может изменить структуру пленки, которая становится пористой и бугристой.

Для пленок, сформированных из частиц полиамида П-68 диаметром более 250 мкм с добавкой 3% MoS_2 , максимальная адгезионная прочность достигается при нагреве исходной металлической поверхности до 280 °С. Эту температуру можно считать оптимальной.

В приведенных примерах, характеризующих влияние температуры формирования пленок на адгезионную прочность, определена оптимальная температура нагрева субстрата. Нагрев адгезива происходит в результате теплоотдачи от нагретого субстрата к более холодному адгезиву. Требуемая температура нагрева адгезива для

полимерных материалов определяется температурой перехода в вязкотекучее состояние.

Полимер	Полиамид АК-7	Полиамид П-68	Поликапро- лактам	Полиуре- тан ПУ-1
Температура перехода в вязко- текучее состояние, °С . . .	240—243	213—220	212—220	176—180
Полимер	Полипро- пилен	Поливинилбутираль	Полиэтилен низкой плотности	
Температура перехода в вязко- текучее состояние, °С . . .	164—170	160—167	120—127	

Из приведенных данных следует, что температура перехода в вязкотекучее состояние не превышает 243 °С. Вязкотекучее состояние полимера обуславливает лучшее копирование шероховатой поверхности субстрата, увеличение площади контакта и адгезионной прочности в целом [185]. Сопоставляя полученные данные по температуре перехода в вязкотекучее состояние с оптимальной температурой нагрева поверхности субстрата при формировании пленок некоторых полимеров, можно сделать заключение, что температура нагрева субстрата должна быть выше температуры перехода в вязкотекучее состояние.

Помимо температуры перехода в вязкотекучее состояние температура нагрева материала, на который нанесен слой частиц, зависит еще и от объема этого слоя. Поскольку пленку относят к единице поверхности площади субстрата, объем этого слоя будет определяться также его толщиной. Температуру нагрева материала субстрата связывают с удельным расходом тепла. Удельный расход тепла Q — это расход тепла, который нужно затратить на образование покрытия толщиной 1 мм на поверхности субстрата площадью 1 м². Кроме удельного расхода тепла определяют еще количество тепла, которое необходимо для формирования покрытий заданной толщины h .

Максимальная толщина покрытия, которая может быть получена при данном количестве тепла Q , определяется из уравнения теплового баланса [186]:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 \quad (V, 16)$$

где Q_1 — тепло, необходимое для нагрева слоя порошка до температуры текучести; Q_2 — тепло для расплавления порошка; Q_3 — потери.

На основании соотношения (V,16) и пренебрегая потерями тепла, можно написать уравнение теплового баланса при нагреве поверхности:

$$V\rho_m c_m (T_m - T_T) = Sh\rho_p [q + c_p (T_T - T_p)] \quad (V, 17)$$

где V — объем субстрата, обычно металла; ρ_m и ρ_p — плотность металла и порошка; c_m и c_p — удельная теплоемкость металла и порошка; T_m , T_T и T_p — температура нагретого металла, текучести порошка и исходная температура холодного порошка; S — площадь поверхности субстрата, покрываемая пленкой; q — удельная теплота плавления порошка.

Решая уравнение (V,17), можно получить значение максимальной толщины пленки:

$$h = V\rho_m c_m (T_m - T_T) / \{S\rho_p [q + c_p (T_T - T_p)]\} \quad (V, 18)$$

Таким образом, для образования покрытия путем расплавления слоя порошка необходимо подать такое количество тепла, которое

обеспечивает нагрев материала субстрата и материала порошка с учетом теплофизических свойств материала поверхностей и площади контакта.

Формулы (V,17) и (V,18) справедливы в том случае, когда процесс передачи тепла от нагретого металлического субстрата к холодному

адгезиву завершен. Фактически процесс теплопередачи происходит во времени, что не учитывается этими формулами.

В соответствии с формулой (V,18) для одних и тех же материалов при заданных параметрах теплового режима максимально возможная толщина покрытия прямо пропорциональна отношению V/S или обратно пропорциональна величине S/V , т. е. отношению площади контакта между субстратом и адгезивом к объему субстрата.

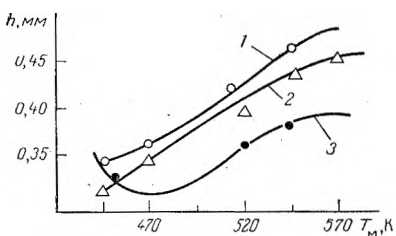


Рис. V,6. Зависимость толщины полиамидной пленки от температуры нагретого металла для различных значений S/V :

1 — 19,3; 2 — 33,8; 3 — 81,2.

Из формулы (V,18) следует, что толщина прилипшего слоя при прочих равных условиях является линейной функцией температуры нагретого металла T_m . Эта закономерность удовлетворительно подтверждается экспериментами. Зависимость максимальной толщины полиамидной пленки от температуры нагретого металла для различных значений отношения S/V приведена на рис. V,6. С увеличением отношения S/V толщина пленки при одной и той же температуре нагретого металла уменьшается. Чем больше значение S , тем меньше тепла от нагретого металла (субстрата) может быть использовано на нагрев прилипшего слоя и тем меньше его толщина. Для очень тонких металлических пленок запас тепла может оказаться недостаточным для создания удовлетворительной адгезии пленок. Повышение же температуры нагрева субстрата может вызвать впоследствии деструкцию материала пленки и снижение адгезионной прочности. Поэтому при нанесении пленок на нагретые тонкостенные металлические субстраты необходимо применять дополнительные меры, предотвращающие снижение адгезионной прочности.

Оптимальная температура нагрева зависит от времени воздействия, так как сам процесс формирования пленки из слоя прилипших частиц происходит во времени. Эта зависимость исследована [187] для адгезии полиэтилена высокой плотности (полиэтилен П4009 с диаметром частиц до 250 мкм). Порошок наносили на металлическую поверхность в виде слоя толщиной 2 мм. Адгезионную прочность образовавшейся пленки определяли методом отслаивания при скорости 0,15 мм/с. Для нестабилизированного полиэтилена максимальная адгезионная прочность при температуре 150 °С обнаружена в том случае, когда время формирования покрытия составляло 1 ч. При повышении температуры нагрева адгезионная прочность пленок

уменьшается по мере роста продолжительности формирования покрытий. В некоторых случаях адгезионное взаимодействие может отсутствовать: при температуре формирования 235 °С через 0,5 ч адгезионная связь между сформированной пленкой полиэтилена и стальной поверхностью нарушается. Причиной снижения адгезии в результате термоокислительных процессов является образующаяся на границе раздела адгезив — субстрат низкомолекулярная пленка.

Адгезионная прочность пленок зависит не только от условий нагрева, но и от режима охлаждения системы, состоящей из субстрата с пленкой жидкого адгезива. Адгезионная прочность пленки полиэтилена высокой плотности, полученной различными методами на стальной поверхности, изменяется в зависимости от условий охлаждения следующим образом:

Метод нанесения	Плазменный	Вихревой
Адгезионная прочность (в Па·10 ⁵) при охлаждении		
на воздухе	150	140
в воде	145	135

Из приведенных данных следует, что при более медленном остывании покрытий на воздухе адгезионная прочность будет примерно такой же, как и при быстром охлаждении в воде.

Необходимо отметить влияние процесса нагрева на формирование адгезионных связей при адгезии заранее сформированных пленок. При контакте двух пленок, изготовленных из целлофана и полиэтилентерефталата, наблюдается резкое повышение адгезионной прочности при температуре, соответствующей температуре вязкотекучего состояния полиэтилентерефталата. Причина заключается в том, что при достижении температуры вязкотекучего состояния снижается вязкость расплава и достигается максимальная площадь контакта адгезива с поверхностью субстрата [185].

Итак, для нагрева поверхности с нанесенным на нее слоем частиц температура должна быть оптимальной. Ниже этой температуры не осуществляется переход в вязкотекучее состояние материала частиц и образование сплошной пленки. При более высокой температуре, превышающей оптимальную, могут происходить нежелательные термоокислительные процессы. На величину адгезионной прочности оказывают влияние также время нагрева поверхности и условия охлаждения в процессе формирования пленки из жидкого адгезива.

Адгезионная прочность и процесс термоокисления. Термоокисление имеет место в процессе нагрева поверхности с нанесенным на нее слоем прилипших частиц. Под действием высокой температуры и кислорода воздуха может осуществляться окисление материала, из которого формируется пленка. Если в качестве пленки применяют полимерный материал, то в результате термоокисления может произойти деструкция полимеров [188, 189].

Термоокисление сопутствует образованию пленок из полиэтилена. Адгезионную прочность пленок полиэтилена низкой плотности,

наполненных тальком, определяли методом отслаивания. В зависимости от марки полиэтилена и методов обработки стальной поверхности адгезионная прочность изменяется от 260 до 1800 Дж/м², т. е. является сравнительно высокой. Это объясняется увеличением поверхностного окисления пленки полиэтилена при температуре 110—200 °С. При более высокой температуре формирования пленки (250 и 300 °С) в результате термоокисления происходит деструкция материала пленки, что снижает адгезионное взаимодействие, а также когезионную прочность пленки [142].

По другим данным [188], максимальная адгезионная прочность полиэтиленовых пленок к стальным трубам наблюдалась при температуре субстрата, равной 250 °С. При повышении температуры субстрата до 270 °С и снижении ее до 180 °С наблюдалось уменьшение адгезионной прочности. Покртия формировались в результате охлаждения в течение 5 мин водой, имеющей температуру 10 °С.

Влияние времени контакта и термоокислительных процессов на адгезионную прочность можно оценить при помощи величины v_t , характеризующей скорость образования адгезионной связи. В соответствии с формулой (III,75) можно определить скорость роста адгезионной связи при определенном времени формирования пленок. При помощи коэффициентов k и n оценивается влияние на адгезию термоокислительных процессов, которые имеют место при формировании пленок из полиэтилена (см. с. 172). Формула (III,75) пригодна для оценки адгезионного взаимодействия лишь в определенных условиях. Для расчета скорости роста адгезионных связей необходимо знать значения коэффициентов k и n , что определяется экспериментально.

Термоокислительные процессы иногда могут снижать адгезионное взаимодействие образовавшихся пленок и в связи с этим являются нежелательными. Уменьшить их отрицательное влияние можно облучением исходных материалов, воздействием УФ-лучами и введением в адгезив специальных препаратов.

Действие облучения исследовали [189] при формировании пленок из порошкообразного полиэтилена высокой плотности при температуре 137—242 °С. Адгезионную прочность определяли методом нормального отрыва. В зависимости от дозы облучения, которая изменялась от 0,1 до 10 Мрад, адгезионная прочность изменялась следующим образом:

$$F_{\text{отр}}^{\text{макс}} = 215 - 8D \quad (\text{V},19)$$

Адгезионная прочность по формуле (V,19) получается в 10⁵ Па, а доза должна измеряться в Мрад.

С увеличением дозы облучения максимум адгезионной прочности смещается в сторону более низких температур формирования покрытий. Максимальную адгезионную прочность можно связать с температурой формирования покрытий $t_{\text{макс}}$, которая определяется при помощи следующей эмпирической формулы:

$$t_{\text{макс}} = 438D^{-0,013} \quad (\text{V},20)$$

Одновременно с изменением адгезионной прочности в результате облучения меняется и когезионная прочность. Величина когезионной прочности может быть подсчитана при помощи следующего эмпирического уравнения:

$$F_{\text{отр}}^K = 1/[2\Pi (t_{\text{макс}} - t) - (F_{\text{отр}}^{\text{макс}})^{-1}] \quad (\text{V}, 21)$$

где Π — параметр, зависящий от дозы облучения.

В формуле (V,21) параметр Π равен $(3,4 - 1,63D^{0,09}) \cdot 10^{-5}$.

Из формул (V,20) и (V,19) следует, что с увеличением дозы облучения покрытия в 100 раз от 0,4 до 10 Мрад адгезионная прочность пленки полиэтилена, сформированной из порошка в атмосфере воздуха, увеличивается, а температура формирования покрытия снижается. В целом облучение материала адгезива способствует росту адгезионной прочности пленок полиэтилена при более низкой температуре их формирования.

Влияние ультрафиолетового облучения исследовали [190] применительно к пленкам, сформированным из порошкообразного полиэтилена и стабилизированным сажей. Адгезионную прочность определяли методом отслаивания при скорости 80 мм/мин. Максимальная адгезионная прочность имеет место после 5—10 ч ультрафиолетового облучения материала пленки. Затем влияние облучения на адгезионную прочность становится не столь эффективным, что объясняется процессом деструкции при продолжительном облучении.

Уменьшения или предотвращения термоокислительных процессов можно достигнуть в результате введения специальных препаратов. При адгезии поликапроамидных пленок, получаемых сплавлением порошка, в порошкообразный поликапроамид добавляли в виде суспензии неозон Д в ацетоне [191]. Адгезионную прочность определяли методом отслаивания при постоянной скорости внешнего воздействия, равной $5 \cdot 10^2$ Н/с. Одновременно определяли когезию путем измерения твердости пленок после их отрыва.

Изменение адгезии и когезии в зависимости от температуры формирования покрытия связано с различной степенью окисления материала адгезива. При температуре формирования покрытия 250 и 350 °С, когда осуществляется значительное окисление материала адгезива, добавляют соответственно 1,5 и 3,5% неозона, который одновременно выполняет роль пластификатора. При этом достигаются максимальная адгезионная прочность и максимальная твердость.

Изменение адгезии пленок осуществляют введением в адгезив инертных порошков. При этом следует иметь в виду, что инертные порошки могут способствовать или препятствовать адгезии. При формировании покрытий из порошка полиэтилена при температуре 192 °С в качестве такого инертного порошка применяли окись алюминия [192]. Адгезионную прочность к стальной поверхности оценивали методом отрыва, а когезионную — по твердости покрытия. Максимальные адгезионная и когезионная прочности наблюдались при содержании окиси алюминия, равном 0,7—1,2% (масс.) и

9—12% (масс.) соответственно. В этих условиях ипертный порошок уменьшает отрицательное воздействие термоокислительных процессов и способствует формированию адгезионного и когезионного взаимодействий.

Влияние газовых включений на адгезионную прочность пленок. После расплавления прилипшего слоя частиц происходит сближение частиц, а впоследствии — капель расплава и образование пленки жидкости. Между прилипшими частицами находится воздух, который в процессе образования пленки может оказать влияние на ее сплошность. Поэтому образовавшаяся пленка адгезива становится пористой. Пористость вызывается незаполненными пустотами, образовавшимися при формировании слоя адгезива из отдельных частиц. Кроме того, поры могут возникнуть в результате неравномерного охлаждения прилипшего слоя. Наружный слой частиц быстро остывает, в результате чего может происходить кристаллизация и образование пор в глубине покрытий.

Одной из причин образования газовых включений являются термоокислительные процессы и деструкция. Окисление адгезива, в частности полиэтилена, сопровождается выделением газообразных продуктов. Газовые включения и поры, образованные под их воздействием, составляют 4—20% объема адгезива [29].

Газовые включения и пористость материала адгезива являются нежелательными процессами, так как они снижают адгезионную и когезионную прочности сформированной пленки. Регулировать газовые включения и уменьшать их влияние на процесс образования пор можно путем изменения времени формирования покрытия. Газовые включения по отношению к объему адгезива при формировании покрытий при 227 °С в зависимости от времени изменяются следующим образом [29]:

Время формирования покрытия, с	25	100	180	400
Газовые включения (в %) покрытий				
из полиэтилена	75	20	0	0
из поливинилбутираля	—	80	70	40

Удаление газовых включений происходит в результате нагрева адгезива. Чем ближе температура, при которой выдерживается покрытие после нанесения слоя порошка, к температуре плавления материала адгезива или перехода в вязкотекучее состояние, тем быстрее исчезают газовые включения. Однако значительное повышение температуры адгезива может вызвать обратный процесс, приводящий к росту газовых включений за счет термоокислительных процессов и деструкции.

Для каждого материала, применяемого в качестве адгезива, можно, в принципе, подобрать такую температуру формирования покрытия, при которой будут полностью исключены газовые включения. В качестве примера приведем условия полного удаления газовых включений при формировании покрытий толщиной 0,3 мм. В зависимости от времени формирования адгезива температура

покрытий для исключения пор, т. е. газовых включений, имеет следующие значения [29]:

Время формирования адгезива, с	150	480	720
Температура формирования покрытий, °С			
для полиэтилена	250	300	—
для поливинилбутирала	—	200	220

Время, необходимое для удаления газовых включений, зависит от температуры формирования покрытий: с увеличением температуры формирования необходимо повышать время, гарантирующее удаление газовых включений.

Время полного удаления газовых включений зависит от толщины покрытия. Так, при температуре формирования 227 °С покрытий из полиэтилена время полного удаления газовых включений растет от 45 до 720 с при увеличении толщины покрытия от 0,1 до 0,55 мм.

Удаление газовых включений из расплавов низкомолекулярных веществ происходит в результате выхода газовых пузырьков на поверхность. Для других расплавов уменьшение газовых включений происходит в результате растворения газа в адгезиве и его диффузии в нем. Так, преимущественное удаление газовых включений из пленок, сформированных из полиэтилена, поливинилбутирала и фторопласта, происходит в результате диффузионных процессов [29].

Уменьшение газовых включений путем выдерживания покрытий при температуре, превышающей температуру плавления материала адгезива, имеет отрицательные последствия. С увеличением температуры интенсифицируются термоокислительные процессы, уменьшается адгезионная прочность и увеличивается время формирования покрытия.

Для уменьшения газовых включений в состав покрытия вводят специальные добавки, называемые термостабилизаторами. Обычно эти добавки составляют не более 1% от массы адгезива. Термостабилизаторы предотвращают или в значительной степени исключают термоокислительные процессы и деструкцию адгезива, т. е. первопричину образования газовых включений.

Исключить образование газовых пузырьков можно также путем применения комбинированного метода формирования покрытий и частиц [29]. После образования прилипшего слоя частиц оплавливают нижний, граничный с нагретым субстратом монослой частиц. Верхний монослой частиц служит своеобразным экраном, предотвращающим проникновение кислорода воздуха и поглощающим образующийся в нижних слоях пленки газ. Формирование верхнего монослоя частиц осуществляют под действием растворителей. Таким образом можно формировать пленки из полиэтилена, поливинилбутирала и полиамидов. При оценке этого метода следует иметь в виду, что необходима двойная обработка, которую практически не всегда можно осуществить.

Уменьшить газовые включения и усилить адгезию слоя порошка можно за счет внешнего давления, которое обуславливает прессование прилипшего слоя. Такое прессование было применено по

отношению к порошку, состоящему из частиц легированной стали диаметром 40—100 мкм [193]. Адгезионная прочность прилипшего слоя порошка увеличивается от $4,9 \cdot 10^7$ до $19,8 \cdot 10^7$ Па при изменении давления прессования прилипшего слоя от $1 \cdot 10^8$ до $4 \cdot 10^8$ Па. Метод прессования может быть использован для усиления адгезии и удаления газовых включений до нагрева прилипшего слоя частиц.

Таким образом, образование газовых включений обусловлено спецификой формирования покрытия и слоя прилипших частиц и теми процессами, которые сопутствуют образованию пленки после нагрева и охлаждения. Наличие газовых включений — явление нежелательное, так как оно влияет на сплошность покрытия и снижает его адгезионную прочность. Для исключения отрицательного влияния газовых пузырьков необходимо варьировать температуру нагрева при образовании покрытия, обеспечить введение термостабилизаторов и создать избыточное внешнее давление.

Влияние химической модификации полимерных материалов на их адгезионную прочность. Адгезионная прочность может быть изменена путем химической модификации, которая осуществляется обработкой и прививкой. Химическая модификация особенно широко применяется в отношении полимерных пленок и может в значительной степени изменить адгезионные и другие свойства таких полимеров, как полиэтилен, полипропилен, фторопласт, поливинилхлорид, полиамид, полиэтилентерефталат и др.

Адгезия полиэтиленовой пленки к другим материалам зависит от степени окисления адгезива. При термическом окислении полиэтилена образуются гидроперекиси, которые затем катализируют возникновение альдегидов, кетонов, кислот и сложных эфиров. Обработка поверхности полиэтилена озоном и при коронном разряде приводит к образованию карбонильных групп и кетонов.

Окисление полиэтилена, а также пропилена может осуществляться хромовой кислотой, раствором $KMnO_4$ и другими окислителями. Подобная обработка заметно увеличивает адгезию пленок полиэтилена к полярным поверхностям; кроме того, она способствует склеиванию полиэтилена — последнее связано с образованием полярных групп и улучшением смачивания поверхности полярными клеями.

Для модификации поверхностей используют обработку кислотами или щелочами. Воздействие на полиэтилен концентрированной серной и соляной кислот при температуре $150^\circ C$ приводит к улучшению адгезионных свойств в результате процесса сульфирования. Кратковременное воздействие на полиэтилен 95%-ной хлорсульфоновой кислотой позволяет в последующем покрывать полиэтилен слоем лака. Обработка волокон полиэтилена 8%-ным олеумом при $50^\circ C$ позволяет в дальнейшем проводить окраску тканей, изготовленных из этих волокон. Обработка волокон полиакрилонитрида 2%-ным едким натрием в течение 10 мин дает возможность производить затем окраску этих волокон сернистыми красителями.

Иногда используется комплексная обработка полимеров смесью различных реагентов. Адгезия фторопластов может быть повышена

после их обработки в растворах щелочных металлов в жидком аммиаке или комплексом щелочной металл — нафталин.

Перечень примеров, подтверждающих влияние химической модификации полимеров на их адгезионную прочность, можно было бы продолжить. Принципы подбора реагентов для химической модификации рассмотрены ранее (см. с. 123) и связаны, в частности, с наличием донорно-акцепторного ряда.

Химическая модификация поверхности полимеров может быть осуществлена прививкой сополимеров. Известно большое число работ, в которых рассматривается прививка к пропилену различных мономеров, придающих исходной поверхности новые свойства. Прививка к полипропилену различных функциональных групп осуществляется, как правило, путем предварительного окисления поверхности полимера и образования на поверхности перекисных групп. Для прививки полипропилена используют следующие мономеры: 4-винилпиридин, винилпирролидон, метилметакрилат, стирол. Привитый полипропилен хорошо окрашивается и лучше смачивается по сравнению с исходным материалом.

К полиэфирам и полиамидам могут быть привиты виниловые мономеры после предварительного окисления этих материалов. Прививке к полиэтилену предшествует также стадия окисления этого полимера. Адгезионное свойство полиэтиленовой пленки усиливается после предварительного окисления его концентрированной азотной кислотой и последующего нагревания в парах метилметакрилата. Повышает адгезионные свойства полиэтилена окисление его кислородом с последующей прививкой акрилонитрила.

Для прививки мономеров к политетрафторэтилену используют пиролиз, который приводит к разрыву углеродных связей и образованию свободных радикалов. Если подобный полимер нагреть, а затем погрузить в стирол, то на его поверхности формируется тонкий слой полистирола. Адгезионное свойство полимера к металлам резко возрастает. Когда стирола привито более 10%, то адгезионная прочность фторопласта к поверхности может превысить когезионную прочность самого полимера.

● § 21. Адгезия пленок, образовавшихся в результате осаждения частиц из жидкой среды

Некоторые особенности адгезионного взаимодействия пленок, полученных при осаждении из жидкости. Пленки могут быть сформированы после нанесения на поверхность твердых частиц, находящихся в жидкой среде. Жидкость в этом случае обеспечивает смачивание и копирование поверхности субстрата, равномерное распределение твердых частиц по поверхности, что обуславливает постоянную толщину пленки. Кроме того, жидкость может участвовать в формировании самой пленки, взаимодействуя с частицами, которые находятся в этой жидкости.

Рассмотрим особенности формирования пленки из латексов, представляющих собой водные дисперсии полимеров. В этих условиях происходят золь — гель-переходы, образование промежуточного геля и его самопроизвольное уплотнение до монолитной пленки. Одновременно имеет место рост аутогезионного взаимодействия частиц до величины когезионной прочности и формирование адгезионного взаимодействия пленки. Переход золя в гель вызывается воздействием электролитов, испарением дисперсионной среды и разрядом частиц на поверхности.

Критерием аутогезии частиц, происходящей на границе раздела частица — среда, является соотношение между удельной поверхностной энергией и степенью деформации частиц [194]:

$$P \leq \sigma (dS/dV) \quad (V,22)$$

где P — давление между частицами; dV , dS — изменения объема и поверхности частицы в результате деформации; σ — межфазное поверхностное натяжение [194].

Уравнение (V,22) не учитывает структуру промежуточного геля. Отношение dS/dV , которое называют степенью деформации, является неопределенным при аутогезии изолированных равновеликих частиц. Для исключения этой неопределенности принимают, что отношение dS/dV обратно пропорционально радиусу частиц r , а именно: $dS/dV \sim 1/r$. С учетом плотности упаковки * κ и деформации частиц это отношение может быть представлено в следующем виде: $dS/dV = 4/[\kappa(3 - \kappa)r]$. При определении соотношения dS/dV через радиус частиц следует иметь в виду, что размер частиц латекса равен 50—100 нм.

Степень деформации частиц dS/dV зависит также от величины K_n , которая характеризует плотность сплошной пленки и является постоянной. Плотность упаковки κ и величина K_n связаны между собой:

$$\kappa = 4/[K_n(3 - K_n)] \quad (V,23)$$

Аутогезия частиц произойдет тогда, когда силы взаимодействия между ними будут превышать значение равновесного модуля, характеризующего деформацию частиц при их сжатии $E_{сж}$, т. е.:

$$E_{сж} < P = \{4/[K_n(3 - K_n)]\} (\sigma/r) \quad (V,24)$$

Межфазное поверхностное натяжение σ пропорционально разности поверхностных натяжений воды σ_{H_2O} и дисперсионной среды на границе с воздухом $\sigma_{жг}$. С учетом этого сила аутогезии при полном слипании частиц равна:

$$F_{аут} = 4 (\sigma_{H_2O} - \sigma_{жг}) / [K_n(3 - K_n)r] \quad (V,25)$$

Величина $\sigma_{жг}$, входящая в уравнение (V,25), может быть рассчитана. Обычно аутогезионное взаимодействие $F_{аут}$, которое определяется

* Плотность упаковки есть отношение объема, занимаемого частицами, к общему объему частиц и промежутков между ними.

● ТАБЛИЦА V.5. Параметры, характеризующие образование покрытий из латексов при 20 °С

Латекс	Радиус частиц, нм	$F_{\text{аут}} \cdot 10^{-5}$, Па	$E_{\text{сж}}^{10} \cdot 10^{-5}$, Па	$F_{\text{отр}} \cdot 10^{-5}$, Па
СНК-401	66,0	41	1,4	~5
СКС-30 AP	66,0	48	21,0	~10
Полиметилакрилатный	31,0	75	5,0	~10
СКС-65 ГП	65,0	51	42	95
СКС-65 МВП-10	43,5	44	58	430
СКС-70 МВП-10	50,0	40	157	620
СКС-65 МВП-15	50,0	49	220	720
Полистирольный	44,5	49	500	1220

по формуле (V,25), сопоставляют [194] с условно равновесным модулем, характеризующим деформацию частиц при условии их 10 %-ного растяжения или сжатия в одном из направлений $E_{\text{сж}}^{10}$.

Результаты расчета аутогезионной связи, адгезионной прочности и упругих свойств различных латексов представлены в табл. V,5.

Величина $F_{\text{аут}}$, т. е. аутогезионное взаимодействие различных латексов, изменяется не столь значительно. В то же время их упругие свойства, выраженные посредством условно равновесного модуля $E_{\text{сж}}^{10}$, и адгезионные свойства резко возрастают при переходе от пленкообразующих (полиметакрилатная дисперсия) к непленкообразующим (латекс СКС-65 ГП).

Особенности адгезии в процессе эмалирования и нанесения эмульсий. Эмалирование заключается в нанесении на заранее подготовленную поверхность, которая покрыта грунтом, специальной смеси, называемой эмалевым шликером.

Эмалевый шликер представляет собой суспензию, дисперсной фазой которой являются частицы эмалевой фритты [195], состоящей из глины и добавок. В качестве последних применяют стеклообразующие окислы (кислотные, щелочные, щелочноземельные и амфотерные), а также окислители. Окислы вводят для усиления адгезии эмалевого шликера, а впоследствии и эмалевой пленки к металлическим поверхностям.

Помимо глины сырьевым материалом эмалевой фритты могут быть природные (кварцевый песок, полевои шпат, плавиковый шпат и др.) и синтетические вещества. Дисперсионной средой для фритты служит вода, содержащая электролиты.

Толщина эмалевых покрытий колеблется в довольно широких пределах. Возможно создание однослойного и многослойного покрытий. В последнем случае обычно применяют шликер, специфичный для каждого слоя. Для однослойного эмалирования часто применяют титановые эмали. Однако при их применении возможно «вскипание» нанесенного слоя и его недостаточная адгезионная

прочность. Для предотвращения вредного воздействия процесса вскипания требуется тщательная очистка исходной металлической поверхности с целью удаления окислов и других примесей.

Адгезионная прочность эмалей, наносимых на стальную поверхность, зависит от степени окисления этих поверхностей. Поэтому исследовали зависимость адгезионной прочности от степени окисления поверхности. Определяли адгезионную прочность эмалей к стали марки 08 КП, степень окисления поверхности которой оценивали по привесу в мг/см^2 за десять минут при температуре 900°C . Легирование проводили введением в сталь следующих элементов: Mn, Al, Ti, Si, V. Адгезионную прочность оценивали при помощи сравнительных величин, за 0 принимали наименьшую адгезионную прочность, а за 100% — наибольшую [196].

Окисление поверхности стали и адгезионная прочность эмали характеризуются следующими данными:

Легированные элементы	V	Mn, Si	V, Ti	Si, Al
Степень окисления, мг/см^2	11,20	2,16	1,98	0,68
Адгезионная прочность, %	83	68	59	65

Прямой связи между адгезионной прочностью и степенью окисления стальной поверхности не обнаружено, хотя и наблюдается тенденция роста адгезионной прочности по мере увеличения степени окисления. Эта тенденция вызвана усилением адгезии за счет окисной пленки металла, что отмечалось ранее (см. с. 147).

Помимо суспензий для формирования прилипшей пленки могут применяться эмульсии. Для изготовления фотографических материалов применяют системы, в которых используют пластины из полиметилметакрилата, выполняющие роль субстрата, и пленки, которые формируются на этих поверхностях из эмульсий. Толщина подобных пленок составляет $30\ \mu\text{м}$ [57]. Для повышения прочности адгезива и с целью придания ему необходимых свойств применяют металлическую полиэтилентерефталатную основу. На эту основу наносят пленки сополимера стирола различных марок. Толщина такой основы может быть равна $20, 75, 100$ и $130\ \mu\text{м}$, а толщина наносимой пленки — $15\ \mu\text{м}$, так как система должна быть эластичной и иметь незначительную толщину.

Металлизация основы осуществляется платиной. Она может быть оценена по удельному омическому сопротивлению основы Ω . Для исходной основы, т. е. не подвергшейся металлизации, омическое сопротивление будет сравнительно большим. По мере металлизации поверхности удельное омическое сопротивление Ω будет уменьшаться. От степени металлизации поверхности зависит адгезионная прочность наносимой на основу пленки. Между степенью металлизации платиной полиэтилентерефталатной основы (степень металлизации определяли по удельному омическому сопротивлению Ω) и адгезионной прочностью пленки сополимера стирола существует следующая связь [57]:

Степень металлизации Ω , кОм/см^2	∞	14	1,3	0,02
Адгезионная прочность, Дж/м^2	26	68	71	78

Адгезионную прочность в данном случае определяли методом отслаивания, а металлизацию проводили напылением в вакууме, причем толщина слоя металла не превышала 10 нм. Из приведенных данных следует, что металлизация основы приводит к росту адгезионного взаимодействия. Одной из причин этого роста является увеличение шероховатости основы за счет слоя металла. Связь между адгезионной прочностью и шероховатостью металлизированной основы будет следующей (толщина основы равна 75 мкм):

Высота выступов поверхности, мкм	0,11	1,10	2,80	6,30
Адгезионная прочность, Дж/м ²	21	51	90	104

Шероховатость создавали путем обработки основы шкурками и последующим напылением металла.

Таким образом, как и в других случаях, адгезионная прочность покрытий, сформированных из эмульсий, зависит от свойств материала субстрата (в данном случае от степени его металлизации) и наличия выступов шероховатой поверхности.

Образование и адгезия слоя парафина. Адгезия парафина наблюдается на поверхностях, соприкасающихся с нефтью. Основу прилипшего слоя составляют высокомолекулярные парафиновые углеводороды.

Под термином «парафин» подразумевают отложение, включающее не только собственно парафины, но и асфальтены, смолы, воду, песок, глину, соли и др. примеси [197]. В пластовых условиях парафин находится в растворенном состоянии и в виде суспензии в нефти. Частицы парафина, прилипшие к внутренним поверхностям нефтепроводов, образуют прочный слой, экранирующий исходную поверхность. В отличие от других случаев этот слой или пленка не наносится специально для предохранения субстрата, а является результатом нежелательного процесса, который сопутствует движению нефти по трубам.

Особенности адгезии парафиновых отложений будут рассмотрены, исходя из связи различных видов адгезионного взаимодействия: частиц, жидкости и пленок. Возможно два механизма отложения парафина на внутренних поверхностях труб. По первому механизму адгезия растворенного парафина может происходить в результате соприкосновения с холодной трубой. Причины образования частиц парафина и их адгезии заключаются в снижении растворяющей способности нефти по отношению к парафину вследствие локального снижения температуры.

Второй механизм адгезии реализуется тогда, когда парафиновые частицы уже содержатся в потоке нефти и при соприкосновении этих частиц со стенкой они прилипают к ней, образуя впоследствии плотный слой. Первый механизм реализуется тогда, когда температура стенки ниже или близка к температуре плавления парафина. Средняя температура плавления парафина колеблется в довольно широком диапазоне и для различных нефтей составляет от 37 до 89 °С [197].

Исследования показывают, что прилипший слой парафина неоднороден по своему составу. Содержание твердых углеводородов в пленке составляет 50—65%, а остальное — жидкие углеводороды или примеси. Толщина прилипшего слоя колеблется в довольно широких пределах — от 0,1 до 10,0 мм в расчете на расход нефти через трубопровод, который в данном случае составляет 120 т [198].

Для того чтобы уяснить структуру прилипшего слоя парафина, необходимо хотя бы в общих чертах рассмотреть особенности формирования этого слоя. Адгезия парафина является сложным необратимым процессом, проходящим во времени. Она наблюдается при условиях, которые отличаются от растворения твердого парафина. Адгезия парафина и образование прилипшего слоя начинаются с отложения менее растворимых высокомолекулярных твердых углеводородов. Максимум отложения при этом зависит от температуры плавления этой углеводородной фракции. Наибольшее количество парафина в прилипшем слое приходится на углеводороды с температурой плавления ниже 55 °С и для собственно парафиновых отложений при температуре плавления от 60 до 95 °С [198]. Некоторое количество углеводородов в парафиновых отложениях содержит масляные фракции нефти, что свидетельствует о процессе захвата этих фракций в ходе формирования прилипшего слоя парафина. При температуре в пределах 20—55 °С в парафиновом слое содержится минимальное количество твердых углеводородов.

При соприкосновении с холодной стенкой происходит кристаллизация твердых углеводородов. Процесс кристаллизации начинается с малорастворимых углеводородов, сложных соединений, которые близки к смолам и имеют относительно большую молекулярную массу. Вследствие термодиффузии пристеночный прилипший слой обогащается этими углеводородами. Структура прилипшего слоя близка к аморфной или сильно измельченной поликристаллической структуре. Поэтому прилипший слой обладает высокой вязкостью и большой адгезионной прочностью. Толщина этого пристеночного прилипшего слоя незначительна — не превышает 0,1 мм. При дальнейшем охлаждении происходит выпадение менее сложных соединений, образующих кристаллы плотной упаковки [198]. Таким образом, структура прилипшего слоя парафина неоднородна по толщине этого слоя.

После формирования пристеночного прилипшего слоя и последующего слоя, состоящего из кристаллов, адгезия осуществляется не к исходной поверхности трубы, а уже к сформированному первичному слою парафина. В этих условиях решающее значение имеет аутогезионное взаимодействие частиц парафина между собой, а также теплопроводность материала, из которого формируется первичный прилипший слой. Последующая адгезия, кроме того, зависит еще от липкости первичного прилипшего слоя, которая обусловлена наличием масляных примесей.

Как уже было сказано, возможно формирование прилипшего слоя за счет частиц парафина, находящихся в потоке нефти во взве-

ионном состоянии. В отсутствие посторонних взвесей сначала могут образовываться мелкие кристаллы, которые в результате аутогезии превращаются в агрегаты. Адгезия частиц и агрегатов может происходить в результате их зацепления за выступы шероховатой поверхности трубопровода, в стыках труб и в других неровностях.

Адгезия парафина зависит от содержания в нефти воды и других примесей. Вода нефти влияет на адгезию парафина двояко. На гидрофильной поверхности вода образует сплошной слой, а нефть непосредственно примыкает к стенкам труб только в виде капель. В этих условиях с увеличением содержания воды в нефти адгезия парафина к стенкам замедляется, а также изменяется температура охлаждения стенки. На гидрофобных поверхностях наблюдается обратная картина — присутствие воды в нефти вызывает интенсивное отложение парафина.

Механические примеси стимулируют рост агрегатов парафина и увеличивают скорость адгезионного процесса. Парафиновые частицы прилипают, например, к взвешенным в нефти примесям в виде кристаллов соли, окружая их своеобразным слоем. Подобные агрегаты прилипают затем к стенке, сливаются и образуют сплошной слой.

Влияние свойств поверхностей на адгезию парафина. Адгезия парафина зависит от теплопроводности материала стенки, физико-химических свойств этого материала, наличия выступов шероховатой поверхности и от ряда других причин.

Рассмотрим сначала влияние физико-химических свойств материала стенок на адгезионную прочность прилипшего слоя парафина. Большинство составляющих сырой нефти, за исключением смол, асфальтенов и кислот, по своей природе — неполярные вещества. Поэтому незначительной адгезионной прочностью к этим составляющим будут обладать материалы, имеющие полярные свойства. В связи с этим определена зависимость [199] между полярностью материалов и адгезией слоя парафина, которую определяли по массе этого слоя, приходящейся на 1 см² поверхности. В свою очередь, полярность материалов зависит от их диэлектрических свойств. Связь между адгезией парафина и диэлектрическими свойствами некоторых материалов можно характеризовать следующими данными:

Материалы	Фторопласт	Полихлорвинил	Целлюлоза	Полиамид	Стекло	Гетинакс
Диэлектрическая проницаемость ϵ	2,1	3,4	5,9	6,0	7,0	8,0
Адгезия парафина, мг/см ²	44,6	14,3	6,5	4,5	1,2	0,8

Количество прилипшего парафина определяли после выдерживания образцов в скважине в течение суток [199]. Из приведенных данных следует, что адгезия парафина уменьшается с увеличением диэлектрической проницаемости материала, т. е. с увеличением его полярности.

Таким образом, диэлектрическая проницаемость материала трубопроводов, по которым течет нефть, может быть принята в качестве одного из параметров, который косвенно определяет адгезию парафина.

Материалы, диэлектрическая проницаемость которых колеблется от 2 до 4, обладают высокой адгезионной способностью по отношению к парафину и не могут быть рекомендованы к практическому использованию. К числу таких материалов относятся: полиэтилен, фторопласт-4, полихлорвиниловый пластикат-431 и некоторые другие. Материалы, имеющие диэлектрическую проницаемость в пределах 6—8, обладают меньшей адгезионной способностью по отношению к слою парафина. Полиамиды, целлюлоза, стекло и гетинакс могут быть использованы для футеровки внутренних поверхностей трубопроводов.

При определении влияния на адгезионную прочность парафина полярности используемых материалов необходимо учитывать наличие выступов шероховатой поверхности. Бакелитовый лак, обладающий относительно большой полярностью и имеющий диэлектрическую проницаемость 8, способствует снижению адгезии частиц парафина. Эпоксидные покрытия, обладающие меньшей полярностью (диэлектрическая проницаемость равна 3,5—4,0) и имеющие такую же шероховатость, как и бакелитовый лак (высота выступов шероховатой поверхности в среднем равна 1 мкм), показывают высокую адгезионную прочность по отношению к парафину. Поэтому для практических целей был рекомендован в качестве лакокрасочного покрытия бакелитовый лак, который защищал внутренние поверхности труб от отложения парафина при эксплуатации нефтепровода [200].

Таким образом, при оценке пригодности покрытий, используемых для уменьшения адгезии парафина, следует учитывать не только диэлектрическую проницаемость материала, но и шероховатость покрытия. В некоторых случаях определяющим фактором для выбора покрытий является отсутствие выступов шероховатой поверхности.

Проводили исследования образования пленок парафина на ряде лакокрасочных материалов (этиоловый лак, полиэтилен, поливинилхлорид), диэлектрическая проницаемость которых была незначительна и составляла 1,9—2,9. На гладких поверхностях этих материалов прилипшего слоя парафина не было обнаружено. Проведенные исследования показывают, что не во всех случаях следует подбирать покрытия с повышенной диэлектрической проницаемостью.

Помимо диэлектрической проницаемости краевой угол смачивания в некоторых случаях может служить объективным критерием адгезии парафина. При этом следует иметь в виду, что краевой угол зависит не только от физико-химических свойств поверхности, но и от ее шероховатости [2]. Значения краевых углов некоторых материалов, применяемых для окраски или изготовления труб, приведены ниже [197]:

Материал труб	PVC *	Крилла-стик *	Бутрейт *	Э-М *	Эпоксидная смола
Краевой угол по отношению к капле воды	74	70	52	68	53
нефти	17	9	2	0	0

* Указанные обозначения и названия являются фирменными названиями пластмасс.

Из приведенных данных следует, что перечисленные материалы обладают гидрофильными и, в большей степени, олеофильными свойствами по отношению к нефти.

Исследования показывают [201], что гидрофилизация материала снижает адгезию парафина. Поэтому для уменьшения адгезии парафина выбирают также лакокрасочные покрытия, которые сообщают поверхности гидрофильные и олеофильные свойства. Влияние на адгезию слоя парафина свойств твердой поверхности исследовали при условии, когда внешнее воздействие направлено тангенциально к поверхности субстрата. Такое направление внешнего воздействия соответствует тангенциально направленному потоку нефти, движущемуся в трубопроводе. Этот поток и обуславливает отрыв слоя парафина. Результаты этих исследований следующие [201]:

Материал поверхности . . .	Стекло	Фенолоформальдегидно-эпоксидная эмаль	Силикатная эмаль	Эпоксидная смола
Адгезионная прочность · 10 ⁻⁵ , Па				
при 26 °С	0,280	0,341	0,680	0,740
при 22—24 °С	0,548	0,650	—	—

Наименьшей адгезионной прочностью к парафину обладает гидрофильное стекло. Наибольшая адгезия парафина имеет место к эпоксидной смоле, которая по отношению к стеклу более гидрофобна (к сожалению, в работе [201] не указаны значения краевых углов по отношению к воде для перечисленных выше покрытий). Силикатная эмаль хотя и гидрофильна, но имеет шероховатую поверхность, что способствует росту адгезии парафина. Гидрофобизация поверхности стекла диметилдихлорсиланом приводит к увеличению интенсивности адгезии парафина.

Проводили исследования, позволяющие определить влияние гидрофилизации полиэтилена и фторопласта на адгезионную прочность парафина. Адгезионную прочность определяли методом сдвига. Гидрофилизацию фторопласта осуществляли обработкой в тлеющем разряде и прививкой полимеризацией винилацетата (ПВА), который в некоторых случаях омылялся до поливинилового спирта (ПВС). Соотношение между адгезионной прочностью слоя парафина и смачиванием различных модификаций фторопласта приведено в табл. V,6.

С ростом гидрофилизации фторопласта путем прививки различных полимеров происходит снижение краевого угла от 93 до 38°. При этом адгезионная прочность слоя парафина при температуре

20—22 °С снижается в 1,8 раза. На модифицированной поверхности фторопласта адгезия парафина становится меньше, чем на поверхности стекла, при температуре 22—24 °С.

В качестве примера можно привести сведения по использованию различных материалов для уменьшения адгезии парафина [197]. Применяют, например, трубы, изготовленные из бутилацетилцеллюлозы. Этот материал, известный под маркой «Генит», после десятилетней эксплуатации не подвергался запарафинированию, т. е. он предотвращал адгезию парафина. Используются трубы, изготовленные из полимерных материалов на основе эпоксидных смол. Стальные трубы могут покрываться эпоксиднофенольными полимерными материалами. Трубы, изготовленные из пластмасс на основе сополимеров стирола, уменьшают адгезию парафина. Во всех этих примерах адгезия парафина минимальная или отсутствует.

Таким образом, путем модификации поверхности и изменения ее смачивания можно снизить или предотвратить адгезию парафина. Следует заметить, однако, что это снижение происходит индивидуально в зависимости от свойств нефти. Поэтому меры по снижению адгезии парафина путем модификации поверхности не могут быть едиными для различных нефтяных промыслов.

На адгезию парафина оказывает влияние шероховатость внутренних поверхностей трубопроводов [202]. Результаты, характеризующие интенсивность отложения парафина на стальных поверхностях различной шероховатости, приведены на рис. V,7. При относительно небольших скоростях потока нефти, омывающей стальные поверхности (кривые 1 и 2), увеличение высоты выступов шероховатой поверхности от 0,8 до 18,0 мкм не приводит к заметному увеличению адгезии парафина. По-видимому, в этих условиях реализуется ламинарный режим течения в пограничном слое, который сглаживает влияние шероховатости на адгезию частиц парафина.

С увеличением расхода нефти, что соответствует росту скорости нефтяного потока, увеличение высоты выступов шероховатой поверхности будет влиять на адгезию частиц парафина (кривые 3 и 4). В этих условиях возможен контакт частиц с выступами шероховатой поверхности, что и обуславливает рост адгезионного взаимодействия.

● ТАБЛИЦА V,6. Адгезия парафина к фторопласту, подвергшемуся различной обработке [201]

Обработка фторопласта	Количество привитого полимера, % (мас.)	Краевой угол, градус	Адгезионная прочность, Па 10^{-3} , Па
Без обработки	—	93	0,890
В тлеющем разряде	—	46	0,830
Прививка ПВА	12,9	40	0,790
	0,7	40	0,600
Прививка ПВС	0,65	38	0,520
	0,68	38	0,450

Адгезия парафина на шероховатых поверхностях зависит не только от высоты выступов поверхности, но и от скорости нефтяного потока, омывающего эти поверхности.

Таким образом, снижения адгезии парафина можно достигнуть путем изменения таких свойств твердой поверхности, как диэлектрири-

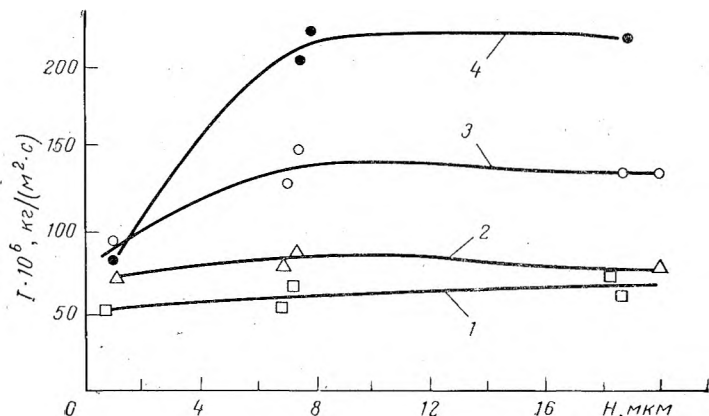


Рис. V.7. Зависимость интенсивности адгезии парафина от шероховатости стальной поверхности площадью $89,5 \text{ см}^2$ при давлении $5 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и расходе нефти:

1 — 23; 2 — 42; 3 — 61; 4 — 76 т/сут.

ческая проницаемость и способность смачиваться, а также путем изменения шероховатости.

Влияние скорости движения нефти на адгезию парафина. Частицы парафина, как уже отмечалось, могут находиться во взвешенном состоянии и вместе с потоком нефти двигаться по трубопроводам. В этих условиях адгезия частиц будет зависеть от скорости потока [203].

Так же как и в случае адгезии частиц из водного потока [1], адгезия парафина с увеличением скорости потока сначала растет, а затем, достигнув максимума, начинает снижаться [197]. Для стальных труб зона максимальной адгезии парафина совпадает со скоростью потока, соответствующей переходу ламинарного режима течения в турбулентный. Для пластмассовых труб, адгезионная прочность парафина к которым больше, чем к стальным, скорость потока, при котором наблюдается максимальная адгезия, сдвинута в сторону меньших значений.

С увеличением скорости потока (скорость частиц парафина пропорциональна скорости потока нефти) наблюдается рост адгезии парафина, что объясняется увеличением числа частиц парафина, контактирующих с поверхностью, и повышением плотности прилипшего слоя. Скорость движения нефти оказывает влияние на адгезию уже прилипшего слоя парафина. Чем больше скорость, тем плотнее

прилипший слой парафина. При соприкосновении потока нефти с прилипшим слоем парафина возникает касательное напряжение σ_t . Этому напряжению противодействует адгезионное взаимодействие парафина с твердой поверхностью F_a . Обычно касательное напряжение потока и адгезионное взаимодействие берут в расчете на единицу площади контакта (чаще 1 см^2) внутренней поверхности трубопровода.

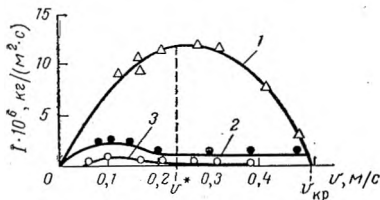


Рис. V,8. Зависимость интенсивности адгезии парафина от скорости потока нефти на следующих поверхностях:

1 — сталь; 2 — стальная поверхность, окращенная эпоксидной эмалью; 3 — стекло.

Массу прилипшего парафина, которую можно характеризовать интенсивностью адгезии парафина, т. е. адгезией на единицу поверхности в единицу времени можно выразить в общем виде, а именно [204]:

$$I = A_1 f(v, \eta, F_{отр}, D) \quad (V, 26)$$

где A_1 — опытный коэффициент; v — скорость потока; η — динамическая вязкость нефти; $F_{отр}$ — адгезионная прочность; D — диаметр трубы.

На рис. V,8 приведены экспериментальные данные по зависимости интенсивности адгезии от скорости потока нефти в трубе диаметром 8 мм. Наибольшая адгезия парафина наблюдалась на стальной поверхности (кривая 1). Причем максимальная адгезия происходит при определенной скорости v^* . Для эпоксидных покрытий адгезионная прочность парафина составляет $0,35 \text{ Дж/м}^2$, а для стальных поверхностей — $0,8 \text{ Дж/м}^2$.

Существует некоторая скорость потока, выше которой адгезия частиц парафина не наблюдается, или имеет место незначительная адгезия только в стыках между трубами, т. е. когда на поверхности имеются выступы или выемы. По аналогии с адгезией твердых частиц [203] эту скорость можно определить как критическую скорость $v_{кр}$ (рис. V,8). Критическая скорость, при которой не имеет места адгезия частиц парафина, при данном расходе нефти через трубопровод будет определяться диаметром трубопровода. Можно рассчитать минимальный радиус или диаметр трубопровода, который исключил бы адгезию парафина:

$$R_{мин} = \sqrt[3]{4\eta Q / (\pi F_{отр})} \quad (V, 27)$$

где η — динамическая вязкость нефти; Q — производительность трубопровода, или расход нефти через трубопровод.

В эту формулу скорость нефти не входит в явном виде, но она связана с производительностью трубопровода Q .

После формирования слоя парафина, прилипшего к стенке трубопровода, на него со стороны потока нефти будет действовать усилие, направленное тангенциально к стенке. Дальнейшее увеличение или уменьшение количества прилипшего парафина будет зависеть от конкуренции двух процессов: адгезии парафина из потока и отрыва прилипшего слоя парафина движущимся потоком нефти. Соотноше-

ние между этими двумя процессами определяется адгезионной прочностью слоя парафина $F_{отр}$ и касательным напряжением σ_{τ} , возникшим под действием потока нефти.

Интенсивность адгезии парафина I зависит от расхода нефти через трубопровод Q , гидравлического радиуса трубы R_{Δ}^* и соотношения между адгезионной и когезионной прочностями. Интенсивность адгезии парафина с учетом указанных параметров выражается следующей формулой [204]:

$$I = A \left(Q / R_{\Delta}^2 \right) \left[1 - (\sigma_{\tau} / F_{отр}) \right] \quad (V, 28)$$

где A — безразмерный коэффициент.

При отсутствии газовой фазы в движущейся нефти расход нефти Q , входящий в формулу (V,28), можно выразить через скорость ее движения v и диаметр трубопровода D при помощи следующего отношения: $Q = (\pi D^2 / 4) v \rho$ (где ρ — плотность нефти).

Касательное напряжение σ_{τ} , которое противодействует адгезии и в соответствии с формулой (V,28) определяет интенсивность адгезии, может быть определено при помощи следующей формулы:

$$\sigma_{\tau} = (\lambda / 8) \rho v^2 \quad (V, 29)$$

где λ — коэффициент потери на трение в трубопроводе.

Коэффициент потери на трение зависит от режима потока в трубе. В случае ламинарного и турбулентного потоков коэффициент потери на трение определяется следующим выражением:

$$\lambda = 64 / Re = 64 \eta / (\nu \rho D) \quad (V, 30)$$

Подставив уравнения (V,29) и (V,30) в формулу (V,28), получим выражение для определения интенсивности адгезии при ламинарном движении нефти по трубам [204]:

$$I = A_1 v \left\{ 1 - [8 \eta v / (D F_{отр})] \right\} \quad (V, 31)$$

где A_1 — коэффициент, равный $A_1 = 4 \pi \rho A$.

Для турбулентного движения в трубах с учетом формулы (V,30), определяющей значение коэффициента трения при этом движении жидкости, получено следующее выражение, которое позволяет определить интенсивность адгезии парафина:

$$I = A_1 v \left\{ 1 - [0,0394 \eta^{0,25} \rho^{0,75} v^{1,75} / (D^{0,25} F_{отр})] \right\} \quad (V, 32)$$

Максимальная адгезия парафина происходит при определенной скорости [204]. При ламинарном движении нефти эта скорость может быть найдена из уравнения (V,31) путем дифференцирования его по скорости потока. Скорость, при которой наблюдается наибольшая адгезия, определяется по следующей формуле:

$$v^* = F_{отр} D / (16 \eta) \quad (V, 33)$$

* Гидравлический радиус есть отношение площади поперечного сечения потока в трубопроводе к смоченному периметру, т. е. к той части периметра, по которой происходит соприкосновение потока с трубопроводом.

В соответствии с формулой (V,33) скорость v^* не зависит от безразмерного параметра A_1 , а прямо пропорциональна адгезионной прочности и диаметру трубопровода и обратно пропорциональна вязкости нефти.

Поясним физический смысл коэффициента A , входящего в формулу (V,28). Из уравнений (V,31) и (V,33) получим:

$$I_{\text{макс}} = A_1 [F_{\text{отр}} D / (32\eta)] = A [4\pi\rho F_{\text{отр}} D / (32\eta)] = A \cdot 2\pi\rho v^*$$

откуда:

$$A = (I_{\text{макс}} / v^*) [1 / (2\pi\rho)] \quad (\text{V,34})$$

Зная связь между интенсивностью адгезии I и скоростью потока, можно по формулам (V,33) и (V,34) найти значение адгезионной прочности слоя парафина $F_{\text{отр}}$ и коэффициента A в случае ламинарного движения нефти. (Коэффициенты A и A_1 взаимосвязаны.) Подобная связь между интенсивностью адгезии и скоростью потока при известном значении коэффициента A_1 может быть выражена при помощи формулы (V,32).

Полученные уравнения были проверены на лабораторной установке при транспортировке жидкостей, содержащих частицы парафина, взвешенные в керосине и нефти различных месторождений. Полученные экспериментальные данные удовлетворительно совпадают с расчетными.

Таким образом, зная адгезионную прочность слоя парафина и свойства потока нефти, можно рассчитать интенсивность адгезии парафина.

В заключение отметим, что помимо рассмотренных выше методов борьбы с адгезией парафина путем подбора поверхности трубопроводов с учетом скорости потоков нефти существуют другие пассивные методы. Суть этих методов заключается в удалении уже сформированного и прилипшего слоя парафина

● § 22. Интенсификация процесса образования прилипших пленок

Адгезия пленок, образованных путем осаждения частиц из струи плазмы. Усиление адгезионной прочности пленок, сформированных из слоя прилипших частиц, может быть достигнуто в результате размягчения и расплавления частиц до их контакта с поверхностью субстрата.

Такое размягчение может быть достигнуто, в частности, путем использования струи плазмы. Струя плазмы выполняет двойную роль: во-первых, как уже отмечалось, она обуславливает размягчение частиц и предопределяет их повышенную адгезию в будущем; во-вторых, она направляет поток частиц к поверхности, способствуя тем самым формированию пленки из прилипших оплавленных и размягченных частиц.

Струю плазмы получают при прохождении плазмообразующего газа (аргона, неона, водорода) через электрическую дугу. Температура плазмы, применяемой для создания покрытий, составляет $10^3 \div 10^4$ К. Поэтому плазменная струя позволяет образовывать покрытия из тугоплавкого материала. В качестве тугоплавких и высокопрочных материалов, из которых формируется пленка плазменным методом, применяют карбиды, бориды и окислы металлов, имеющие температуру плавления от 2000 до 4000 К.

При помощи струи плазмы наносят пленки, которые выполняют роль смазочных материалов. Для этой цели распыляют порошкообразные частицы графита, MoS_2 и WS_2 в чистом виде или в смеси с порошком никеля, меди и серебра в различных соотношениях. Адгезионная прочность смазочных пленок зависит от нагрузок на них. При малых нагрузках, равных $7,2 \cdot 10^4$ Па, лучшими адгезионными свойствами обладает смесь, состоящая из 35% (масс.) меди и 65% графита или 85% никеля и 15% графита. Эти же смеси проявляют лучшие фрикционные свойства. При высоких нагрузках, измеряемых в диапазоне $(5,0 \div 13,6) \cdot 10^7$ Па, применяют смесь: 45% Cu и 55% MoS_2 .

В струе плазмы частицы приобретают пластичность. При контакте таких частиц с поверхностью происходит совместная пластическая деформация массы частиц, которая приводит к схватыванию и образованию межатомных связей [205]. В случае плазменного напыления металла на металлическую поверхность между адгезивом и субстратом может образовываться металлическая связь. При напылении неметаллического адгезива на металлический субстрат имеет место образование ковалентных и координационно-ковалентных связей.

Адгезионная прочность полученных плазменным методом пленок зависит прежде всего от природы контактирующих тел. Так, адгезионная прочность пленки из Al_2O_3 на стальной поверхности составляет $(25 \div 70) \cdot 10^5$ Па [169]. При использовании в качестве субстрата никеля адгезионная прочность пленок ванадия равна $4,5 \times 10^8$ Па, а пленок, содержащих вольфрам, — $3,64 \cdot 10^8$ Па, т. е. значительно больше, чем пленок, сформированных другими методами.

Адгезионная прочность пленок, образуемых плазменным методом, зависит от шероховатости поверхности субстрата. Частицы порошка вместе со струей плазмы подаются на поверхность субстрата и задерживаются выступами шероховатой поверхности. Поэтому адгезионная прочность таких пленок зависит от высоты выступов шероховатой поверхности. Проводили исследования [205] адгезионной прочности образованных плазменным методом пленок никрома в зависимости от высоты выступов шероховатой стальной поверхности (Ст-3). Одновременно определяли твердость поверхности субстрата и ее изменение по отношению к твердости исходного образца, т. е. твердость субстрата после адгезии выражали через твердость субстрата до возникновения адгезионного контакта (в %). Получены следующие данные:

Высота выступов стальной поверхности, мкм	15,0	16,0	16,5	19,5	21,4
Изменение твердости, %	33	35	50	34	47
Адгезионная прочность пленок ни-хрома $\cdot 10^{-5}$, Па	53	58	100	54	92

Приведенные данные свидетельствуют об отсутствии прямо пропорциональной зависимости между шероховатостью и адгезионной прочностью. Дело в том, что в результате адгезии снижается твердость поверхности субстрата. Для поверхностей, твердость которых после отрыва адгезии примерно одинакова (33, 34, 35 % и 47, 50%), адгезионная прочность совпадает даже в том случае, когда высота выступов неодинакова. Это свидетельствует о том, что не только шероховатость субстрата определяет адгезионную прочность.

Адгезионная прочность плазменных пленок зависит от их толщины [206]. Без учета этой зависимости трудно объяснить разброс значений адгезионной прочности при определении ее для одних и тех же адгезива и субстрата. Адгезионная прочность, определяемая методом нормального отрыва, для пленок, которые сформированы из Al_2O_3 и ZrO_2 на стальной поверхности, составляет $(40 \div 100) \times 10^5$ Па, а для пленок ваадиа с этой же поверхностью — $(40 \div 250) \cdot 10^5$ Па. Такой разброс значений адгезионной прочности объясняется различной толщиной образованных пленок, что обуславливает неодинаковый расход части внешнего усилия на деформацию отрываемых пленок [207].

Влияние на адгезионную прочность, определяемую методом нормального отрыва, толщина покрытий из Мо (плазмообразующий газ аргон) представлено на рис. V,9. Зависимость адгезионной прочности от толщины образуемых плазменным методом покрытий можно условно разделить на три зоны. В зоне I имеет место рост адгезионной прочности с увеличением толщины покрытия. Для этой зоны характерен адгезионный тип отрыва. В зоне II наблюдается максимум адгезионной прочности, а также смешанный адгезионно-когезионный тип отрыва. В зоне III имеет место обратно пропорциональная зависимость между адгезионной прочностью и толщиной покрытия, что вызвано внутренними напряжениями. Наличие внутренних напряжений предопределяет преимущественно когезионный тип отрыва. Закономерности, подобные тем, которые приведены на рис. V,9, получены для покрытий из Al_2O_3 и Мо на стальной поверхности.

В соответствии с данными рис. V,9 при достижении определенной толщины покрытия происходит самопроизвольное растрескивание покрытия, т. е. нарушение когезионной, а вместе с тем и адгезионной прочности покрытия. Согласно рис. V,9 на алюминиевой поверхности пленка молибдена толщиной выше 2 мм не образуется. Предельная толщина покрытий на стальной поверхности составляет для молибдена 2,0 мм, а для Al_2O_3 — 1,05 мм.

Возникновение внутренних напряжений и зависимость адгезионной прочности от толщины покрытия является специфическим свой-

ством покрытий, сформированных плазменным методом. (Подробнее о деформации пленок см. гл. VII.)

Адгезия пленок, получаемых напылением в вакууме. Для повышения адгезионной прочности и формирования тонких пленок применяют вакуумный метод. Суть метода заключается в переводе адгезива (обычно металла) под действием вакуума и температуры в паробразное состояние. Пары адгезива адсорбируются на поверхности субстрата, затем конденсируются и образуют прочно прилипшую пленку. Процессы адсорбции и конденсации, предшествующие адгезии, непосредственно влияют на величину адгезионной прочности.

Вакуумный метод нанесения пленок имеет ряд преимуществ: можно наносить металлические покрытия в том случае, когда электролитические способы невозможно применять. Кроме того, возможно создание многокомпонентных пленок. Методом вакуумного напыления можно получать металлические пленки, толщина которых составляет единицы нм, из следующих материалов: титана, алюминия и его окиси, двуокиси кремния и ряда других [70].

В радиотехнической промышленности находят применение ни хромовые пленки, наносимые на стеклянную поверхность. Толщина таких пленок может составлять несколько единиц нм, а свойства их определяют методом осциллополюрографирования [208].

Методом вакуумного напыления можно получать металлополимерные пленки толщиной до 1 нм. Подобные пленки получают путем одновременного испарения полимеров и металлов (калия, натрия, серебра, железа, алюминия, свинца). В качестве субстрата в этих условиях могут применяться кварцевые, стеклянные и металлические поверхности. К числу недостатков этого метода относится трудность испарения некоторых материалов, в частности кадмия и цинка.

Для усиления адгезии пленок и интенсификации процесса испарения осуществляют нагрев субстрата перед нанесением пленок и используют более глубокий вакуум. Нагрев быстрорежущей стали перед напылением TiC значительно увеличивает адгезию образующейся пленки [70].

Первоначально напылением в вакууме создавали покрытия из легколетучих металлов, к числу которых относится алюминий. Для получения алюминиевых покрытий толщиной 5 мкм на полированной стальной поверхности испарение алюминия проводили в вакууме $6,5 \cdot 10^{-2}$ Па. Вообще же для получения алюминиевых покрытий используют вакуум от 10^{-1} до 10^{-3} Па.

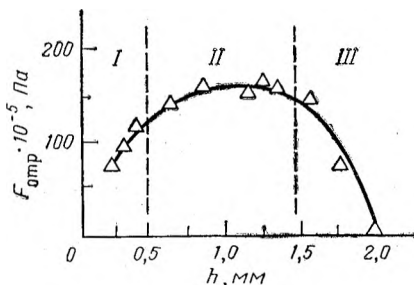


Рис. V,9. Зависимость адгезионной прочности от толщины покрытия, полученного на алюминиевой поверхности путем нанесения молибдена в струе плазмы.

Адгезионную прочность алюминиевых покрытий, определяемую по числу изгибов, исследовали [209] в зависимости от температуры поверхности субстрата, роль которого выполняла стальная пластинка толщиной 1,5 мм. В зависимости от температуры субстрата изменялась структура прилипшей пленки. Можно выделить четыре характерные структуры пленки, каждой из которых свойственен определенный вид адгезионного взаимодействия. Первая структура образуется при температуре 80—140 °С и характеризуется отсутствием кристаллов и матовым цветом прилипшей пленки. При температуре 140—460 °С образуется зеркальная пленка, имеющая кристаллическую форму (вторая структура). Кристаллическая форма сохраняется при температуре субстрата, равной 460—500 °С, при этом в зоне контакта проходят диффузионные процессы. Подобные процессы характерны для третьего вида структуры. Четвертая структура образуется при температуре 500—750 °С и характеризуется образованием зерен сплава Fe — Al, а сама пленка имеет серый цвет. Первая структура характеризуется слабой адгезией. С переходом ко второй структуре адгезионная прочность постепенно увеличивается, а для третьей структуры она становится соизмеримой с когезионной прочностью.

Помимо чисел изгиба до разрушения покрытий адгезионную прочность определяли методом нормального отрыва. При формировании покрытия, когда температура субстрата составляла 150 °С, т. е. при переходе от первой ко второй структуре, адгезионная прочность составляла $1,2 \cdot 10^7$ Па. При температуре субстрата в пределах 200—450 °С, т. е. когда приближалась граница между второй и третьей структурами, адгезионная прочность увеличивалась до $5 \cdot 10^7$ Па. При дальнейшем росте температуры субстрата адгезионную прочность определить не удалось, так как происходил адгезионно-когезионный или чисто когезионный тип отрыва пленки.

Применяют и другие методы для усиления адгезионной прочности образующихся пленок.

Для усиления адгезии стальные поверхности нагревают в вакууме до 600 °С, а затем охлаждают до 100 °С. При нагреве происходят одновременно два процесса: восстановление окисной пленки и частичное окисление металла за счет кислорода воздуха. В целом вакуум предотвращает процесс окисления и способствует удалению окисной пленки. В свою очередь, удаление окисной пленки с поверхности стали, а также охлаждение ее способствуют лучшей конденсации паров металла и усилению адгезионной прочности пленок, образовавшихся из этих паров.

Усиление адгезионной прочности может быть достигнуто путем обработки стальной поверхности очисткой и нагревом. Очистка осуществляется обезжириванием, травлением и нагревом для создания покрытий из Ti, Cr, Al, Pb; обезжириванием, травлением, нагревом в вакууме до 600 °С с последующим охлаждением при нанесении покрытий из Zn, Cd, Ti и Pb. Усиление адгезии к стальной поверхности пленок, например цинка и кадмия, объясняется тем, что в результате очистки и нагрева стальной поверхности удаляется

слой окисла, который является причиной недостаточной адгезионной прочности [70]. Однако не во всех случаях слой окисла снижает адгезионную прочность пленок, образованных вакуумным методом.

Адгезионная прочность железа и алюминия к стеклянной поверхности определяется наличием окисла на адгезиве. Для сопоставления изучали адгезионную прочность железа и алюминия, на поверхности которых могут образоваться окислы, и адгезионную прочность пленки золота. Наилучшей адгезией к стеклу обладают пленки железа; наихудшей — золота. Конденсация алюминия на стеклянной поверхности в условиях вакуума (10^{-3} Па) происходила в присутствии кислорода, который способствовал образованию окисной пленки. Наличие кислорода способствовало росту адгезионной прочности пленки алюминия. Опытным путем установлено [70], что толщина окисной пленки на поверхности железа составляет 25—30 нм. Окисная пленка состоит из Fe_3O_4 , а при большей толщине в состав ее входит Fe_2O_3 . Адгезионная прочность алюминия снижается, когда толщина окисной пленки становится слишком большой.

Таким образом, наличие окислов на поверхности субстрата или адгезива и их толщина в некоторых случаях определяют адгезионную прочность покрытий, полученных напылением в вакууме. Как уже отмечалось, большое значение приобретает температура поверхности субстрата. Для стальной поверхности, например при образовании пленок алюминия вакуумным методом, максимальная адгезия достигается при температуре 300—350 °С, для пленок титана и хрома эта температура составляет 400—450 °С, а для пленок кадмия — не выше 80 °С [70].

По мере снижения вакуума от 10^{-3} до 10^{-1} Па необходимая температура нагрева увеличивается от 450 до 630 °С, при этом наблюдается рост адгезионной прочности цинка и кадмия к стальной поверхности. Такой рост объясняется образованием между адгезивом и субстратом промежуточного соединения. Роль такого соединения может выполнять пленка свинца толщиной не менее 2 мкм, которая наносится на стальную поверхность путем испарения в вакууме [70].

Адгезия металлических пленок на полимерных и других неметаллических материалах. Напылением в вакууме можно создавать металлические пленки на полимерах, изоляторах и других неметаллических материалах. Это дает возможность проводить металлизацию поверхностей. В качестве субстрата могут быть использованы поверхности из Al_2O_3 и SiO_2 . На эти поверхности при помощи напыления в вакууме наносили пленки молибдена и ванадия. Для усиления адгезионной прочности проводили отжиг полученных пленок в вакууме ($2,6 \cdot 10^{-3}$ Па). Отжиг способствует образованию в зоне контакта окислов MoO_3 и VO_2 , что усиливает адгезию пленок. Для выяснения роли отжига в процессе формирования адгезии металлических пленок проводили исследования [210]. Адгезионную прочность определяли методом царапания, измеряя вертикальное F_N

и касательное F_{τ} усилия, которые связаны между собой следующим уравнением:

$$F_{\tau} = P_B \sqrt{F_N} / \sqrt{\pi r^2 P_B - F_N^2} \quad (V, 35)$$

где P_B — твердость вдавливания по Виккерсу; F_N — вертикальное усилие, при котором появляются сплошные линии на покрытии; r — радиус головки индентора, осуществляющего царапание.

Оценку адгезионной прочности проводили путем измерения максимального усилия F_N . Адгезионная прочность пленок молибдена и ванадия, напыляемых в вакууме на SiO_2 , в зависимости от толщины этих пленок представлена в табл. V,7. Адгезионная прочность свежесформованных пленок без отжига не превышает 0,35 Н.

Из приведенных данных следует, что отжиг в вакууме в большинстве случаев увеличивает адгезионное взаимодействие. Только в одном случае, а именно, для пленок молибдена толщиной 60 нм при температуре отжига 600 °С адгезионная прочность остается такой же, какой она была без отжига — 0,35 Н [210]. Общая тенденция заключается в росте адгезионной прочности, точнее, максимального усилия нагрузки F_N , с увеличением толщины пленки. (Заметим, что метод царапания не дает возможности оценить истинное значение адгезионной прочности.) Наименьшее значение усилия F_N наблюдается при температуре отжига 600 °С. Зависимости, подобные приведенным в табл. V,7, получены при адгезии пленок молибдена и ванадия к поверхности Al_2O_3 .

Адгезионную прочность тонких металлических пленок, получаемых методом напыления в вакууме на полимерные материалы, можно оценить при помощи коэффициента газопроницаемости. Чем плотнее пленка, тем значительнее ее адгезионная прочность и меньше коэффициент газопроницаемости. В качестве субстрата использовали [211] следующие полимеры: политетрафторэтилен (ПТФЭ), полиэтилен (ПЭ), полиимид (ПИ) и полиэтилентерефталат (ПЭТФ),

● ТАБЛИЦА V,7. Адгезионная прочность пленок молибдена и ванадия на поверхности SiO_2 [210]

Толщина пленки, нм	Усилие F_N (в Н) при отжиге в вакууме (10^{-2} Па) при температуре		
	600° С	900° С	1150° С
30	0,50/2,85 *	1,15/3,10	0,50/2,50
60	0,35/2,35	0,85/3,50	0,45/3,90
80	0,75/3,35	1,35/3,35	1,55/3,85
150	0,75/3,35	1,85/—	2,00/—

* Данные в числителе — для пленок молибдена, в знаменателе — для пленок ванадия.

а в качестве адгезива — алюминий марки А-2. Толщина слоя субстрата составляла 50—100 мкм, а адгезива — 200 нм. Адгезионную прочность определяли методом сдвига. Связь между адгезионной прочностью и коэффициентом газопроницаемости металлических пленок на полимерных материалах характеризуется следующими данными:

Полимер	ПТФЭ	ПЭ	ПИ	ПЭТФ
Адгезионная прочность $\cdot 10^{-5}$, Па	5,1	9,3	20,7	43,0
Коэффициент газопроницаемости $\cdot 10^{10}$ м ⁴ /(м ² ·Па·с)				
в атмосфере гелия	950	23,0	0,21	2,6
в атмосфере кислорода	10	6,7	0,05	0,13

* Коэффициент газопроницаемости показывает количество газа, которое проходит через единицу поверхности пленки за единицу времени при стационарном режиме потока.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что чем ниже коэффициент газопроницаемости, тем выше адгезионная прочность (за исключением ПЭТФ). Это связано со структурой адгезива и субстрата. Снижение газопроницаемости свидетельствует об образовании плотной мелкозернистой структуры пленки при условии, что газопроницаемость субстрата остается неизменной.

Модификация полимеров, приводящая к образованию на поверхности гидроксильных и карбоксильных групп, усиливает адгезионную прочность и снижает газопроницаемость [211]. Модификацию ПТФЭ проводили обработкой нафтилнатрием, а ПЭ — хромовой смесью. В результате модификации ПТФЭ адгезионная прочность увеличивается от $5,1 \cdot 10^5$ до $88 \cdot 10^5$ Па, при этом коэффициент газопроницаемости снижается для гелия от $9 \cdot 10^{-8}$ до $3,1 \cdot 10^{-9}$, а для кислорода — от $4,9 \cdot 10^{-8}$ до $1,2 \cdot 10^{-8}$ м⁴/(м²·Па·с). Для пленок ПЭ модификация способствует увеличению адгезионной прочности от $9,3 \cdot 10^5$ до $74 \cdot 10^5$ Па с одновременным снижением коэффициента газопроницаемости от $2,3 \cdot 10^{-9}$ до $3,8 \cdot 10^{-10}$ в атмосфере гелия и от $6,7 \cdot 10^{-10}$ до $1,2 \cdot 10^{-10}$ в атмосфере кислорода.

Таким образом, и при модификации поверхности получена определенная корреляция между адгезионной прочностью и газопроницаемостью. Следует иметь в виду, что подобная корреляция может быть установлена в том случае, когда поверхности адгезива и субстрата имеют незначительную толщину.

В качестве поверхности субстрата, на которую наносят металлические пленки напылением в вакууме, применяют фотобумагу. Количественно адгезив оценивают массой, прилипшей к единице площади поверхности субстрата. Одновременно определяют структуру адгезива, оценивая средний диаметр этой структуры, соизмеримый с молекулярными размерами, при помощи электронной микроскопии.

При напылении в вакууме, равном 10^{-2} Па, серебра к основе, состоящей из фотобумаги с слоем нитроцеллюлозы, масса прилипшего слоя серебра за 120 с составила $0,09$ г/м² [212]. Масса

прилипшего слоя серебра, средний диаметр структуры адгезива и число структур характеризуются следующими данными:

Масса прилипшего слоя серебра, г/м ²	0,06	0,09	0,10	0,14
Средний диаметр структуры адгезива, нм	0,7	0,8	1,6	3,0
Число структур на 1 мкм ²	480	450	315	135

С увеличением массы прилипшего слоя серебра, что равноценно росту времени напыления, происходит рост среднего диаметра структуры адгезива с одновременным снижением числа этих структур.

Помимо серебра подобные закономерности получены при нанесении на фотобумагу пленок магния, алюминия, хрома, железа, кобальта, никеля, меди, цинка, галлия, германия, палладия, кадмия, индия, платины, таллия, свинца и висмута [212].

Металлические пленки могут быть нанесены на одну и ту же основу с двух сторон. Подобные системы образуются из двух металлов, имеющих в качестве связывающей прослойки эпоксидную смолу холодного отверждения [213]. Адгезионная прочность двухсторонней металлической пленки хром — никель (толщина пленки 80—100 нм) составляет $1,05 \cdot 10^7$ Па, а для пленки железо — никель, толщина которой 150 нм, адгезионная прочность составляет $(3,7 \div 6,3) \cdot 10^6$ Па. Все же, несмотря на незначительную толщину двухсторонних металлических пленок, они обладают достаточной адгезионной прочностью.

Изменение адгезионной прочности под действием ультрафиолетового и γ -излучения, а также ультразвука. Под действием ультрафиолетового (УФ) и γ -излучения, а также ультразвука можно изменять адгезионную прочность пленок в зависимости от условий их формирования.

Рассмотрим сначала воздействие УФ-излучения на формирование адгезионной связи между пленками лавсана и полиэтилена. Пленка полиэтилена имела толщину 30—40 мкм, пленка лавсана — 20 ± 6 мкм. Адгезионная прочность зависит от интенсивности источника УФ-излучения, расстояния от источника излучения и времени облучения. Воздействие УФ-излучения осуществляли через слой полиэтилена [15]. При увеличении интенсивности УФ-излучения от 58 до 111 кВт/см² адгезионная прочность повышалась от 110 до 250 Дж/м² при времени облучения 20 с. При этом расстояние между источником УФ-излучения и образцом составляло 5 см. При интенсивности УФ-излучения в 327 кВт/см² адгезионная прочность за 3—5 с достигала 400 Дж/м². Дальнейшее увеличение интенсивности УФ-излучения и времени приводит к тому, что адгезионная прочность превышает когезионную.

Если же воздействие УФ-излучения осуществлять через слой лавсана, то адгезионная прочность за 5 с увеличивается не столь значительно — всего до 150 Дж/м². Слой лавсана является препятствием для УФ-излучения и снижает адгезионную прочность.

УФ-излучение способствует нагреву прилипшей пленки. Если поставить на пути УФ-лучей экран, исключаящий их тепловое воздействие, то увеличение адгезионной прочности будет происходить только за счет электромагнитных волн. При исключении теплового

воздействия адгезионная прочность системы лавсан — полиэтилен увеличивается от 110 до 320 Дж/м², а при тепловом воздействии УФ-излучения адгезионная прочность достигает 400 Дж/м² [15].

Таким образом, наибольший вклад в увеличение адгезионной прочности вносят электромагнитные волны; тепловое воздействие УФ-излучения также способствует некоторому росту адгезии.

Возможно усиление адгезии в результате обработки поверхности γ -излучением. Для усиления адгезии полиэтиленовых пленок, получаемых путем оплавления порошка и имеющих толщину 200—250 мкм, осуществляют облучение изотопом ⁶⁰Со с мощностью дозы 330 Р/с [215].

В зависимости от дозы облучения адгезионная и когезионная прочности изменяются следующим образом:

Доза облучения, МР	0	7,1	16,6	28,4
Адгезионная прочность · 10 ⁻⁵ , Па	64	95	121	118
Когезионная прочность · 10 ⁻⁵ , Па	251	354	348	339

С ростом дозы облучения адгезионная и когезионная прочности увеличиваются. Однако это увеличение происходит до определенного значения дозы, а затем рост адгезии и когезии замедляется. Опытным путем определено оптимальное значение дозы, при которой наблюдаются наибольшая адгезия и когезия.

Подобные закономерности роста адгезии и когезии наблюдаются для различных марок полиэтилена. В целом после γ -облучения адгезива можно ожидать усиления адгезионной прочности на 20—90% и когезионной прочности на 40—75% [215].

Влияние ультразвука исследовали [214] при адгезии полимерных пленок (полиэтиленовых и поливинилбутиральных) к металлическим поверхностям. Пленки формировались из слоя прилипших частиц, наносимых методом вихревого напыления на поверхность субстрата. Для озвучивания применяли генератор мощностью 250 Вт при частоте 1 мГц. Ультразвук способствует увеличению примерно на 65% адгезионной прочности сформированной пленки, при этом время озвучивания составляло 20—25 мин. Такое увеличение адгезионной прочности объясняется более плотной упаковкой частиц слоя и ростом площади контакта их с поверхностью субстрата.

Ультразвук влияет не только на адгезионную, но и на когезионную прочность пленок. Для подтверждения этого влияния на эпоксидную пленку с графитовым наполнителем (толщина пленки 0,7—0,8 мм) воздействовали ультразвуком с частотой 1 мГц. Адгезионная и когезионная прочности, выраженные в условных единицах, в зависимости от времени обработки ультразвуком изменялись следующим образом [215]:

Время воздействия ультразвуком, мин	0	10	20	30
Адгезионная прочность	274	343	363	352
Когезионная прочность	276	346	374	353

Максимальные значения адгезионной и когезионной прочностей достигаются при времени воздействия ультразвука 20 мин. Оптимальное время воздействия ультразвуком было таким же, как и в случае адгезии пленок из полиэтилена и поливинилбутираля к металлическим поверхностям.

● Адгезия и отрыв пленок под действием электрического поля

● § 23. Адгезия пленок, сформированных из заряженных частиц или капель

Особенности адгезии пленок, сформированных из заряженных частиц. Усилить адгезию частиц, из которых формируется пленка, а в дальнейшем адгезионную прочность пленки можно под действием электрического поля.

Рассмотрим сначала особенности образования пленок при контакте заряженных частиц с поверхностью (рис. VI,4). Заряженные частицы, соприкасаясь с поверхностью субстрата, индуцируют на ней равный, но противоположный по знаку заряд. При этом возникает сила зеркального отображения, или кулоновская сила, которую с некоторыми допущениями можно определить при помощи следующей формулы [1]:

$$F_k = Q^2/d^2 \quad (\text{VI},1)$$

где Q и d — заряд и диаметр прилипших частиц.

Для влияния кулоновских сил на адгезионное взаимодействие необходимо, чтобы заряд частиц был не меньше 10^{-13} — 10^{-12} Кл, 10^6 — 10^7 элементарных зарядов. Такие заряды примерно в 10^5 раз превышают обычные заряды частиц.

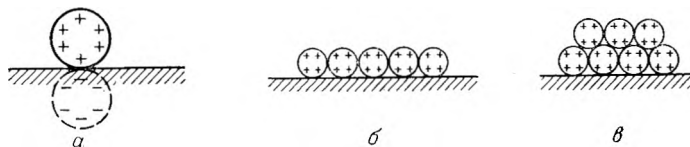


Рис. VI,4. Стадии процесса образования слоя прилипших частиц, имеющих заряд:

a — адгезия частицы; b — образование монослоя прилипших частиц; v — формирование слоя прилипших частиц.

Таким образом, для усиления адгезии частиц и образующейся затем пленки необходимо производить зарядку частиц. При формировании пленки следует учитывать образование сначала монослоя частиц, а затем и слоя (рис. VI,16, v). При наличии монослоя и слоя частиц может происходить отталкивание одноименно заряженных прилипших частиц, утечка избыточного заряда и снижение

величины адгезионного взаимодействия. Эти процессы также регулируют толщину образовавшейся пленки.

Электрическое поле кроме зарядки частиц и регулирования толщины получаемой пленки выполняет еще и вспомогательную функцию, обеспечивающую рациональное расходование препарата. При электрическом способе нанесения твердых частиц или капель 95—98% всего распыляемого материала достигают поверхности субстрата и образуют прилипшую пленку. В то же время при пневматическом распылении только 45—50% препарата достигают поверхности субстрата. Из прилипшего слоя частиц образуется пленка (см. рис. V,4). Образование пленки происходит в результате оплавления и последующего охлаждения слоя частиц. Однако даже при нанесении на холодную поверхность без последующего прогрева из слоя прилипших частиц может образовываться пленка с достаточной адгезионной прочностью.

Зарядке в электрическом поле могут подвергнуться не только частицы, но и капли жидкости. Электрическое поле способствует дроблению капель, усилению адгезии капель и пленки жидкости, образующейся после слияния капель, и формированию адгезионной прочности при затвердевании адгезива.

Действие электрического поля на адгезионную прочность сформированных покрытий можно проследить, сопоставляя эту величину с величиной адгезионной прочности однородных покрытий, которые образуются после воздействия электрического поля. Подобное сопоставление было сделано по отношению к пленкам, сформированным из порошка фторопласта. Зарядку порошка осуществляли путем пропускания его через сетку, на которую подавалось напряжение 90—120 кВ [216]. Пленка образовывалась в результате оплавления прилипшего слоя частиц. Адгезионную прочность определяли косвенно путем измерения твердости образованных пленок.

В отсутствие электрического поля и при наложении электрического поля различной напряженности изменение твердости покрытия, сформированного из частиц фторопласта на алюминиевой поверхности, в зависимости от его толщины представлено на рис. VI,2. Твердость покрытия резко возрастает с увеличением напряженности электрического поля; прямо пропорционально твердости растет адгезионная прочность покрытия.

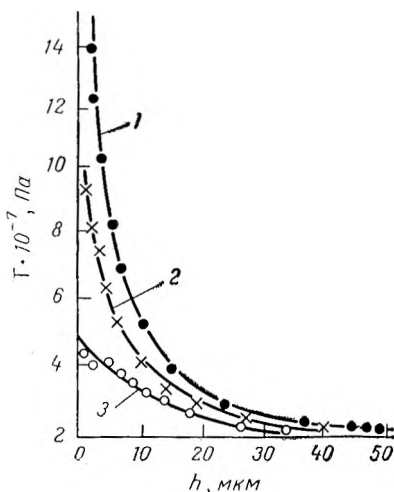


Рис. VI,2. Изменение твердости покрытия из частиц фторопласта в зависимости от его толщины при нанесении частиц на алюминиевую поверхность в отсутствие электрического поля (3) и при наложении электрического поля при потенциале на электроде:

1 — 100; 2 — 50 кВ.

Для выяснения влияния зарядов частиц на адгезионную прочность запыление поверхностей проводили в электрическом поле. Затем выдерживали запыленную поверхность в течение 200 сут и только после этого осуществляли оплавление и формирование покрытий. В этих условиях твердость покрытия снижалась от $20 \cdot 10^7$ до $13 \cdot 10^7$ Па [216]. Такое снижение твердости и адгезионной прочности обусловлено некоторой утечкой заряда при выдерживании запыленной поверхности, уменьшением адгезии частиц, а затем и адгезии пленки. После утечки заряда твердость пленки была все же в 4—5 раз больше твердости пленки, которая сформирована без воздействия электрического поля.

Для выяснения особенностей формирования пленок из заряженных частиц необходимо рассмотреть процесс зарядки частиц, взаимодействие заряженных частиц с поверхностью, а также особенности формирования прилипшей пленки в условиях постоянного воздействия электрического поля.

Зарядка частиц как необходимое условие их адгезии. Зарядка частиц и капель достигается ионным и контактным способами. Кроме того, возможна зарядка частиц под действием трения [217]. Ионная зарядка происходит в результате осаждения ионов на частицах или каплях. Ионы осаждаются вследствие теплового и направленного движения ионов в электрическом поле.

Максимально возможный заряд, получаемый частицей или каплей радиусом r , равен:

$$Q = \left(1 + 2\varepsilon_B \frac{\varepsilon_{\text{ч}} - \varepsilon_B}{\varepsilon_{\text{ч}} - 2\varepsilon_B}\right) Er^2 \quad (\text{VI},2)$$

где $\varepsilon_{\text{ч}}$ и ε_B — диэлектрическая проницаемость материала частиц или капель и воздуха соответственно; E — напряженность электрического поля.

Для токопроводящей частицы в воздухе, когда $\varepsilon_{\text{ч}} = \infty$ и $\varepsilon_B = 1$, максимальный заряд равен:

$$Q = 3Er^2 \quad (\text{VI},3)$$

Формулы (VI,2) и (VI,3) позволяют оценить максимальный заряд частиц или капель, по которому можно судить о значении кулоновской силы [см. уравнение (VI,4)]. Однако практически трудно достигнуть максимального значения заряда. Это объясняется тем, что в сильном электрическом поле заряженные частицы могут самопроизвольно разряжаться. Кроме того, напряженность поля, входящая в формулу (VI,2), будет отличаться от напряженности электрического поля E_0 , не содержащего частицы. Дело в том, что частицы искажают электрическое поле, и его напряженность будет неравномерна. Максимальное значение напряженности $E_{\text{макс}}$ колеблется в пределах $3E_0 < E_{\text{макс}} < 6E_0$. В результате искажения электрического поля ионы осаждаются неравномерно и преимущественно на стороне частиц, противоположной силовым линиям поля. В этих условиях вместо формулы (VI,3) максимальный заряд частицы равен:

$$Q = 12\pi\varepsilon_{\text{ч}}r^2E_0 \quad (\text{VI},4)$$

Учитывая особенности зарядки частиц в связи с искажением напряженности электрического поля, можно оценить предельное значение напряженности, когда дальнейшая зарядка частиц не имеет места. При $6E_0 > 30$ кВ/см происходит ионизация частиц, в результате чего заряд их уменьшается. При $E_0 > 5$ кВ/см максимальный заряд частицы можно подсчитать по формуле (VI,4). Для частиц радиусом 30 мкм максимальный заряд частиц составляет $1,5 \cdot 10^{-13}$ Кл [218]. Такой заряд в соответствии с формулой (VI,1) и с учетом ранее полученных данных [1] позволяет считать, что произойдет усиление адгезионного взаимодействия за счет кулоновских сил.

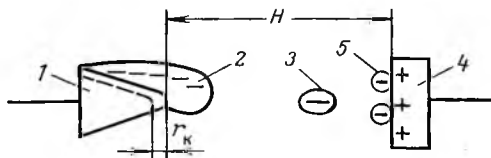


Рис. VI,3. Зарядка и образование капель в результате контакта с электродом:
1 — электрод; 2 — слой жидкости; 3 — заряженная капля; 4 — поверхность субстрата; 5 — капли на поверхности субстрата.

Зарядку частиц и, особенно, капель можно осуществить контактным способом (рис. VI,3). На поверхности одного из электродов 1, имеющего, как правило, игольчатую форму, в результате подачи потенциала возникает заряд с поверхностной плотностью q . Этот заряд передается слою жидкости 2. Под воздействием электрического поля слой жидкости вытягивается по направлению силовых линий до тех пор, пока не произойдет отрыв отдельных капель 3. Образовавшиеся капли несут заряд, максимальное значение которого можно подсчитать по формуле [217]:

$$Q = r^2 [1 - \kappa \cdot 10^{-12} (\epsilon R_V / H^2) (U - U_k)] \{U / [r_k \ln(2H / r_k)]\} \quad (\text{VI,5})$$

где r — радиус капли; κ — опытный коэффициент; ϵ и R_V — диэлектрическая проницаемость и удельное объемное сопротивление жидкости, из которой формируется адгезив; H — расстояние от распылителя до субстрата; U_k — напряжение, соответствующее появлению коронного разряда; r_k — радиус кромки распылителя в соответствии с рис. VI,3.

Удельное объемное сопротивление обратно пропорционально удельной объемной электропроводности, т. е. $R_V = 1/\rho$.

Контактная зарядка частиц и капель может происходить на щелевых, чашечных, грибковых и дисковых распылителях. Зарядка порошков может осуществляться при распылении их через сито, к которому подводят определенный потенциал. Зарядка частиц может осуществляться в поле коронного разряда. Обычно коронный разряд направляют навстречу потоку движущихся частиц.

Коронная зарядка капель по сравнению с зарядкой частиц имеет ряд преимуществ. Если с помощью индукционного электрода можно зарядить жидкости, обладающие удельным объемным сопротивлением менее 10^7 Ом·м, то с помощью коронирующего электрода можно зарядить практически все жидкости, объемное удельное сопротивление которых изменяется от 90 (вода) до $9,0 \cdot 10^8$ Ом·м (бензин). При этом заряд капель увеличивается в 3 раза [219].

Для нанесения покрытий в электрическом поле разработано сравнительно большое число различных установок, отличающихся друг от друга по габаритам, конструкции электрода и другими особенностями. Между запыляемой поверхностью и электродом создается электрическое поле. Под действием этого поля заряженные частицы испытывают действие силы, которая равна:

$$F_q = 1/12 E_1^2 r^2 \quad (VI,6)$$

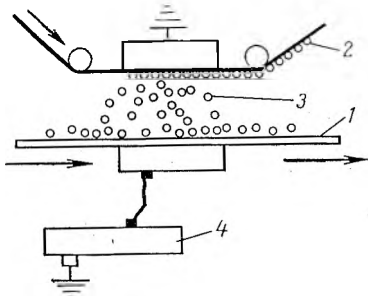


Рис. VI,4. Схема установки для получения покрытий на движущейся поверхности: 1 — транспортирующая лента; 2 — движущаяся поверхность, выполняющая роль субстрата; 3 — слой частиц; 4 — источник высокого напряжения.

Эта сила определяет возможность движения частиц вдоль силовых линий электрического поля. Она должна превышать вес частиц и сообщать им определенное ускорение. Если плотность частиц составляет 4 г/см^3 , а напряженность электрического поля равна 30 кВ/см , то под действием силы F_q будут двигаться частицы диаметром менее 1000 мкм . Таким образом, под действием электрического поля будет происходить движение к субстрату довольно крупных частиц.

Перенос частиц электрическим полем может осуществляться между двумя движущимися поверхностями (лентами): нижней — транспортирующей, верхней — выполняющей роль субстрата (рис. VI,4). При переносе частиц будут действовать следующие силы: электрические, вес частиц, аутогезионная и адгезионная.

Образование прилипшего слоя частиц зависит от скорости движения лент, расстояния между ними, свойств материала частиц и ряда других факторов [220].

На сферическую частицу радиусом r из электропроводного материала при напряженности поля E действует сила, максимальное значение которой можно подсчитать по формуле (VI,6). Если на поверхности субстрата имеется слой прилипших частиц, то сила, которая определяет переход частиц от одной ленты к другой, будет равна: $F_q = 9/16 E_2^2 r^2$. Сопоставляя эту силу с силой, рассчитанной по уравнению (VI,6), получим оптимальное значение величины E_2 , которая равна: $E_2 = 0,267 E_1$.

На основании приведенных соотношений с учетом уравнения (VI,6) можно получить максимальный заряд частиц в этих условиях: $Q = (E_1 - 3E_2) r^2$

Значения этого заряда получены при условии, когда напряженность поля соответствует пробойной напряженности, т. е. $E_1 = E_{пр}$.

Если на ленте находится слой прилипших частиц, то заряд можно определить по следующей формуле:

$$Q = 3/4 E_2 r^3 \quad (VI,7)$$

В отличие от формулы (VI,3) в условиях, когда происходит перенос частиц с одной движущейся поверхности на другую (см. рис. VI,4), заряд частиц будет пропорционален кубу радиуса, а не квадрату радиуса частиц.

Влияние свойств контактирующих поверхностей и среды на адгезию пленок в электрическом поле. В соответствии с формулами (VI,3 и (VI,7) заряд частиц, а впоследствии и их адгезия зависят от напряженности электрического поля и размеров частиц. Однако эти формулы не позволяют в полной мере оценить адгезионную прочность сформированных из слоя частиц пленок, так как они не учитывают ряд других параметров.

Одним из важнейших параметров, при помощи которого можно оценить пригодность материалов для распыления в электрическом поле и их возможную адгезию, является удельное объемное сопротивление R_V . Опыты показывают, что нижнего предела этой величины практически не существует. При низком удельном объемном сопротивлении материала необходимо только учитывать возможность утечки заряда при контакте с поверхностью, о чем будет речь идти ниже. В то же время при увеличении удельного сопротивления выше 10^6 Ом·м заряд частицы снижается. Если заряд частиц, имеющих удельное сопротивление в пределах от 10^4 до 10^6 Ом·м принять за 100%, то при увеличении удельного сопротивления до 10^7 Ом·м заряд частиц снижается на 50%.

Удельное объемное сопротивление материала определяет связь между зарядом частиц и их радиусом. Эту связь можно представить в следующем виде [222]:

$$Q = Ar^n \quad (\text{VI},8)$$

где A и n — опытные коэффициенты.

Согласно экспериментальным данным при распылении жидкостей коэффициент n равен 1,8—2,2. На величину коэффициента A оказывает влияние прикладываемое напряжение на электроде U , объемный расход жидкости или порошка G и физико-химические свойства материала порошка или жидкости. С увеличением напряжения U наблюдается пропорциональный рост коэффициента A , а увеличение расхода G обуславливает некоторое его снижение. В целом заряд частиц Q уменьшается обратно пропорционально величине $G^{0,5}$.

Абсолютное значение коэффициента A зависит от удельной электропроводности ρ и диэлектрической проницаемости ϵ материала частиц или капель. Прямую зависимость между ϵ , ρ и коэффициентом A установить трудно. Однако при удельной электропроводности выше $8 \cdot 10^{-5}$ (Ом·м) $^{-1}$ наблюдается снижение коэффициента A и заряда частиц соответственно. Оптимальное значение удельной электропроводности для капель жидкости можно считать равным 10^{-4} — $5 \cdot 10^{-6}$ (Ом·м) $^{-1}$, а диэлектрической проницаемости 6—12.

С учетом влияния удельной электропроводности ρ и расхода G можно вместо формулы (VI,8) использовать следующее уравнение:

$$Q = (A_R \rho^2 / G^{0,5}) (U - U_0) \quad (\text{VI},9)$$

где A_k — опытный коэффициент, измеряемый в $(\text{см} \cdot \text{с})^{0,6}$; U_0 — напряжение, характеризующее начало процесса распыления жидкости.

В случае распыления жидкости коэффициент A_k равен $7,6-7,8 (\text{см} \cdot \text{с})^{0,5}$.

Обобщая экспериментальные данные, можно сделать заключение, что для удовлетворительной адгезии капель и твердых частиц необходимо, чтобы материалы этих частиц соответствовали следующим требованиям [223]:

Материалы частиц	Жидкие	Твердые
Удельное электрическое сопротивление, Ом·м . . .	$10^8-5 \cdot 10^8$	$10^{10}-10^{16}$
Диэлектрическая проницаемость	6-10	2-3

Размер частиц и капель влияет не только на заряд этих частиц [см. формулы (VI,8) и (VI,9)], но и на число прилипших частиц.

Количественно адгезию частиц оценивают при помощи величины M , характеризующей массу частиц, прилипших к единице поверхности субстрата. Величина M зависит от размера частиц, напряженности электрического поля E и времени.

В зависимости от времени τ масса прилипших частиц может характеризоваться при помощи следующего уравнения:

$$M = M_{\text{макс}}(1 - e^{-\kappa_1 \tau}) \quad (\text{VI}, 10)$$

где κ_1 — опытный коэффициент, зависящий от свойств порошка и напряженности поля.

Зависимость количества прилипшего порошка от напряженности электрического поля характеризуется S-образными кривыми (рис. VI,5). Кроме того, эта зависимость определяется конструкцией электрода. Для всех применяемых электродов нижний перегиб S-образной кривой наблюдается при напряженности электрического поля 3,0—3,5 кВ/см, а верхний перегиб — при напряженности электрического поля 5,0—5,5 кВ/см. На той части S-образной кривой, которая соответствует напряженности поля от 3,5 до 5,0 кВ/см, имеет место прямо пропорциональная зависимость между количеством прилипшего порошка и напряженностью электрического поля.

При оценке размеров капель, применяемых для формирования слоя жидкости, следует учитывать условия образования этих капель под действием электрического поля. Размер капель жидкости связан не только с напряженностью электрического поля в данной точке E_1 , но и с поверхностным натяжением жидкости. Эту связь, в частности, можно представить при помощи следующей формулы [217]:

$$r_{\text{макс}} = K_2 \sigma_{\text{жг}} / (K_3 q^2 + \varepsilon E_1) \quad (\text{VI}, 11)$$

где K_2 и K_3 — опытные коэффициенты; $\sigma_{\text{жг}}$ — поверхностное натяжение жидкости; q — плотность поверхностного заряда на капле.

В соответствии с формулой (VI,11) капли жидкости, радиус которых превышает $r_{\text{макс}}$, под действием электрического поля будут дробиться на более мелкие капли.

Таким образом, на адгезию частиц и капель, а также сформированных из них покрытий будут оказывать влияние размеры частиц или капель, удельная электропроводность материала и его диэлек-

трическая проникаемость, а также условия зарядки частиц или капель. Для определения адгезионной прочности некоторых систем следует обратиться к экспериментальным данным.

Адгезия в зависимости от свойств материала пленки. При оценке адгезионной прочности конкретных систем следует иметь в виду, что адгезионная прочность сформированных из частиц пленок оценивается по количеству прилипшего порошка и его адгезии.

Замечено [221], что полярные материалы в электрическом поле получают больший заряд и лучше осаждаются, чем неполярные. Причем масса прилипших частиц прямо пропорциональна диэлектрической проникаемости. Так, для порошка поликапроамида, диэлектрическая проникаемость которого равна 3,6, масса прилипшего порошка составляет $0,03 \text{ г/см}^2$ при напряженности поля $2,5 \text{ кВ/см}$. В данном случае значение диэлектрической проникаемости будет сравнительно небольшим и поэтому масса прилипшего порошка не столь значительна.

При напряженности поля выше 4 кВ/см адгезионная прочность зависит от проводимости материала частиц. Чем больше проводимость материала частиц, тем быстрее они разряжаются и теряют свои адгезионные свойства [221].

При оценке влияния напряженности поля на адгезию необходимо учитывать размеры частиц. Влияние напряженности электрического поля на массу прилипшего порошка поливинилбутирала в зависимости от размеров частиц характеризуется следующими данными [224]:

Напряженность электрического поля, кВ/см	10	30	50
Масса прилипшего порошка (в г), состоящего из частиц диаметром до 70 мкм	50	160	210
более 70 мкм	30	80	190

При оценке массы прилипших частиц следует иметь в виду, что в работе [224] не указан размер поверхности субстрата. Поэтому приведенные данные следует рассматривать как относительные, которые характеризуют массу прилипшего порошка в зависимости от напряженности электрического поля.

С увеличением напряженности электрического поля имеет место рост массы прилипшего порошка. Более мелкий порошок оседает в большем количестве и быстрее, что, по-видимому, связано с его повышенной адгезионной способностью [4]. При напряженности

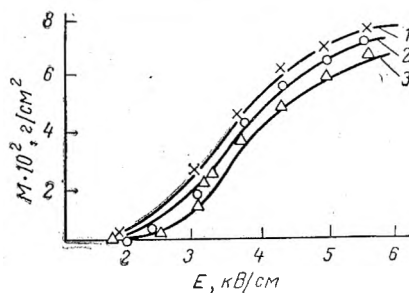


Рис. VI.5. Масса прилипших частиц в зависимости от напряженности электрического поля для электродов различной конструкции: 1 — игольчатый; 2 — пластинчатый; 3 — ленточный.

электрического поля до 5 кВ/см лучше осаждаются частицы полиэтилена, диаметр которых равен 75—160 мкм. При увеличении напряженности поля выше 5 кВ/см преимущественно осаждаются крупные частицы диаметром 160 мкм [221].

Для усиления адгезионного взаимодействия обычно нельзя ограничиваться рекомендацией какого-либо одного параметра применяемого порошка. Так, для получения беспористых и равномерных по плотности покрытий следует применять полимерные порошкообразные материалы с размером частиц в пределах 20—120 мкм с электрическим сопротивлением материала от 10^8 до 10^{14} Ом·м. Подобные порошки можно наносить в электрическом поле при средней плотности $3 \cdot 10^5$ (А·с)/м² [225]. При нанесении эпоксидных порошков используется электрическое поле напряженностью 10—15 кВ. При этом размер частиц порошка колеблется в пределах 50—160 мкм, диэлектрическая проницаемость материала порошка составляет 5,9—8,5, а удельное сопротивление равно $7,5 \cdot 10^{11}$ Ом·м [226].

Для усиления адгезионной прочности порошкообразных лакокрасочных материалов, получаемых распылением в электрическом поле, желательно, чтобы частицы были сферическими и их размер колебался в пределах 40—100 мкм, а материал частиц обладал возможно большим электрическим сопротивлением [227].

Для создания лакокрасочных покрытий применяют порошки поливинилхлорида, акрила, полиамида и эпоксидных смол с диаметром частиц 40—100 мкм. Широкое применение получили покрытия, которые образуются в результате электроосаждения порошков таких полимерных материалов, как политетрафторэтилен, полиэтилен и полиуретаны [197]. Масса прилипшего порошка зависит от свойств поверхности электрода. Исследовали влияние материала электрода на адгезию порошка полиэтилена, когда в качестве электрода использовали металл (латунь) и диэлектрик (плексиглас). Зависимость прилипшего порошка полиэтилена от потенциала, подаваемого на электрод, и материала электрода будет следующей [228]:

Потенциал на электроде, кВ	10	20	30	40
Масса прилипшего порошка (в г) на электроде				
из латуни	0,03	0,45	1,4	2,1
из плексигласа	0,03	0,10	0,25	0,35

При использовании в качестве электрода латуни масса прилипшего порошка значительно больше, особенно при потенциале 30—40 кВ, чем при использовании электрода из диэлектрика.

Адгезия частиц и пленок, получаемых в процессе электроосаждения, зависит от влажности воздуха. Масса прилипших частиц поликапроамида при относительной влажности воздуха 40% и напряженности электрического поля $(1,75 \div 5,00) \cdot 10^3$ В/см составляет 0,8—2,65 г/см², а при увеличении относительной влажности до 55% масса прилипших частиц уменьшается и составляет 0,4—1,2 г/см². Поликапроамид, являющийся гигроскопичным материалом, адсор-

бирует воду, в результате чего усиливается его проводимость, снижается заряд частиц и их адгезия [221].

Адгезия и формирование слоя прилипших частиц и покрытия происходят во времени. Обычно это время сравнивают со временем зарядки частиц в электрическом поле. Время заряда частиц составляет доли секунды, а время адгезии исчисляется минутами [224]. Причем для каждого материала время адгезии может быть различным.

Адгезионная прочность покрытия даже к одной и той же поверхности зависит от способа очистки этой поверхности (см. с. 147). Если для усиления адгезионной прочности использовать грунт, в состав которого входят такие наполнители, как $\text{Ст}_2\text{O}_3$, то после очистки шкуркой и обезжиривания адгезионная прочность фторопласта к стальной поверхности (Ст-3) увеличивается от $0,1 \cdot 10^3$ до $2,5 \cdot 10^3$ Дж/м² [229].

Таким образом, на адгезию частиц и сформированных из них покрытий оказывает влияние не только материал частиц, но и свойства поверхности субстрата, а также материал электрода, генерирующего электрическое поле.

Особенности адгезии пленок, испытывающих действие электрического поля. После осаждения частиц или капель на поверхности субстрата и образования прилипшей пленки электрическое поле может оказать влияние на адгезионную прочность пленок.

В результате контакта частиц с поверхностью их заряд может уменьшаться вследствие проводимости зоны контакта. Предельный заряд, который остается на частице после ее разрядки, зависит не только от проводимости частицы и диэлектрической проницаемости материала частиц, но и определяется электрическим сопротивлением в зоне контакта, так называемым переходным сопротивлением. Поэтому кулоновские силы, определяемые по формуле (VI,1), будут в конечном счете обусловлены тем остаточным зарядом, который несет частица уже после контакта с поверхностью. Этот заряд, как правило, меньше, а в некоторых случаях существенно меньше заряда, который приобрела частица в электрическом поле. Адгезия пленок, сформированных из слоя прилипших частиц, определяется остаточным зарядом частиц, а не их начальным. Более подробные сведения о роли кулоновских сил в формировании адгезионного взаимодействия частиц можно найти в работе [4].

После контакта капель с поверхностью субстрата происходит их растекание, слияние и образование сплошного слоя жидкости. Одновременно происходит стекание зарядов с капель подобно тому, как это имеет место при контакте частиц.

Стекание зарядов может происходить лишь частично. В данном случае в прилипшем слое будут находиться остаточные заряды, которые могут оказать отрицательное воздействие на дальнейшее формирование пленки. Причиной этого является возникновение сил отталкивания между одноименно заряженными частицами, а также возможность пробоя между адгезивом и субстратом.

Для определения адгезии пленок, сформированных из заряженных частиц или капель, необходимо сопоставить напряженность E_n ,

возникающую в пленке, с напряженностью $E_{пр}$, соответствующей пробой пленки. Тогда условия адгезии пленки можно выразить следующим образом:

$$E_{п} < E_{пр} \quad (VI,12)$$

Рассмотрим условие (VI,12) для случая, когда в пленке имеется остаточный заряд. Напряженность в пленке будет равна: $E_{п} = U_{п}/h$, где $U_{п}$ — падение напряжения в прилипшем слое толщиной h . Падение напряжения в пленке, образованной из слоя прилипших частиц или капель в результате затвердевания жидкости, можно подсчитать по следующей формуле [217]:

$$U_{п} = A(U - U_{к}) U h R_{V} D_{р} / [D_{ф}^2 H^2 \ln(2H/r)] \quad (VI,13)$$

где U , $U_{к}$ — напряжение источника питания и соответствующее напряжение коронного разряда; R_{V} — удельное объемное сопротивление материала пленки; $D_{р}$, $D_{ф}$ — диаметр распылителя и площади контакта факела распыляемого вещества соответственно; H — расстояние между электродами; r — радиус коронирующего электрода.

Формула (VI,13) справедлива при условии, когда покрытие формируется в результате распыления жидкости или порошка.

Для того чтобы исключить пробой в образовавшемся покрытии, необходимо выполнить следующее условие:

$$E_{п} < A(U - U_{к}) U R_{V} D_{р} / [D_{ф}^2 H^2 \ln(2H/r)] \quad (VI,14)$$

Из формулы (VI,14) следует, что одним из основных свойств материала, определяющих возможность пробоя, является удельное сопротивление R_{V} образующейся прилипшей пленки. Зная это сопротивление, можно по формуле (VI,14) подсчитать вероятность пробоя пленки и ее адгезионную прочность.

Причиной появления напряжения $U_{п}$ является образование дополнительного поверхностного заряда в пленке плотностью $q_{п}$. Этот заряд обусловлен остаточным зарядом частиц или капель. Поверхностная плотность заряда связана с напряжением U следующей формулой:

$$q_{п} = A(U - U_{к}) U R_{V} D_{р} \varepsilon / [4\pi D_{ф}^2 H^2 \ln(2H/r)] \quad (VI,15)$$

В этой формуле приняты те же обозначения, что и в предыдущей формуле.

Поверхностная плотность заряда зависит также от удельного объемного сопротивления. Если удельное объемное сопротивление R_{V} находится в пределах от 10^4 до 10^7 Ом·м, то поверхностная плотность заряда имеет положительный знак, что способствует дальнейшему осаждению частиц и формированию прилипшей пленки. В диапазоне удельного объемного сопротивления 10^7 — 10^8 Ом·м может происходить перезарядка пленки от положительного до отрицательного значения. При удельном сопротивлении прилипшей пленки, превышающем 10^8 Ом·м, заряд пленки будет отрицательным, т. е. одноименным с зарядом частиц или капель, наносимых на пленку.

Тогда между уже сформировавшейся пленкой и частицами, которые должны осаждаться на ней, возникает отталкивание и дальнейшее осаждение частиц или капель, а также формирование пленки может прекратиться [217].

При дальнейшем повышении удельного сопротивления материала пленки возможно возникновение пробоя между пленкой и заземленной поверхностью субстрата. Образуется так называемая «обратная корона», в результате чего в газовую среду могут иницироваться положительные ионы. Обратная корона ухудшает адгезию и в этом смысле является нежелательным явлением.

Теперь рассмотрим возможность пробоя, т. е. выполнение условия (VI,12) применительно к диэлектрикам. На диэлектриках возникает потенциал, направленный противоположно внешнему электрическому полю, и стекание зарядов частиц будет затруднено. Все это приводит к росту плотности зарядов q_n на прилипшей пленке, повышению ее потенциала и напряженности, которая может превысить пробойное напряжение.

Напряжение, возникающее в пленке в сильных электрических полях (выше 10^5 В/см), применительно к прилипшей пленке в условиях коронного разряда будет равно:

$$U = ih/\rho S \quad (\text{VI},16)$$

где i — сила тока, стекающего с единицы длины коронирующего электрода; h — толщина пленки; ρ — удельная объемная электропроводность; S — периметр площади, занимаемой прилипшей пленкой.

Если пленка имеет форму круга, то периметр прилипшей пленки определяется как $S = 2\pi R$, где R — радиус прилипшей пленки.

Удельная электропроводность в этих условиях вычисляется по формуле:

$$\rho = ih/U2\pi R \quad (\text{VI},17)$$

Из уравнения (VI,17) следует, что удельная электропроводность пленки зависит от силы тока при данной толщине пленки и напряжении коронирующего электрода. С увеличением толщины пленок, например, из фторопласта марки Ф-015 от 160 до 300 мкм [230] при напряжении на коронирующем электроде 25 кВ величина ρ снижается от $7,66 \cdot 10^{-13}$ до $2,86 \cdot 10^{-13}$ (Ом·м) $^{-1}$.

Удельная электропроводность уменьшается с увеличением напряжения коронирующего электрода. Так, при толщине пленки 160 мкм с увеличением напряжения коронирующего электрода от 25,0 до 37,5 кВ удельная электропроводность снижается почти в десять раз. Такое снижение в соответствии с уравнением (VI,16) будет определять уменьшение напряжения U , которое возникает в пленке. В свою очередь, понижение U и E_n , соответственно, согласно условию (VI,12) будет способствовать усилению адгезии пленки при воздействии электрического поля.

Если осадительный электрод выполняет роль субстрата, то напряженность прилипшей к нему пленки равна:

$$E_n = i/\rho \quad (\text{VI},18)$$

Плотность тока i на осадительном электроде зависит от диэлектрической проницаемости материала пленки.

Напряженность $E_{пр}$, соответствующую пробоем пленки и определяющую правую часть условия (VI,12), можно найти экспериментально. Так, пробойная напряженность лакокрасочных пленок, сформированных из меламиноалкидной эмали, колеблется в пределах $(0,74 \div 1,16) \cdot 10^6$ В/см, т. е. является достаточно высокой.

В заключение перечислим те свойства материала пленки (диэлектрическая проницаемость, удельное сопротивление), которые обуславливают основные процессы, предшествующие и сопутствующие формированию адгезионного взаимодействия пленок в электрическом поле [217]. Такое перечисление дано в табл. VI,1.

● ТАБЛИЦА VI,1. Основные стадии образования прилипшей пленки и необходимые для этого параметры

Стадии процесса	Диэлектрическая проницаемость	Удельное сопротивление	Поверхностное натяжение (для капель)
Зарядка	Низкая	Низкое	Не влияет
Осаждение	Высокая	»	»
Растекание	Не влияет	Высокое	Низкое
Пробой	»	Низкое	Не влияет

Для более эффективного образования прилипшего слоя на поверхности субстрата необходимо обеспечить сравнительно низкое удельное сопротивление.

Удельное сопротивление не влияет на процесс формирования пленок за исключением стадии растекания в случае нанесения капель. Влияние диэлектрической проницаемости на стадии зарядки частиц и их осаждения является противоречивым: с одной стороны, для эффективной зарядки требуется низкая диэлектрическая проницаемость, а с другой стороны, в случае осаждения она должна быть относительно высокой.

На основании обобщения экспериментальных данных и с учетом всех стадий процесса формирования пленки можно сделать заключение, что для обеспечения надежной адгезии пленок в электрическом поле в случае распыления жидкости диэлектрическая проницаемость должна быть в пределах 3—7, а удельное электрическое сопротивление не должно превышать $5 \cdot 10^5$ Ом·м.

● § 24. Адгезия пленок, сформированных в результате подачи потенциала на поверхность субстрата

Особенности адгезии пленок, наносимых на заряженную поверхность. Усиление адгезии частиц и капель может быть достигнуто путем подачи потенциала на поверхность субстрата, которая выполняет роль электрода. Под действием электрического поля происходит

упорядоченное движение частиц или капель, осаждение их на субстрате и образование пленок. Эти процессы могут осуществляться как в воздушной, так и жидких средах. Движение частиц в жидкости под действием электрического поля может происходить в результате электрофореза. Кроме того, в жидкости возможно образование покрытий, главным образом металлических, в результате электроосаждения. Роль субстрата в этом случае выполняет катод, а электрический ток проходит через раствор электролита.

Покрытия в результате электрофоретического осаждения частиц образуются на платиновых поверхностях [231]. При этом пленки формируются из следующих частиц: висмута и сурьмы диаметром выше 1 мкм; алюминия диаметром от 4 до 20 мкм; никеля, восстановленного из раствора сульфата гипофосфатом, диаметром частиц 0,2—13 мкм; свинца, восстановленного из растворов нитрата цинка, диаметром 0,3—8 мкм.

Электроосаждение может происходить в воздушной среде. В этих условиях электрод, который соединен с положительным или отрицательным зарядом источника, погружают в кипящий слой. Этот слой состоит из взвешенных твердых частиц. Субстрат, соединенный с землей, становится одним из электродов, к которому прилипают частицы, образующие впоследствии прилипший слой и пленку.

Возможны другие методы образования пленки с использованием электрического поля в воздушной среде. Схема одного из них приведена на рис. VI,6 [232]. Порошок полимерного материала (в частности, полиэтилена) взмучивается при помощи мешалки 2, на которую подается высокое напряжение, что обеспечивает одновременную зарядку частиц. Заряженные частицы начинают двигаться к поверхности субстрата, который имеет заряд, противоположный заряду частиц.

Таким образом, под воздействием электрического поля происходят следующие процессы: перевод частиц в аэрозольное состояние, их зарядка и движение к поверхности субстрата, а также адгезия к этой поверхности. Впоследствии осуществляется расплавление частиц или их уплотнение каким-либо другим способом и образование пленки.

Рассмотренные случаи (образование пленок в результате электрофореза и при осаждении взвешенных в воздухе частиц) характерны для формирования пленок из слоя прилипших частиц. В случае электроосаждения происходит непосредственное образование прилипшей пленки в результате процессов, происходящих в электролите.

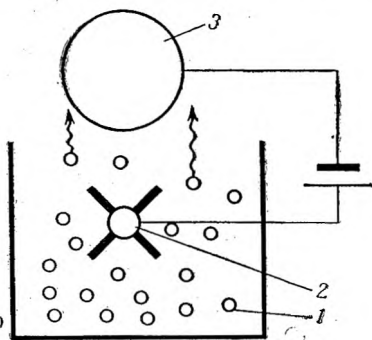


Рис. VI,6. Схема установки для получения пленок электрофоретическим методом: 1 — кипящий слой частиц; 2 — мешалка; 3 — поверхность, выполняющая роль субстрата.

Адгезия пленок, образованных в результате электроосаждения. Электроосаждение является методом образования пленок, когда в качестве субстрата применяют токопроводящий материал. Субстрат погружают в водный раствор соли более электроположительного по сравнению с материалом субстрата металла. Происходит осаждение на поверхности субстрата металлов, находящихся в виде ионов в растворе электролитов. Субстрат является катодом [29]. Одновременно с этим образуется пленка адгезива, взаимодействующая с поверхностью субстрата. Как правило, образовавшаяся пленка отличается по цвету от исходной поверхности, т. е. формирование адгезионной связи можно наблюдать визуально.

Для выбора раствора ионов металла, из которых впоследствии будет формироваться пленка, необходимо руководствоваться электрохимическим рядом напряжений. Металлы, ионы которых находятся в растворе, должны быть расположены в ряду напряжений правее металла субстрата. Так, для создания пленок на стальных поверхностях могут быть использованы растворы солей следующих металлов: Ni^{2+} , Sn^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ и Au^{3+} . Если в качестве субстрата применять медь, то можно использовать растворы солей следующих металлов: Hg^{2+} , Ag^+ и Au^{3+} [29].

Образование металлических пленок в результате электроосаждения происходит в несколько стадий, к числу которых можно отнести: адсорбцию ионов металла на электроде (субстрате) и разрядку этих ионов; образование зародышей пленки, диффузию их и вхождение в решетку металла; рост прилипшей пленки путем образования новых и разрастания старых зародышей.

Адгезионная прочность образовавшихся электроосаждением металлических пленок зависит от дислокационного строения поверхности металлов [233]. На поверхности металла, выполняющего роль субстрата, имеются активные участки, на которых возникают зародыши пленки. Активные участки поверхности и их долю по отношению к общей поверхности можно найти по величине поляризации в момент включения электрического напряжения. Поляризация, в свою очередь, определяется состоянием поверхности металлов, наличием окислов и другими причинами. Таким образом, адгезионная прочность полученных электроосаждением пленок зависит не только от природы металла, но и от состояния его поверхности.

Рассмотрим прежде всего влияние металлической поверхности субстрата на адгезионную прочность металлической пленки. В случае, когда роль адгезива выполняет никель, адгезионная прочность к различным металлическим поверхностям субстрата изменяется в следующей последовательности: ковкая сталь — 5,06; мягкая сталь — 4,43; латунь — 3,73; сплав марганца с бронзой — 3,51; мягкая сталь с цементным слоем — 3,42; ковкая сталь с добавками никеля, хрома, молибдена — 3,36; медь — 2,91; никель электролитический — 2,59; алюминий — 0,55 [233]. Адгезионную прочность определяли методом нормального отрыва; приведенные здесь значения следует умножить на 10^5 , с тем чтобы величина адгезионной прочности выражалась в Па.

Изменение адгезионной прочности никеля к различным сортам стали связано с наличием карбидных участков, к которым адгезионная прочность пленки никеля сравнительно мала. Адгезионная прочность пленок на стальной поверхности находится в соответствии с твердостью исходной поверхности. Увеличение твердости поверхности стали от 260 до 620 единиц (по Роквеллу) приводит к уменьшению адгезионной прочности хромового покрытия от $6,15 \cdot 10^8$ до $5,4 \cdot 10^8$ Па. Адгезионная прочность закаленной стали с железной пленкой составляет $4,25 \cdot 10^8$ Па. Если поверхность стали нормализована, то адгезионная прочность увеличивается до $4,5 \cdot 10^8$ Па [234].

Таким образом, с увеличением твердости стальной поверхности, используемой в качестве субстрата, наблюдается тенденция снижения адгезионной прочности электролитически образованных пленок. Присутствие углерода в стали способствует снижению адгезионной прочности. Так, адгезионная прочность никеля к мягкой стали составляет $4,43 \cdot 10^8$ Па, а к цементированной — снижается до $3,42 \cdot 10^8$ Па.

На адгезионную прочность влияет метод обработки поверхности субстрата. Адгезия медной пленки со шлифованным никелем меньше, чем с полированным. После шлифования и полирования на поверхности субстрата деформируется тонкий слой, который и определяет адгезию. Чем грубее обработка (шлифование по сравнению с полированием), тем слабее этот слой и меньше адгезионная прочность к нему [233, 234].

Влияние на адгезию промежуточного слоя. В процессе электроосаждения, а также под влиянием жидкой среды на поверхности субстрата образуется промежуточный слой, который может регулировать величину адгезионного взаимодействия. Рассмотрим различные причины возникновения этого слоя и его влияние на адгезию.

В случае адгезии никеля к латуни роль такого промежуточного слоя выполняет медь. В результате предварительного выдерживания латуни в сернокислом электролите образуется промежуточный слой меди, который обуславливает рост адгезионной прочности пленки никеля от $0,63 \cdot 10^8$ до $1,26 \cdot 10^8$ Па. После травления поверхности латуни наблюдается дальнейшее увеличение адгезионной прочности до $3,72 \cdot 10^8$ Па [233, 234].

Для улучшения адгезии металлических пленок к меди, латуни и серебру травление осуществляют в растворе азотной кислоты. В результате травления стальной поверхности в разбавленной азотной кислоте адгезионная прочность пленки никеля составляет $5,55 \cdot 10^8$ Па. Если проводить только обезжиривание стальной поверхности, а не ее травление, то адгезионная прочность пленки никеля составляет всего $0,88 \cdot 10^8$ Па, а при наличии загрязнений она снижается до $8,6 \cdot 10^6$ Па.

Таким образом, травление является эффективным способом улучшения адгезионной прочности металлических покрытий к металлу.

Как и в других случаях, адгезионная прочность покрытий, образованных электролитическим способом, зависит от наличия окисной

пленки, которая выполняет роль промежуточного слоя. Окисная пленка может способствовать или препятствовать адгезионному взаимодействию. Если окисная пленка является хорошим проводником, то на ней происходит осаждение металла, что способствует росту адгезии. Такая пленка образуется, например, при никелировании поверхности малоуглеродистой стали. Адгезионная прочность пленки никеля настолько велика, что происходит когезионный тип отрыва. Однако в большинстве случаев окисная пленка препятствует адгезии. Снижение адгезии наблюдается на поверхностях, изготовленных из хрома, алюминия, титана и некоторых марок стали. Присутствие окисной пленки на титане ухудшает адгезию никеля. Удаление этой пленки смесью, состоящей из этиленгликоля, плавиковой кислоты и фторида цинка, резко увеличивает адгезионную прочность [234].

Адгезионная прочность зависит не только от наличия, но и от толщины окисной пленки. Влияние толщины окисной пленки исследовано для адгезии никеля к медной поверхности [233]. Окисная пленка меди толщиной 65 нм полностью восстанавливается, растворяется в процессе никелирования и практически не оказывает влияния на адгезионную прочность. В то же время окисная пленка меди толщиной выше 65 нм снижает адгезионную прочность никеля, которая становится равной нулю при толщине окисной пленки в 400 нм, т. е. в этих условиях происходит самопроизвольное нарушение адгезионного взаимодействия.

Изменить адгезионную прочность можно, используя процесс пассивирования* стальной поверхности. Все способы пассивирования стали, кроме обработки в серной кислоте, снижают адгезионную прочность цинковых покрытий. Если без пассивирования адгезионная прочность цинковых покрытий к стали составляет $2,5 \times 10^3$ Дж/м² [234], то в результате пассивирования растворами KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ адгезионная прочность снижается и составит соответственно 1,65; 1,50 и $1,07 \cdot 10^3$ Дж/м². В то время как для цинковых пленок пассивирование стали снижает их адгезионную прочность, для медных пленок пассивирование стали действует на их адгезионную прочность двояко: либо уменьшает, либо увеличивает ее.

Для усиления адгезии промежуточный слой металла должен иметь более положительный потенциал, чем потенциал субстрата, и отрицательный по отношению к потенциалу пленки. Параметр решетки этого слоя должен занимать промежуточное положение между параметрами решетки адгезива и субстрата.

Промежуточный слой может образовываться в результате диффузионных процессов на границе раздела адгезива и субстрата. В большинстве случаев диффузионные процессы сопутствуют адгезионному взаимодействию покрытий, сформированных электролити-

* Пассивированием называют перевод поверхностного слоя металла из активного состояния в пассивное с целью придания ему коррозионной устойчивости.

ческим способом. Однако в некоторых случаях диффузия не проявляется. Отсутствие диффузионных процессов характерно для адгезии пленок никеля и хрома к поверхности железа, а также при нанесении хромовых пленок на никель. В этих условиях диффузионные процессы можно инициировать термообработкой.

Так, в случае адгезии хромовой пленки к хромомолибденовой стали, содержащей 0,3% углерода, после термообработки при 1150 °С в течение 2 ч на стальной поверхности обнаружен промежуточный хромовый слой [233]. Этот слой образовался в результате диффузионных процессов, которые способствуют адгезии. Отжиг, являющийся одним из видов термообработки, улучшает адгезионную прочность пленок хрома и никеля к стальной поверхности. Адгезионная прочность никелевой пленки к стальной поверхности до отжига составляла $8,7 \cdot 10^7$ Па, а после отжига — $34,2 \cdot 10^7$ Па, т. е. увеличивалась в четыре раза. В результате отжига образуется промежуточный слой, который и увеличивает адгезионное взаимодействие. Этим объясняется улучшение адгезии никелевого покрытия к латуни.

Термообработка влияет на адгезию пленок к титану. Для хромовых пленок в результате термообработки при 800 °С в течение 2 ч адгезионная прочность к титану составляет $1,26 \cdot 10^8$ Па, т. е. весьма значительна. В результате термообработки медных пленок образуется промежуточный слой, обогащенный титаном. Вследствие хрупкости этого слоя адгезионная прочность медных пленок к титану равна $6,3 \cdot 10^7$ Па, т. е. в два раза меньше адгезионной прочности хромовых пленок к титану.

В табл. VI,2 приведены значения адгезионной прочности различных пленок на стальных и медных поверхностях [233].

Приведенные данные подтверждают тот факт, что адгезионная прочность металлических пленок к стальным поверхностям больше, чем к медным. Снижение адгезии на меди объясняется свойствами промежуточного слоя.

Рассмотрим далее влияние предварительной обработки стальных и алюминиевых поверхностей на адгезионную прочность некоторых

● ТАБЛИЦА VI,2. Максимальная адгезионная прочность некоторых металлических пленок, полученных электролитическим способом

Субстрат	Адгезив	Адгезионная прочность · 10^{-8} , Па	Субстрат	Адгезив	Адгезионная прочность · 10^{-8} , Па
Сталь	Хром	8,10	Медь	Железо с цирконием	1,50
	Никель	6,61		Никель	3,28
	Железо	5,30		Серебро	2,25
	Медь	2,94		Железо	1,00

металлических пленок. Для разбавленного цианистого электролита * после обезжиривания и декапирования (см. с. 148) стальной поверхности в растворе серной кислоты максимальная адгезионная прочность пленки меди составляет $8,91 \cdot 10^7$ Па при плотности тока $0,7$ А/дм². Если вместо декапирования обработку стальной поверхности проводить концентрированной азотной кислотой, то при той же плотности тока адгезионная прочность пленки меди увеличивается почти вдвое и составляет $15,9 \cdot 10^7$ Па. Однако азотная кислота приводит к кристаллизации образующейся пленки, что ухудшает ее внешний вид. Поэтому для обработки применяются смеси различных кислот [233].

При адгезии никелевых пленок к алюминию адгезионная прочность зависит от метода обработки алюминиевой поверхности [235]. В качестве раствора применяли едкий натр с добавлением цинка. Обработка заключалась в двукратном погружении поверхности алюминия в течение 50 с в раствор, температура которого составляла 20 °С. В зависимости от концентрации цинка адгезионная прочность никелевой пленки изменялась следующим образом:

Концентрация цинка, г/л	10	30	50	65	150
Адгезионная прочность никеля [в (Дж/м ²)·10 ²] после обработки алюминия раствором NaOH					
120 г/л	3,2	12,2	5,6	—	—
400 г/л	2,3	—	—	3,3	3,7

Максимальная адгезионная прочность достигается после обработки раствором, содержащим 120 г/л щелочи и 30 г/л цинка.

Таким образом, адгезионная прочность пленок, сформированных электроосаждением, как и в других случаях, зависит от свойств контактирующих поверхностей и методов их обработки.

Адгезия пленок и условия электроосаждения. Адгезионная прочность пленок зависит от условий, при которых проходит процесс электроосаждения (состав электролита, плотность тока, потенциал на электроде и время процесса).

Адгезионная прочность и состав образующейся пленки определяются свойствами электролита. Недостаточная адгезионная прочность меди на стальной поверхности (без ее декапирования) обнаружена при использовании цианистого электролита. Электролиты на основе сульфата и фторбората меди, а также растворы хлористых солей железа обуславливают достаточную адгезионную прочность меди со сталью.

Для повышения адгезионной прочности образующихся пленок в состав электролитов вводят ПАВ [236]. ПАВ способствуют очищению поверхности субстрата, уменьшают удельную поверхностную энергию системы, улучшают смачивание, уменьшают размеры зерен образующихся пленок. В работе [236] исследована роль процесса

* Условное название электролита, в состав которого входят в основном соли циановой кислоты.

смачивания при адгезии свинца, платины и золота, а также типично гидрофобных поверхностей — парафина и плексигласа. С уменьшением краевого угла от 60 до 12° улучшаются адгезионные свойства пленки свинца, так как при этом изменяется структура пленки: вместо рыхлой, крупнокристаллической структура пленки становится гладкой и мелкокристаллической.

Одной из важнейших характеристик электролитического способа образования пленок является плотность тока. Плотность тока определяет сплошность, время формирования и адгезионную прочность пленок. В зависимости от свойств образующихся пленок наблюдается как снижение, так и увеличение адгезионной прочности по мере роста плотности тока. В случае адгезии хромовых пленок к стальной поверхности при увеличении плотности тока от 35 до 50 А/дм² адгезионная прочность снижается от $8,0 \cdot 10^8$ до $6,3 \cdot 10^8$ Па в свежеприготовленном электролите (10 г/л Fe и 15 г/л CrO₃). В «старом» электролите адгезионная прочность уменьшается от $5,0 \cdot 10^8$ до $3,5 \cdot 10^8$ Па [237].

При адгезии железа на меди также наблюдается снижение адгезионной прочности по мере увеличения плотности тока. Так, с увеличением плотности тока от 2 до 40 А/дм² адгезионная прочность снижается от $8,0 \cdot 10^7$ до $2,0 \cdot 10^7$ Па. При низких плотностях тока выделяется водород, что способствует активации поверхности катода. При этом скорость активации поверхности катода должна быть больше скорости формирования пленки. При больших плотностях тока скорость роста пленки опережает скорость активации поверхности, и адгезионная прочность снижается.

При формировании железной пленки на стальной поверхности наблюдается другая зависимость адгезионной прочности от плотности тока. При плотности тока, равной 2 А/дм², адгезионная прочность будет максимальной, равной $5,4 \cdot 10^7$ Па. При снижении и увеличении плотности тока относительно 2 А/дм² происходит снижение адгезионной прочности. Снижение адгезии железных пленок на стальной поверхности при плотностях тока, отличных от 2 А/дм², объясняется образованием гидроксида железа и адсорбцией ее на поверхности.

При формировании алюминиевых пленок на стальной поверхности из растворов сернокислого алюминия максимальная адгезионная прочность будет наблюдаться при плотности тока в пределах 1,3—2,0 А/дм².

Адгезионная прочность пленок зависит от плотности тока, метода обработки поверхности субстрата, температуры электролита и его перемешивания. В частности, предварительное травление стальной поверхности влияет на адгезию пленок. В результате анодного травления в 25%-ой серной кислоте при плотности тока 20 А/дм² в течение 4 мин адгезионная прочность пленки никеля к стальной поверхности составляет $6,61 \cdot 10^8$ Па. Снижение плотности тока вдвое приводит к уменьшению адгезионной прочности до $1,88 \times 10^8$ Па, т. е. адгезионная прочность снижается значительно больше плотности тока.

Определенное влияние на адгезионную прочность оказывает температура электролита. При плотности тока 2 А/дм^2 повышение температуры разбавленного раствора цианистого электролита от 50 до 80°С несколько увеличивает адгезионную прочность медных покрытий на стальной поверхности [233]. В случае адгезии никелевой пленки к стальной поверхности увеличение температуры от 20 до 90°С приводит к резкому снижению адгезионной прочности до нуля [235].

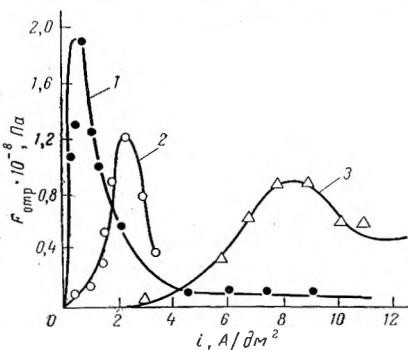


Рис. VI,7. Адгезионная прочность пленки меди на стальной поверхности в зависимости от плотности тока для различных электролитов:

1 — концентрированный цианистый; 2 — пирофосфатный; 3 — этилендиаминный.

На рис. VI,7 показано влияние плотности тока на адгезионную прочность медных пленок к стальной поверхности (Ст-20). Причем данные получены для различных электролитов при интенсивном их перемешивании. Все кривые проходят через максимум. Наибольшей адгезионной прочностью (кривая 1) обладают пленки, формирование которых происходит в цианистом электролите при плотности тока 1 А/дм^2 . Максимальная адгезионная прочность в этих условиях равна $1,89 \cdot 10^8 \text{ Па}$. С увеличением плотности тока адгезионная прочность уменьшается, а при плотности тока $4,5 \text{ А/дм}^2$ адгезионная прочность составляет $5,0 \cdot 10^6 \text{ Па}$. Скорость образования пленки растет с увеличением плотности тока. Поэтому для увеличения скорости осаждения и адгезии меди проводят осаждение с использованием этилендиаминового электролита (кривая 3), из которого при относительно больших плотностях тока ($8-9 \text{ А/дм}^2$) образуются покрытия, адгезионная прочность которых составляет $0,83 \times 10^8 \text{ Па}$.

Таким образом, для различных систем (субстрат — адгезив — раствор) существует оптимальная плотность тока, при которой адгезионная прочность сформированных покрытий становится максимальной.

На адгезионную прочность оказывает влияние не только состав электролита, но и условия его применения, в частности температура раствора и перемешивание, причем перемешивание электролита может действовать на адгезионную прочность по-разному: либо повышая, либо снижая ее. При образовании пленки меди из концентрированных электролитов на основе калиевых солей пирофосфата перемешивание раствора снижает адгезионную прочность. Без перемешивания максимальная адгезионная прочность при плотности тока $1,75 \text{ А/дм}^2$ составляет $26,2 \cdot 10^6 \text{ Па}$, после перемешивания она снижается до $3,1 \cdot 10^6 \text{ Па}$.

Для пирофосфатного электролита на основе натриевых солей при рН раствора от $7,5$ до $9,4$ наибольшая адгезионная прочность

пленок меди, равная $24,0 \cdot 10^6$ Па, получена без перемешивания раствора при плотности тока $1,75$ А/дм². Нагревание раствора до 50 °С увеличивает адгезионную прочность до $26,0 \cdot 10^6$ Па. В условиях нагретого раствора при плотности тока $2,5$ А/дм² перемешивание позволяет увеличить адгезионную прочность до $118,0 \cdot 10^6$ Па, т. е. почти в шесть раз. В данном случае перемешивание способствует упрочению адгезионного взаимодействия.

Таким образом, в зависимости от свойств системы (субстрата, будущего адгезива, электролита и его температуры, плотности тока, перемешивания электролита) можно изменять адгезионную прочность формирующихся пленок. Причем единой рекомендации для различных систем по изменению их адгезионной прочности дать нельзя.

Кинетика и режим процесса электроосаждения. Плотность тока обуславливает время формирования покрытия. Изменение адгезионной прочности пленки никеля к алюминиевой поверхности в зависимости от времени погружения их в раствор, в состав которого входит 120 г/л NaOH и 30 г/л Zn, характеризуется следующими данными:

Время погружения, с	1	10	30	60	120	150
Адгезионная прочность $\cdot 10^{-3}$, Дж/м ²	0	0,7	13,9	13,2	3,6	0

Адгезионная прочность при однократном погружении незначительна и достигает максимального значения при времени погружения 30 с. При времени погружения меньше или больше 30 с адгезионная прочность снижается. Для усиления адгезионной прочности осуществляют двухкратное погружение [232], при этом за 8 — 12 с адгезионная прочность увеличивается до $123 \cdot 10^3$ Дж/м².

Приведенные данные показывают, что в некоторых случаях решающее влияние на адгезионную прочность оказывает не только время нахождения субстрата в электролите, но и число погружений его в этот электролит.

Время процесса электроосаждения зависит от многих факторов, которые определяют и адгезионную прочность. К числу подобных факторов можно отнести свойства раствора и его рН, плотность тока и ряд других. Рассмотрим кинетику процесса электроосаждения на примере формирования пленки меди, выделяющейся из пирофосфатного электролита, когда в качестве субстрата применяют стальную поверхность [233].

Поверхность железа, как и любого другого металла, характеризуется определенным значением потенциала устойчивости φ_y . Потенциал устойчивости отвечает термодинамически устойчивой фазе поверхности субстрата. Значения потенциала устойчивости φ_y приведены в табл. VI,3 с учетом того, что стальная поверхность имеет окислы Fe_2O_3 и Fe_3O_4 . В таблице для сравнения приведены равновесные потенциалы меди φ_p .

Как следует из табл. VI,3, равновесный потенциал меди φ_p для всех выбранных электролитов положительнее потенциала устойчивости железа.

При оценке адгезионной прочности сформированных пленок необходимо учитывать еще потенциал катода φ_k . Когда потенциал

● ТАБЛИЦА VI.3. Влияние на адгезионную прочность меди к стальной поверхности потенциалов контактирующих поверхностей, свойства электролитов и режимов электроосаждения

Условное название электролита, приведенное в работе [233]	Потенциал, В		Плотность тока, А/дм ²	Адгезионная прочность $\cdot 10^{-7}$, Па
	Φ_y	Φ_p		
Пирофосфатный	-0,55	+0,02	2,50	11,8
Этилендиаминный	-0,68	-0,03	8,0	8,25
Синеродистый	-0,73	-0,54	2,0	8,50
Цианистый	0,77	-0,59	1,0	18,50

катода положительнее потенциала устойчивости поверхности субстрата, пленка осаждается только на части поверхности субстрата подвергшейся пассивированию, при этом адгезионная прочность будет незначительная. С увеличением плотности тока потенциал катода становится более отрицательным и приближается к потенциалу устойчивости субстрата. При этом в результате взаимодействия металла субстрата с электролитом исключается образование окислов, а имеющаяся пассивирующая пленка исчезает. Все это приводит к росту адгезионного взаимодействия.

Для пленки меди на стальной поверхности в пирофосфатном электролите зависимость адгезионной прочности от потенциала катода и разности между потенциалом катода и потенциалом устойчивости для случая, когда потенциал устойчивости стальной поверхности равен 0,55 В, характеризуется следующими данными:

Потенциал катода, В	-0,15	-0,27	-0,43	-0,56	-0,63
Разность ($\Phi_c - \Phi_y$), В	+0,40	+0,28	+0,12	-0,01	-0,08
Адгезионная прочность $\cdot 10^{-7}$, Па	0,21	0,59	5,32	8,15	11,8

Из приведенных данных следует, что адгезионная прочность пленки меди к стальной поверхности будет максимальной, когда потенциал катода и потенциал устойчивости близки между собой, разность между ними незначительна, а потенциал катода более отрицателен.

Таким образом, на адгезионную прочность и кинетику процесса формирования адгезионного взаимодействия оказывают влияние потенциалы катода и устойчивости, характеризующие свойства поверхности и электролитов.

Адгезионная прочность пленок, полученных при помощи различных методов электроосаждения. Одним из методов электроосаждения является метод получения пленок, состоящих из металлических частиц с включением в них частиц органической и неорганической природы: окислов и гидроокисей, карбидов, силицидов, каолина, сульфатов, оксалатов, графита, слюды и др. [238]. Пленки, в частности, могут формироваться из никеля с включением в них хрома лантана, цирконата празеодима и двуокиси гафния. В качестве электролитов в данном случае используют растворы, содержащие

NiCl_2 и NiSO_4 . Подход частиц к катоду осуществляется в результате движения потока электролита, т. е. за счет электрофореза. А формирование пленок происходит в результате процесса, свойственного методу электроосаждения, т. е. осаждения ионов металла.

Таким образом, рассматриваемый метод является комбинацией электрофореза и электроосаждения.

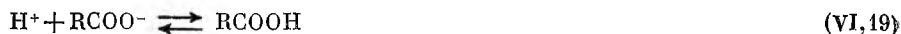
Количество прилипших частиц и формирование пленки зависят от плотности тока, pH среды, условий ее перемешивания, природы частиц и свойств электролита. Повышение плотности тока от 10 до 20 А/дм² приводит к росту содержания хромита лантана в образовавшейся пленке от 1,3 до 2,4% (масс.). Некоторый рост доли этих частиц в сформированной пленке имеет место при увеличении pH среды от 1,0 до 2,0. Оптимальное количество частиц в пленке достигается при концентрации этих частиц в растворе 50 г/л.

На адгезионную прочность никеля и содержание в нем частиц хромита лантана влияют скорость перемешивания раствора и расположение катода. Горизонтальное расположение катода и увеличение скорости перемешивания до 320 об/мин приводят к росту содержания частиц хромата лантана в пленке до 11% (масс.). Причем распределение этих частиц в пленке происходит неравномерно.

Добавка небольшого количества двуокиси гафния [1,8% (масс.)] в никелевую пленку увеличивает адгезионную прочность от $3,0 \cdot 10^8$ до $5,95 \cdot 10^8$ Па, при этом твердость пленки возрастает от $1,10 \cdot 10^7$ до $1,99 \cdot 10^7$ Па [238].

Электроосаждение используют для получения пленок из материалов на основе пленкообразователей, растворимых в воде. В этом случае механизм электроосаждения принципиально отличен от электрофореза и электролиза [239]. Пленкообразователи представляют собой олигомерные электролиты типа RCOOH или $\text{R}(\text{COO})_n\text{Me}$, где $n \geq 2$. Пленкообразователи способны растворяться в слабощелочных водных растворах и теряют растворимость при переходе в кислотную или солевую форму.

Процесс образования прилипшей пленки происходит в несколько стадий. Сначала под действием электрического тока на аноде происходит выделение кислорода и образование ионов водорода. По мере накопления ионы водорода взаимодействуют с анионами пленкообразователя:



С ростом концентрации ионов водорода эта реакция смещается вправо. Образовавшиеся соединения типа RCOOH , обладающие кислыми свойствами, являются нерастворимыми.

Таким образом, суть образования нерастворимых соединений заключается в смещении равновесия (VI,19) в правую сторону.

После выделения осадка пленкообразователя на аноде солевого или кислого характера происходят следующие процессы: уплотнение пленки путем удаления из нее воды в результате электроосмотического обезвоживания (или сиперезиса), которое имеет место при

коалесценции осажденных частиц. Пленка формируется за счет взаимодействия частиц пленкообразователя между собой и с поверхностью субстрата, т. е. под действием аутогезионных и адгезионных связей.

В случае, когда в качестве катода применяют неpassивирующиеся металлы (например, сплавы меди), первая стадия процесса заключается в электрохимическом растворении металла:



Вторая стадия процесса связана с образованием осадка на аноде:



В результате этой реакции образуется осадок в солевой форме. Таким образом, различают кислотную RCOOH и солевую формы $(\text{RCOO})_m\text{Me}$ образующегося осадка.

Металлы, которые используют в качестве электрода, в зависимости от механизма образования осадка можно разделить условно на три группы. К первой группе относятся нерастворимые и пассивирующиеся в процессе электроосаждения металлы (Pt, Al). Образование осадка происходит в этом случае в соответствии с уравнением (VI,19). Ко второй группе относятся металлы и сплавы, характеризующиеся сильным анодным растворением (Cu, Mg, Mn) и образованием солевой формы в соответствии с реакциями (VI,20) и (VI,21). Кроме того, существует промежуточная группа металлов (Zn, Fe, Ag), образование осадков при использовании которых может происходить как по кислотному, так и по солевому механизмам в зависимости от потенциала при электролизе и свойств пленкообразователя. В случае кислотного механизма осаждения может происходить выделение кислорода, который в виде пузырьков отрывается от поверхности анода, образуя при этом дефекты в виде кратеров на поверхности и в глубине прилипшей пленки. Впоследствии может происходить заполнение этих кратеров; однако в результате образования кратеров и последующего их заполнения адгезионная прочность пленки снижается по сравнению со сплошной пленкой [239].

Кроме пленкообразователей в состав пленок могут входить пигменты и наполнители, механизм осаждения которых отличен от механизма образования пленок из пленкообразователей. Пигменты осаждаются на поверхности в соответствии с механизмом электрофоретического образования покрытий. Это означает перенос частиц к аноду под действием электрофореза, возможность укрупнения частиц и образование ориентированных агрегатов. Агрегаты могут прилипать к поверхности анода, вкрапливаться в имеющийся там пленкообразователь, образуя единую пленку. При помощи этого способа можно получать равномерные по толщине пленки даже на изделиях сложной конфигурации, причем адгезионная прочность пленок повышается.

● § 25. Изменение адгезии пленок
при наложении электрического поля

Использование энергии электрического поля для варьирования адгезионного взаимодействия пленок. Электрическое поле может быть использовано двояко: для усиления адгезионного взаимодействия и для отрыва прилипших пленок. Усиление адгезионной прочности под действием электрического поля происходит в результате модификации контактирующих поверхностей. Подобная модификация имеет место под действием коронного разряда при взаимодействии между собой двух пленок лавсана и полиэтилена [15].

Под действием коронного разряда воздух ионизируется. Образовавшиеся в результате этого ионы взаимодействуют с поверхностью полиэтилентерефталата (лавсана). При этом образуются свободные радикалы — кислотосодержащие группы, а также протекает процесс структурообразования и деструкции. Кроме того, возможно накопление избыточного заряда на обрабатываемой поверхности. Объективным показателем процесса модификации поверхности является краевой угол.

Параметрами, от которых зависит модификация лавсановой пленки в поле коронного разряда, являются сила тока, время обработки, потенциал электрода и размер зазора между электродом и обрабатываемой поверхностью. Изменение смачивания и адгезионной прочности пленки лавсана при обработке ее коронным разрядом со скоростью 9 м/мин в зависимости от силы тока будет следующим:

Сила тока, мА	0	0,2	0,3	0,4	0,5
Краевой угол, градус	76	74	72	53	51
Адгезионная прочность, Дж/м ²	13	18	28	100	130

При силе тока менее 0,3 мА происходит довольно слабый коронный разряд, краевой угол практически не изменяется, что свидетельствует об отсутствии процесса модификации поверхности и изменения адгезионной прочности. Наиболее целесообразно вести процесс обработки коронным разрядом при силе тока 0,4—0,5 мА [15]. При этом происходит заметное улучшение смачивания и рост адгезионной прочности.

На адгезионную прочность влияет время обработки поверхности коронным разрядом. Так, для системы лавсан — полиэтилен с увеличением времени обработки от 1 до 6 с краевой угол снижается от 72 до 53°, а адгезионная прочность увеличивается от 20 до 105 Дж/м². Эти данные приведены при силе тока 0,3 мА, потенциале на электроде 19 кВ, расстоянии между электродом и обрабатываемой поверхностью 2 мм. Дальнейшее увеличение времени обработки до 30 с не изменяет адгезионную прочность и смачивание.

Выбор оптимального времени обработки поверхности коронным разрядом определяется типом установки, разрядным потенциалом, частотой импульсного тока и другими параметрами, характеризующими коронный разряд. В промышленных условиях при разрядном

потенциале 200 кВ адгезионное взаимодействие между лавсаном и полиэтиленом возникает после коронного разряда в течение долей секунд. При использовании лабораторной установки при потенциале 19 кВ адгезионное взаимодействие в коронном разряде формируется за 6 с.

Адгезионная прочность при коронном разряде зависит не только от потенциала, подаваемого на электрод, но и расстояния между электродом и обрабатываемой поверхностью. При потенциале электрода менее 12 кВ и зазоре 2 мм адгезионная прочность и краевой угол для системы лавсан — полиэтилен практически не изменяются и составляют соответственно 15 Дж/м² и 76°. С увеличением потенциала электрода от 12 до 20 кВ краевой угол снижается с 76 до 53°, а адгезионная прочность возрастает от 15 до 105 Дж/м². Увеличение зазора между электродом и поверхностью от 2 до 7 мм приводит к увеличению краевого угла от 53 до 78° и снижению адгезионной прочности от 105 до 20 Дж/м².

Таким образом, в результате обработки полиэтиленотерефталата (лавсана) коронным разрядом происходит рост адгезионной прочности пленки полиэтилена. Для достижения максимального значения адгезионной прочности необходимо соблюдать определенные условия обработки, которые выбираются опытным путем [15]. Обработка коронным разрядом позволяет настолько усилить адгезионную прочность пленок полиэтилена, поливинилхлорида и лавсана, что под действием внешнего усилия вместо адгезионного имеет место когезионный отрыв [45].

Поверхности обрабатывают не только коронным разрядом, но и другими методами: тлеющим и высокочастотным газовым разрядом, бомбардировкой электронами и т. д. В результате обработки тлеющим разрядом на поверхности полиэтиленотерефталата (ПТФЭ) образуются реакционноспособные перекисные радикалы, которые являются причиной повышенной адгезии этих пленок [8, с. 170]. Если пленки формируются в результате напыления путем испарения в вакууме и одновременно обрабатываются тлеющим разрядом, то адгезионная прочность их значительно выше, чем полученных без обработки.

При помощи высокочастотного газового разряда можно усилить адгезионную прочность пленок полиэтилена толщиной 200 мкм. Под действием этого разряда происходит модификация поверхности пленки полиэтилена, краевой угол уменьшается от 140 до 40°, а адгезионная прочность увеличивается от $1,5 \cdot 10^5$ до $75 \cdot 10^5$ Па [240]. Для усиления адгезионного взаимодействия пленки полиэтилена низкого давления применяют тлеющий разряд в вакууме [241]. С увеличением времени обработки до 9 мин адгезионная прочность увеличивается от $2 \cdot 10^5$ до $24 \cdot 10^5$ Па.

Повышение адгезии слоя золота толщиной 50—100 нм к тефлону осуществляется в результате бомбардировки пучком электронов. При обработке тефлона пучком электронов мощностью от 5 до 20 кэВ адгезионная прочность, определяемая методом сдвига пленки золота, увеличивается от $1 \cdot 10^6$ до $6 \cdot 10^6$ Па, т. е. в 6 раз [242].

Внешнее электрическое поле усиливает адгезию. Так, усиление адгезии меди к стеклянной поверхности достигается под действием электрического поля напряженностью 10 кВ в течение 10 мин при 200 °С [223]. Для этого используется установка с игольчатым электродом (рис. VI,8). На иглу может подаваться потенциал, значения которого составляют несколько десятков киловольт. При этом происходит пробой и осуществляется контактная сварка между адгезивом и субстратом.

Итак, воздействием электрического поля коронным, тлеющим и другими видами разряда, а также регулированием напряженности электрического поля можно увеличить адгезионное взаимодействие. Возможность применения электрического поля для этих целей определяется свойствами субстрата и адгезива.

Ослабление адгезии под действием электрического поля. Под действием внешнего электрического постоянного поля может происходить ослабление адгезионного взаимодействия, а в некоторых случаях и отрыв прилипшей пленки.

Рассмотрим сначала действие электрического поля, которое приводит к ослаблению адгезионного взаимодействия и облегчает отрыв пленок. С этой целью, например, со стороны субстрата в период формирования адгезии на расстоянии 1—3 мм подводили игольчатый зонд. Зонд, перемещаясь вдоль субстрата, создавал искровой разряд, что способствовало росту адгезионного взаимодействия. После формирования адгезионного взаимодействия одновременно с внешним усилием, которое затрачивалось на отрыв пленки, действовали искровым разрядом, но уже со стороны адгезива. В этом случае искровой разряд снижал адгезионное взаимодействие и адгезионную прочность [237].

Адгезионная прочность пленки ацетобутилацетатцеллюлозы (АБЦ) к стеклу при воздействии искрового разряда на субстрат составляет $3 \cdot 10^2$ Дж/м² при скорости отрыва пленки 1 см/с. Примерно такой же порядок, т. е. 10^2 Дж/м², имеет адгезионная прочность пленок целлофана и полистирола к стеклу и стали и пленки АБЦ к стали. После воздействия электрического поля на адгезив при потенциале на электроде 25 кВ адгезионная прочность снижается и при скорости отрыва 1 см/с имеет следующие значения:

Материал пленки	Целлофан	АБЦ	Полистирол
Адгезионная прочность, Дж/м ²			
на стекле	0,49	0,65	—
на стальной поверхности . . .	—	0,64	0,50

Из приведенных данных следует, что под действием электрического поля адгезионная прочность пленок в данном случае снижается

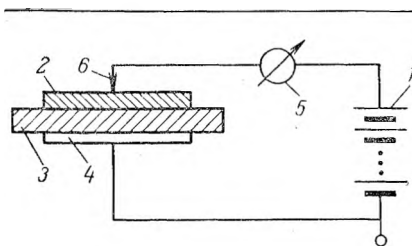


Рис. VI,8. Схема установки, применяемой для усиления адгезионной прочности:

1 — источник электрического тока; 2 — металлическая поверхность; 3 — стекло; 4 — коллоидный графит; 5 — измерительный прибор; 6 — игольчатый электрод.

на два-три порядка. Причем после отрыва на всех этих пленках обнаружен отрицательный заряд.

Заряды, индуцированные внешним электрическим полем, являются связанными, а в целом система адгезив — субстрат будет нейтральной. В подтверждение этого был проведен следующий эксперимент: отрыв пленки АБЦ и полистирола проводили без отвода и с отводом заряда от стальной поверхности субстрата. В обоих случаях, т. е. с отводом и без отвода заряда, адгезионная прочность пленок АБЦ составляла $0,64 \text{ Дж/м}^2$ и полистирола — $0,5 \text{ Дж/м}^2$ [237].

Исследовали влияние электрического поля при формировании адгезионной связи и преодолении адгезионного взаимодействия для одной и той же системы. Формирование адгезионной связи проходило под действием потенциала $\varphi_{\text{ф}}$. В процессе отрыва пленки электрическое поле действовало со стороны адгезива, т. е. прикладывался потенциал $\varphi_{\text{отр}}$, обратный тому, который обуславливал адгезию. Отрыв прилипшей пленки осуществляли под действием внешней силы. Результаты отрыва пленки АБЦ от стекла в зависимости от потенциала формирования пленки $\varphi_{\text{ф}}$ и потенциала при отрыве пленок $\varphi_{\text{отр}}$ характеризуются следующими данными [237]:

Потенциал при отрыве пленок $\varphi_{\text{отр}}$, кВ	15	10	5
Адгезионная прочность (в Н) при потенциале формирования пленок $\varphi_{\text{ф}}$			
20 кВ	3	7	20
25 кВ	4	10	20

По мере снижения потенциала при отрыве пленок от 15 до 5 кВ наблюдается увеличение адгезионной прочности, т. е. необходимо приложить дополнительную силу для отрыва пленок. Это обстоятельство еще раз подтверждает тот факт, что отрыв пленок происходит в результате совместного воздействия внешней нагрузки и электрического поля. С увеличением потенциала формирования пленок от 20 до 25 кВ происходит рост адгезионной прочности при потенциале отрыва 15 и 10 кВ.

Таким образом, адгезионная прочность зависит от потенциала, при котором формируется покрытие. В то же время электрическое поле облегчает отрыв прилипших пленок.

Воздействие электрического поля, как уже отмечалось, может быть со стороны субстрата или адгезива. Для оценки этого воздействия определяли адгезионную прочность пленок полистирола, ацетобутилацетатцеллюлозы и полиэтилена толщиной 30—100 мкм к поверхности из стекла и металла [243]. Воздействие электрического поля осуществляли путем подачи потенциала 30 кВ на зонд, расположенный на расстоянии 5—7 мм от обрабатываемой поверхности. Если электрическое поле действует со стороны субстрата, то адгезионная прочность пленок составляет всего 10—20% от адгезионной прочности, имеющей место при воздействии электрического поля непосредственно на пленку.

Такое изменение адгезионной прочности объясняется различными механизмами воздействия электрического поля. Под действием элек-

трического поля происходит поляризация молекул: усиление дипольных моментов у полярных веществ и образование индуцированных диполей у неполярных. Одновременно происходит ориентация диполей в соответствии со знаком электрического поля. При перемене знака электрического поля наблюдается обратный процесс: дезориентация диполей, деполяризация атомов и молекул, что ведет к разрушению двойного слоя и уменьшению адгезионной прочности. Обратный процесс зависит от направления силовых линий электрического поля, т. е. от положения электрода по отношению к субстрату или адгезиву.

Однако подобное снижение адгезионной прочности под действием электрического поля происходит не всегда. Если в качестве субстрата применяется заземленная металлическая пластина [110], то под воздействием электрического поля могут проходить только прямые процессы, т. е. поляризация молекул, что в конечном счете приведет к увеличению адгезионной прочности. Подобное увеличение наблюдали при адгезии целлофана и полистирола к стальной поверхности под действием электрического поля. Без воздействия электрического поля при скорости отрыва 0,5 см/мин адгезионная прочность составляла 0,25—0,30 Дж/м², а после воздействия электрического поля она увеличивалась до 0,5—1,0 Дж/м², т. е. в два-три раза.

После отрыва пленки под действием электрического поля, так же как и при формировании и нарушении адгезионной связи в отсутствие электрического поля (см. § 12), происходит разряд между обкладками двойного слоя на адгезиве и субстрате в результате появления поверхностной плотности заряда. Ниже приведены некоторые данные, полученные при отрыве пленок от стеклянной поверхности [237]:

Пленки	Целлофан	Полистирол	АБЦ
Разрядный потенциал, В	540	600	660
Разрядный промежуток, мкм	2,5	2,4	2,1
Поверхностная плотность заряда × × 10 ⁷ , Кл/см ²	2,0	2,5	2,8

Чем больше разрядный потенциал, тем меньше разрядный промежуток между адгезивом и субстратом и тем больше плотность зарядов.

В некоторых случаях электрическое поле выполняет роль внешней силы, обуславливающей отрыв пленки, т. е. электрическое поле можно применять для оценки адгезионной прочности пленок [244]. Подобная оценка была сделана по отношению к тонким металлическим пленкам, прилипшим к полимерным материалам. При отрыве металлической пленки от подложки ей сообщается электрический заряд. Связь между плотностью заряда q , напряженностью электрического поля E_n и потенциалом φ между контактирующими поверхностями будет следующей:

$$4\pi q = E_n = -\partial\varphi/\partial h \quad (\text{VI}, 22)$$

Величина $\partial\varphi/\partial h$ определяется по нормали к поверхности проводника — в данном случае металлического адгезива.

Напряженность электрического поля зависит от геометрии поверхности проводника. На поверхности проводника действует электрическая сила, которая определяется по формуле:

$$F_3 = E^2/8\pi \quad (\text{VI},23)$$

Сила F_3 , направленная по нормали к поверхности адгезива и в сторону, противоположную зоне контакта, выполняет роль силы отрыва. Оценим силу отрыва по уравнению (VI,23). В воздушной среде напряженность электрического поля ограничена возможностью пробоя, и максимальное значение напряженности можно принять равным 2000 В/см. Тогда в соответствии с уравнением (VI,23) сила отрыва под действием электрического поля при отсутствии пробоя будет равна $1,6 \cdot 10^6$ Па [244]. Такая сила отрыва в состоянии преодолеет адгезионное взаимодействие между адгезивом и субстратом.

Путем отрыва электрическим полем определяли адгезионную прочность алюминиевой пленки к тонкому субстрату, изготовленному из полиэтилентерефталата, а также серебряной пленки, прилипшей к кварцевой поверхности. Адгезионная прочность подобных систем колебалась в пределах $(3 \div 30) \cdot 10^6$ Па.

Метод определения адгезионной прочности с помощью электрического поля все же следует отнести к относительным методам (см. § 7), так как сила отрыва в значительной степени зависит от электрических свойств контактирующих твердых тел и не может характеризовать истинное значение адгезионного взаимодействия.

В заключение следует еще раз отметить, что электрическое поле действует избирательно: в одном случае оно способствует адгезии уже сформировавшихся систем (адгезива и субстрата), в другом случае оно снижает или даже полностью нарушает адгезионное взаимодействие.

Другие случаи изменения адгезии под действием электрического поля. Электрическое поле можно применить для регулирования процесса кристаллизации и осаждения парафина [245]. Процесс кристаллизации парафина происходит при определенной напряженности электрического поля, которую можно оценить, исходя из соотношения между дисперсионным и индукционным взаимодействиями, а именно [245]:

$$E = h^2 \sqrt{U_n/\alpha^3} \quad (\text{VI},24)$$

где h — расстояние между молекулами парафина; U_n — энергия индукционного взаимодействия; α — поляризуемость молекул парафина.

Если в формулу (VI,24) подставить числовые значения входящих в нее величин, то напряженность электрического поля должна составлять $8 \cdot 10^{10}$ В/м. Такую большую напряженность создать практически трудно.

Однако наличие в растворе парафина полярных примесей [245] приводит к захвату молекул парафина этими полярными группами, несущими электрический заряд. Подобный процесс увеличивает число центров кристаллизации и позволяет снизить значительно напряженность электрического поля, интенсифицирующего процесс

кристаллизации парафина. Для подтверждения этого проводили исследования по кристаллизации 10%-го раствора $C_{27}H_{56}$ в конденсате при наличии и отсутствии примесей полярных компонентов (в данном случае смолы, асфальтенов с содержанием 0,1 %). В присутствии полярных добавок процесс кристаллизации происходит при напряженности внешнего поля в 6000 В/см. При этой же напряженности без добавок полярных компонентов процесс кристаллизации не имеет места.

Полярные компоненты ориентируются под действием электрического поля и формируют своеобразную структуру, обрастающую впоследствии кристаллами парафина. Кроме того, под действием электрического поля в этих условиях уменьшается межплоскостное расстояние молекул h_{001} от 3,642 до 3,482 нм, что соответствует косоугольной модификации молекул $C_{27}H_{56}$ в кристаллической решетке парафина. Последнее обстоятельство, в свою очередь, приводит к изменению реологических свойств отложений парафина, вследствие чего его адгезия с твердой поверхностью уменьшается [245].

Электрическое поле, как уже подчеркивалось ранее (см. § 24), может быть использовано для усиления адгезионной прочности пленок в процессе их формирования. Так, действие электрического поля используют для повышения адгезионной прочности пленок из плазмы. При образовании пленок из MoS_2 толщиной 200 нм на поверхностях из ниобия и его сплавов путем распыления в плазме в среде аргона [246] под действием электрического поля адгезионная прочность их значительно превышала адгезионную прочность пленок, полученных без воздействия электрического поля.

При воздействии электрического поля формируются адгезионные связи тонких пленок, которые применяются для зеркал, звуковых пластинок, золочения, серебрения и вообще для металлизации различных поверхностей в электронике, свето- и полупроводниковой технике.

● Адгезия и деформация в процессе формирования и отрыва пленок

● § 26. Адгезионная прочность при формировании пленок

Адгезионная прочность и внутренние напряжения. Образующаяся после отверждения слоя жидкости прилипшая пленка связана с поверхностью субстрата адгезионным взаимодействием и поэтому оказывается растянутой или сжатой по сравнению с ее равновесным состоянием. В результате в пленке создаются внутренние напряжения.

Таким образом, возникновение внутренних напряжений неотделимо от процесса формирования адгезионной связи.

Внутренние напряжения пленок могут достигать относительно больших значений. Так, при формировании прилипших пленок из хрома внутренние напряжения могут составлять $1,3 \cdot 10^{10}$ Па. Причем значения внутренних напряжений зависят от толщины пленки. При толщине пленки хрома 0,2 мкм внутренние напряжения составляют $9 \cdot 10^8$ Па, а при увеличении толщины пленки до 5 мкм они снижаются до $1 \cdot 10^8$ Па [248].

Методы определения внутренних напряжений не являются предметом нашего изложения. В то же время внутренние напряжения влияют на адгезионную прочность пленок. Поэтому необходимо хотя бы в общих чертах проанализировать причины возникновения внутренних напряжений при формировании пленки, определить связь между внутренними напряжениями и адгезионной прочностью и указать пути управления адгезионным взаимодействием за счет варьирования внутренних напряжений.

Одной из наиболее распространенных причин образования внутренних напряжений является усадка пленки, сформированной из слоя жидкости при ее затвердевании. Кроме того, пленки могут быть сформированы после нагрева субстрата из слоя прилипших частиц. В общем случае усадка может быть вызвана следующими причинами: разностью температур адгезива и субстрата, нагревом субстрата, различием в коэффициентах линейного расширения материалов субстрата и адгезива [249].

Помимо этого внутренние напряжения могут возникнуть в результате взаимодействия адгезива и субстрата по границе раздела фаз. Наличие на поверхности субстрата свободных участков обуславливает возможность вытеснения адгезива из зоны контакта водой, воздухом или другими жидкостями и газами, имеющими большее сродство к субстрату, чем к адгезиву. Все это может вести к набуханию адгезива и возникновению внутренних напряжений.

При охлаждении пленки жидкости сначала формируется та часть прилипшего слоя, которая непосредственно контактирует с твердой поверхностью. Это обстоятельство также может привести к возникновению внутренних напряжений в результате неоднородной структуры пленки по толщине этой пленки. Таким образом, внутренние напряжения могут возникнуть в материале прилипшей пленки и на границе раздела адгезив — субстрат. Для их разграничения внутренние напряжения в пленке обозначим через $\sigma_{вн}$.

Схематически возникновение внутренних напряжений в пленке 1, прилипшей к поверхности субстрата 2, показано на рис. VII,1. По отношению к площади контакта адгезива с субстратом внутренние напряжения могут действовать в различных направлениях. Обычно различают тангенциально направленные внутренние напряжения $\sigma_{вн}$ (рис. VII,1а) и внутренние напряжения, направленные нормально к поверхности субстрата $\sigma_{н}$. Внутренние напряжения $\sum \sigma_{вн}$ являются векторной суммой напряжений $\sigma_{тн} + \sigma_{н}$, они направлены под углом к поверхности субстрата. Часто внутренние напряжения $\sigma_{н}$ отсутствуют или незначительны по сравнению с $\sigma_{вн}$. Тогда величина внутренних напряжений в пленке $\sigma_{вн}$ будет определяющей.

Внутренние напряжения могут возникнуть на границе раздела адгезив — субстрат. Для их отличия от внутренних напряжений в пленке обозначим через $\sigma_{в}$ внутренние напряжения, действующие тангенциально к площади контакта, а через $\sigma_{к}$ — внутренние напряжения, направленные нормально к этой площади. Иногда подобные напряжения называют контактными (рис. VII,1а).

Поверхность субстрата может быть шероховатой. Выступы шероховатой поверхности оказывают влияние на усадку пленки и внутренние напряжения. Поэтому внутренние напряжения в пленке, сформированной на шероховатой поверхности, будем обозначать индексом «ш», т. е. $\sigma_{вн}^{ш}$ и $\sigma_{н}^{ш}$ (рис. VII,1б). Эти внутренние напряжения направлены тангенциально и нормально к поверхности адгезива соответственно.

В случае шероховатой поверхности внутренние напряжения действуют на выступы поверхности, что вызывает напряженное состояние в прилипшем слое. Выступы шероховатой поверхности в какой-то степени поглощают внутренние напряжения. При увеличении толщины прилипшего слоя в том случае, когда его толщина

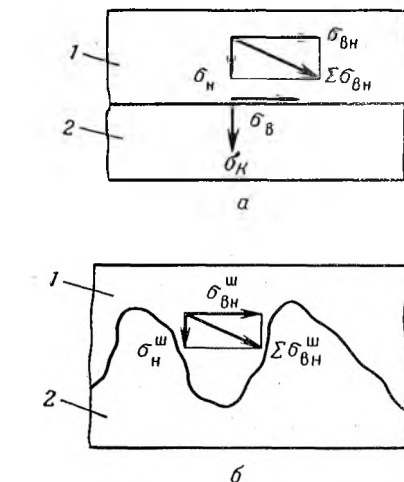


Рис. VII,1. Схема возникновения внутренних напряжений в адгезиве на гладкой (а) и шероховатой (б) поверхностях субстрата.

превышает высоту выступов шероховатой поверхности, сами выступы не в состоянии компенсировать воздействие внутренних напряжений. Это обстоятельство приводит к тому, что может происходить самопроизвольное нарушение когезионной прочности прилипшего слоя или его адгезии к субстрату.

Таким образом, внутренние напряжения и адгезионная прочность будут зависеть от шероховатости поверхности субстрата и толщины слоя адгезива. Эти зависимости рассматриваются ниже (см. § 27, 29).

Внутренние напряжения и усадка. Влияние усадки, возникающей в пленке, на внутренние напряжения можно учесть при помощи следующей формулы [250]:

$$\sigma_{вв} = E\varepsilon / (1 - \nu) \quad (\text{VII}, 1)$$

где E , ν — модуль упругости и коэффициент Пуассона для материала пленки; ε — усадка.

Формула (VII,1) получена для определения внутренних напряжений в пленке, не связанной адгезионным взаимодействием с субстратом. Эту формулу можно использовать для нахождения внутренних напряжений в прилипшей пленке при условии, что усадка адгезива определяется относительно усадки субстрата.

Основной величиной, которая определяет внутренние напряжения, является усадка. Усадка показывает, насколько (в %) изменился размер прилипшей пленки после ее формирования. Усадка связана с коэффициентами линейного расширения адгезива и субстрата. Для систем ограниченного размера (например, для субстрата в виде пластины или пленки, размеры которых примерно равны размеру адгезива) усадка определяется разностью между коэффициентами линейного расширения адгезива и субстрата.

Коэффициент линейного расширения некоторых полимерных материалов (в том числе и полиэтилена) примерно в восемь раз превышает коэффициент линейного расширения стали, которая может применяться в качестве субстрата. Это превышение и обуславливает возникновение усадки. Усадка металлических пленок, полученных напылением в вакууме, колеблется от 0,3 до 1,2%. Для некоторых полимерных и металлических пленок усадка может быть еще больше. В случае, когда адгезив наносится на субстрат, имеющий относительно большие размеры и массу (например, тонкие металлические пленки на различных изделиях), усадка определяется в основном коэффициентом линейного расширения материала адгезива.

При использовании в качестве адгезива полимерных и других пленок усадка ε может быть вызвана различными процессами. Для кристаллических тел усадка определяется термическими процессами (ε_T), сокращением объемов тел и их линейных размеров при кристаллизации (ε_K). Часть усадки снимается за счет релаксационных процессов (ε_p), о роли которых в процессе формирования пленок и изменения напряжений в них речь будет идти ниже.

Таким образом, в общем виде при формировании пленок усадка равна: $\varepsilon = \varepsilon_T + \varepsilon_K - \varepsilon_p$. С учетом этого равенства вместо формулы

● ТАБЛИЦА VII,1. Значения параметров, определяющих внутренние напряжения в зависимости от степени кристалличности полиолефинов [250]

Пленка	Степень кристалличности %, %	Модуль упругости $E_{\infty} \cdot 10^{-9}$, Па	Внутренние напряжения $\cdot 10^{-9}$, Па		Усадка, %	
			$\sigma_{вн}$	$\sigma_{вн}^{пр}$	$\varepsilon_T + \varepsilon_K$	ε_p
ПЭНП	59	0,540	1,70	5,0	4,65	3,25
СЭП	77	1,185	3,23	12,8	5,40	4,12
ПЭВП	84	1,500	5,60	16,4	5,47	3,60
ПЭСД	93	2,060	9,34	23,7	5,76	3,49

(VII,1) можно написать следующее выражение для определения внутреннего напряжения в пленке:

$$\sigma_{вн} = E_{\infty} (\varepsilon_T + \varepsilon_K - \varepsilon_p) / (1 - \nu) \quad (VII,2)$$

В формуле (VII,2) в отличие от формулы (VII,1) величина внутренних напряжений выражена через равновесный модуль упругости E_{∞} . Модуль упругости в процессе формирования пленки изменяется. Поэтому используют понятие о равновесном модуле упругости, характеризующем равновесное состояние прилипшей пленки.

При отсутствии релаксационных процессов величина внутренних напряжений в соответствии с формулой (VII,2) будет иметь предельное значение $\sigma_{вн}^{пр}$. Соотношение между различными видами усадки, влияние этого соотношения на внутренние напряжения $\sigma_{вн}$ и $\sigma_{вн}^{пр}$ в зависимости от степени кристалличности* адгезива приведено в табл. VII,1. В качестве адгезива использовали следующие материалы: полиэтилен среднего давления (ПЭСД), полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), сополимер этилена с пропиленом (СЭП), полиэтилен низкой плотности (ПЭНП).

Как уже было сказано, величина $\sigma_{вн}^{пр}$ характеризует максимально возможные внутренние напряжения, когда процесс релаксации отсутствует. Фактически процесс релаксации имеет место, а внутренние напряжения $\sigma_{вн}$ примерно в два-три раза меньше предельных значений. По мере увеличения степени кристалличности происходит рост равновесного модуля упругости, что в соответствии с формулой (VII,2) обуславливает увеличение внутренних напряжений в пленке.

Для аморфных тел $\varepsilon_K = 0$, что приводит к уменьшению усадки ε в целом. Однако значения внутренних напряжений $\sigma_{вн}$ и $\sigma_{вн}^{пр}$ остаются все же высокими. Это объясняется особенностями аморфных тел по сравнению с кристаллическими. Так, для пленки поливинилбутираля в случае охлаждения ее на воздухе из расплава $E_{\infty} =$

* Степень кристалличности χ показывает, какая часть полимера закристаллизована.

$= 2,16 \cdot 10^9$ Па, а внутренние напряжения равны $\sigma_{\text{вн}} = 7,92 \cdot 10^6$ Па и $\sigma_{\text{вн}}^{\text{пр}} = 1,12 \cdot 10^7$ Па. Приведенные значения внутренних напряжений могут превосходить значения тех внутренних напряжений, которые возникают в кристаллических пленках (см. табл. VII,1), хотя усадка незначительна: $\varepsilon_{\text{т}} = 0,26\%$, а $\varepsilon_{\text{р}} = 0,08\%$.

Равновесный модуль упругости, входящий в формулу (VII,2), характерен для пленок, которые находятся в равновесном, т. е. в ненапряженном состоянии. Под действием внутренних напряжений возникает неравновесное состояние, которое характеризуется так называемым динамическим модулем упругости. С увеличением степени кристалличности одновременно возрастает модуль упругости динамический $E_{\text{д}}$ и равновесный E_{∞} [250]. Обычно динамический модуль упругости больше равновесного. Так, для покрытий, перечисленных в табл. VII,1, равновесный модуль упругости изменяется от $0,54 \cdot 10^8$ до $2,06 \cdot 10^8$ Па. Для этих же покрытий динамический модуль упругости колеблется в пределах $0,80 \cdot 10^8$ — $3,12 \cdot 10^8$ Па, т. е. примерно в 1,5 раза больше значений равновесного модуля.

Внутренние напряжения в зависимости от степени кристалличности и режима охлаждения адгезива. Усадка определяется степенью кристалличности материала пленок (см. табл. VII,1). В свою очередь, степень кристалличности обуславливает значение внутренних напряжений и адгезионную прочность пленок.

Для пленок, сформированных из производных полиамида, при увеличении степени кристалличности от 45 до 62% наблюдается снижение адгезионной прочности. Если адгезионную прочность этих пленок, измеряемую методом отслаивания от медной фольги, при степени кристалличности 45% принять за 100, то при степени кристалличности 62% она снижается до 10. Увеличение степени кристалличности в соответствии с данными табл. VII,1 приводит к росту внутренних напряжений, которые и обуславливают снижение адгезионной прочности.

В некоторых случаях можно установить эмпирическую связь между внутренними напряжениями и степенью кристалличности. Внутренние напряжения в пленках из полипропилена связаны со степенью кристалличности κ следующим соотношением [182]:

$$\sigma_{\text{вн}} = 5,9e^{0,075\kappa}$$

Это соотношение справедливо, когда степень кристалличности находится в пределах от 17 до 33%. С увеличением степени кристалличности от 60 до 100% внутренние напряжения для пленок полиэтилена растут от $17 \cdot 10^5$ до $95 \cdot 10^5$ Па.

Степень кристалличности и внутренние напряжения в пленках определяют величину адгезионной прочности. Для различных марок полиэтилена связь между адгезионной прочностью, степенью кристалличности и внутренним напряжением будет следующей [250]:

Материал пленок полиэтилена	ПЭНП	СЭП	ПЭВП	ПЭСД
Степень кристалличности, %	62	77	84	93
Внутренние напряжения $\sigma_{\text{вн}} \cdot 10^{-5}$, Па	17,0	30,3	56,0	93,4
Адгезионная прочность, Дж/м ²	212	170	166	160

С увеличением степени кристалличности адгезионная прочность, измеряемая методом отслаивания от алюминиевой фольги пленок, сформированных из частиц различных марок полиэтилена, снижается. Причина снижения адгезионной прочности заключается в росте внутренних напряжений. Для увеличения адгезионной прочности предпочтение следует отдать пленкам, материал которых обладает меньшей кристалличностью. Подобные пленки реализуют сравнительно небольшие внутренние напряжения и обладают значительной адгезионной прочностью. Если тенденция уменьшения адгезионной прочности с ростом внутренних напряжений проявляется во всех покрытиях, то уменьшение адгезионной прочности по мере увеличения степени кристалличности материала адгезива наблюдается не всегда. Так, для покрытий из фторопластов уменьшение степени кристалличности не способствует росту адгезионной прочности [250]. По-видимому, в этих условиях действуют другие причины, которые определяют значение адгезионной прочности.

К числу таких причин относится режим охлаждения расплава при формировании прилипшей пленки. В зависимости от влияния на величину адгезионной прочности режим охлаждения расплава адгезива можно условно разделить на следующие четыре группы: замедленный — в выключенном термостате; нормальный — на воздухе; ускоренный — в воде при температуре 8–10 °С; быстрый — под действием жидкого азота.

Зависимость величины внутренних напряжений от режима охлаждения для некоторых покрытий, сформированных из прилипших частиц и имеющих толщину 0,6 мм, будет следующей (применяли покрытия из сополимера этилена с пропиленом — СЭП и из полипропилена — ПП):

Режим охлаждения	Замедлен- ный	Нормаль- ный	Ускоренный	Быстрый
Внутренние напряжения $\cdot 10^{-5}$, Па				
для СЭП	38	38	19	—
» ПП	50	50	24	16

Внутренние напряжения при быстром и ускоренном охлаждении значительно меньше, чем при нормальном и замедленном охлаждении, что связано с пропорциональным уменьшением степени кристалличности формируемых пленок. У пленок из аморфных полимеров подобной закономерности не обнаружено [250].

Влияние режима охлаждения на адгезионную прочность можно показать на примере пленок, сформированных из расплава различных полиолефинов (табл. VII, 2).

Приведенные данные свидетельствуют об отсутствии однозначного влияния режима охлаждения на адгезионную прочность. В одном случае (для пленок ПЭСД, ПЭВП) максимальная адгезионная прочность достигается при ускоренном охлаждении, в другом (для ПП) — при быстром; а в третьем (для СЭП) — при замедленном.

Неодинаковое влияние охлаждения на внутренние напряжения и адгезионную прочность характерно для пленок, сформированных

⊙ ТАБЛИЦА VII,2. Адгезионная прочность к алюминиевой фольге пленок некоторых полиолефинов в зависимости от режима охлаждения

Материал пленки	Адгезионная прочность (в Н/м) при режиме охлаждения			
	замедленном	нормальном	ускоренном	быстром
ПЭСД	155	160	218	—
СЭП	169	162	139	—
ПЭВП	223	221	256	—
ПП	—	210	180	370

из аморфных полимеров. Так, для пленок поливинилбутирала с увеличением скорости охлаждения примерно на два порядка внутренние напряжения увеличиваются от 0,03 до 0,14 *, при этом адгезионная прочность уменьшается от 495 до 385 Дж/м².

В других случаях имеет место снижение внутренних напряжений и соответственно усиление адгезионной прочности по мере увеличения скорости охлаждения. На рис. VII,2 приведена зависимость адгезионной прочности и внутренних напряжений от скорости охлаждения пленок, сформированных из непигментированного поливинилбутирального полимера [182]. Адгезионная прочность растет от 400 до 500 Дж/м², а внутренние напряжения падают от 0,15 до 0,05 * при увеличении скорости охлаждения от 6,7 до 100 °С в минуту.

Таким образом, во всех случаях, как для кристаллических, так и для аморфных материалов адгезива, внутренние напряжения обуславливают адгезионную прочность. При росте внутренних напряжений адгезионная прочность снижается.

Изменение внутренних напряжений в зависимости от времени формирования пленок. С течением времени после формирования пленок внутренние напряжения претерпевают изменения. Изменения значений внутренних напряжений со временем называют релаксацией напряжений. Причины релаксации заключаются в изменении структуры адгезива. Для оценки влияния релаксации на адгезионную прочность рассмотрим некоторые системы.

Релаксация внутренних напряжений имеет место для пленок из полиамидных смол, которые формируются на стекле [251]. Определяли предельные значения внутренних напряжений, при которых наблюдалось самопроизвольное нарушение адгезионной связи. Предельные внутренние напряжения для различных классов полиамидов, из которых формируются пленки, колеблются в пределах $(10 \div 21) \cdot 10^5$ Па. Причем внутренние напряжения достигают предельного значения через 2 ч после формирования пленки. Затем наступает релаксация внутренних напряжений до некоторого постоянного

* В данном случае внутренние напряжения измеряются в условных единицах.

значения. Это значение колеблется в довольно широких пределах и для пленки толщиной 150 мкм составляет $(5,5 \div 17,0) \cdot 10^5$ Па.

Релаксация наблюдается при адгезии к стеклу невулканизованной (1) и вулканизованной (2) пленок каучука [252]. Релаксация внутренних напряжений в пленке наблюдается по истечении 10 и 40 мин со времени формирования пленок 1 и 2 соответственно.

Пленка 2 обладает более высоким модулем упругости, чем пленка 1, и имеет меньшую скорость релаксации. Адгезионную прочность подобных пленок оценивали путем приложения внешней силы и регистрацией под микроскопом образующихся в пленке трещин (по существу, определяли не адгезионную, а когезионную прочность пленок). При относительно высоких значениях сил отрыва трещины распространяются с более или менее постоянной скоростью. При относительно низких значениях сил отрыва в пленке 1 наблюдается пониженная скорость распространения трещины по сравнению с пленкой 2.

При адгезии эпоксидных пленок релаксация внутренних напряжений зависит от входящих в материал пленки компонентов (эпоксидной смолы и отвердителя) и от влажности воздуха [253]. Внутренние напряжения могут достигать $(8 \div 10) \cdot 10^6$ Па после выдерживания пленок при температуре 150 °С в течение 16 ч. Затем наблюдается снижение внутренних напряжений. Если пленка формируется на воздухе в обычных условиях, т. е. при наличии влаги в воздухе, то внутренние напряжения снижаются примерно в два раза. Если образцы находятся в осушенном воздухе, когда относительная влажность близка к нулю, то внутренние напряжения снижаются очень незначительно, только на 10%.

Итак, релаксация внутренних напряжений зависит от свойств материала пленки и времени после ее формирования, а также от свойств среды, воздействующих на пленку.

С учетом релаксации можно рассчитать модули упругости, которые характерны для определенного времени формирования покрытия. Подобные модули обозначают через E_m и называют мгновенными модулями упругости [254]. Для пленок нитроцеллюлозы с ростом температуры от 20 до 100 °С мгновенный модуль упругости падает от $2,5 \cdot 10^9$ до $1 \cdot 10^9$ Па. Для пленок из полиэфирного лака мгновенный модуль снижается от $1,4 \cdot 10^9$ до $3,5 \cdot 10^7$ Па, но не при повышении температуры, а при снижении от 100 до 20 °С. Причем при восстановлении температуры до исходной для нитроцеллюлозной пленки наблюдается увеличение мгновенного модуля до первоначального значения. Для полиэфирного лака при восстановлении начальной температуры имеет место увеличение мгновенного модуля упругости

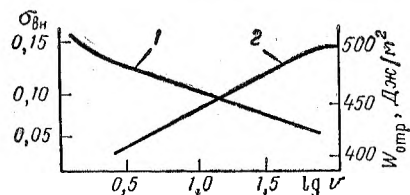


Рис. VII.2. Зависимость адгезионной прочности (1) и внутренних напряжений (2) от скорости охлаждения пигментированных поливинилбутиральных пленок. (Внутренние напряжения измерены в условных единицах.)

примерно в два раза по сравнению с первоначальным значением. Зная модуль упругости и коэффициенты линейного расширения адгезива и субстрата, можно вычислить значения внутренних напряжений в пленках:

$$\sigma_{вн} = [(\alpha_a - \alpha_c) \Delta T - \varepsilon_m] E_k / (1 - \nu) \quad (\text{VII}, 3)$$

где α_a , α_c — коэффициенты линейного расширения адгезива и субстрата; ΔT — изменение температуры покрытия; ε_m — относительная деформация; ν — коэффициент Пуассона; E_k — кажущийся модуль упругости пленки.

При быстром нагреве покрытия, когда $\varepsilon_m = 0$, а $E_k = E_m$, то

$$\sigma_{вн} = (\alpha_a - \alpha_c) \Delta T E_m / (1 - \nu) \quad (\text{VII}, 4)$$

где E_m — мгновенный модуль упругости в интервале температур $\Delta T = T_2 - T_1$.

Формула (VII,4) определяет предельные значения внутренних напряжений в пленке без учета пластической и высокоэластической деформации. В связи с тем, что нагрев осуществляется с конечной скоростью, фактические внутренние напряжения всегда меньше предельных, что подтверждается данными для нитроцеллюлозы [254]:

Температура пленок, °C	30	50	70	90
Внутренние напряжения в пленках · 10 ⁻⁵ , Па				
экспериментальные	20	25	20	10
рассчитанные по формуле (VII,4) . . .	24	30	28	20

Предельные значения напряжений, полученные по формуле (VII,4), несколько выше фактических, найденных экспериментально. В пленке из нитроцеллюлозы не возникают высокоэластическая и пластическая деформации. Поэтому расчетные значения предельных внутренних напряжений лишь незначительно превышают экспериментальные данные. В то же время для полиэфирных покрытий расчетные значения предельных внутренних напряжений в 10—15 раз превышают экспериментальные значения. Такое превышение объясняется развитием релаксационных процессов, снижением значения кажущегося модуля по отношению к мгновенному модулю, вследствие чего фактические значения внутренних напряжений значительно снижаются, что и фиксируется экспериментально.

Итак, внутреннее напряжение снижает адгезионную прочность. В процессе формирования покрытий происходит уменьшение внутренних напряжений. Однако полностью исключить влияние внутренних напряжений на снижение адгезионной прочности можно лишь применением специальных мер.

Пути снижения внутренних напряжений. Возникновение внутренних напряжений в целом является нежелательным явлением. Для снижения и исключения внутренних напряжений принимают различные меры, к числу которых относятся применение пластификаторов и других добавок, использование многослойных покрытий, внешнее воздействие.

В состав формирующихся пленок вводят пластификаторы, которые снижают внутренние напряжения и сообщают пленке эластичные свойства. Пластификаторы могут одновременно повышать адгезион-

ную и когезионную прочность пленок. Для снижения внутренних напряжений полиамидных покрытий в качестве пластификаторов применяют смесь, состоящую из 40% (масс.) касторового масла и 60% (масс.) триэтиленгликоля [251]. Внутренние напряжения пленки полиамида толщиной 40 мкм за счет введения пластификатора снижаются от $15,5 \cdot 10^5$ до $8,8 \cdot 10^5$ Па. Снижение внутреннего напряжения вызывает рост адгезионной прочности. Одновременно пластификаторы способствуют изменению когезионной прочности. Чаще происходит уменьшение когезионной прочности, т. е. прочности на разрыв самого покрытия.

Соотношение между адгезионной и когезионной прочностью можно показать на примере пленок, сформированных из поливинилбутираля, в зависимости от содержания пластификатора — трифенилфосфата (адгезионную прочность определяли методом отслаивания от алюминиевой фольги, которая выполняла роль субстрата, а когезионную прочность — методом разрыва пленки) [250]:

Содержание пластификатора, % (масс.)	10	20	30
Когезионная прочность $\cdot 10^{-7}$, Па	2,50	1,72	1,60
Адгезионная прочность, Дж/м ²	187	239	250

С повышением содержания пластификатора от 10 до 30% (масс.) когезионная прочность снижается, а адгезионная прочность повышается. Такое изменение адгезионной и когезионной прочности объясняется снижением внутренних напряжений и повышением эластичности самой пленки.

Снижение внутренних напряжений возможно путем изменения технологического процесса нанесения покрытий. При изготовлении зеркал, например, тонкая пленка серебра может отслаиваться от стекла после осаждения на нем меди. Причиной этого процесса является возникновение внутренних напряжений в слое меди и малая адгезионная прочность серебра со стеклом. Добавка в электролит 0,2 г/л сегнетовой соли устраняет отслаивание. Снижение внутренних напряжений никелевых покрытий и увеличение их адгезионной прочности может быть достигнуто путем введения в электролит *n*-толуолсульфида [233].

Второй путь снижения внутренних напряжений заключается в применении многослойных покрытий. Ряд полимеров, из которых формируются пленки, обладает высокими эксплуатационными качествами (прочность, твердость и т. д.). К числу таких полимеров относятся полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид и др. В то же время пленки из этих материалов обладают низкой адгезионной прочностью. Одной из причин этого являются внутренние напряжения. Для снижения внутренних напряжений и повышения адгезионной прочности на поверхность субстрата наносят первичный слой, состоящий из прилипших частиц. Этот слой выполняет функции своеобразного грунта [250].

Внутренние напряжения в двухслойных покрытиях из полимеров можно связать с внутренними напряжениями, возникающими в прилипшем слое в том случае, когда этот слой формируется из какого-

либо одного материала. Внутренние напряжения двухслойного покрытия можно описать формулой:

$$\sigma_{\text{вн}} = \kappa_1 h_1 + \kappa_2 h_2 \quad (\text{VII}, 5)$$

где h_1 , h_2 — толщина отдельных слоев, образующих двухслойное покрытие; κ_1 , κ_2 — числовые коэффициенты, пропорциональные внутренним напряжениям компонент покрытия и имеющие размерность Н/м².

Из формулы (VII,5) следует, что снижения внутренних напряжений двухслойного покрытия можно достигнуть путем уменьшения коэффициентов κ_1 и κ_2 ; числовые значения этих коэффициентов прямо пропорциональны внутренним напряжениям слоев покрытия. Поэтому в качестве первичного слоя, выполняющего роль грунта, применяют эластичные пленки, которые формируются из полиизобутилена, а также нитрильного каучука. На этих пленках внутренние напряжения стремятся к нулю, и если они и возникают, то происходит их полная релаксация. Толщина слоя грунта в этих условиях составляет 15—25 мкм [250].

При формировании слоя грунта из аморфных полимеров, к числу которых относятся частицы поливинилбутирала, внутренние напряжения зависят от температуры формирования этих пленок. Для пленки поливинилбутирала при температуре около 58 °С внутренние напряжения снижаются практически до нуля. Однако после охлаждения таких пленок внутренние напряжения могут увеличиваться. Поэтому в качестве грунтов иногда рекомендуют применять аморфные полимеры. Применение подобных грунтов для пленок из кристаллических полимеров позволяет сохранить при температурных изменениях исходную структуру прилипшего слоя грунта и его адгезионную прочность.

Влияние промежуточного слоя грунта можно оценить количественно. Адгезионная прочность пленок, сформированных из перхлорвиниловых частиц, к алюминию составляет 80 Дж/м². При наличии грунта в виде слоя из нитрильного каучука адгезионная прочность резко увеличивается до 1200 Дж/м².

При формировании пленок пропилена аморфные компоненты можно использовать не только в качестве грунта, а также и в качестве пластификаторов. С увеличением содержания пластификаторов от 7,4 до 14,9% (масс.) внутренние напряжения пленок пропилена падают от $2,1 \cdot 10^7$ до $1,52 \cdot 10^7$ Па, в то же время их адгезионная прочность к алюминию усиливается от 80 до 210 Дж/м².

Таким образом, применение двухслойных покрытий, так же как и применение пластификаторов, способствует уменьшению внутренних напряжений и росту адгезионной прочности.

Внутренние напряжения можно уменьшить при воздействии на покрытия ультразвуком. Под действием ультразвука, например, снижаются внутренние напряжения хромовых покрытий примерно в полтора раза [255] и увеличивается их адгезионная прочность. Изменение адгезионной прочности под действием электрического поля подробно рассмотрено в гл. VI.

● § 27. Влияние внутренних напряжений на адгезионную прочность

Качественная связь между внутренними напряжениями и адгезионной прочностью. Зависимость адгезионной прочности от внутренних напряжений может быть выражена качественно и количественно. Сначала рассмотрим качественные зависимости на примере некоторых систем. Исследовали изменения адгезионной прочности пленок на основе пропилена в зависимости от величины внутренних напряжений. Пленки толщиной 0,6 мм формировались из смеси пропилена с частицами неорганического происхождения к металлическим поверхностям [151]. Адгезионную прочность определяли методом отслаивания в зависимости от времени выдержки образовавшихся покрытий в атмосферных условиях. Связь между внутренними напряжениями и адгезионной прочностью будет следующей:

Время выдержки покрытий, ч	0	50	100	150
Внутренние напряжения $\cdot 10^{-5}$, Па	8,0	10,0	10,6	11,0
Адгезионная прочность $\cdot 10^{-3}$, Дж/м ²	2,0	1,7	1,6	1,6

В данном случае имеет место обратно пропорциональная зависимость между адгезионной прочностью и внутренними напряжениями.

Такая же зависимость установлена в случае адгезии фуриловой смолы к металлической поверхности для пленок толщиной 200 мкм (в данном случае адгезионную прочность определяли методом отслаивания [257]). Для пленок, внутренние напряжения в которых равны $107 \cdot 10^5$, $79 \cdot 10^5$, $62 \cdot 10^5$ Па, адгезионная прочность составляла соответственно 170, 222 и 250 Дж/м². В приведенных примерах обратно пропорциональная зависимость между адгезионной прочностью и внутренними напряжениями наблюдалась для всех значений этих параметров. Однако подобная зависимость не является правилом.

Различные соотношения между внутренними напряжениями и адгезионной прочностью наблюдаются для полиуретановых покрытий, сформированных на латунной поверхности, в зависимости от содержания наполнителя [258]:

Содержание наполнителя, % (масс.)	0	9,1	16,7	33,4	41,2
Внутренние напряжения $\cdot 10^{-5}$, Па	3,5	15,6	8,5	5,2	11,3
Адгезионная прочность, Дж/м ²	32,9	22,7	27,9	30,3	30,6

В данном случае соответствие между адгезионной прочностью и внутренними напряжениями получено не во всех случаях. Минимальные и максимальные значения внутренних напряжений ($3,5 \times 10^5$ и $15,6 \cdot 10^5$ Па) определяют максимальную и минимальную адгезионную прочность (32,9 и 22,7 Дж/м² соответственно). В то же время при внутренних напряжениях, равных, например, $11,3 \times 10^5$ Па, адгезионная прочность составляет 30,6 Дж/м², т. е. больше, чем в случае, когда внутреннее напряжение равно $8,5 \times 10^5$ Па. В этих условиях нарушается соответствие между адгезионной прочностью и внутренними напряжениями.

Подобное несоответствие можно показать и на примере циклокаучуковых пленок, в состав которых входит до 40% (масс.) двуокиси титана. В зависимости от количества введенной двуокиси титана внутренние напряжения и адгезионная прочность приобретают следующие значения [256]:

Содержание двуокиси титана, % (масс.)	0	20	40
Внутренние напряжения $\cdot 10^{-5}$, Па	40,4	51,8	63,2
Адгезионная прочность, Дж/м ²	60	290	150

С увеличением содержания пигмента (двуокиси титана) адгезионная прочность, которую определяли методом отслаивания, сначала растет, а затем снижается. В то же время внутренние напряжения увеличиваются. Увеличение адгезионной прочности пигментированных покрытий (при содержании двуокиси титана 20%) по сравнению с непигментированными связано с изменением свойств поверхности адгезива при температуре формирования покрытий, равной 150 °С. Увеличенное содержание пигмента до 40% определяет процесс термоокисления, который влияет на адгезионную прочность. В этих условиях адгезионную прочность будет определять процесс термоокисления, а не внутренние напряжения.

Анализ приведенных экспериментальных данных свидетельствует о том, что внутренние напряжения влияют на адгезионную прочность пленок. В большинстве случаев, когда процесс формирования пленок не сопровождается побочными явлениями, с увеличением внутренних напряжений адгезионная прочность пленок снижается. Внутренние напряжения влияют не только на адгезионную прочность, но и обуславливают когезионную прочность сформированных пленок. Связь между внутренними напряжениями и прочностью пленки на разрыв, т. е. ее когезионной прочностью, можно показать на примере алкидных пленок, содержащих аэросил [259]:

Внутренние напряжения $\cdot 10^{-5}$, Па	15	23	25
Когезионная прочность $\cdot 10^{-5}$, Па	30	20	15

С повышением внутренних напряжений когезионная прочность пленки снижается.

В заключение следует отметить, что в большинстве случаев внутренние напряжения одновременно изменяют адгезионную и когезионную прочность.

Количественная связь между внутренними напряжениями и адгезионной прочностью. Влияние внутренних напряжений на адгезионную прочность можно не только показать качественно, но и выразить в виде функциональной связи [260, 261].

В соответствии с равенством (1,8) адгезионную прочность, выражаемую силой, можно представить как состоящую из двух частей: первая часть $F'_{отр}$ не зависит от внутренних напряжений пленки и равна $F'_{отр} = F_a + F_d + F_s + F_{пн}$, вторая часть $F_{вн}$ определяется внутренними напряжениями. В общем адгезионная прочность равна: $F_{отр} = F'_{отр} - F_{вн}$.

При формировании плоской пленки на поверхности субстрата (см. рис. VII,1а) доминирующее влияние оказывают тангенциально направленные внутренние напряжения $\sigma_{\text{вн}}$. Если адгезив имеет форму, отличную от плоской, то решающее влияние на адгезионную прочность оказывают контактные внутренние [напряжения σ_k (рис. VII,1а)]. Контактные напряжения обуславливают появление давления P_n . В зависимости от направления давление P_n может по-разному влиять на адгезионную прочность. Если оно направлено от адгезива к субстрату (рис. VII,3а), то за счет P_n адгезионная прочность усиливается. В случае, когда давление направлено от субстрата к адгезиву (рис. VII,3б), то адгезионная прочность снижается.

При определении адгезионной прочности путем приложения силы, направленной тангенциально к площади контакта адгезива и субстрата, необходимо учитывать трение между поверхностями при помощи коэффициента трения μ . Поэтому связь между давлением P_n и адгезионной прочностью можно представить в виде [261]:

$$F_{\text{отр}} = F'_{\text{отр}} \pm \mu P_n \quad (\text{VII,6})$$

Наличие внутренних напряжений, возникающих в данном случае на цилиндрических поверхностях, могут либо усиливать [знак плюс перед вторым членом формулы (VII,6)], либо снижать (знак минус перед вторым членом) адгезионную прочность.

В рассматриваемом случае (рис. VII,3) при определении адгезионной прочности внешнее воздействие за исключением внутренних напряжений расходуется на преодоление адгезионного взаимодействия. Поэтому можно считать, что $F'_{\text{отр}} \approx F_a$.

В соответствии с формулой (VII,6) при наличии внутренних напряжений, направленных к адгезиву (рис. VII,3б), соблюдается неравенство $F'_{\text{отр}} > F_{\text{отр}}$, т. е. адгезионная прочность покрытия без наличия внутренних напряжений должна быть больше, чем адгезионная прочность покрытий, испытывающих действие внутренних напряжений.

Для компенсации воздействия внутренних напряжений на адгезию необходимо увеличение адгезионной прочности на величину μP_n . Величина μP_n поддается экспериментальному определению. Поэтому соотношение (VII,6) дает возможность определить не только качественную, но и количественную связь между внутренними напряжениями и адгезионной прочностью.

Для выяснения роли внутренних напряжений в формировании адгезионного взаимодействия были исследованы образцы, в которых адгезив и субстрат взаимозаменяемы. Адгезивом в этих условиях

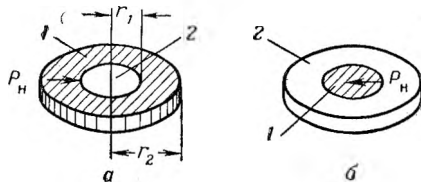


Рис. VII,3. Схема возникновения внутренних напряжений:

1 — адгезив, в котором возникают внутренние напряжения; 2 — субстрат — металл [субстрат в виде стержня (а) и диска (б)].

называют материал, в котором создаются внутренние напряжения. Субстрат из нержавеющей стали в одном случае (рис. VII,3а) изготовляли в виде стержня, а в другом случае (рис. VII,3б) — в виде диска [260].

В первом случае (рис. VII,3а) давление P_n действует от адгезива на субстрат и повышает адгезию. Во втором случае (рис. VII,3б) давление P_n , вызванное внутренними напряжениями, действует в противоположном направлении, т. е. снижает адгезию. Адгезионную прочность оценивали методом сдвига со скоростью 2 мм/мин. В качестве адгезива использовали эпоксидную смолу ЭД-5, модифицированную продуктом ДЭГ-1. Адгезионную прочность определяли в зависимости от температуры отверждения эпоксидной смолы; эта температура, в свою очередь, определяет величину внутренних напряжений. Экспериментальные данные приведены на рис. VII,4 [260].

В первом случае, когда внутренние напряжения способствуют адгезии (см. рис. VII,3а), с увеличением температуры отверждения растут внутренние напряжения и увеличивается адгезионная прочность (рис. VII,4, кривая 1). Во втором случае сначала при температуре отверждения 80—100 °С имеет место некоторое снижение адгезионной прочности (рис. VII,4, кривая 2), что обусловлено возникновением внутренних напряжений, которые препятствуют адгезии. Затем при росте температуры отверждения от 100 до 130 °С адгезионная прочность увеличивается (рис. VII,4, кривая 2). Это увеличение объясняется более интенсивной адгезией между адгезивом и субстратом, которая перекрывает снижение адгезионной прочности за счет внутренних напряжений. Иными словами, влияние роста адгезии на адгезионную прочность больше, чем влияние внутренних напряжений.

В случае, когда внутренние напряжения способствуют адгезии (см. рис. VII,3а), адгезионная прочность может быть определена по формуле (VII,6). Для определения связи между внутренними напряжениями и адгезионной прочностью необходимо знать коэффициент трения μ и давление P_n , которое рассчитывают по следующей формуле [260]:

$$P_n = \frac{E(\alpha_c - \alpha_a) \Delta t}{\nu + [(1 + \kappa^2)/(1 - \kappa^2)]}; \quad \kappa = r_1/r_2 \quad (\text{VII,7})$$

где E , ν — модуль упругости и коэффициент Пуассона пленки; α_c , α_a — коэффициенты линейного расширения субстрата и адгезива соответственно; Δt — разность температур между температурой отверждения пленки полимера $t_{отв}$ и температурой $t_{изм}$, при которой происходит измерение адгезионной прочности; r_1 , r_2 — радиусы диска и всего образца соответственно (см. рис. VII,3а).

Уравнение (VII,7) справедливо, когда E и α не зависят от температуры. Если E и α изменяются в ходе отверждения адгезива, то произведение $E(\alpha_c - \alpha_a)$ принимает некоторое значение, которое определяется экспериментально по величине внутренних напряжений. По величине $E(\alpha_c - \alpha_a)$, которая входит в числитель уравнения

(VII,7), были проведены расчеты значений P_n ; результаты этих расчетов приведены на рис. VII,4, кривая 3 [260]. Нормальное давление P_n с увеличением температуры формирования покрытия до $t_{отв}$, равной примерно 100°C и даже выше, остается примерно постоянным. Поэтому рост адгезионной прочности при температуре выше 100°C нельзя объяснить увеличением давления P_n .

Таким образом, существует некоторое несоответствие между ростом внутренних напряжений и давлением P_n . До температуры отверждения, равной 100°C , между внутренними напряжениями (см. рис. VII,4, кривая 1) существует прямая связь. При температуре отверждения выше 100°C эта связь нарушается.

Для выяснения роли внутренних напряжений проводили исследование по схеме металл в полимере (см. рис. VII,3а) при различных температурах отверждения, но при постоянном давлении P_n . При воздействии постоянного давления P_n адгезионная прочность образцов не зависит от температуры отверждения в пределах $80-120^\circ\text{C}$.

При температуре отверждения образцов в пределах $120-180^\circ\text{C}$ наблюдается рост адгезионной прочности с увеличением температуры. Этот рост при постоянном значении давления P_n может происходить только за счет усиления адгезионного взаимодействия. Поэтому в условиях отверждения ниже 120°C истинная адгезия сравнительно невелика и мало зависит от температуры отверждения. В дальнейшем с ростом температуры отверждения выше 120°C происходит увеличение адгезионного взаимодействия, причем одной из причин роста адгезионного взаимодействия является образование химических связей [260].

На основании уравнения (VII,6), зная величину P_n и ее изменение в зависимости от температуры отверждения, можно оценить значения адгезионной прочности $F'_{отр}$ и коэффициента трения μ . Для определения коэффициента трения μ использовали два фиксированных значения температуры отверждения, при которых адгезия остается постоянной. Это дало возможность для двух случаев определить значения $F_{отр}$ и $F'_{отр}$, а затем оценить значение коэффициента трения, который оказался равным 0,6 [260].

Проведенные исследования позволили найти соотношение между адгезионной прочностью при наличии и отсутствии внутренних напряжений, т. е. между величинами $F_{отр}$ и $F'_{отр}$, на основании расчетов по формулам (VII,6) и (VII,7).

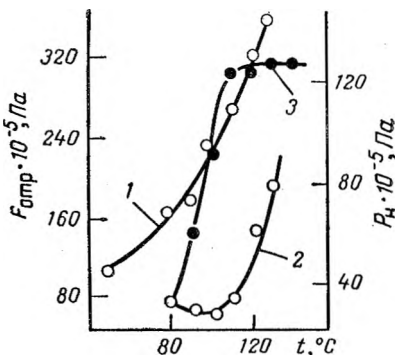


Рис. VII,4. Адгезионная прочность системы апоксидный полимер — стальная поверхность в зависимости от температуры отверждения полимера для различных случаев:

1 — в соответствии с рис. VII,3а; 2 — в соответствии с рис. VII,3б; 3 — изменение нормального давления, обусловленное внутренними напряжениями.

Таким образом, величины $F_{отр}$, $F'_{отр}$, P_n и μ оказались взаимосвязанными. Эта связь при адгезии некоторых пленок к стальной поверхности характеризуется следующими данными [261]:

Материал пленки	Полиметил- фенилсилико- повая смола	Эпоксидная смола ЭД-5
Адгезионная прочность $\cdot 10^{-5}$, Па		
$F_{отр}$ (с учетом P_n)	150	311
$F'_{отр}$ (без учета P_n)	92	241
Давление $P_n \cdot 10^{-5}$, Па	180	125
Коэффициент трения μ	0,30	0,58

Из приведенных данных следует, что адгезионная прочность рассмотренных систем без учета внутренних напряжений меньше адгезионной прочности с учетом внутренних напряжений, что еще раз подтверждает условие (VII,6).

В заключение приведем фактические значения адгезионной прочности при постоянном нормальном давлении P_n , равном $9,2 \cdot 10^5$ Па, для адгезии к стальной поверхности некоторых смол:

Смолы	Кремнийор- ганические	Полиэфир- ная, ПН-4	Эпоксид- ная, ЭД-6	Фенолофор- мальдегид- ная, Р-300	Эпоксиполи- уретановая, ЭП-4
Адгезионная проч- ность $\cdot 10^{-5}$, Па	101—112	175	203	225	278

В этом случае различие в адгезионной прочности будет вызвано, по-видимому, неодинаковой истинной адгезией.

Итак, адгезионная прочность может быть связана с величиной давления, которое воздействует на поверхность субстрата. Это давление обусловлено внутренними напряжениями.

Самопроизвольное нарушение адгезионного и когезионного взаимодействий. В результате внутренних напряжений помимо нормального давления адгезива на субстрат возникает тангенциальное давление [262]. Это давление способно нарушить адгезионное взаимодействие или целостность прилипшей пленки, т. е. осуществить адгезионный или когезионный отрыв.

Для оценки вида разрушения пленки в зависимости от внутренних напряжений необходимо знать соотношение между адгезионной и когезионной прочностью и внутренними напряжениями [261]. Действие внутренних напряжений $\sigma_{вн}$ на адгезионную прочность $F_{отр}^a$ будет зависеть от когезионной прочности материала пленки $F_{отр}^k$. Для осуществления когезионного типа отрыва, который выражается в растрескивании покрытия, должно быть выполнено следующее соотношение:

$$F_{отр}^a > \sigma_{вн} > F_{отр}^k \quad (\text{VII,8})$$

Адгезионный тип отрыва имеет место при выполнении следующего условия:

$$F_{отр}^a < \sigma_{вн} < F_{отр}^k \quad (\text{VII,9})$$

Если происходит нарушение одновременно когезионной и адгезионной прочности, то должно соблюдаться следующее условие: $F_{отр}^a < \sigma_{вн} > F_{отр}^k$. При отсутствии когезионного и адгезионного отрыва должно выполняться условие: $F_{отр}^a > \sigma_{вн} < F_{отр}^k$. Соотношение (VII,9) только в общем виде определяет самопроизвольные нарушения адгезионного взаимодействия за счет внутренних напряжений. Рассмотрение условий выполнения этого соотношения начнем с адгезионного взаимодействия ограниченных по размеру пленок.

Под действием внутренних напряжений $\sigma_{вн}$ пленка стремится сократиться. Причиной сокращения является сила F_T , равная (в Н): $F_T = \sigma_{вн}bh$ (VII,10) где b, h — ширина и толщина пленки соответственно.

Сила F_T локализуется внутренними напряжениями на границе раздела адгезив — субстрат, обозначаемыми σ_v . Отслаивание пленки произойдет в случае, когда будет выполнено условие [263]:

$$\sigma_v \geq F_{отр} \quad (VII,11)$$

В данном случае величина $F_{отр}$ характеризует адгезионную прочность пленок на сдвиг и измеряется в Па.

Из рис. VII,5 следует, что касательные напряжения σ_v максимальны у краев сплошной пленки, а в ее середине они равны нулю, т. е. имеет место так называемый краевой эффект (см. с. 92). Кроме того, касательное напряжение может возникнуть не только на краях пленки, но и на границе трещин в середине пленки. Однако отрыв пленки у края ее происходит быстрее, чем в середине.

Экспериментальные данные, характеризующие неодинаковую скорость отрыва пленки, были получены для системы, состоящей из каучука и стали. Скорость отрыва пленки каучука в зависимости от приложенной нагрузки будет следующей [268]:

Нагрузка, 10^4 Н	15	30	50
Скорость отрыва, см/с			
в центре	0,02	0,07	0,22
на краю пленки	0,15	0,20	0,33

Скорость отрыва пленки на краю пленки при одном и том же внешнем воздействии больше, чем скорость отрыва в ее середине. Ослабление адгезионного взаимодействия по краям прилипшей пленки может быть объяснено действием внутренних напряжений. Кроме того, при адгезии за счет электрических сил на краях пленки происходит искривление силового поля, что и обуславливает снижение адгезионного взаимодействия (см. § 11).

Для определения условий самопроизвольного нарушения адгезионного взаимодействия необходимо проанализировать связь между

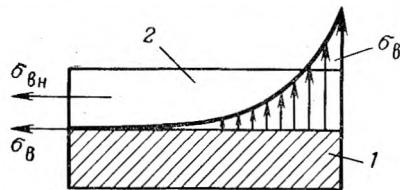


Рис. VII,5. Эпюра внутренних напряжений: 1 — субстрат; 2 — адгезив.

такими величинами, как σ_b и $\sigma_{вн}$ (см. рис. VII,5). Максимальное значение величины σ_b определяют в зависимости от упругих свойств пленки, а именно [263]:

$$\sigma_b = 0,45\epsilon \sqrt{EG}, \text{ или } \sigma_b = 2,8\epsilon E \quad (\text{VII},12)$$

где E — модуль упругости; G — модуль сдвига; ϵ — усадка.

Из формул (VII,12) следует, что при выполнении условия $\sigma_b > 2,8\epsilon E$ пленка любой толщины не будет самопроизвольно отслаиваться. При $\sigma_b < 2,8\epsilon E$ имеет место самопроизвольное отслаивание пленок любой толщины. В действительности относительно тонкие пленки с большими внутренними напряжениями не отслаиваются. В то же время относительно толстые пленки, имеющие меньшие внутренние напряжения, могут самопроизвольно отслаиваться. Следует иметь в виду, что оценка влияния толщины прилипшей пленки на возможность самопроизвольного отслаивания дана без учета ширины пленки и вероятности краевого эффекта.

При $\sigma_{вн} = \text{const}$ с ростом толщины пленки h в соответствии с уравнением (VII,10) происходит увеличение силы F_T , что облегчает процесс самопроизвольного отслаивания пленки [263]. Более подробно зависимость адгезионной прочности от толщины пленок рассмотрена в § 29.

Для пленок, имеющих критическую толщину $h_{кр}$, можно указать критическое значение силы $F_T^{кр}$, при которой будет происходить самопроизвольное отслаивание. В работе [263] приведены обобщения результатов определения внутренних напряжений $\sigma_{вн}$ силы $F_T^{кр}$ и толщины некоторых пленок. Результаты этих обобщений приведены в табл. VII,3.

Из приведенных данных следует, что критическая толщина покрытий изменяется примерно в 3,5 раза. В то же время сила $F_T^{кр}$ остается примерно одинаковой. Сила $F_T^{кр}$ определяет возможность самопроизвольного отслаивания пленок, которое в соответствии с (VII,11) произойдет при условии $\sigma_b \geq F_T^{кр}$. С учетом формулы

● ТАБЛИЦА VII,3. Значения внутренних напряжений, критической толщины пленки и силы, при которых возможно самопроизвольное отслаивание некоторых пленок

Материал пленок	$\sigma_{вн} \cdot 10^{-5}$, Па	$h_{кр}$, мм	$F_T^{кр} \cdot 10^{-5}$, Па
Желатина	340	0,20	6,8
Нитроцеллюлоза	120	0,55	6,6
Нитроцеллюлоза + 30% ZnO	180	0,35	6,3
Эмаль эпоксидная, отвержденная			
гексаметилендиамином	200	0,35	7,0
фенолоформальдегидной смолой	140	0,52	6,7
полиэтиленполиамином	90	0,72	6,5

(VII,10) и данных табл. (VII,3) связь между величинами σ_n , $\sigma_{\text{вн}}$ и h можно выразить при помощи эмпирической зависимости [263]:

$$\sigma_{\text{в}} = \kappa \sigma_{\text{вн}} h \quad (\text{VII},13)$$

Таким образом, при помощи формулы (VII,13) можно связать внутренние напряжения в пленке $\sigma_{\text{вн}}$ с внутренними напряжениями σ_n на границе адгезив — субстрат. Внутренние напряжения в пленке $\sigma_{\text{вн}}$ определяют силу $F_T^{\text{кр}}$, обуславливающую произвольное отслаивание пленок.

Внутренние напряжения определяют когезионную прочность пленок и возможность самопроизвольного нарушения этой прочности, что приводит к растрескиванию прилипшей пленки. Когезионная прочность обычно определяется прочностью материала пленки. Предел прочности, например, никеля и кобальта составляет $27 \cdot 10^7$ и $24 \cdot 10^7$ Па соответственно. В то же время внутренние напряжения для этих пленок изменяются в пределах $(10 \div 60) \cdot 10^7$ Па [264]. Сопоставление этих величин показывает, что в некоторых случаях внутренние напряжения будут превышать предел прочности материала пленок, что в соответствии с условием (VII,8) приведет к когезионному типу разрушения пленки.

Итак, внутренние напряжения являются причиной самопроизвольного нарушения адгезионного взаимодействия и когезионной прочности прилипшей пленки.

Влияние шероховатости и формы поверхности субстрата на внутренние напряжения и адгезионную прочность пленки. Рассмотренные выше представления о возникновении и влиянии внутренних напряжений не учитывают шероховатость поверхности субстрата и возможность использования поверхностей, форма которых отличается от плоскости. Отметим некоторые особенности влияния внутренних напряжений на адгезионную прочность при формировании пленки на шероховатой поверхности.

Напряжения $\sigma_{\text{вн}}^{\text{III}}$ и σ_n^{III} на шероховатой поверхности субстрата будут отличаться от подобных напряжений $\sigma_{\text{вн}}$ и σ_n на гладкой поверхности (см. рис. VII,1а, б). Связь между этими напряжениями в зависимости от высоты выступов шероховатой поверхности δ и толщины пленки h можно выразить при помощи следующей формулы [249]:

$$\sigma^{\text{III}} = \left(1 - \frac{\kappa \delta}{\delta + h} \right) \sigma \quad (\text{VII},14)$$

Уравнение (VII,14) справедливо для касательных и нормальных внутренних напряжений, т. е. для $\sigma_{\text{вн}}$ и σ_n .

Коэффициент κ изменяется от 0,75 до 10,0 с уменьшением высоты выступов от 1,00 до 0,01 мм. При $\kappa < 1$ величина $(\delta + h) > \delta$ и дробь $\delta/(\delta + h)$ всегда меньше единицы. Поэтому в зависимости от числового значения коэффициента κ и толщины покрытия h между напряжениями σ_n^{III} , $\sigma_{\text{вн}}^{\text{III}}$ и σ_n , $\sigma_{\text{вн}}$ могут быть различные соотношения.

Таким образом, в зависимости от шероховатости поверхности субстрата и толщины пленки внутренние напряжения на этой

поверхности могут быть больше, равны или меньше внутренних напряжений на гладких поверхностях.

Под действием внутренних напряжений, возникающих в пленке, может происходить деформация выступов шероховатой поверхности субстрата, что, в свою очередь, оказывает влияние на адгезионную прочность. Выступ шероховатой поверхности можно представить в виде конуса с закругленной вершиной радиусом r . На металлических поверхностях угол (β) наклона образующей конуса к его высоте может составлять $80-85^\circ$ [262]. Боковая поверхность такого конуса S_c с углом β и высотой δ равна:

$$S_c = \pi \delta^2 \operatorname{tg} \beta / \cos \beta \quad (\text{VII}, 15)$$

В результате возникновения в пленке внутренних напряжений, направленных вдоль образующих конуса, на его боковую поверхность по границе раздела адгезив — субстрат (σ_n) будет действовать сила F'_T . С учетом наклона образующей конуса под действием внутренних напряжений на вершину выступа конуса будет действовать сила F_n , равная:

$$F_n = 2F'_T \cos \beta = \pi \sigma_n \delta^2 \operatorname{tg} \beta \quad (\text{VII}, 16)$$

Под действием этой силы произойдет деформация вершины конуса в субстрате и возникнут контактные напряжения:

$$\sigma_k = \pi \sigma_n \delta^2 \operatorname{tg} \beta / S_\phi \quad (\text{VII}, 17)$$

где S_ϕ — площадь фактического контакта пленки.

Если деформация материала субстрата носит упругопластический характер, то площадь фактического контакта пленки может быть выражена через площадь номинального контакта S_n , т. е.:

$$S_\phi / S_n = a H_0^b \quad (\text{VII}, 18)$$

где a, b — коэффициенты, определяемые экспериментально; H_0 — относительное сближение контактирующих поверхностей, равное $H_0 = H / \delta_{\max}$; H — зазор между адгезивом и субстратом; δ_{\max} — максимальная высота выступов шероховатой поверхности.

Относительное сближение поверхностей при упругом и пластическом контакте равно сумме относительных сближений, т. е. $H_0 = H_0^u + H_0^p$. Подставляя это условие в выражение (VII,17) и проведя соответствующие преобразования, получим полуэмпирическую формулу для определения контактных напряжений [262]:

$$\sigma_k = \frac{\sigma_n}{3 \operatorname{tg} \beta \left\{ \left[\frac{\sigma_n}{\operatorname{tg} \beta} \cdot \frac{(1-\nu^2)}{E} \right]^{2/3} \left(\frac{r}{\delta} \right)^{1/3} + \left(\frac{\sigma_n}{3 \operatorname{tg} \beta T_B} \right)^{2/3} \right\}^2} \quad (\text{VII}, 19)$$

где r — радиус закругления вершины конуса выступа шероховатых поверхностей; T_B — твердость поверхности субстрата по Виккерсу; остальные обозначения применялись ранее.

Анализ уравнения (VII,19) показывает, что контактные напряжения в субстрате возрастают с увеличением внутренних напряжений σ_n , высоты выступов шероховатой поверхности δ и твердости T_B

материала субстрата. Адгезионная прочность пленок на шероховатой металлической поверхности будет прямо пропорциональна контактным напряжениям σ_k .

Экспериментальная проверка полученных соотношений была проведена для пленок из поликапролактама, полученных в результате осаждения порошка на стальные поверхности (Ст-3 и Ст-45). Большая адгезионная прочность обнаружена для пленок в том случае, когда выступы шероховатой поверхности имеют высоту 10—20 мкм. Рост адгезионной прочности в этом случае объясняется увеличением площади фактического контакта за счет повышенных значений контактных напряжений σ_k . Такое увеличение площади имеет место

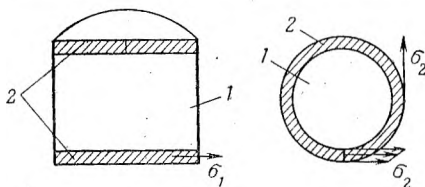


Рис. VII,6. Эпюра внутренних напряжений в адгезиве (1) на цилиндрическом субстрате (2).

до тех пор, пока внутренние напряжения $\sigma_{в}$, определяющие в соответствии с уравнением (VII,17) контактные напряжения, не превысят предел прочности капролактама, равный $6 \cdot 10^7$ Па. Тогда в прилипшей пленке будут образовываться трещины, т. е. осуществляется самопроизвольное нарушение когезионной прочности. Одновременно с этим будет происходить и снижение адгезионной прочности пленки.

В соответствии с уравнением (VII,19) твердость субстрата и внутренние напряжения на границе адгезив — субстрат $\sigma_{в}$ будут определять контактные напряжения, от которых зависит адгезионная прочность пленки. Экспериментальным путем установлена непосредственная связь между адгезионной прочностью пленки капролактама и твердостью стальной поверхности [262]:

Твердость T_B , ед. по Виккерсу	80	180	300	400	500	600
Адгезионная прочность $\cdot 10^{-5}$, Па	450	450	390	300	200	80

Твердость материала субстрата до 180 ед. практически не влияет на адгезионную прочность. При дальнейшем увеличении твердости от 180 до 600 ед. имеет место снижение адгезионной прочности. Это объясняется тем, что образующиеся внутренние напряжения превышают предел прочности капролактама, равный $6 \cdot 10^7$ Па. Вследствие этого происходит растрескивание пленки и снижение ее адгезионной прочности.

Следует отметить, что на адгезионную прочность пленки будут влиять свойства шероховатой поверхности субстрата, а также свойства материала самой пленки. Наряду с шероховатостью форма поверхности субстрата также влияет на адгезионную прочность.

Поверхность субстрата может иметь форму тел вращения. Поэтому исследованы условия возникновения внутренних напряжений в тех случаях, когда субстрат является цилиндрическим [249]. Адгезионная прочность между адгезивом и субстратом в этом случае будет зависеть от соотношения внутренних напряжений σ_1 и σ_2 .

Внутренние напряжения σ_1 действуют по образующей цилиндра, а внутренние напряжения σ_2 являются тангенциальными, направленными по окружности цилиндра (рис. VII,6). Под воздействием внутренних напряжений σ_1 и σ_2 адгезив будет находиться в напряженном состоянии. При этом напряжения σ_1 будут равны:

$$\sigma_1 = E_a (\epsilon + \alpha_c \Delta T) / [2(1 - \nu_a)] \quad (\text{VII},20)$$

где E_a , ν_a — модуль упругости и коэффициент Пуассона адгезива; ϵ — усадка; α_c — коэффициент линейного расширения материала субстрата; $\Delta T = T_c - T_f$; T_c — температура субстрата перед нанесением пленки; T_f — температура формирования пленки.

Формула (VII,20) дает возможность связать величину внутреннего напряжения σ_1 с теми параметрами, которые характеризуют свойства адгезива и субстрата, и с температурой формирования пленки.

Тангенциальные напряжения σ_2 равны:

$$\sigma_2 = \frac{(P_y + P_r) d^2}{d_1^2 - d^2} \left(1 + \frac{d_1^2}{h^2} \right) \quad (\text{VII},21)$$

где P_y и P_r — взаимное давление адгезива и субстрата, вызванные соответственно усадкой и тепловым расширением материала субстрата в процессе формирования пленки; d и d_1 — диаметр субстрата до и после нанесения адгезива соответственно; h — толщина пленки.

В целом под действием напряжений σ_1 и σ_2 в пленке возникает равнодействующая внутренних напряжений, которая определяется по формуле [249]:

$$\sum \sigma = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 - 2\nu_a \sigma_1 \sigma_2} \quad (\text{VII},22)$$

Рассмотрим изменение напряжений σ_1 и σ_2 . Напряжения σ_1 могут иметь неодинаковые значения в зависимости от положения на образующей цилиндра. Согласно формуле (VII,20) они не зависят от толщины покрытия. Подобная независимость должна быть ограничена определенным диапазоном толщины адгезива, который в работе [249] не указан. Напряжения σ_2 будут наибольшими в зоне контакта адгезива и субстрата. В соответствии с формулой (VII,21) следует ожидать рост их с уменьшением толщины прилипшей пленки. Приведенный на рис. VII,6 пример свидетельствует о необходимости учета формы поверхности субстрата при оценке возникающих внутренних напряжений.

В целом внутренние напряжения σ_1 и σ_2 и их равнодействующая $\sum \sigma$, определяемая по формуле (VII,22), влияют на адгезионную прочность. Их возникновение и значения обусловлены не только упругими свойствами адгезива, но и цилиндрической формой поверхности субстрата.

• § 28. Деформация при отрыве пленок

Деформация и напряжения при отрыве пленок. При отрыве пленок часть внешнего воздействия тратится на деформацию адгезива и создание в материале напряжений. В отличие от внутренних напря-

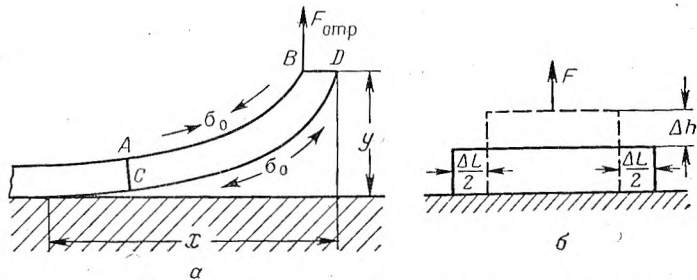


Рис. VII.7. Деформация при отрыве пленок отслаиванием (а) и под действием нормальной силы (б).

жений, которые возникают при формировании пленок, напряжения в адгезиве при отрыве пленки вызваны внешним усилием. Поэтому подобные напряжения не являются внутренними и их просто называют напряжениями (σ_0).

Затраты внешнего воздействия на деформацию пленки при ее отрыве зависят от метода отрыва пленки, т. е. метода определения адгезионной прочности (см. гл. II). При последовательном отрыве методом отслаивания (рис. VII,7а) в результате изгиба пленки происходит деформация сжатия и растяжения. Причем возникающие напряжения неравномерны по толщине адгезива и даже могут изменять свое направление. На внутренней границе пленки по линии АВ рис. VI,7а имеет место сжатие, а на внешней границе по линии CD — растяжение. Сочетание растяжения и сжатия пленки имеет место при определении адгезионной прочности другими методами, в частности, срезом, кручением, сдвигом и др.

В случае определения адгезионной прочности методом многократного изгиба образца происходит попеременное многократное сжатие и растяжение адгезива. Под действием нормальной силы отрыва имеет место продольное сжатие и поперечное растяжение образца (рис. VII,7б). В результате деформации пленки адгезива ее линейные размеры (длина и толщина) изменяются соответственно на величины ΔL и Δh .

Внешнее воздействие может развивать деформацию пленки как в начале ее отрыва, так и после отрыва пленки. В начале отрыва пленки внешние усилия вызывают деформацию, хотя нарушение адгезионного взаимодействия еще не произошло. Случай, изображенный на рис. VII,7а, характеризует развитие деформации после отрыва пленки. Деформация в начале отрыва пленки незначительна и только после преодоления адгезионного взаимодействия произойдет внутреннее сжатие и наружное растяжение пленки. При отрыве

пленки силой, направленной нормально к поверхности контакта (см. рис. VII,76), деформация происходит в процессе отрыва пленки, т. е. в процессе определения адгезионной прочности. Затем после нарушения связи между адгезивом и субстратом деформация в пленке не возникает.

Таким образом, работа внешних сил, идущая на деформацию пленок W_d , состоит из двух компонент: первая компонента W'_d обуславливает деформацию в начале отрыва, а вторая W''_d — после отрыва пленки. Суммарно работа внешних сил, затрачиваемая на деформацию пленки, равна:

$$W_d = W'_d + W''_d \approx (\sigma'_0 \Delta L' / 2) + (\sigma''_0 \Delta L'' / 2) \quad (\text{VII},23)$$

где σ_0 — напряжения, возникающие в процессе определения адгезионной прочности; $\Delta L'$, $\Delta L''$ — изменение длины пленки в процессе отрыва и после отрыва пленки соответственно.

Соотношение между компонентами, определяющими деформацию пленки, приведены в табл. VII,4. Там же дано соотношение между работой, идущей на деформацию пленки W_d , и адгезионной прочностью $W_{\text{отр}}$. Это соотношение показывает, какая часть адгезионной прочности затрачивается на деформацию пленки. При оценке данных табл. VII,4 следует иметь в виду, что адгезионную прочность определяли при отрыве друг от друга слоев волокнистой бумаги, разделенных промежуточным слоем каучука.

Из приведенных в табл. VII,4 данных следует, что величины $\Delta L'$ и $\Delta L''$ соизмеримы между собой в первом, втором и третьем случаях. Это, в свою очередь, в соответствии с соотношением (VII,23) означает, что компоненты деформации W'_d и W''_d примерно равны. Для четвертого случая $\Delta L'$ на порядок больше величины $\Delta L''$, и в связи с этим компонента деформации W'_d примерно во столько же раз превышает другую компоненту W''_d . В данном случае работа, затрачиваемая на деформацию пленки, составляет 65—85% от суммарной работы, затрачиваемой на отрыв пленки.

Работа, идущая на деформацию пленки в начале ее отрыва W'_d , связана с адгезионным взаимодействием. Эта связь выражается

● ТАБЛИЦА VII,4. Соотношение между работой, идущей на различные виды деформации, при отрыве друг от друга слоев волокнистой бумаги в зависимости от свойства промежуточного слоя каучука

Вид каучука	$\Delta L'$, мм	$\Delta L''$, мм	$\sigma_0 \cdot 10^{-8}$, Па	$W'_d \cdot 10^{-8}$, Дж/м ²	$W''_d \cdot 10^{-8}$, Дж/м ²	$W_d / W_{\text{отр}}$, %
Невулканизованный синтетический	35	36	30	0,5	0,5	70
Наполненный сажой	60	40	50	1,0	1,5	65
Натуральный невулканизованный	50	36	60	1,1	1,5	65
Синтетический вулканизованный . .	30	3	300	0,5	4,5	85

через величину, характеризующую разрушение адгезионного соединения W_a . Если при отрыве пленки одновременно происходит ее деформация, равная ε_m , то связь между работой деформации и адгезионным взаимодействием можно представить следующим образом [265]:

$$W'_d = \int_0^{\varepsilon'_m} W_a d\varepsilon_m \quad (\text{VII, 24})$$

где $\varepsilon_m, \varepsilon'_m$ — относительная деформация суммарная и в начале отрыва пленки.

Величина W_a показывает, какое внешнее воздействие необходимо приложить для нарушения адгезионного взаимодействия без учета деформации самой пленки и других потерь. Величину W_a можно связать с условиями формирования пленки. Согласно существующим представлениям микрореологической теории эта связь выглядит следующим образом:

$$W_a = K_{ac} N_c \exp(U_{ac}/RT_p) \quad (\text{VII, 25})$$

где K_{ac} — коэффициент, учитывающий природу адгезива и субстрата; N_c — величина, учитывающая степень заполнения адгезивом выемов субстрата; U_{ac} — кажущаяся энергия активации адгезионного соединения.

При помощи формул (VII,24) и (VII,25) можно, в принципе, связать работу, идущую на деформацию в начале отрыва пленок W'_d , с адгезионным взаимодействием.

Внешнее воздействие, направленное на преодоление адгезионного взаимодействия, может быть представлено в виде силы или работы. Работу, идущую на деформацию пленки, связывают с величиной силы, обуславливающей эту деформацию [16]. Сила $F_{отр}$, затрачиваемая на преодоление адгезионной связи W_a и удлинение пленки dL , т. е. одновременно и на деформацию пленки, будет равна:

$$F_{отр} = b \int_0^L W_a dL \quad (\text{VII, 26})$$

где b — ширина пленки.

Когда напряжения, вызванные деформацией, становятся равны когезионной прочности пленки, т. е. когда $\sigma_o = W_k$, то:

$$F_{отр} = W_k b h = \sigma_o b h \quad (\text{VII, 27})$$

Формула (VII,27) позволяет связать деформацию с когезионной прочностью материала, из которого формируется пленка.

Итак, работа внешних сил, затрачиваемая на деформацию пленки, зависит от способа отрыва пленки. Эта работа может составлять значительную часть от внешнего воздействия, направленного на нарушение адгезии. Причем деформация пленок происходит как в начале их отрыва, так и после преодоления адгезионного взаимодействия.

Деформация в зависимости от методов определения адгезионной прочности. Величина и направление напряжений при определении адгезионной прочности зависят от вида отрыва и упругих свойств пленки. Изменение напряжений в зависимости от некоторых методов отрыва пленок показано на рис. VII,8. На этом рисунке приведены

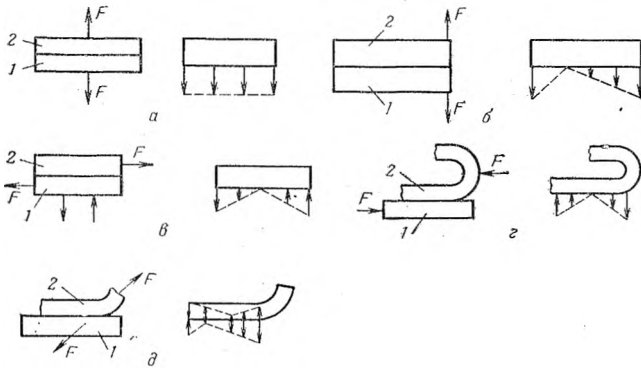


Рис. VII,8. Различные варианты внешнего воздействия при отрыве пленок различными методами и возникающие при этом напряжения в пленке:
 а — нормальный отрыв; б — расщепление; в — сдвиг; г — срез; 1 — субстрат; 2 — адгезив.

направления сил, которые действуют на адгезив или субстрат. Кроме того, даны эпюры напряжений, возникающих в адгезиве в соответствии с представлениями автора [90], а в табл. VII,5 приведены сведения о различных видах деформации и упругих свойствах адгезива и субстрата при реализации некоторых методов определения адгезионной прочности.

Для определения величины и направления напряжений, образующихся в результате деформации при отрыве пленок, необходимо

● ТАБЛИЦА VII,5. Деформация адгезива при различных методах определения адгезионной прочности пленок

Метод определения адгезионной прочности	Упругие свойства		Возникающее в адгезиве напряжение (см. рис. VII, 8)	Деформации* адгезива	
	адгезива	субстрата		при отрыве	после отрыва
Нормальный отрыв	Жесткий	Жесткий	а	+	-
Расщепление (расслаивание)	»	»	б	+	+
Сдвиг	Различные	Сочетания	в	+	+
Срез (отслаивание)	Жесткий	Эластичный	г	+	+
Отрыв	Эластичный	»	д	+	+

* Знак (+) означает наличие деформации; знак (-) — отсутствие деформации.

учитывать особенности методов отрыва пленок и упругие свойства адгезива. Для большинства методов, перечисленных в табл. VII,5, характерны затраты энергии на два вида деформации, W'_d и W''_d , т. е. при наличии и отсутствии адгезионного взаимодействия в процессе отрыва пленки. Два вида деформации присущи методам, основанным на постепенном нарушении связи между адгезивом и субстратом.

При отрыве пленок внешней силой, направленной под различными углами к площади контакта, возникают неодинаковые напряжения. Это означает, что энергия, идущая на деформацию W_d , и адгезионная прочность в целом будут зависеть от угла, характеризующего направление внешней силы по отношению к границе раздела фаз. Подобная зависимость выражается при помощи следующей формулы [13]:

$$W_{отр}^\alpha / W_{отр}^{90} = A \operatorname{tg} \alpha \quad (\text{VII}, 28)$$

где $W_{отр}^\alpha$, $W_{отр}^{90}$ — адгезионная прочность при направлении внешней силы под углом α и 90° соответственно; A — числовой коэффициент.

При отрыве пленки, представляющей собой медицинский липкий пластырь, коэффициент A изменяется от 0,9 до 1,1 при изменении угла α от 45° до 135° .

Различные виды деформации и напряжения, вызываемые ими, реализуются при определении адгезионной прочности методом сдвига (см. рис. VII,8e). При этом одновременно со сдвигом может происходить и растяжение адгезива. В результате этого в пленке возникают напряжения, направленные нормально $\sigma_{он}$ и тангенциально $\sigma_{от}$ к площади контакта.

Суммарно напряжения будут определяться следующей формулой [266]:

$$\sigma_o = \sqrt{2/3} \sqrt{\sigma_{он}^2 + 3\sigma_{от}^2} \quad (\text{VII}, 29)$$

Если на адгезив в процессе его отрыва действует только растягивающая сила, а $\sigma_{от} = 0$, то в момент нарушения адгезионного взаимодействия, получим:

$$\sigma_o = \sqrt{2/3} F'_a \quad (\text{VII}, 30)$$

В случае чистого сдвига при отсутствии растяжения, когда $\sigma_{он} = 0$, получим следующее соотношение: $\sigma_o = \sqrt{6/3} F'_a$. Величины F'_a и F''_a можно выразить через адгезионную прочность, определяемую методом отрыва $F_{отр}^o$ и методом сдвига $F_{отр}^{cd}$. Тогда после некоторых преобразований, которые мы опускаем, можно получить следующие выражения для определения напряжений по известной адгезионной прочности:

$$\sigma_o = \sqrt{6/6} F_{отр}^{cd} = \sqrt{2/3} F_{отр}^o \quad (\text{VII}, 31)$$

При определении адгезионной прочности методами, представляющими собой комбинацию нормального отрыва и сдвига,

напряжения σ_0 связаны следующим соотношением с адгезионной прочностью:

$$\sigma_0 = \sqrt{3} F_{\text{отр}}^{\text{сд}} F_{\text{отр}}^0 / [F_{\text{отр}}^0 \sqrt{\sin^2 \alpha + 3 \cos^2 \alpha} + (\sqrt{3} F_{\text{отр}}^{\text{сд}} - F_{\text{отр}}^0) \sin \alpha] \quad (\text{VII},32)$$

где α — угол направления внешней силы по отношению к плоскости контакта.

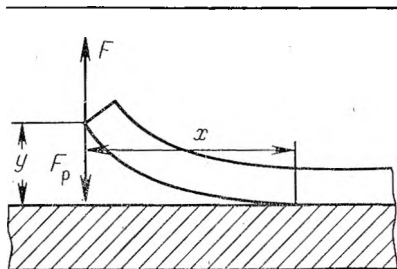


Рис. VII,9. Схема отрыва упругой пленки.

Таким образом, при помощи формул (VII,29)—(VII,32) можно найти значения напряжений, которые вызваны деформацией при определении адгезионной прочности пленок методом сдвига, растяжения, отрыва, а также комбинацией этих методов. Причем величина напряжений непосредственно связана с адгезионной прочностью.

Разберем теперь более подробно особенности деформации упругой пленки при ее постепенном отрыве методом отслаивания (см.

рис. I,2) под действием внешней силы F . Она приложена на некотором расстоянии от поверхности субстрата и вызывает изгибающий момент Fx (рис. VII,9). Именно этот момент обуславливает возникновение напряжений и влияет на адгезионную прочность.

При оценке процесса деформации пленок в этом случае [267] необходимо учитывать упругое противодействие оторванной части пленки, равное $F_p y$, где F_p — реакция на единицу длины пленки при ее прогибе, равном единице; y — расстояние оторванной части пленки от субстрата.

Для определения изгибающего момента, который возникает в сечении отрываемой пленки на расстоянии x , используя теорию упругости, получили условие отрыва пленки [267]:

$$E y (d^4 y / dx^4) + F_p y = 0 \quad (\text{VII},33)$$

Первый член уравнения (VII,33) характеризует реакцию субстрата при прогибе отрываемой пленки.

Помимо изгибающего момента адгезионная прочность связывается с упругими свойствами пленки при помощи момента инерции. Момент инерции является мерой инертности тела, в данном случае — пленки. Момент инерции I равен произведению изгибающего момента на расстояние x . После решения уравнения (VII,33) получим следующее значение момента инерции I :

$$I = [e^{-Bx} / (2B^2 E y)] [MB (\sin Bx - \cos Bx) - F \cos Bx] \quad (\text{VII},34)$$

где B — величина, равная $B = \sqrt[4]{F_p / 4 E y}$; M — изгибающий момент сечения пленки на расстоянии x ; x — расстояние вдоль пленки от точки отрыва; y — прогиб пленки.

В начале отрыва пленки, когда $y = y_0$, $x = x_0$, $M = M_0$ и $F = F_{\text{отр}}$, из общего уравнения (VII,34) получим следующее выражение для определения момента инерции пленки I_0 :

$$I_0 = F_{\text{отр}} / (2B^2 E y) \quad (\text{VII}, 35)$$

Разделив уравнение (VII,34) на уравнение (VII,35), получим выражение для определения отношения I/I_0 , которое характеризует изменение момента инерции пленки в процессе ее отрыва по отношению к начальному моменту инерции [267]:

$$I/I_0 = (e^{-Bx} / F_{\text{отр}}) [F \cos Bx + MB (\cos Bx - \sin Bx)] \quad (\text{VII}, 36)$$

Изменения изгибающего момента в сечении пленки M от расстояния x представлены на рис. VII,10. В качестве внешнего момента берется момент за счет внешних сил (зона A), а в качестве внутреннего — момент за счет упругих свойств пленки (зона B). При внешнем моменте напряжения будут растягивать пленку; при внутреннем моменте напряжения будут сжимать или растягивать пленку. По длине пленки x возникают растягивающие напряжения, которые затем переходят в сжимающие, а по достижении некоторого значения напряжения вновь становятся растягивающими. Расстояние x , являющееся плечом момента M от точки отрыва пленки до точки приложения внешней силы F , изменяется в процессе отрыва пленки.

Можно указать три характерных варианта изменения этой величины [267]. При $x = x_0$, $M = 0$ и $F = F_{\text{отр}}$ из уравнения (VII,36) можно получить выражение для определения отношения I/I_0 :

$$I/I_0 = e^{-Bx} \cos Bx \quad (\text{VII}, 37)$$

Если момент M принимает максимальное значение, то отношение I/I_0 в соответствии с уравнением (VII,36) будет равно:

$$I/I_0 = e^{-Bx} (\cos Bx - \sin Bx) \quad (\text{VII}, 38)$$

Анализ уравнения (VII,38) показывает, что при определенных значениях L , т. е. расстояниях от начала отрыва, могут возникнуть сжимающие напряжения (см. рис. VII,10). Однако значения этих сжимающих напряжений в данном случае составляют всего 7—21% от растягивающих напряжений.

Наконец обратимся к последнему случаю, который реализуется при $I = I_0$. Тогда уравнение (VII,36) существенно сокращается и отношение моментов инерции равно:

$$I/I_0 = 1 = (1/F_{\text{отр}}) (F + BM) \quad (\text{VII}, 39)$$

Соотношение между внешней силой отрыва в начале отрыва пленки $F_{\text{отр}}$ и в процессе отрыва F равно:

$$F/F_{\text{отр}} = 1/(1 + Bx) \quad (\text{VII}, 40)$$

В соответствии с уравнением (VII,40) имеет место обратно пропорциональная зависимость между отношением $F/F_{\text{отр}}$ и x . Причем эта зависимость, в свою очередь, определяется параметром B .

С увеличением x отношение $F/F_{отр}$ снижается, а при относительно больших значениях B отношение $F/F_{отр}$ приближается к нулю. Последнее обстоятельство означает значительное снижение внешнего воздействия F в процессе отрыва пленки по отношению к первоначальному внешнему воздействию $F_{отр}$ в начале отрыва пленки, которое необходимо для поддержания постоянным момента инерции.

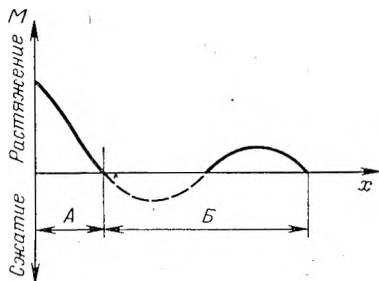


Рис. VII,10. Изгибающий момент пленки за счет внешних сил (зона А) и в результате деформации (зона В).

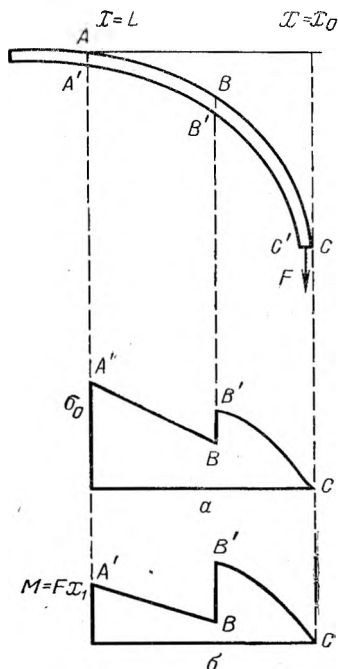


Рис. VII,11. Изменения напряжений (а) и момента отрывающей силы (б) для различных модулей упругости: АВ — модуль E_1 ; ВС — модуль E_2 .

В процессе отрыва пленки изменяются упругие свойства материала пленки. Эти изменения находят свое отражение в величине модуля упругости [19]. Для пленки, характеризующейся длиной от точки А до точки В рис. VII,11, модуль упругости равен E_1 , а в некоторой точке пленки (в данном случае в точке В) модуль упругости становится равным E_2 . В то же время без учета напряжений, т. е. для материала, из которого изготовлен адгезив, модуль упругости равен E . С учетом изменения упругих свойств пленки, а также изменения адгезионного взаимодействия субстрата и адгезива в процессе отрыва можно выразить величину силы отрыва в зависимости от адгезионной прочности пленки. Это выражение представляется следующим уравнением:

$$F_{отр} = W_{отр}b + (dW_a/dS) + (dW_c/dS) \quad (VII,41)$$

где b , S — ширина и площадь контакта пленки; dW_a/dS и dW_c/dS — изменения поверхностной энергии адгезива и субстрата в процессе отрыва пленки, определяющие адгезионное взаимодействие адгезива и субстрата, т. е. W_a .

Для оценки изменений поверхностной энергии адгезива необходимо рассмотреть точки В и В', которые лежат соответственно на наружной и внутренней сторонах отрываемой пленки. С учетом этого обстоятельства, а также принимая во внимание переход модуля

упругости E_1 в E_2 , этот переход назван автором [19] гистерезисом напряжений. Гистерезис характерен скачкообразным изменением

напряжений σ_0 и момента M . Эти изменения показаны на рис. VII,11.

С учетом гистерезисных явлений можно определить изменение поверхностной энергии адгезива:

$$dW_a/dS = F_{отр} [1 - (E_2/E_1)]b \quad (\text{VII},42)$$

Комбинируя уравнения (VII,41) и (VII,42), можно получить уравнение, связывающее отрывающую силу с адгезионной прочностью, выражаемой работой:

$$F_{отр}/b = (E_1/E_2) (W_{отр} + A \sin h^{-1} B'v) \quad (\text{VII},43)$$

где A , B' — числовые коэффициенты; v — скорость отрыва пленки толщиной h .

В уравнении (VII,43) учитывается гистерезис напряжений введением соотношения между модулями упругости E_1/E_2 .

При скорости отрыва пленки, изменяющейся от 10^{-1} до 10^2 мм/с, гистерезис является постоянным, т. е. $E_1/E_2 = \text{const}$, а величина $F_{отр}/b$ зависит от второго, заключенного в скобки члена уравнения (VII,43). Гистерезисные явления зависят от толщины пленки. Поэтому можно сопоставить силы отрыва F_1 и F_2 , характерные для пленок, имеющих толщину h_1 и h_2 [19]. Соотношение между силами F_1/F_2 будет следующим:

$$F_1/F_2 = (h_1/h_2)^3 \quad (\text{VII},44)$$

При скорости отрыва пленки 1 мм/с отношение F_1/F_2 определяли экспериментально. Кроме того, это же соотношение рассчитывали при помощи уравнения (VII,44). Результаты расчета и эксперимента для различных h_1/h_2 следующие:

Отношение между толщиной пленок h_1/h_2	...	1,17	1,93	2,42
Отношение F_1/F_2				
эксперимент	...	1,67	7,3	11,5
расчет по формуле (VII,44)	...	1,60	7,2	14,2

Из приведенных данных следует, что с увеличением отношения h_1/h_2 отношение F_1/F_2 также увеличивается. Причем расчетные данные удовлетворительно совпадают с экспериментальными, особенно когда отношение h_1/h_2 равно 1,17 и 1,93.

Следует заметить, что в процессе отрыва пленки имеет место релаксация напряжений. Релаксация может реализоваться уже после отрыва пленки, когда зафиксирована величина адгезионной прочности. В связи с этим мы опускаем рассмотрение релаксационных процессов при отрыве пленок, учитывая при этом также, что непосредственную связь между релаксацией напряжений в отрываемой пленке и адгезионной прочностью установить трудно.

Следует еще раз отметить, что в результате деформации при отрыве пленок возникают напряжения. Значения этих напряжений зависят не только от свойств материала пленок, но и от направления внешнего воздействия и метода определения адгезионной прочности. В обобщенном виде некоторые варианты возникновения напряжений представлены на рис. VII,8 и в табл. VII,5.

Связь между деформацией и адгезионной прочностью. Теперь рассмотрим более подробно влияние деформации на адгезионную прочность, т. е. оценим те величины, которые в соответствии с условиями (I,7) и (I,8) характеризуют затраты на деформацию пленки. Это влияние покажем на примере расщепления слюды и при опре-

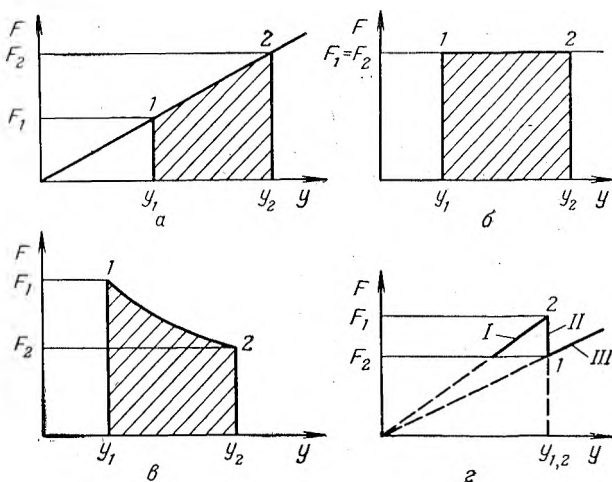


Рис. VII,12. Различные варианты соотношения между работой когезии и работой деформации пленки слюды: *а* — одна работа деформации; *б* — работа деформации слюды равна работе когезии; *в* — работа деформации меньше работы когезии; *г* — одна работа когезии; деформация постоянная.

деления формы отрываемой пленки, когда отрыв ее осуществлялся методом отслаивания.

Диаграмма действия внешних сил при расщеплении слюды представлена на рис. VII,12, а схема процесса дана на рис. II,5. В случае, когда внешнее воздействие расходуется только на деформацию пленки, а работа, идущая на расщепление, незначительна (рис. VII,12*а*), работа внешних сил, затрачиваемая на перемещение расщепленных пленок слюды от y_1 до y_2 , равна [268]:

$$W_{\text{отр}} = 1/2 (F_1 + F_2) (y_2 - y_1) \quad (\text{VII,45})$$

Тогда работа, идущая на деформацию пленки, будет равна [268]:

$$W_{\text{д}} = 1/2 (F_2 y_2 - F_1 y_1) \quad (\text{VII,46})$$

В случае, представленном на рис. VII,12*б*, когда $F_1 = F_2 = F$, работа внешних сил будет равна:

$$W_{\text{отр}} = F (y_2 - y_1) \quad (\text{VII,47})$$

Работа деформации в этих условиях определяется по формуле:

$$W_{\text{д}} = 1/2 F (y_2 - y_1) \quad (\text{VII,48})$$

Пренебрегая другими потерями энергии, в соответствии с условием (I,7) можно определить работу когезии при расщеплении:

$$W_k = W_{отр} - W_d = 1/2 F (y_2 - y_1) \quad (\text{VII},49)$$

Сопоставляя между собой уравнения (VII,48) и (VII,49), можно сделать заключение, что работа деформации пленок слюды и работа когезии при расщеплении слюды будут равны, $W_k = W_d$. Это соответствует случаю, представленному на рис. VII,12б.

На рис. VII,12в изображен случай, когда по мере расщепления слюды работа деформации пленки снижается; тогда работа, идущая на преодоление когезии пленки W_k , в соответствии с уравнениями (VII,46) и (VII,47) будет равна [268]:

$$W_k = W_{отр} - W_d = 1/2 (F_1 y_2 - F_2 y_1) \quad (\text{VII},50)$$

В связи с тем что $F_1 > F_2$ (рис. VII,12в), а $y_2 > y_1$, значение работы когезии W_k в этом случае будет больше ее значения, рассчитанного по формуле (VII,49).

На рис. VII,12г показан случай, когда работа внешних сил затрачивается только на расщепление, а работа деформации остается неизменной. В этих условиях работа, необходимая для перемещения пленки от y_1 до y_2 , равна нулю, а работы деформации и когезии равны соответственно:

$$W_d = -1/2 (F_1 - F_2) y; \quad W_k = W_{отр} - W_d = 1/2 (F_1 - F_2) y$$

¶ На практике может быть реализован случай, изображенный на рис. VII,12г. Линейная зависимость между силой F и расстоянием y получается при увеличении и уменьшении этой силы, что соответствует случаям, изображенным на рис. VII,12а и в. Участок I рис. VII,12г соответствует случаю, когда имеет место прямо пропорциональная зависимость между силой и деформацией. В результате расщепления (участок II) происходит уменьшение силы, идущей на деформацию, которая затем (участок III) изменяется линейно в зависимости от величины y .

Таким образом, в зависимости от условий расщепления можно установить прямую связь между работой и силой, идущей на деформацию, и внешним воздействием, которое определяет когезионную прочность.

Следует отметить, что при расщеплении слюды относительная деформация образующихся пленок может достигать 10% [18]. Максимальное значение напряжений, которые реализуются на периферийных частях отрываемой пленки; можно рассчитать по формуле:

$$\sigma_0 = (Eh/2x) \sqrt{6(y/x)} \quad (\text{VII},51)$$

где x, y — координаты пленки слюды.

Расчеты, проведенные по формуле (VII,51), показывают, что напряжения в периферийных частях пленки слюды не превышают $6 \cdot 10^8$ Па. Это значение примерно в 4—6 раз меньше когезионной прочности материала слюды. Поэтому деформация пленки слюды при

расщеплении будет упругой, а после прекращения внешнего воздействия пленка может принять исходную форму.

Теперь рассмотрим связь между деформацией и адгезионной прочностью при отрыве пленки методом отслаивания с учетом формы отрывающейся пленки [8, с. 272]. При отрыве пленки шириной b и малой толщиной под действием внешней силы F пленка займет положение $ABCD$ (рис. VII,13). Причем угол α между касательной к пленке и поверхностью субстрата будет переменным.

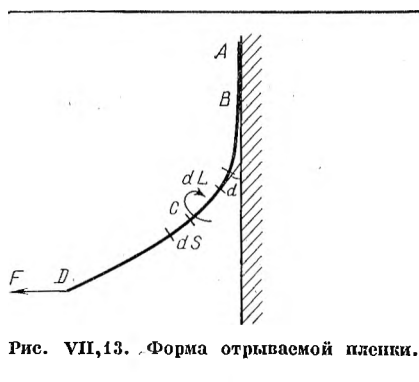


Рис. VII,13. Форма отрывающейся пленки.

На оторванной пленке можно выделить два участка: первый из них (рис. VII,13, участок BC) характеризуется наличием взаимодействия между ранее контактирующими телами; второй участок, соответствующий линии CD рис. VII,13, характеризуется отсутствием взаимодействия между адгезивом и субстратом.

На оторванной пленке можно выделить два участка: первый из них (рис. VII,13, участок BC) характеризуется наличием взаимодействия между ранее контактирующими телами; второй участок, соответствующий линии CD рис. VII,13, характеризуется отсутствием взаимодействия между адгезивом и субстратом.

Для рассмотрения формы отрывающейся пленки принято [8], что на элемент длины пленки dL второго участка действуют следующие внешние факторы: изгибающий момент со стороны первого участка; изгибающий момент в точке C со стороны оставшейся части пленки; момент сил, обусловленный внешней силой F , приложенной к концу пленки. Приравнявая нулю сумму этих моментов и производя дополнительные преобразования, получим формулу для определения радиуса кривизны отрывающейся пленки применительно ко второму участку:

$$d\alpha/dL = 2\sqrt{F/B} \sin(\alpha/2) \quad (\text{VII},52)$$

где B — жесткость пленки на изгиб, равная

$$B = 2/3 [Eh^3/(1-\nu^2)]$$

Кривизна первого участка пленки будет зависеть от силы взаимодействия адгезива и субстрата, находившихся ранее в контакте. Эта сила от точки A к точке C убывает по закону: $F = F(L)$, где $F(L)$ — функция, характеризующая изменение силы взаимодействия в расчете на единицу поверхности.

Элемент длины пленки первого участка dL и действующие на этот элемент силы, которые после проектирования на ось, перпендикулярную субстрату, будут равны:

$$(dF_y/dL)_2 dL - F(L)_2 dL = 0 \quad (\text{VII},53)$$

где F_y — проекция силы взаимодействия между субстратом и элементарным участком адгезива.

На основе уравнения (VII,53), произведя соответствующие преобразования, получили следующее выражение, характеризующее форму первого участка пленки [8]:

$$B (d^4h/dL^4) = -F(L) \quad (\text{VII},54)$$

Таким образом, в соответствии с формулой (VII,54) изменение силы взаимодействия между поверхностями, ранее находившимися в контакте, зависит от свойств пленки (величина B) и отношения h/L , характеризующего изменение толщины пленки по отношению к ее длине.

Для определения формы отрываемой пленки, исходя из закона сохранения энергии по отношению к материалу адгезива, получено следующее соотношение:

$$B (d^3h/dL^3)_{L=L_0} = -F \sin \alpha + \int_{L_0}^{\infty} F(L) dL \quad (\text{VII},55)$$

Кривизна отрываемой пленки равна нулю у границы отрыва, когда $L = L_0$. С ростом L кривизна пленки монотонно возрастает, достигая максимального значения, равного:

$$(d^2h/dL^2)_{\text{макс}} = (1/B) \int_{L_0}^{\infty} F(L) (L - L_0) dL \quad (\text{VII},56)$$

Максимальная кривизна пленки обнаруживается при $L = L'$, когда $F(L)$ становится исчезающе малой, т. е. в точке C . В этой точке начинается второй участок, свободный от сил взаимодействия между поверхностями.

Если сила взаимодействия между контактирующими поверхностями является функцией времени отрыва (такая зависимость имеет место при отрыве пленки в случае преодоления зарядов двойного слоя в зоне контакта, см. § 12), то силу отрыва можно рассматривать как функцию скорости, т. е. $F(L) = f(v)$. В этих условиях работу отрыва пленки и ее адгезионную прочность можно определить при помощи следующего уравнения:

$$W_{\text{отр}} = \int_{L_0}^{\infty} F(L) (dh/dL) dL \quad (\text{VII},57)$$

Проведя соответствующее преобразование при $L = vt$, из формул (VII,54) и (VII,57) можно получить окончательное выражение для определения адгезионной прочности пленки с учетом формы этой пленки:

$$W_{\text{отр}} = [3\nu^4 (1 - \nu^2) / (2Eh^3)] \left[\int_0^{\infty} F(t) t dt \right]^2 \quad (\text{VII},58)$$

Анализ уравнения (VII,58) свидетельствует о том, что адгезионная прочность зависит от скорости отрыва v и толщины пленки h . Кроме того, эта величина определяется упругими свойствами

материала пленки: модулем упругости E и коэффициентом Пуассона ν . Адгезионная прочность зависит также от силы отрыва, которая воздействует на пленку не только при ее отрыве, но и после нарушения адгезионного взаимодействия. Эта сила изменяется во времени.

Таким образом, как и в других случаях, работу на деформацию пленки при отрыве ее методом отслаивания можно связать с величиной адгезионной прочности.

• § 29. Деформация и изменение адгезионной прочности

Зависимость адгезионной прочности от толщины адгезива при формировании пленок. В этом параграфе будут рассмотрены различные причины изменения адгезионной прочности. Прежде всего остановимся на влиянии толщины пленки на адгезионную прочность. Это влияние ранее было рассмотрено в связи с изложением других вопросов, например при оценке соотношения между адгезионной и когезионной прочностями (см. с. 39) и др.

Толщина пленки оказывает влияние на внутренние напряжения при формировании пленок, а также на напряжения, которые возникают при отрыве пленок. Рассмотрим прежде всего зависимость внутренних напряжений от толщины пленок. Как это было показано выше, адгезионная прочность обуславливается величиной и направлением внутренних напряжений. Поэтому следует ожидать зависимости адгезионной прочности от толщины пленок.

По формуле (I,5) была оценена толщина пленки, при которой происходит самопроизвольное нарушение адгезионного взаимодействия. Расчеты показывают [269], что самопроизвольное отслаивание происходит при толщине пленки 0,6 мкм. Для предотвращения самопроизвольного нарушения адгезионного взаимодействия толщина прилипшей пленки должна быть больше 0,6 мкм и иметь порядок по крайней мере несколько единиц мкм.

В соответствии с уравнением (I,5) для прилипших пленок можно найти предельное значение внутренних напряжений, выше которых будет происходить самопроизвольное разрушение адгезионного взаимодействия. Подобные предельные значения внутренних напряжений получены для полиамидных пленок, имеющих толщину 30 и 150 мкм [270]. Предельные значения внутренних напряжений для различных марок полиамида равны:

Марка полиамида адгезива	AK60/40	AK50/50	548	C-6
Предельные внутренние напряжения (в Па · 10 ⁶) для пленки толщиной				
30 мкм	10	10	14	21
150 мкм	5,5	5,5	10	17

Для всех марок полиамида имеет место снижение предельных значений внутренних напряжений по мере увеличения толщины пленки от 30 до 150 мкм, приводящее к нарушению адгезионного взаимодействия. Эти данные свидетельствуют о том, что адгезионная

прочность пленок и самопроизвольное нарушение адгезионного взаимодействия зависят от толщины пленки.

Зависимость адгезионной прочности от толщины адгезива при отрыве пленок. Влияние толщины адгезива на адгезионную прочность было показано при взаимодействии пленки полиэтилена с окисленной стальной поверхностью. Причем пленка полиэтилена была заключена между двумя стальными дисками диаметром 15,7 мм [271]. С увеличением толщины пленки от 50 до 840 мкм адгезионная прочность снижается от $17,6 \cdot 10^6$ до $1,76 \cdot 10^6$ Па, т. е. происходит примерно пропорциональное снижение адгезионной прочности с увеличением толщины слоя полиэтилена, заключенного между двумя поверхностями.

Влияние толщины пленки на адгезионную прочность зависит от метода определения адгезионной прочности, т. е. от метода отрыва пленки. Рассмотрим сначала связь между адгезионной прочностью и толщиной пленки при отрыве ее под действием силы, направленной нормально к площади контакта. Под действием внешней силы адгезив получает относительное удлинение в направлении действия силы (см. рис. VII,7), которое равно $\Delta h/h = F_{отр}/E$. В направлении, перпендикулярном внешнему воздействию, адгезив испытывает относительное поперечное сжатие, равное: $\Delta L/L = \nu (\Delta h/h)$.

В случае отрыва пленки помимо внутренних напряжений $\sigma_{вн}$ возникают напряжения $\sigma_{от}$, которые являются следствием внешнего воздействия и сжимают пленку. В адгезиве может возникнуть сила, которая стремится его сжать. Эта сила в расчете на единицу длины пленки будет равна [263]:

$$F'_T = (\sigma_{вн} + \sigma_{от}) h \quad (VII,59)$$

Сила F'_T уравновешивается касательным напряжением σ_{τ} (см. рис. VII,5) на границе раздела фаз между адгезивом и субстратом. Согласно формуле (VII,59) сила F'_T , которая стремится сжать пленку при ее отрыве, и напряжения взаимосвязаны.

При адгезии пленок, сформированных из эпоксидной смолы, когда $\nu = 0,38$ и $\sigma_{вн} = 0$, получим следующее выражение для силы F'_T :

$$F'_T = 0,62 \sigma_{от} h \quad (VII,60)$$

Формула (VII,60) является эмпирической; с ее помощью можно определить зависимость силы F'_T от толщины адгезива и тем самым оценить влияние толщины пленки на адгезионную прочность. Сила F'_T в соответствии с формулой (VII,60) возрастает с увеличением толщины адгезива h . По мере увеличения толщины адгезива будет наблюдаться снижение адгезионной прочности, которое вызвано действием силы F'_T . Так, при увеличении толщины адгезива от 0,025 до 2,1 мм наблюдается рост силы F'_T от $0,56 \cdot 10^5$ до $11,6 \cdot 10^5$ Па. Одновременно происходит снижение величины $\sigma_{от}$ от $3 \cdot 10^7$ до

$8,5 \cdot 10^6$ Па. В то же время наблюдается не адгезионный, а когезионный тип отрыва. Это обстоятельство свидетельствует о превашировании адгезии над когезией для относительно тонких пленок.

В результате обработки экспериментальных данных получена следующая эмпирическая формула для определения зависимости величины $\sigma_{от}$ от толщины покрытия [263]:

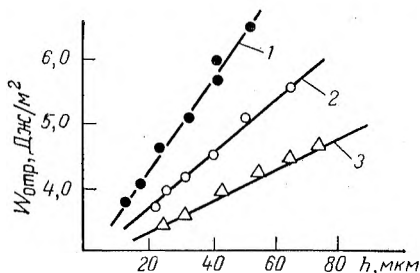


Рис. VII,14. Зависимость адгезионной прочности от толщины пленки при расщеплении слюды для пленки, имеющей площадь:

1 — 8; 2 — 12; 3 — 20 см². Отношение длины к ширине пленки во всех случаях равно двум.

$$\sigma_{от} = 180h^{-2,34}$$

(VII,61)

Формула (VII,61) в нормально-логарифмических координатах выражает зависимость $\sigma_{от} - h$ в виде участка прямой. Эта прямая имеет перелом, причем точка перелома соответствует переходу когезионного типа отрыва к смешанному (когезионно-адгезионному), а затем и к адгезионному типу отрыва.

В связи с тем что при отрыве пленок от субстрата, изготовленного из дисков, возможен краевой эффект (см. гл. II, с. 92), имеет смысл

рассматривать зависимость адгезионной прочности не от толщины прилипшей пленки, а от отношения толщины прилипшей пленки к диаметру диска. При увеличении отношения h/d от 0,007 до 0,05 адгезионная прочность снижается от $42,0 \cdot 10^6$ до $5,6 \cdot 10^6$ Па, т. е. при этих условиях с ростом толщины пленки и в целом с ростом отношения h/d адгезионная прочность снижается [271].

Зависимость адгезионной прочности от отношения между толщиной адгезива и диаметром образца можно определить расчетным путем. Связь между напряжениями σ_0 и адгезионной прочностью в зависимости от отношения h/d можно представить при помощи следующей формулы [272]:

$$\sigma_0 = (2EF_{отр})^{1/2} [1 + (d^2/2h^2)] [1 + (3\kappa^2 d^2/h^2)^{-1}]^{1/2} \quad (\text{VII,62})$$

где κ — коэффициент, учитывающий потери работы внешних сил на побочные процессы.

Уравнение (VII,62) справедливо для случая, когда отношение h/d изменяется в пределах от 0,08 до 2,0.

Работа, идущая на деформацию пленки, зависит от скорости отрыва адгезива методом отслаивания. В соответствии с рис. III,7 при достижении относительно больших скоростей отрыва пленок адгезионная прочность достигает своего предельного значения. Причем это предельное значение определяется не только скоростью отрыва, но и толщиной пленки адгезива. В связи с этим необходимо рассмотреть вопрос о влиянии толщины пленки на когезионную

и адгезионную прочность при определении ее методом отрыва пленки (расщеплением и отслаиванием) с учетом скорости отрыва пленки.

Зависимость когезионной прочности от толщины пленки при расщеплении слюды представлена на рис. VII,14. С увеличением толщины расщепляемой пленки слюды работа отрыва, т. е. когезионная прочность, увеличивается. Причем с увеличением площади образца (соответственно прямые 1, 2 и 3 рис. VII,14) когезионная прочность в расчете на единицу площади поверхности снижается. Это снижение можно объяснить, если учесть упругие свойства и деформацию отрываемой пленки.

Работа, затрачиваемая на деформацию пленки площадью dS , отнесенная к единице ширины, равна:

$$dW_d = (B/2) (d\alpha/dL) d\alpha$$

$$B = 2/3 E h^3; \quad d\alpha/dL = 2 \sqrt{F_{отр}/B} \sin(\alpha/2) \quad (\text{VII,63})$$

где B и $d\alpha/dL$ — жесткость пленки и ее кривизна при изгибе; $F_{отр}$ — сила, вызывающая расщепление или отрыв пленки.

После интегрирования уравнения (VII,63) получим следующее выражение для определения энергии деформации при отрыве пленки [18]:

$$W_d = (2 \sqrt{F_{отр} B} / L) [1 - \cos(\alpha/2)] \quad (\text{VII,64})$$

где α — угол между субстратом и концом отрываемой от него пленки.

Из уравнения (VII,64) следует, что с увеличением длины пленки (увеличение длины пленки при неизменной ее ширине равноценно увеличению площади самой пленки) энергия, затрачиваемая на деформацию пленки, снижается. Снижение энергии деформации W_d в соответствии с условием (I,7) вызывает уменьшение адгезионной или когезионной прочности, что и показано на рис. VII,14.

Экспериментально определяли когезионную прочность при расщеплении мусковита (слюды) толщиной менее 75 мкм при скорости отрыва от 0,1 до 1,0 мм/с [18]. При незначительных скоростях отрыва во влажном воздухе когезионная прочность практически не зависит от толщины пленки. Так, при скорости отрыва 0,1—0,2 мм/с когезионная прочность была на уровне 0,7 Дж/м². При повышении скорости отрыва когезионная прочность увеличивается с ростом толщины пленки мусковита и принимает следующие значения:

Толщина пленки мусковита, мкм	35	45	65	75
Когезионная прочность (в Дж/м ²) при скорости отрыва				
0,4 мм/с	0,9	1,1	1,4	1,5
1,0 мм/с	1,3	1,7	2,1	2,5

С увеличением толщины пленки мусковита от 35 до 75 мкм, т. е. более чем в два раза, когезионная прочность растет. Причем этот рост более значителен при скорости отрыва, равной 1,0 мм/с.

Обобщая экспериментальные данные, можно зависимость когезионной прочности от толщины пленки, определяемой при скорости

отрыва свыше 0,2 мм/с для пленок толщиной менее 100 мкм, выразить при помощи следующей эмпирической формулы [18]:

$$W_{отр} = 2a + bh^{3/2}$$

(VII,65)

где a , b — постоянные коэффициенты, зависящие от свойств слюды.

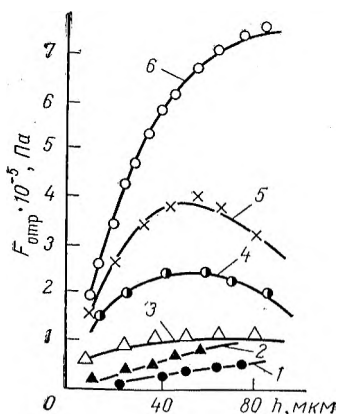


Рис. VII,15. Зависимость адгезионной прочности от толщины пленки для следующих материалов:

1 — эмаль ХВ-16; 2 — лак ХСЛ; 3 — перхлорвиниловый лак; 4 — полиметилметакрилат; 5 — лак № 964; 6 — нитролак.

здесь соображения все же носят несколько абстрактный характер, так как адгезионная прочность определяется не только толщиной пленок, но и свойствами материала пленки, в том числе и упругими свойствами. Поэтому фактически с ростом толщины пленки адгезива могут наблюдаться как увеличение, так и уменьшение адгезионной прочности. Для оценки этого обратимся к зависимости адгезионной прочности от толщины пленки адгезива для конкретных систем.

С ростом толщины пленки нитроцеллюлозы при отслаивании ее от медной фольги адгезионная прочность изменяется следующим образом:

Толщина пленки, мм	0,05	0,06	0,10	0,12
Адгезионная прочность · 10 ⁻³ , Дж/м ²	0,77	0,71	0,60	0,55

В данном случае увеличение толщины пленки приводит к снижению адгезионной прочности.

При увеличении толщины пленки меди на стекле и серебра на кварце от 20 до 60 нм имеет место некоторый рост адгезионной прочности примерно в 1,3 раза. При дальнейшем росте толщины пленки от 60 до 280 нм адгезионная прочность практически остается постоянной [12].

При определении адгезионной прочности методом отслаивания, так же как и в случае расщепления слюды, необходимо учитывать не только упругие свойства пленки, но и скорость ее отрыва. При относительно малых скоростях отрыва влияние толщины пленки на адгезионную прочность будет более значительным, чем при относительно больших скоростях отрыва [13]. Если скорость отрыва пленки незначительная, то относительно большому значению h соответствует небольшая длина отрываемой пленки. При относительно больших скоростях отрыва наблюдается обратная зависимость. Большому значению h соответствует большая деформация пленки, которая определяется его толщиной. Однако приведенные

Адгезионная прочность пленок полиэтилена к стальной поверхности в виде фольги увеличивается от $1,1 \cdot 10^3$ до $2,2 \cdot 10^3$ Н/м при увеличении толщины пленки от 0,27 до 0,83 мм. При адгезии более тонких пленок наблюдаются другие закономерности.

На рис. VII,15 приведены данные, характеризующие изменение адгезионной прочности в зависимости от толщины некоторых пленок на основе перхлорвиниловой смолы и других материалов. С увеличением толщины пленок от 10 до 80 мкм для первых трех пленок (кривые 1—3) наблюдается монотонное увеличение адгезионной прочности. Для пленки полиметилметакрилата (кривая 4) и лака № 964 (кривая 5) обнаружена максимальная адгезионная прочность при толщине пленки, равной примерно 50 мкм. Для пленки нитролака (кривая 6) адгезионная прочность резко увеличивается от $1,9 \cdot 10^5$ до $7,5 \cdot 10^5$ Па по мере увеличения толщины покрытия [51].

С изменением толщины пленок никеля от 13 до 75 мкм их адгезионная прочность к поверхностям свинца, меди и алюминия практически не изменяется. В то же время адгезия хромовой пленки на стальной поверхности уменьшается при росте толщины пленки хрома [233].

Таким образом, на основании приведенных данных можно сделать заключение об отсутствии однозначной зависимости между адгезионной прочностью и толщиной пленки адгезива. В работе [13] исследована зависимость адгезионной прочности, которая выражается двумя величинами: работой отрыва и силой отрыва в расчете на ширину отрываемой пленки, — от скорости отслаивания пленки синтетического невулканизированного каучука:

Скорость отрыва, см/с	0,01	0,03	0,60	0,11	0,15
Адгезионная прочность					
$W_{отр} \cdot 10^{-2}$, Дж/м ²	0,49	0,98	1,47	1,96	2,20
$F_{отр} \cdot 10^{-2}$, Н/м	0,25	0,49	0,74	0,98	1,10

Приведенные данные свидетельствуют о том, что в какой бы форме ни выражалась адгезионная прочность (в форме работы или силы на единицу ширины пленки), имеет место увеличение адгезионной прочности с ростом скорости отрыва пленки.

В качестве субстрата зачастую применяется фольга, толщина которой соизмерима с толщиной пленки адгезива. В этих условиях адгезионная прочность зависит также и от способа отслаивания пленки: адгезива от субстрата или субстрата от адгезива. Влияние толщины пленки полиэтилена, применяемого в качестве адгезива, на адгезионную прочность к алюминиевой фольге неизменной толщины, равной 30 мкм, показано в табл. VII,6. Отслаивание проводили под действием силы, направленной под углом 180° по отношению к поверхности раздела адгезив — субстрат [57].

С увеличением толщины пленки полиэтилена от 20 до 400 мкм при неизменной толщине алюминиевой фольги наблюдается рост адгезионной прочности как при отслаивании полиэтилена, так и при отслаивании фольги. Рост адгезионной прочности по мере увеличении толщины пленки полиэтилена в процессе отрыва этой пленки

● ТАБЛИЦА VII,6. Влияние на адгезионную прочность толщины пленки полиэтилена к алюминиевой фольге толщиной 30 мкм

Толщина пленки полиэтилена, мкм	Адгезионная прочность (в Н/м) при отслаивании		Толщина пленки полиэтилена, мкм	Адгезионная прочность (в Н/м) при отслаивании	
	фольги (субстрата)	пленки (адгезива)		фольги (субстрата)	пленки (адгезива)
20	74	156	150	460	796
45	184	668	250	672	1010
115	320	742	400	806	1042

объясняется затратой части внешних усилий на деформацию пленки. Усиление адгезионной прочности при отрыве фольги связано с особенностями формирования адгезионной связи. С увеличением толщины пленки полиэтилена растет масса адгезива, что обуславливает медленное формирование адгезионного взаимодействия (пленка формировалась из расплава полиэтилена) и усиление адгезии между адгезивом и субстратом. Это обстоятельство и обуславливает рост адгезионной прочности.

В многослойных покрытиях внутренние напряжения зависят от толщины каждого слоя. В качестве примера рассмотрим значения внутренних напряжений, возникающих в двухслойных латексных покрытиях, наносимых на стекло. Изменения внутренних напряжений в зависимости от толщины первого и второго слоев покрытия будут следующими [273]:

Толщина 1-го слоя, мкм	60	90	150
Внутренние напряжения $\cdot 10^{-5}$, Па	7,3	4,0	7,0
Толщина 2-го слоя, мкм	240	270	330
Внутренние напряжения $\cdot 10^{-5}$, Па	8,0	16,0	17,0

Если для второго слоя с увеличением его толщины наблюдается рост внутренних напряжений, то для первого слоя подобной закономерности не обнаружено. В этом случае, т. е. при использовании многослойных покрытий, также можно ожидать различного влияния на адгезионную прочность изменения толщины слоев, формирующих адгезив.

При определении адгезионной прочности методом штифтов (см. рис. II,14) адгезионная прочность пленки полиэтилена толщиной 0,10—0,45 мм остается постоянной [263].

Таким образом, увеличение толщины покрытия может снижать, усиливать или оставлять неизменным адгезионную прочность. Все зависит от соотношения между внутренними напряжениями, упругими свойствами материала пленки и особенностями методов определения адгезионной прочности.

Пути изменения адгезионной прочности за счет деформации. В заключение еще раз рассмотрим пути изменения адгезионной прочности при отрыве пленок путем изменения напряжений. Изменения напряжений и адгезионной прочности в целом достигаются введением добавок и изменением толщины прилипшей пленки.

● ТАБЛИЦА VII,7. Адгезионная прочность пентафталевой эмали А-14 к стальной поверхности

Толщина пленки, мкм	Адгезионная прочность (в Па · 10 ⁶) к стальной поверхности		Толщина пленки, мкм	Адгезионная прочность (в Па · 10 ⁶) к стальной поверхности	
	нефосфатированной	фосфатированной		нефосфатированной	фосфатированной
38	12	17	76	15	22
47	13	19	94	14	21
57	14	21	100	13	16
67	15	21			

Если в состав пленки добавить вещества, способствующие снижению работы, идущей на деформацию пленки, то в соответствии с условием (I,7) снижается адгезионная прочность в целом. Это положение можно проиллюстрировать на примере адгезии пленок с добавкой пластификаторов. Добавка, например, в невулканизованный синтетический каучук 20% (масс.) пластификатора примерно в два раза снижает адгезионную прочность [13].

Общие принципы подбора пластификаторов рассмотрены в работе [13]. В связи с особенностями деформации отрываемых пленок они разделены на две группы: пленки, обладающие слабыми упругими свойствами, и пленки с упругими свойствами. В зависимости от упругих свойств материала пленки разработаны условия и в отдельных случаях предложены добавки, снижающие затраты работы на деформацию пленки в процессе отрыва.

Большие возможности заложены в изменении адгезионной прочности путем варьирования толщиной пленки. Покажем эти возможности на примере адгезии пленки нитролака НЦ-25 и пентафталевой эмали А-14 к стальной поверхности. Результаты определения адгезионной прочности при отрыве пленок центрифугированием представлены в табл. VII,7 и VII,8. Причем в качестве субстрата применяли обычную и фосфатированную стальные поверхности [274]. Центро-

● ТАБЛИЦА VII,8. Адгезионная прочность нитролака НЦ-25 к стальной поверхности

Толщина пленки, мкм	Адгезионная прочность (в Па · 10 ⁶) к стальной поверхности		Толщина пленки, мкм	Адгезионная прочность (в Па · 10 ⁶) к стальной поверхности	
	нефосфатированной	фосфатированной		нефосфатированной	фосфатированной
5	1,9	7	33	1,4	10
10	2,3	11	43	0,8	—
18	2,4	13	52	—	6
22	2,2	13			

бежный метод определения адгезионной прочности наиболее точен, а поэтому влияние толщины покрытия на величину адгезионной прочности в этих условиях можно выявить достаточно надежно.

Анализ приведенных в табл. VII,7 данных свидетельствует о том, что при увеличении толщины пентафталеовой эмали от 38 до 100 мкм адгезионная прочность изменяется незначительно. На нефосфатированной стальной поверхности она составляет $(12 \div 15) \cdot 10^5$ Па, а на фосфатированной $(17 \div 22) \cdot 10^5$ Па. В то же время для пленок нитролака (табл. VII,8) колебания адгезионной прочности в зависимости от толщины покрытия более значительны. Максимальная адгезионная прочность на нефосфатированной стальной поверхности составляет $2,4 \cdot 10^5$ Па при толщине покрытия 18 мкм. Для фосфатированной стальной поверхности адгезионная прочность приобретает большее значение, а максимум ее, равный $13 \cdot 10^5$ Па, имеет место при толщине покрытия 18—22 мкм.

Приведенные в табл. VII,7 и VII,8 данные, как и приведенный ранее анализ зависимости адгезионной прочности от толщины покрытия (см. с. 336), показывают, что путем изменения толщины адгезива можно существенно менять адгезионную прочность пленок.

Итак, введением в пленки добавок, которые изменяют их упругие свойства, а также изменением толщины пленок можно регулировать адгезионную прочность.

● Литература

1. Зимон А. Д. Адгезия пыли и порошков. Изд. 2-е. М., «Химия», 1976. 430 с.
2. Зимон А. Д. Адгезия жидкости и смачивание. М., «Химия», 1974. 443 с.
3. Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. Изд. 2-е, М., «Химия», 1974. 391 с.
4. Воюцкий С. С. Аутогезия и адгезия высокополимеров. М., Ростехиздат, 1960. 244 с.
5. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров. Изд. 2-е. М., «Химия», 1971. 344 с.
6. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. Киев, «Наукова думка», 1977. 304 с.
7. Дерягин Б. В., Кротова Н. А. Адгезия. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949. 244 с.
8. Дерягин Б. В., Кротова Н. А., Смагга В. П. Адгезия твердых тел. М., «Наука», 1973. 279 с.
9. Гуль В. Е., Вахрушина Л. А., Дворецкая Н. М. Высокомолекулярное соединение, 1976, т. А18, № 1, с. 122—126.
10. Айбиндер С. Б., Клокова Э. Ф. ДАН СССР, 1962, т. 146, № 5, с. 1058—1060.
11. Краснов Ю. И. и др. — В кн.: Методы испытания и оценки материалов для подшипников скольжения. М.—Л., «Наука», 1972, с. 137—139.
12. Venjanti P., Weaver C. Proc. Roy. Soc., 1960, v. A, 254, № 1277, p. 163—176.
13. Москвитин И. И. Физико-химические основы процессов склеивания и прилипания. М., «Лесная промышленность», 1974. 191 с.
14. Бикерман И. О. Усп. хим., 1972, т. 41, № 3, с. 1431—1464.
15. Подволоцкая М. Д. М., Канд. дисс. Моск. технол. ин-т мясной и молочной пром-ти, 1970 г.
16. Orowan E. J. Franklin Inst., 1970, v. 290, № 6, p. 493—512.
17. Bowden F. Pontif. akad. Scient. Scripta Varia, Amsterdam, 1967, № 31, S. 247—274.
18. Мецник М. С. Физика расщепления слюды. Иркутск. Вост.-Сиб. книжн. изд-во, 1967. 278 с.
19. Kendall K. J. Adhes., 1973, v. 5, № 3, p. 179—201.
20. Дерягин Б. В. ЖФХ, 1934, т. 5, № 9, с. 1165—1176.
21. Wagner K. Z. phys. Chem., 1969, Bd. 240, № 5—6, S. 339—352.
22. Воюцкий С. С., Дерягин Б. В. Коллоидн. ж., 1965, т. 27, № 4, с. 624—626.
23. Schonhorn H., Fricsh H. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 1973, v. 11, № 5, p. 1005—1011.
24. Schulz J., Gent A. J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1973, v. 10, № 5, p. 708—716.
25. Айбиндер С. Б., Пильвинис Р. П. «Механика полимеров», 1972, № 1, с. 81—86.
26. Рекнер Ф. В., Калнинь М. М. — В кн.: Модификация свойств полимеров. Рига, «Зинатне», 1974, № 4, с. 47—55.
27. Малерс Л. Я. и др. Высокомолекулярное соединение, 1975, т. А17, № 3, с. 551—556.
28. Генель С. В., Пятгорская Л. В., Рыбалова Г. В. Пласт. массы, 1974, № 4, с. 67—69.
29. Белый В. А., Егоренков Н. И., Плещакеевский Ю. М. ДАН БССР, 1970, т. 14, № 3, с. 247—252.
30. Andrews E., Kiriocch A. J. Polym. Sci. Polym. Symp., 1974, № 6, p. 1—14.
31. Wu B. J. Adhes., 1973, v. 5, № 3, p. 39—55.

32. *Игнатъева Л. А., Лаэров И. С., Маркушев О. М.* Коллоид. ж., 1967, т. 29, № 6, с. 886.
33. *Серебрянников А. И. и др.* Лакокрас. матер., 1970, № 1, с. 52—54.
34. *Горбаткина Ю. А., Хазанович Т. Н.* — В кн.: Физикохимия ориентированных стеклопластиков. М., «Наука», 1967, с. 64—73.
35. *Левин А. И., Пильников В. П.* Коллоид. ж., 1972, т. 34, № 14, с. 545—549.
36. *Bowden F., Tabor D.* Proc. Sec. Int. 6 Surface Activities, London, 1957, v. 3, p. 386—397.
37. *Куриленко А. И., Александрова Л. Б.* — В кн.: Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий. М., «Наука», 1966, с. 157—160, 187—190.
38. *Куриленко А. И., Александрова Л. Б., Сметанина Л. Б.* — В кн.: Физикохимия ориентированных стеклопластиков. М., «Наука», 1967, с. 90—94.
39. *Липатов Ю. С., Мышко В. И.* Высокомол. соед., 1974, т. А16, № 5, с. 1148—1151.
40. *Куриленко А. И., Ширяева Г. В.* Высокомол. соед., 1966, т. 8, № 4, с. 578—582.
41. *Zisman W. A.* Ind. a Eng. Chem., 1963, v. 55, № 1, p. 19—26.
42. *Акопян Л. А. и др.* — В кн.: Механоэмиссия и механохимия твердых тел. Фрунзе, «Илим», 1974, с. 117—121.
43. *Adamson A., Shirley F., Kunitchika K. J.* Coll. Inter. Sci., 1970, v. 34, № 3, p. 461—468.
44. *Басин В. Е., Берлин А. А.* ЖВО им. Д. И. Менделеева, 1969, т. 14, № 1, с. 19—24.
45. *Файнерман А. Е., Миньков В. И., Трешут В. М.* — В кн.: Физическая химия полимерных композиций. Киев, «Наукова думка», 1974, с. 46—50.
46. *Landi M., Freiberger A. J.* Coll. Inter. Sci., 1967, v. 25, № 2, p. 231—244.
47. *Панюшкин А. В., Швайштейн З. И., Сергачева Н. А.* Труды арктического и антарктического НИИ. Л., Гидрометеонадат, 1972, т. 298, с. 51—59.
48. *Яковлев А. Д., Рубан О. Д., Акопян Л. А.* — В кн.: Гетерогенные полимерные материалы. Киев, «Наукова думка», 1973, с. 23—26.
49. *Зимон А. Д., Дергунов Э. И.* — В кн.: Механоэмиссия и механохимия твердых тел. Фрунзе, «Илим», 1974, с. 82—86.
50. *Федоров Ю. И., Рябов А. В.* — В кн.: Труды по хим. и хим. технологии Горьковск. ун-та, 1968, № 1, с. 103—106.
51. *Полизовский В. М., Спелков Г. П., Якобова Н. А.* Лакокрас. матер., 1973, № 5, с. 34—35.
52. *Пахотнов А. В., Геращенко В. Е.* «Технология и организация производства», 1968, № 1, с. 61—63.
53. *Крумин Э. Э., Лойко Е. В.* Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1972, № 20, с. 153.
54. *Чепик Н. В., Кудрявцев Г. Ф., Герикоич Б. М.* Пласт. массы, 1969, № 6, с. 67—69.
55. *Горбунова К. М., Данков П. Д.* ЖФХ, 1953, т. 27, № 11, с. 1725—1730.
56. *Charpan B.* Aspects of adhesion, ed. by D. Alner, London, 1971, p. 43—54.
57. *Лагренитъев В. В., Лазарев Г. Е., Серебрянников А. И.* В кн.: Машины и приборы для испытания материалов. М., «Металлургия», 1968, с. 105—113.
58. *Пийроя Э. К., Адрат М. Ф.* Труды Таллинского политехн. ин-та, 1969, А № 270, с. 49—54.
59. *Котов В. А., Тимохов Е. П., Григорьева И. А.* Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1969, № 21, с. 105.
60. *Зиневич А. М. и др.* Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1969, № 28, с. 94.
61. *Кречмар Э.* Напыление металлов, керамики, пластмасс. Пер. с нем. Под ред. М. Е. Морозова. М., «Машиностроение», 1966. 432 с.
62. *Обносков В. В.* Труды Гос. ин-та Азотной пром-ти, 1973, № 18, с. 40—45.
63. *Нечипоренко Н. А., Моисеева С. А., Старошук С. Н.* Зав. лаб., 1974, т. 40, № 4, с. 459—460.
64. *Anderson G., De'Vries K., Williams M. J.* Coll. Inter. Sci., 1974, v. 47, № 3, p. 600—609.

65. Лобанов Ю. Е. Зав. лаб., 1970, т. 36, № 11, с. 1303—1305.
66. Totsu Y., Tonaka K. J. Appl. Polym. Sci., 1967, v. 11, № 3, p. 297—304.
67. Подгорный Ю. М., Кислицын Е. Ш. Зав. лаб., 1973, т. 39, № 2, с. 214—215.
68. Greene J., Woodhouse J. Rev. Sci. Instrum., 1974, v. 45, № 6, p. 747—749.
69. Rossini A. Chem. and Engng. News, 1963, v. 46, № 41, p. 60—61.
70. Ройз Н. Л., Рюши В. С., Федосов С. П. ДАН СССР, 1968, т. 180, № 3, с. 594—596.
71. Dannenberg H. J. Appl. Polymer Sci., 1964, v. 5, № 14, p. 125—134.
72. Ришин В. В. Канд. дисс. Киев. Ин-т проблем металловедения АН УССР, 1973.
73. Вержотугов А. Д., Лященко Б. А., Ришин В. В. «Электронная обработка металлов», 1972, № 3, с. 26—28.
74. Басин В. Е., Авакян Н. П. Лакокрас. матер., 1968, № 2, с. 46—47.
75. Клетченков И. И. Зав. лаб., 1958, т. 24, № 11, с. 1376—1377.
76. Rendsohn O. J. Test. a. Eval., 1973, v. 1, № 2, p. 139—149.
77. Игнатьева Л. А., Лавров И. С., Маркушев О. М. — В кн.: Защит. покрытия на металлах. Киев, «Наукова думка», 1970, № 3, с. 17—26.
78. Санжаровский А. Т. и др. — В кн.: Адгезия полимеров. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 65—71.
79. Ослоповский Б. А. Зав. лаб., 1969, т. 35, № 5, с. 585—586.
80. Вячеславов П. М. и др. Зав. лаб., 1973, т. 39, № 4, с. 469—471.
81. Красильщиков А. И., Лозовак Г. Я. Айзенфельд Ц. Б. Лакокрас. матер., 1974, № 1, с. 42—44.
82. Копылов В. И. Физ.-хим. механика матер., 1973, т. 9, № 5, с. 79—81.
83. Барабошкина Н. К., Ваграмян А. Т., Титова В. Н. «Защита металлов», 1965, т. 1, № 2, с. 230—232.
84. Белый В. А., Егоренков Н. И., Плескачевский Ю. М. Лакокрас. матер., 1969, № 1, с. 48—49.
85. Packham D., Grad R. Aspects of Adhesion, London, 1971, № 6, p. 127—149.
86. Berger W. Farbe u. Lack, 1967, Bd. 74, № 10, S. 967—970.
87. Калинин М. М. и др. «Механика полимеров», 1966, № 2, с. 245—252.
88. Бартисса Г. М., Маринина В. Т. Высокомолекуляр. соед., 1964, т. 3, № 5, с. 783—786.
89. Калинин М. М., Карливан В. П., Метлице Е. О. «Механика полимеров», 1967, № 2, с. 360—364.
90. Kaebel D. Physical chemistry of adhesion. New York, 1971. 309 p.
91. Кривопап В. А., Березников В. В. — В кн.: Адгезия и прочность адгезион. соединений. М., Моск. дом научн.-техн. пропаганды, 1968, № 2, с. 26—36.
92. Gardon J. Treatise on adhesion and adhesives, New York, 1967, p. 269—324.
93. Зимон А. Д., Серебряков Г. А. Коллоидн. ж., 1973, т. 35, № 1, с. 26—33.
94. Зимон А. Д., Серебряков Г. А. Коллоидн. ж., 1972, т. 34, № 2, с. 197—199.
95. Зимон А. Д., Серебряков Г. А. ЖФХ, 1971, т. 45, № 1, с. 163—165.
96. Лифшиц Е. М. ДАН СССР, 1954, т. 97, № 4, с. 643—646.
97. Rowweler G. Chem. Phys. Lett., 1971, v. 8, № 3, p. 275—276.
98. Ninham V., Parsegian V. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, № 3, p. 3398—3402.
99. Harrach H. «Thin Solid Films», 1974, v. 22, № 3, p. 305—315.
100. Королев А. Я., Давыдов П. В., Виноградова Л. М. — В кн.: Адгезия полимеров. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 3—11.
101. Ширяева Г. В., Андреевская Г. Д., Иванова В. Г. — В кн.: Адгезия полимеров. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 99—102.
102. Рекнер Ф. В., Калинин М. М. — В кн.: Модификация свойств полимеров. Рига, «Зинатне», 1974, с. 56—67.
103. Жигулева И. С., Смилга В. П. — В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. М., «Наука», 1974, с. 220—236.
104. Шуким Е. Д., Андреева И. А., Брюханова Л. С. — В кн.: Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов твердых тел. Киев, «Наукова думка», 1972, с. 196—198.

105. *Nurse R.* Pros. 9th Conf. Silikate Ind., Budapest, 1968, p. 129—141.
106. *Tamai Y., Makuuchi K., Suzuki M.* J. Phys. Chem., 1967, v. 71, № 13, p. 4176—4179.
107. *Bailey A., Daniels H.* Chem., phys.-chem. und Anwendungensten grenzflächenaktiven Stoffen. München, 1973, S. 33—43.
108. *Cood R.* Treatise on anhesion and adhesives. New York, 1967, p. 9—68.
109. *Harrach H., Charman B.* Thin Solid Films, 1972, v. 13, № 1, p. 157—161.
110. *Евдокимов Ю. М., Москвитин Н. И.* — В сб.: Сб. работ Моск. Лесотехн. ин-та, 1969, № 22, с. 21—39.
111. *Анисимова В. И., Соколова Г. А.* — В кн.: Механоэмиссия и механохимия твердых тел. Фрунзе, «Илим», 1974, с. 90—93.
112. *Allan G., Lapnoo M., Dobrzynski Z.* Phil. Mag., 1974, v. 30, № 1, p. 33—45.
113. *Evans J. J.* Adhes, 1973, v. 5, № 1, p. 1—7.
114. *Борисенко Ю. Н., Грицица В. Т., Першин В. Ф.* — В кн.: Взаимодействие атомных частиц с твердым телом. Ч. 1. Киев, «Наукова думка», 1974, с. 142—144.
115. *Обносков В. В. и др.* Лакокрас. матер., 1971, № 3, с. 30—31.
116. *Хрусталева Ю. А., Устинова В. М., Кротова Н. А.* — В кн.: Механоэмиссия и механохимия твердых тел. Фрунзе, «Илим», 1974, с. 89—90.
117. *Князева Н. П., Мамбетов Д. М.* — В кн.: Механоэмиссия и механохимия твердых тел. Фрунзе, «Илим», 1974, с. 104—106.
118. *Кречмар Э.* Напыление металлов, керамики, пластмасс. Пер. с нем. Под ред. М. Е. Морозова. М., «Машиностроение», 1966. См. с. 101—138.
119. *Широкова З. П.* — В кн.: Труды Моск. ин-та хим. машиностр., 1970, т. 2, № 1, с. 163—164.
120. *Панюшкин А. В. и др.* Труды Арктического и антарктического ин-та. Л., Гидрометеоиздат, 1972. См. с. 71—77.
121. *Desalos Y., Paulmier D.* J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1969, v. 66, № 5, p. 940—953.
122. *Цукидзо Т., Хисакидо Т.* Труды Амер. общ. инженеров-химиков. М., «Мир», 1968, т. 90, № 1, с. 123—133.
123. *Бржегаанский В. О., Мецик М. С.* — В кн.: Механоэмиссия и механохимия твердых тел. Фрунзе, «Илим», 1974, с. 154—158.
124. *Дзенис М. Я., Калниль М. М., Карливан В. П.* — В кн.: Модификация полимерных материалов. Рига, «Зинатне», 1972, № 3, с. 59—64.
125. *Кужин А. И. и др.* Лакокрас. матер., 1974, № 5, с. 34, 36.
126. *Scherlok J.* Aspects of Adhesion. London, 1971, № 6, p. 112—119.
127. *Басин В. Е., Авакян Н. П., Чернобыльская И. М.* Зав. лаб., 1967, т. 33, № 2, с. 205—206.
128. *Лобанов Ю. Е.* — В кн.: Адгезия полимеров. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 79—82.
129. *Лобанов Ю. Е., Волюцкий С. С.* «Механика полимеров», 1968, № 2, с. 308—313.
130. *Виноградова Л. М. и др.* Вестн. машиностр., 1973, № 3, с. 40—43.
131. *Walker P.* «Atom», 1966, № 119, p. 199—206.
132. *Orman S., Kerr C.* Aspects of Adhesion. Ed. by Almer D., London, 1970, № 6, p. 64—71.
133. *Тагава Такамоти.* «Тосо гидзюцу». 1966, т. 5, № 9, с. 34—39. Цит. по РЖХ, 1967, т. 10, № 727, с. 116.
134. *Рейсманис П. К., Калниль М. М.* — В кн.: Модификация полимерных материалов. Рига, «Зинатне», 1972, № 3, с. 45—51.
135. *Мецик М. С. и др.* — В кн.: Механоэмиссия и механохимия твердых тел. Фрунзе, «Илим», 1974, с. 149—154.
136. *Balazy M.* «Silikaty», 1973, v. 17, № 3, p. 219—230.
137. *Санжаровский А. Т., Коварская Л. В.* ДАН СССР, 1972, т. 203, № 2, с. 409—412.
138. *Weaver C.* Chem. a. Ind., 1965, № 9, p. 370—373.
139. *Salomon G.* Adhesion a. adhesives. Amsterdam, 1965, v. 1, p. 1—140.
140. *Хоперня Т. Н.* Химическое никелирование неметаллических материалов. Л., Лен. дом научн.-тех. пропаганды, 1953, № 3, 23 с.

141. *Schneberger G.* Adhes Age. 1974, v. 17, № 4, p. 17—23.
142. *Steineck R.* «Technica», 1974, Bd. 23, № 21, S. 1863—1866.
143. *Каллинь М. М., Метлице Е. О., Карливан В. П.* Высокомол. соед., 1971, т. А 13, № 1, с. 38—43.
144. *Walker P.* Paint Technol., 1967, v. 31, № 8, p. 22—30.
145. *Сентюрихина Л. Н., Петрова Л. Н.* Химия и техн. топлив и масел, 1970, № 1, с. 44—47.
146. *Борисова Ф. К. и др.* Пласт. массы, 1968, № 11, с. 57—58.
147. *Harold F., Frisch H. J.* Polymer. Sci., Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 5, p. 1005—1011.
148. *Schonhorn H., Frisch H., Albarino R. J.* Polymer. Sci., Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 5, p. 1013—1021.
149. *Зимон А. Д., Серебряков Г. А.* ЖФХ, 1972, т. 46, № 1, с. 126—130.
150. *Пытыхин Л. И., Карякина М. И., Куварзин И. П.* Лакокрас. матер., 1971, № 1, с. 54—57.
151. *Малерс Л. Я., Каллинь М. М.* — В кн.: Модификация полимерных материалов. Рига, «Зинатне», 1972, № 3, с. 65—72.
152. *Матюшина М. Ю., Река Б. А., Климов И. Я.* Лакокрас. матер., 1975, № 1, с. 33—35.
153. *Орлов Н. Ф., Розенблом М. Я.* Труды ЦНИИ Мор. флота, Л., 1973, № 175, с. 26—30.
154. *Малерс Л. Я., Каллинь М. М.* — В кн.: Модификация полимерных материалов. Рига, «Зинатне», 1972, № 3, с. 39—44.
155. *Егоренков Н. И., Тишкова Н. П.* ДАН БССР, 1974, т. 18, № 9, с. 813—816.
156. *Каллинь М. М., Карливан В. П., Бракерс Р. Р.* Высокомол. соед., 1968, т. А 10, № 11, с. 2514—2516.
157. *Каллинь М. М., Метлице Е. О., Пинчук Л. С.* Изв. АН БССР, Сер. физ.-техн. н., 1973, № 1, с. 104—111.
158. *Чурас Н. В. и др.* Вестн. машиностр., 1971, № 11, с. 10—12.
159. *Mitchell P.* Inter. 351, 1971, p. 123—141.
160. *Peschel G., Adlfinder K., Schmarz G.* Naturwiss, 1974, Bd. 61, № 5, S. 215.
161. *Пинчук Л. С., Мизневич А. С., Корецкая Л. С.* Изв. АН БССР, Сер. физ.-техн. н., 1973, № 1, с. 108—111.
162. *Вирич Э. Э., Кротова Н. А.* Коллоидн. ж., 1968, т. 30, № 2, с. 204—209.
163. *Шукин Е. Д. и др.* Коллоидн. ж., 1973, т. 35, № 5, с. 828—832.
164. *Oeteren K.* «Adhäsion», 1967, Bd. 11, № 1, S. 31—38.
165. *Брайнин Э. И. и др.* Вестн. машиностр., 1965, № 11, с. 30—31.
166. *Обносов В. В., Айзенфельд Ц. Б., Красильников А. И.* Труды Гос. ин-та азотн. пром-ти, 1973, № 18, с. 46—54.
167. *Королев А. Я., Борисова Ф. К.* Высокомол. соед., 1974, т. А 16, № 9, с. 2060—2065.
168. *Зимон А. Д.,* Коллоидн. ж., 1972, т. 34, № 2, с. 197—199.
169. *Сиденко П. М.* Измельчение в химической промышленности. Изд. 2-е, М., «Химия», 1977. 368 с.
170. *Дерягин Б. В., Леви С. М.* Физикохимия нанесения тонких слоев на движущиеся подложки. М., Изд-во АН СССР, 1959. 208 с.
171. *Каллинь М. М. и др.* Высокомол. соед., 1967, т. А9, № 12, с. 2676—2680.
172. *Richmond J. e. a. J.* Am. Ceram. Soc., 1953, v. 36, № 12, p. 410—416.
173. *Щербаков С. В., Осипенко С. А., Пессукий С. С.* Изв. АН БССР, Сер. физ.-техн. н., 1974, № 1, с. 127—130.
174. *Матвеевский Р. М.* В кн.: Методы оценки пролонгированных и пролонгированных свойств строительных материалов М., Наука, 1980, с. 40—41.
175. *Сидоренко Г. И., Рубцов Г. С.* Труды Института ЦНИИ по строительству нефтяной пром-ти, 1971, № 10, с. 10—11.
176. *Сидоренко Г. И., Рубцов Г. С.* В кн.: Методы оценки пролонгированных и пролонгированных свойств строительных материалов М., Наука, 1980, с. 42—43.
177. *Сидоренко Г. И., Рубцов Г. С.* В кн.: Методы оценки пролонгированных и пролонгированных свойств строительных материалов М., Наука, 1980, с. 44—45.
178. *Сидоренко Г. И., Рубцов Г. С.* В кн.: Методы оценки пролонгированных и пролонгированных свойств строительных материалов М., Наука, 1980, с. 46—47.
179. *Сидоренко Г. И., Рубцов Г. С.* В кн.: Методы оценки пролонгированных и пролонгированных свойств строительных материалов М., Наука, 1980, с. 48—49.

- металлов. Изд. 2-е. М., Машигиз, 1958. 280 с.
180. *Титов П. С., Бесидовский Е. Я.* Изв. вузов. Цветн. металлург., 1966, № 2, с. 162—164
 181. *Соловьев Н. А.* Вестн. машиностр., 1962, № 6, с. 83—85.
 182. *Яковлев А. Д., Здор В. Ф., Каплан В. И.* Порошковые полимерные материалы и покрытия на их основе. Л., «Химия», 1971. 256 с.
 183. *Песчаный Г. Г.* Пром-ть Белоруссии. 1968, № 5, с. 35—37.
 184. *Поспелов В. Е., Шельнова А. И., Пряликов Л. В.* Лакокрас. матер., 1971, № 4, с. 54—56.
 185. *Гуль В. Е., Иваненко Т. А., Медведова Ф. М.* ДАН СССР, 1972, т. 206, № 1, с. 155—157.
 186. *Рифтин Д. В.* Методы напыления тонкостенных пластмассовых покрытий на металлические изделия. М., ЦИНТИАМ, 1963. 56 с.
 187. *Белый В. А., Егоренков Н. И.* ДАН БССР, 1970, т. 14, № 12, с. 1100—1102.
 188. *Зиневич А. М., Глазков В. И., Котик В. Г.* Защита трубопроводов и резервуаров от коррозии. М., «Недра», 1975. 287 с.
 189. *Белый В. А., Плескачевский Ю. М., Павлюк Т. Г.* ДАН БССР, 1971, т. 15, № 10, с. 903—906.
 190. *Вайкутите А. Ю., Кайкарене Э. А.* Труды АН ЛитССР, 1970, сер. Б, № 1, с. 143—147.
 191. *Егоренков Н. И., Насиров И. Н., Белый В. А.* ДАН БССР, 1973, т. 17, № 1, с. 43—46.
 192. *Егоренков Н. И., Белый В. А.* ДАН БССР, 1971, т. 15, 1971, № 9, с. 790—792.
 193. *Дорожкин Н. Н., Зуев И. М.* «Порошковая металлургия», 1968, № 5, с. 107—109.
 194. *Верхоланцев В. В., Толмачев И. А.* Лакокрас. матер., 1972, № 1, с. 10—12.
 195. Эмалирование металлических изделий. Под ред. В. В. Варгина. М.—Л., Машигиз, 1962. 547 с.
 196. *Гурсунов А. В., Подгайский М. С.* Стекло и керам., 1966, № 2, с. 32—33.
 197. *Мазепа Б. А.* Защита нефтепромышленного оборудования от парафиновых отложений. М., «Недра», 1972. 119 с.
 198. *Пустонозов В. И.* Изв. вузов. Нефть и газ, 1973, № 12, с. 51—55.
 199. *Тронов В. П.* Труды Тат. нефтяного НИИ, г. Бугульма, 1961, № 3, с. 164—181.
 200. *Жолондзь И. А., Финкельштейн М. И.* Лакокрас. матер., 1962, № 4, с. 40—46.
 201. *Тронов В. Н., Дерягин Б. В., Стефанович Н. Н.* ДАН СССР, 1966, т. 182, № 5, с. 1141—1143.
 202. *Расказов В. А.* Труды Уфимск. нефтяного НИИ, 1966, № 19, с. 54—65.
 203. *Зимон А. Д., Лазарев К. А.* Коллоидн. ж., 1971, т. 33, № 3, с. 357—364.
 204. *Люшин С. Ф., Репин Н. Н.* Нефтяное хоз-во, 1964, № 8, с. 46—50.
 205. *Элик А. П., Шарикер С. Ю., Астахов Е. А.* «Порошковая металлургия», 1966, № 3, с. 48—53.
 206. *Kremith R., Rosenberg J., Hopkins V.* Am. Ceram. Soc. Bull., 1968, v. 47, № 9, p. 813—818.
 207. *Шарикер С. Ю.* «Порошковая металлургия», 1967, № 6, с. 70—73.
 208. *Дьякова А. П. и др.* ЖПХ, 1970, т. 43, № 3, с. 593—596.
 209. *Ройх И. Л. и др.* ДАН СССР, 1968, т. 180, № 3, с. 594—596.
 210. *Шайкевич С. С., Костюк Б. Д., Колесниченко Г. А.* — В кн.: Адгезия. Киев, «Наукова думка», 1974, с. 42—47.
 211. *Корюкин А. В. и др.* Физ.-хим. механика матер., 1973, т. 9, № 6, с. 53—55.
 212. *Красный-Адмони Л. В. и др.* Труды Всесоюз. НИ и проект. ин-та хим.-фотогр. пром-ти, 1974, № 14, с. 92—95.
 213. *Schneider H., Meyer S.* Kristall u. Techn., 1967, Bd. 2, № 4, S. 15—20.
 214. *Френкель И. Б., Соболева Н. Г.* — В кн.: Физикохимия поверхностных явлений при высоких температурах. Киев, «Наукова думка», 1971, с. 276—279.
 215. *Шипилевский Б. А. и др.* — В кн.: Механоэмиссия и механохимия

- твердых тел. Фрунзе, «Илим», 1974, с. 110—112.
216. *Гростянская Е. Б. и др.* Лакокрас. матер., 1971, № 4, с. 47—49.
 217. *Моисеев Е. В.* В кн.: Окраска изделий в электрическом поле. М., «Химия», 1966, с. 12—23.
 218. *Горюнов Ю. Д.* Лакокрас. матер., 1974, № 4, с. 54—56.
 219. *Виснапуу Л. Ю., Рейнет Я. Ю.* В кн.: Окраска изделий в электрическом поле. М., «Химия», 1966, с. 71—79.
 220. *Donald W.* IEEE Trans. Ind. Appl., 1972, v. 8, № 5, p. 651—655.
 221. *Климович А. Ф.* Канд. дисс., Гомель политехнич. ин-т, 1970.
 222. *Губенский В. А., Попов С. И.* Лакокрас. матер., 1968, № 3, с. 52—53.
 223. *Butler D. e. a.* Aspect of adhesion. London, 1971, p. 55—63.
 224. *Сафонов А. И., Каган Д. Ф.* В кн.: Порошковые полимерные материалы и покрытия на их основе. Ч. 2. Л., Лен. дом. науч.-тех. пропаг., 1967, с. 124.
 225. *Auerbach D.* Plast. u. Kautsch., 1967, № 10, S. 749—751.
 226. *Непомнящий А. И. и др.* — В кн.: Порошковые полимерные материалы и покрытия на их основе. Ч. 1, Лен. дом науч.-тех. пропаг., 1967, с. 13.
 227. *Albrecht D.* Kunststoff Berater, 1967, Bd. 12, № 3, S. 196—202.
 228. *Молчанова В. В.* Полимерные покрытия. Ташкент. Ин-т науч.-тех. информ., 1970. 22 с.
 229. *Поспелов В. Е., Шелянов А. И., Прыников Л. В.* Лакокрас. матер., 1971, № 4, с. 54—56.
 230. *Фрейдлин М. М.* — В кн.: Окраска изделий в электрическом поле. М., «Химия», 1966, с. 89—105.
 231. *Сайфуллин Р. С.* Изв. вузов, Хим. и хим. технол., 1965, № 5, с. 808—811.
 232. *Попков В. И., Андрианова Р. Л.* — В кн.: Сильные электрические поля в технологических процессах. М., «Энергия», 1969, с. 164—186.
 233. *Визрамля А. Т., Соловьева З. А.* Методы исследования электроосаждения. М., Изд-во АН СССР, 1960. 446 с.
 234. *Золоткова А. И.* Канд. дисс., Л., Технологический ин-т. им. Ломоносова, 1970.
 235. *Федотьев Н. П., Ямпольский А. М.* Определение прочности сцепления никелевых покрытий с алюминием. Л., Лен. дом науч.-тех. пропаг., № 9, 1966. 12 с.
 236. *Грицан Д. Н., Шун Д. С.* Изв. вузов, хим. и хим. технол., 1962, № 2, с. 775—781.
 237. *Евдокимов Ю. М., Ислев И. М., Москвитин Н. И.* Сб. работ Моск. Лесотехн. ин-та, 1969, № 22, с. 66—74.
 238. *Ягубец А. Н. и др.* «Электронная обработка материалов», 1972, № 1, с. 62—67.
 239. *Крылов И. А., Котляровский Л. Б., Стуль Т. Г.* Электроосаждение как метод получения лакокрасочных покрытий. М., «Химия», 1974. 135 с.
 240. *Прутская М. А.* Труды Ленингр. инж.-строит. ин-та, Л., 1974, с. 22—24.
 241. *Дашкевич И. П. и др.* Труды Всесоюз. НИИ и проект.-констр. ин-та токов высокой частоты. Л., «Машиностроение», 1974, № 14, с. 130—136.
 242. *Sessler G. e. a.* J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, № 10, p. 3199—3209.
 243. *Ислев И. М., Москвитин Н. И.* Сб. работ Моск. лесотехн. ин-та, 1969, № 22, с. 59—65.
 244. *Зеленев Ю. В., Алхимов В. И., Заводов В. С.* Зав. лаб., 1974, т. 40, № 4, с. 433—434.
 245. *Федоров Е. Е.* Изв. вузов. Нефть и газ, 1973, № 12, с. 75—77.
 246. *Spalvins T.* ASLE Trans., 1969, v. 12, № 1, p. 36—41.
 247. *Метфессель С.* Тонкие пленки, их изготовление и измерение. Пер. с англ. Под ред. Н. С. Хлебникова. М.—Л., Госэнергоиздат, 1963. 272 с.
 248. *Авраменко В. И., Поперека М. Я.* Защита металлов, 1965, т. 1, № 5, с. 539—542.
 249. *Авдеев Н. В.* Труды Всесоюз. НИИ и констр. ин-та автотехнологической обработки металлов. М., «Машиностроение», 1965, № 12, с. 176—192.
 250. *Яковлев А. Д.* Докг. дисс. Л., Технологический ин-т им. Ленсовета, 1969.
 251. *Калнина Л. Е. и др.* Труды Всесоюз. НИИ пленочных

- материалов и искусств. кожи. М., «Легкая индустрия», 1973, № 22, с. 36—40.
252. *Kendall K. J.* Polymer. Sci., Polym. Phys. End., 1974, v. 12, № 2, p. 295—301.
253. *Шрейнер С. А., Зубов П. И., Волкова Т. А.* В кн.: Адгезия полимеров. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 28—30.
254. *Грозинская З. П., Санжаровский А. Т., Зубов П. И.* В кн.: Адгезия полимеров. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 35—40.
255. *Петров Ю. Н., Нудага В. Н.* Вестн. машиностр., 1966, № 8, с. 50—52.
256. *Шапошник С. Ш. и др.* Лакокрас. матер., 1972, № 3, с. 38—39.
257. *Ангарская Э. Я. и др.* Лакокрас. матер., 1971, № 1, с. 56—57.
258. *Куксин А. Н.* В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев, «Наукова думка», 1974, с. 154—159.
259. *Крылова Л. М. и др.* «Механика полимеров», 1967, № 1, с. 19—23.
260. *Виноградова Л. М. и др.* Высокомол. соед., 1970, т. А12, № 2, с. 348—354.
261. *Виноградова Л. М. и др.* «Механика полимеров», 1974, № 2, с. 270—276.
262. *Макушин А. П.* Вестн. машиностр., 1966, № 7, с. 32—34.
263. *Санжаровский А. Т.* Методы определения механических и адгезионных свойств полимерных покрытий. М., «Наука», 1974. 114 с.
264. *Бирюков Н. Д., Силецкая К. А.* Изв. АН СССР, Сер. хим., 1969, № 12, с. 26—32.
265. *Гуль В. Е., Кудряшева Л. Л.* В кн.: Адгезия полимеров. М., Изд-во АН СССР, 1963. См. с. 134—136.
266. *Скудра А. М., Кирулис Б. А.* «Механика полимеров», 1974, № 2, с. 246—251.
267. *Лебедев В. С., Маркевич Н. Ф.* Труды Моск. лесотехн. ин-та, 1969, № 22, с. 14—20.
268. *Bailey A.* Proc. Soc. Int. Cong. Surface Activity. London, 1957, v. 3, p. 406—416.
269. *Айнбиндер С. Б. и др.* Свойства полимеров при высоких давлениях. М., «Химия», 1973. 170 с.
270. *Калинина Л. Е. и др.* Труды ВНИИ плепочных материалов и искусств. кожи. М., «Легкая индустрия», 1973, с. 36—40.
271. *Meissner H., Baldanf G.* Trans. ASME, 1951, v. 73, № 5, p. 697—702.
272. *Gent A. J.* Polymer Sci., P. A—2, v. 9, № 2, p. 283—294.
273. *Киселев М. Р. и др.* В кн.: Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий. М., «Наука», 1966, с. 95—99.
274. *Понизовский В. М., Спелков Г. П., Шишкина Н. Ф.* Лакокрас. матер., 1972, № 5, с. 52—54.

Анатолий Давыдович Зимон

АДГЕЗИЯ

пленок и покрытий

● Редактор В. И. ШЕГОЛЕВА
Технический редактор В. М. СКИТИНА
Художник Н. В. НОСОВ
● Корректоры О. И. ГОЛУБЕВА, Н. А. ИВАНОВА

ИВ № 557

Т-18834. Сдано в наб. 2/VI 1977 г.
Подп. к печ. 11/XI 1977 г.
Формат бумаги 60 × 90¹/₁₆.
Бумага тип. № 2. Усл. печ. л. 22.
Уч.-изд. л. 25.22. Тираж 6600 экз.
Зак. 253. Изд. № 425. Цена 2 р. 40 к.

Издательство «Химия»,
107076, Москва, Стромлянка, 13

Ленинградская типография № 6
Союзполиграфпрома при Государственном
комитете Совета Министров СССР
по делам издательства, полиграфии
и книжной торговли.
196006, Ленинград, Московский пр., 91.